



نشریه پژوهش‌های کاربردی شیمی

(علمی-پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۱

- ۱ **سنتز نانوذره های قلع (II) اکسید با عصاره گیاه پونه کوهی و کاربرد آن در استری کردن الکل‌های چرب**
 سارا محسنی توانا، کوثر امیر صادقی، رویا کیانی انبوهی، الهه بهلول بندی و محمدهادی قاسمی
- ۱۱ **ارزیابی کاتالیستی پروسکیت $\text{LaCu}_0.3\text{Mn}_0.7\text{O}_3$ با پایه سریا در کاهش NO در آگزوز خودرو**
 پرستو دلیر خیرالهی نژاد، علیقلی نیایی، علی فرضی، برنارد کلوتزر و سیمون پتر
- ۲۰ **تهیه و ارزیابی نانوجندسازه پلی وینیل الکل حاوی نانوذره های روی اکسید و مونت موریلونیت**
 نگار معتکف کاظمی، الهه ملاکبری داریان و راحله حلییان
- ۳۲ **طراحی، ساخت و بررسی عملکرد ژئولیت CaY عامل دارشده با مایع یونی ۴-متیل پیریدینیم کلرید به عنوان یک نانوکاتالیست چندعاملی جدید در سنتز سه جزئی ایزواکسازولون‌ها**
 مهدی کلهر، زینب هژیری و زهرا سیدزاده
- ۴۷ **سنتز ترکیب‌های دی هیدروپیرانو کربونیتربیل بر پایه کوچیک اسید متصل به حلقه ۱،۲،۳-تری آزو با روش شیمی کلیک و ارزیابی آن‌ها به عنوان مهارکننده‌های آنزیم تیروزیناز**
 زهرا نجفی، سهیلا اسمعیلی، سعید بابایی، بهنام خالصه، غلامعباس چهاردولی، مهدی خوشنویس زاده و تهمینه اکبرزاده
- ۶۴ **سنتز و شناسایی هیدروکسی آپاتیت به روش درجا و بررسی تأثیر جایگزینی آهن برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان**
 مریم مسکنتی، حمیدرضا آقازرگ، معصومه مسکن فام، و فرشته مطیعی
- ۷۳ **سنتز سیلیکون کاربید گرافیتی (g-SiC) متخلخل از ژلاتین و فوم سیلیکا برای حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی و زیستی آب**
 مریم افشارپور و عارف رستمی
- ۸۳ **بهینه‌سازی فرایند الکتروفتون با روش سطح پاسخ در حذف سرب و فنانترن مقاوم به تجزیه زیستی از خاک‌های آلوده**
 ملوس طباطبایی، رویا مافی غلامی، مهدی برقی و علی اسرافیلی



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی - پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۱

صاحب امتیاز:
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

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

مدیر مسؤول: دکتر حمیدرضا آقابزرگ

سرمدبیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محجوب

مسؤول دبیرخانه:

دکتر معصومه عالم

طراح و صفحه آرا: محمد ساکی انتظامی

نشانی:

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

تلفن - دورنگار: ۰۲۱-۷۷۰۰۹۸۴۸

پست الکترونیکی: jacr@iau-tnb.ac.ir

وب گاه: www.jacr.ir

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۱

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

SID.ir

ISC.gov.ir

Magiran.com

[Google scholar](https://scholar.google.com/)

[Linkedin](https://www.linkedin.com/)

(اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

دکتر حمیدرضا آقابرگ	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 محبوب	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 دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران
دکتر سیدحمید احمدی	دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر محمدرضا احسانی	استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر غلامرضا اسلامپور	استاد شیمی فیزیک، دانشگاه خوارزمی
دکتر اکبر ایراندوخت	استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر یونس ایپکچی	استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان
دکتر زهره بهرامی	استادیار شیمی معدنی، دانشگاه سمنان
دکتر کامبیز تحویلدار	دانشیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر فریبا تدین	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر هادی پرستار شهری	دانشیار شیمی، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر سیدمهدی پور مرتضوی	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر
دکتر سجاد پیروسا	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه ارومیه
دکتر لیلا حاجی آقابابایی	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یادگار امام (ره) شهری
دکتر مرتضی رضاپور	استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر امیرعبدالله شریف	استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر صدیقه صادق حسینی	استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر فتح الله صالحی راد	استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر هانی صیاحی	دانشیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر علی اکبر طرلانی	دانشیار شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر علی عباسیان	استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
دکتر هومن فتوره چی	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران
دکتر محمدرضا گنجعلی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه تهران
دکتر محمدمجد مجتهدی	استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر ابوالقاسم مقیمی	استاد شیمی آلی، دانشگاه امام حسین (ع)
دکتر مرصده ملک زاده	استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر مجتبی هادی بیداخویدی	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم
دکتر هنگامه هنرکار	استادیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
دکتر محمدرضا یافتیان	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه زنجان

- ۱ سنتز نانوذره‌های قلع (II) اکسید با عصاره گیاه پونه کوهی و کاربرد آن در استری کردن الکل‌های چرب
سارا محسنی‌توانا، کوثر امیرصادقی، رویا کیانی‌انبوهی، الهه بهلول‌بندی و محمدهادی قاسمی
- ۱۱ ارزیابی کاتالیستی پروسکیت $\text{LaCu}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ با پایه سریا در کاهش NO در اکزوز خودرو
پرستو دلیر خیرالهی نژاد، علیقلی نیایی، علی فرضی، برنارد کلوتزر و سیمون پتر
- ۲۰ تهیه و ارزیابی نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت
نگار معتکف کاظمی، الهه ملاکبری داریان و راحله حلبیان
- طراحی، ساخت و بررسی عملکرد زئولیت CaY عامل‌دارشده با مایع یونی ۴-متیل‌پیریدینیم کلرید به‌عنوان یک نانوکاتالیست چندعاملی
جدید در سنتز سه‌جزئی ایزواکسازولون‌ها
۳۲ مهدی کلهر، زینب هژبری و زهرا سیدزاده
- سنتز ترکیب‌های دی‌هیدروپیرانوکرپونیتریل بر پایه کوچیک اسید متصل به حلقه ۱،۲،۳-تری‌آزول با روش شیمی
کلیک و ارزیابی آن‌ها به‌عنوان مهارکننده‌های آنزیم تیروزیناز
۴۷ زهرا نجفی، سهیلا اسمعیلی، سعید بابایی، بهنام خالصه، غلامعباس چهاردولی، مهدی خوشنویس‌زاده و تهمینه اکبرزاده
- سنتز و شناسایی هیدروکسی‌آپاتیت به روش درجا و بررسی تأثیر جایگزینی آهن برای کاربرد در مهندسی بافت
استخوان
۶۴ مریم مسکنتی، حمیدرضا آقابرزگ، معصومه مسکین فام، و فرشته مطیعی
- سنتز سیلیکون کاربید گرافیتی (g-SiC) متخلخل از ژلاتین و فوم سیلیکا برای حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی
و زیستی آب
۷۳ مریم افشارپور و عارف رستمی
- بهینه‌سازی فرایند الکتروفتون با روش سطح پاسخ در حذف سرب و فنانتون مقاوم به تجزیه زیستی از خاک‌های
آلوده
۸۳ ملوس طباطبایی، رویا مافی غلامی، مهدی برقی و علی اسرافیلی

سنتر نانوذره‌های قلع (II) اکسید با عصاره گیاه پونه کوهی و کاربرد آن در استری کردن الکل‌های

چرب

سارا محسنی توانا^۱، کوثر امیرصادقی^۲، رویا کیانی انبوهی^۳، الهه بهلول‌بندی^۴ و محمدهادی قاسمی^{۴*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشگاه الزهراء، تهران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

۳. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین.

۴. استادیار گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران، تهران.

دریافت: مهر ۱۴۰۱ بازنگری: آذر ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱

doi 10.30495/JARC.2022.1968100.2059

20.1001.1.17359937.1401.16.4.1.9

چکیده

هدف از این پژوهش، استفاده از عصاره گیاه پونه به‌عنوان یک جایگزین سبز با صرفه اقتصادی و ایمنی بالا برای سنتر نانوذره‌های قلع (II) اکسید و کاربرد آن در استری کردن الکل‌های چرب بود. به‌همین منظور از عصاره گیاه پونه کوهی و قلع (II) کلرید برای سنتر نانوذره‌های قلع (II) اکسید استفاده شد. نانوذره‌های قلع (II) اکسید سنتر شده به‌عنوان نانوکاتالیست در استری کردن الکل‌های چرب به‌کار گرفته شدند. با به‌کارگیری مقادیر هم‌ارز از استیک انیدرید: لائوریل الکل (۱: ۱) در شرایط بدون حلال، در دمای 80°C و در ۶۰ دقیقه، استر لائوریل استات با بازده ۸۳٪ به‌دست آمد. با استفاده از ستیل الکل و افزایش دما به 90°C و در ۱۲۰ دقیقه، استر ستیل استات با بازده ۸۱٪ به‌دست آمد. لائوریل استات و ستیل استات در فرموله کردن بسیاری از فرمومون‌های جنسی حشرات وجود دارند و می‌توانند به‌عنوان جاذب در تله‌های فرومونی برای پایش و شکار آفات کشاورزی به‌کار روند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که قلع (II) اکسید بی‌آب سنتر شده از روش سبز، به‌عنوان کاتالیست واکنش استری کردن الکل‌های چرب بسیار مناسب است. بازده بالا، عدم استفاده از حلال‌های آمینی گران‌قیمت و سمی، سادگی روش سنتر و بازیافت کاتالیست، سادگی روش استری کردن با به‌کارگیری کاتالیست، و به‌کارگیری دوباره کاتالیست در واکنش‌های متوالی (۳ واکنش متوالی به ترتیب با بازده ۸۸، ۸۵ و ۸۱٪ با به‌کارگیری استیک انیدرید: لائوریل الکل (۱/۵: ۱))، از مزایای این روش است.

واژه‌های کلیدی: نانوذره قلع (II) اکسید، پونه کوهی، استری کردن، الکل چرب، فرومون جنسی حشرات

مقدمه

مخلوط کردن عصاره آبی با محلول آبی نمک فلز مربوط است. واکنش در دمای اتاق اتفاق می‌افتد و به‌طور کلی در مدت چند دقیقه کامل می‌شود [۵].

الکل‌های چرب الکل‌هایی آلیفاتیک با وزن مولکولی بالا هستند که ممکن است ۶ تا بیش از ۲۵ کربن داشته باشند. الکل‌های چرب مایعاتی روغنی شکل هستند که در حالت خالص بی‌رنگ‌اند و در حالت ناخالص زرد رنگ هستند و یا به صورت جامدهایی مومی شکل دیده می‌شوند. برخی از الکل‌های چرب سیر نشده و برخی شاخه‌دار هستند [۶]. الکل‌هایی با طول زنجیره کربنی بالاتر از C_{22} به‌عنوان الکل مومی نامیده می‌شوند. بسته به واکنش‌های مورد استفاده، الکل‌های چرب به دو گروه طبیعی و سنتزی طبقه‌بندی می‌شوند. الکل‌های چرب طبیعی بر پایه منابع تجدیدپذیر هستند. منابعی مانند چربی‌ها، روغن‌ها و موم‌های گیاهی منشأ حیوانی دارند، در حالی که الکل‌های چرب سنتزی از مواد پتروشیمی مانند اولفین‌ها و پارافین‌ها تولید می‌شوند. اهمیت صنعتی الکل‌های چرب به دلیل تعداد زیاد واکنش‌هایی است که گروه هیدروکسیل منجر به انجام آن‌ها می‌شود [۷]. استری شدن یک واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر تولیدکننده استر و آب از دو واکنش‌دهنده اسید و الکل است. به‌طور معمول واکنش‌های استری شدن بسیار آهسته هستند و رسیدن آن‌ها به تعادل بدون کاتالیست به چند روز زمان نیاز دارد. کاتالیست‌های همگن مانند سولفوریک اسید، هیدروفلوئوریک اسید و پارا تولوئن سولفونیک اسید سمی، خورنده و اغلب به سختی از فرآورده‌ها خارج می‌شوند. واکنش کاتالیستی ناهمگن نسبت به همگن به دلیل مزایایی مانند جداسازی آسان کاتالیست از مخلوط واکنش، خلوص فرآورده، جلوگیری از انجام واکنش جانبی و اجتناب از محیط خورنده ترجیح داده می‌شود [۸]. پرمصرف‌ترین کاتالیست‌های اسید جامد واکنش استری شدن، رزین‌های تبادل یونی، آمبرلیت ۱۵، ژئولیت‌ها، (HPA/silica) و ZrO_2 هستند که هر یک از آن‌ها محدودیت‌هایی دارند [۹].

سنتز نانوذره‌ها برای استفاده در کاربردهای متفاوت، با روش‌های سبز و غیرسبز انجام می‌شود. در روش‌های غیرسبز شامل روش‌های شیمیایی و فیزیکی، مواد شیمیایی که برای ساخت و پایداری نانوذره‌ها استفاده می‌شوند، سمی هستند و به تولید فرآورده‌های جانبی منجر می‌شوند که با محیط زیست ناسازگارند. همچنین، ساخت شیمیایی، بیشتر منجر به حضور بعضی از مواد سمی جذب‌شده بر سطح نانوذره‌ها می‌شود که ممکن است به‌کارگیری آن‌ها را نامطلوب سازد. همچنین، روش‌های فیزیکی معایبی مانند نیاز به فضا، انرژی و زمان دارند. از مزایای استفاده از گیاهان در سنتز نانوذره‌ها می‌توان به غیرسمی بودن، آسانی، ارزانی و داشتن تنوع گسترده‌ای از متابولیت‌ها که در کاهش یون دخیل هستند را نام برد [۱]. روش‌های زیستی بی‌خطر را می‌توان به‌عنوان جایگزینی برای روش‌های شیمیایی متداول در تهیه نانوذره‌ها در نظر گرفت. استفاده از گیاهان سبز برای تهیه زیستی نانوذره‌ها یک امکان هیجان‌انگیز و تا حد زیادی ناشناخته است [۲]. توانایی عصاره‌های گیاهی برای کاهش یون‌های فلزی از اوایل دهه ۱۹۰۰ شناخته شده است، با این حال ماهیت عامل‌های کاهنده درگیر به‌خوبی شناخته نشده بود. استفاده از عصاره‌های گیاهی خالص نسبت به بافت‌های گیاهی برای ساخت نانوذره‌ها ساده‌تر است. از این‌رو، عصاره گیاهی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. فرایندهای ساخت نانوذره‌ها با عصاره‌های گیاهی به‌آسانی در مقیاس بالا هم امکان‌پذیر هستند و ممکن است در مقایسه با روش‌های به‌نسبت پرهزینه مبتنی بر فرایندهای میکروبی هزینه کمتری داشته باشند [۴]. عصاره‌های گیاهی ممکن است هم به‌عنوان عامل‌های کاهنده و هم به‌عنوان عامل‌های تثبیت‌کننده در سنتز نانوذره‌ها عمل کنند. عصاره گیاهی به‌عنوان منبع تأثیرگذار بر ویژگی‌های نانوذره‌ها شناخته شده است؛ چون عصاره‌های متفاوت حاوی غلظت‌ها و ترکیب‌های متفاوتی از عامل‌های کاهنده آلی هستند. به‌طور معمول، یک کاهش زیستی با عصاره گیاهی شامل

عصاره گیاهان برای تهیه نانوذره های فلزی مطرح شده است. عصاره گیاه پونه کوهی می تواند به عنوان یک جایگزین مناسب، دوستدار محیط زیست، ارزان قیمت با ایمنی بالا از نظر شیمی سبز به جای استفاده از مواد شیمیایی سمی و پرخطر معرفی شود. بررسی مطالعه ها نشان داده است که سنتز سبز نانوذره های قلع (II) اکسید با عصاره گیاه پونه کوهی کمتر شناخته شده است. از این رو، در این پژوهش سنتز نانوذره های قلع (II) اکسید با عصاره گیاه پونه کوهی بررسی و سپس، از نانوذره های سنتز شده به عنوان کاتالیست در واکنش استری کردن الکل ها استفاده شد.

بخش تجربی

مواد و روش های مورد استفاده

قلع (II) کلرید دوآبه تجاری، حلال ها و برگ خشک گیاه پونه کوهی به صورت تجاری خریداری شد. مواد شیمیایی دیگر از شرکت های مرک و سیگما-آلد ریچ تهیه شدند. از همزن مغناطیسی برای هم زدن محلول واکنش استفاده شد. پس از سرد شدن محلول، از دستگاه گریزانه برای جدا کردن رسوب ها از محلول استفاده شد. پیشرفت واکنش با سوانگاری لایه نازک بر سیلیکاژل ۶۰ مش دنبال شد. از لامپ UV-Visible در طول موج های ۲۵۴ و ۳۶۵ نانومتر برای آشکار کردن لکه ها استفاده شد. دستگاه NMR مدل INOVA 500 MHz ساخت شرکت VARIAN برای شناسایی هیدروژن و کربن فرآورده و تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی به کار گرفته شد. برای بررسی طیف های فرسرخ از دستگاه طیف نورسنج انتقال فوریه مدل BRUKER EQUINOX و قرص پتاسیم برومید استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، با دستگاه پراش Philips X'Pert MPD به منبع پرتو دهی ایکس $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) در گستره 2θ از ۱۰ تا ۱۸ درجه با سرعت ۰/۰۵ درجه بر دقیقه گزارش شد. ریخت شناسی نانوذره های سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی

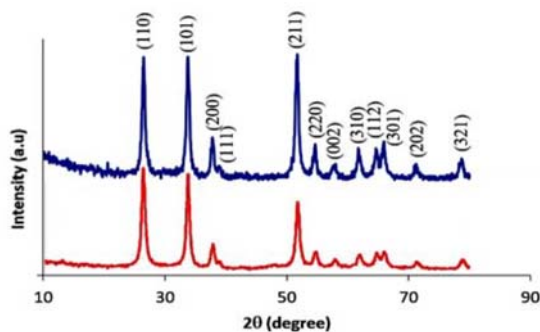
اسیدهای چرب در بسیاری از زمینه ها، مانند عامل چربی زا و نامیزه سازها در صنایع غذایی، سطح فعال های نرم کننده و مواد پایه برای عطرها در صنایع آرایشی و بهداشتی، حلال ها، روان کننده های پلاستیک، رنگ و مواد افزودنی و در سال های اخیر در فرمومون های جنسی حشرات استفاده می شوند. در بین استرهای متفاوت اسیدهای چرب، استرهای ستیل الکل و لائوریل الکل به طور معمول در صنایع آرایشی و بهداشتی و در سال های اخیر در فرمولاسیون های فرمومون های جنسی حشرات استفاده می شوند [۱۰]. در روش فیشر، استرهای اسیدهای چرب با استری کردن اسیدهای چرب و الکل ها در حضور کاتالیست اسیدی سنتز می شوند. واکنش استری شدن فیشر با حمله هسته دوستی الکل به گروه کربونیل پروتونه شده کربوکسیلیک اسید انجام می شود تا یک حدواسط چهار وجهی تشکیل شود [۱۱].

واکنش های استری شدن الکل ها با استفاده از قلع (II) اکسید در برخی از منابع گزارش شده است. برای مثال، واکنش استری کردن گلیسرول و اولئین در حضور مقادیر کاتالیستی قلع (II) اکسید به عنوان یک کاتالیست ناهمگن انجام شده است [۱۲]. همچنین، در یک پژوهش دیگر، واکنش استری کردن ناهمگن ریسینوئلیک اسید با پلی ال به منظور سنتز پلی ال ریسینوئلات ها صورت گرفت [۱۳]. واکنش استری کردن اولئیک اسید با گلیسرول در حضور اسیدهای فلزی متفاوت و از جمله قلع (II) اکسید انجام شده است [۱۴]. به دلیل عملکرد قلع (II) اکسید به عنوان کاتالیست در واکنش های استری کردن، از مقادیر کاتالیستی این ترکیب در واکنش استری کردن ترفتالیک اسید در حضور هتروپولی اسید استفاده شده است [۱۵]. همچنین، واکنش استری کردن کاتالیستی گلیسرول زیستی برای تولید فرآورده های با ارزش افزوده بالا در حضور قلع (II) اکسید انجام شده است [۱۶]. به دلیل کیفیت کاتالیستی خوب قلع (II) اکسید در واکنش های استری کردن، در موارد بسیاری از آن استفاده شده است [۱۷]. در سال های اخیر، پژوهش هایی برپایه استفاده از

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوذره‌ها

در شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های سنتز شده با الگوی نانوذره‌های قلع (II) اکسید ارایه شده در مرجع [۱۸] مقایسه شده است. این مقایسه و نیز الگوی استاندارد گزارش شده (JCPDS^۱ No.: 78-1913) وجود نانوذره‌های قلع (II) اکسید را تایید کرد.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذره‌های قلع (II) اکسید سنتز شده با عصاره گیاه پونه کوهی (بالا-آبی) و نانوذره‌های قلع (II) اکسید نمونه مرجع [۱۸] (پایین - قرمز)

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر نانوذره‌های قلع (II) اکسید سنتز شده با عصاره گیاه پونه کوهی را نشان می‌دهد. ذره‌های قلع (II) اکسید به صورت مجموعه‌هایی بی‌شکل حول یکدیگر تجمع یافته‌اند. با توجه به ابعاد ذره‌ها، نانوذره‌بودن قلع (II) اکسید اثبات می‌شود.

روشی مدل AIS2300C SEI-SEM در ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۵ کیلوولت بررسی شد.

جمع‌آوری و تهیه عصاره گیاه پونه کوهی

در ابتدا گیاه پونه کوهی خشک شده با هاون به خوبی پودر شدند. در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن و چگالنده، ۵۰ گرم پودر تهیه شده از گیاه پونه کوهی با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C بر همزن مغناطیسی قرار گرفت و پس از سرد شدن با کاغذ صافی صاف شد و عصاره آبی به دست آمده برای آزمایش‌های بعدی در یخچال (دمای ۴ °C) نگهداری شد.

سنتز نانوذره‌ها

در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن و چگالنده، ۵۰ میلی‌لیتر از عصاره تهیه شده با ۵۰ میلی‌لیتر محلول قلع (II) کلرید ۰/۰۵ مولار مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از سرد شدن در دمای اتاق محلول گریزانه شد و رسوب‌های به دست آمده در دمای ۸۰ °C داخل آون در مدت ۶ ساعت خشک شد. رسوب سفید رنگ قلع (II) اکسید دوآبه به مدت ۲ ساعت داخل کوره در دمای ۴۰۰ °C قرار گرفت. در نهایت، فرآورده سیاه رنگ قلع (II) اکسید بی‌آب داخل هاون به خوبی ساییده شد.

واکنش‌های سنتز/استر

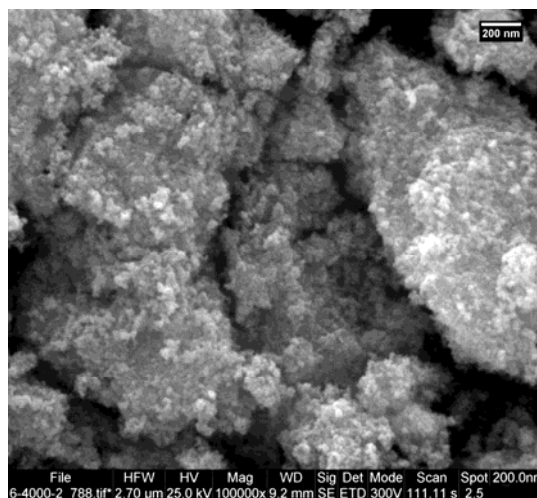
برای انجام آزمایش‌های استری کردن الکل‌های چرب لائوریل الکل و ستیل الکل، ابتدا به طور آزمایشی استری کردن بوتانول نرمال انجام شد. در مرحله بعد با نتیجه‌های بهینه واکنش استری کردن بوتانول، نسبت به سنتز لائوریل استات و ستیل استات با به کارگیری کاتالیست‌های قلع (II) اکسید دوآبه و قلع (II) اکسید بی‌آب اقدام شد.

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards

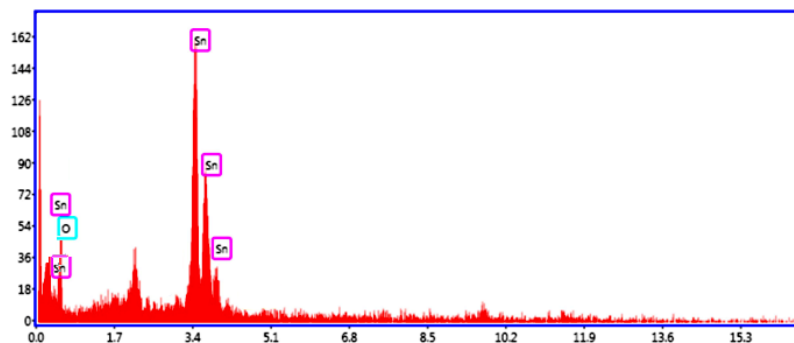
شکل ۳ طیف EDS نانوذره های قلع (II) اکسید سنتز شده را نشان می دهد. پیک های مربوط به قلع و اکسیژن در این طیف نشان داده شده است. همچنین، مقدار عناصر موجود در نمونه بر پایه درصد های وزنی و اتمی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ درصد های وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
Sn	۷۸٫۵۲	۴۰٫۴۹
O	۱۹٫۹۳	۵۷٫۶۶



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذره های قلع (II) اکسید سنتز شده با عصاره گیاه پونه کوهی



شکل ۳ طیف EDS نانوذره های قلع (II) اکسید سنتز شده با عصاره گیاه پونه کوهی

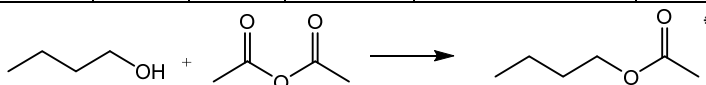
میلی لیتر محلول قلیایی سود ۰٫۵ مولار افزوده شد تا سامانه دو فاز و خنثی شود. محلول دو فاز درون قیف جداکننده ریخته شد و در نهایت لایه آبی و آلی آن جدا شد. لایه آلی تحت خلأ تبخیر شد و ۹٫۸۷ گرم فراورده معطر با بازده ۸۵٪ به دست آمد. نتیجه های دیگر واکنش های استری کردن بوتانول نرمال در شرایط متفاوت در جدول ۲ آمده است.

سنتز استر بوتیل استات

برای آزمایش های استری کردن، ابتدا بوتانول نرمال (۷٫۴ گرم، ۰٫۱ مول) و استیک انیدرید (۱۰٫۲ گرم، ۰٫۱ مول) درون بالن قرار گرفت. سپس، هیدروکلریک اسید (۳۷٪، ۳ قطره) به محلول درون بالن افزوده شد. واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰ °C هم خورد. پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک واپایش شد. در پایان، برای جداسازی فراورده، ۱۰

جدول ۲ واکنش بوتانول و استیک انیدرید* در شرایط عملیاتی متفاوت

ردیف	نسبت مولی مواد اولیه استیک انیدرید : بوتانول	کاتالیست	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۱ : ۱	-	۲۵	۶۰	-
۲	۱ : ۱	HCl (37%)	۲۵	۶۰	۳۵
۳	۱ : ۱	HCl (37%)	۵۰	۶۰	۵۴
۴	۱ : ۱	HCl (37%)	۶۰	۶۰	۸۵
۵	۱ : ۱	HCl (37%)	۷۰	۶۰	۸۱
۶	۱ : ۱	HCl (37%)	۶۰	۱۲۰	۷۵
۷	۱ : ۱٫۵	HCl (37%)	۶۰	۶۰	۸۶
۸	۱ : ۱	CH ₃ COOH	۶۰	۶۰	۷۰
۹	۱ : ۱	SnO ₂ .2H ₂ O	۶۰	۶۰	۶۲
۱۰	۱ : ۱	SnO	۶۰	۶۰	۸۵



عنوان یک کاتالیست همگن با ماهیت آلی برای مقایسه با هیدروکلریک اسید با ماهیت معدنی استفاده شد که در مقایسه با آن بازده کمتری داشت (جدول ۲، ردیف ۸). در پایان، از قلع (II) کلرید دوآبه و قلع (II) کلرید بی‌آب سنتز شده در قسمت اول این پژوهش، به‌عنوان کاتالیست ناهمگن با ماهیت اسید لوئیس استفاده شد. استفاده از مقادیر کاتالیستی قلع (II) کلرید بی‌آب (۰٫۰۵ گرم) با نتیجه‌های بهتری در مقایسه با قلع (II) کلرید دوآبه همراه بود (جدول ۲، ردیف‌های ۹ و ۱۰).

سنتز استر لائوریل استات

با بهره‌گیری از شرایط بهینه واکنش‌های استری کردن بوتانول نرمال، نسبت به استری کردن الکل چرب لائوریل الکل با استیک انیدرید اقدام شد. بدین منظور، لائوریل الکل به‌عنوان یک الکل چرب (۹۳۲/۹۹ گرم، ۰٫۰۵ مول) و استیک انیدرید (۵۱۰۴/۵ گرم، ۰٫۰۵ مول) درون بالن ریخته شد. سپس، هیدروکلریک اسید (۳۷٪، ۳ قطره) به محلول درون بالن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای °C ۶۰ هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک کنترل شد.

با توجه به جدول ۲، واکنش بوتانول و استیک انیدرید در غیاب کاتالیست نتیجه خاصی نداشت و پس از گذشت ۱ ساعت، واکنشی انجام نشد (جدول ۲، ردیف ۱). نسبت مولی واکنشگرهای استیک انیدرید و بوتانول، کاتالیست، و دما از متغیرهای این واکنش بودند و پیشرفت واکنش‌ها با روش سوانگاری لایه نازک واپایش شد. واکنش در دماهای متفاوت در حضور هیدروکلریک اسید (۳۷٪، ۳ قطره) انجام شد که بهترین نتیجه در دمای °C ۶۰ به‌دست آمد (جدول ۲، ردیف‌های ۲ تا ۵). افزایش زمان از ۶۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه موجب افزایش بازده نشد (جدول ۲، ردیف ۶). به‌دلیل ماهیت تعادلی بودن سازوکار واکنش استری‌شدن، افزایش زمان واکنش می‌تواند منجر به افزایش واکنش برگشت کمک کند. بنابراین، زمان ۶۰ دقیقه زمان بهینه در نظر گرفته شد. افزایش مقدار مولی استیک انیدرید از ۱ به ۱٫۵ نیز با افزایش چشمگیر در بازده همراه نبود (جدول ۲، ردیف ۷). بنابراین، از دید اقتصادی و زیست‌محیطی، نسبت مولی برابر از واکنش‌دهنده‌ها به‌عنوان نسبت مولی بهینه در نظر گرفته شد. از استیک اسید نیز به-

محلول دوفازی درون قیف جداکننده ریخته شد و در نهایت لایه آبی و آلی آن جدا شد. لایه آلی تحت خلأ تبخیر شد تا ۰/۹۵ گرم فراورده لائوریل استات با بازده ۸۳٪ به دست آید.

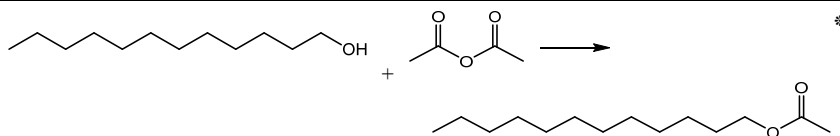
برای مقایسه، کاتالیست همگن هیدروکلریک اسید غلیظ نیز استفاده شد. بازده واکنش با قلع (II) اکسید دوآبه در مقایسه با هیدروکلریک اسید پایین تر است که به احتمال به دلیل قدرت اسیدی بالاتر و همگن بودن کاتالیست در شرایط واکنش است (جدول ۳، ردیف های ۲ و ۳). با توجه به گرانروی بالای لائوریل الکل، واکنش در دمای ۸۰ °C با بازده کلی بیشتری همراه شده است (جدول ۳، ردیف های ۳-۵). استفاده از قلع (II) اکسید بی آب (۰/۰۵ گرم) در دمای ۸۰ °C موجب افزایش چشمگیری در بازده حتی بیشتر از هیدروکلریک اسید شده است (جدول ۳، ردیف ۴). تغییر نسبت مولی واکنش دهنده ها با افزایش مقدار استیک انیدرید تغییر چندانی در بازده ایجاد نکرد (جدول ۳، ردیف ۵).

در پایان، برای جداسازی فراورده در یک سامانه دو فازی، ۱۰ میلی لیتر محلول قلیایی سود ۰/۵ مولار افزوده شد تا خنثی شود. محلول دو فازی درون قیف جداکننده ریخته شد و در نهایت لایه آبی و آلی آن جدا شد. لایه آلی تحت خلأ تبخیر شد و ۰/۸۶ گرم فراورده با بازده ۷۵٪ به دست آمد.

همچنین، این واکنش در حضور کاتالیست قلع (II) اکسید دوآبه و قلع (II) اکسید بی آب انجام شد که نتیجه های آن نیز در جدول ۳ آمده است. به طور خلاصه، لائوریل الکل به عنوان یک الکل چرب (۰/۹۳ گرم، ۰/۰۰۵ مول) و استیک انیدرید (۰/۵۱ گرم، ۰/۰۰۵ مول) درون بالن ریخته شد. سپس، نانوذره های قلع (II) اکسید بی آب (۰/۰۵ گرم) به محلول درون بالن افزوده شد. واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ °C انجام شد. پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک کنترل شد. کاتالیست با صافش جدا شد. در پایان، برای جداسازی فراورده و تشکیل سامانه دوفازی برای استخراج فراورده، محلول قلیایی سود ۱ مولار افزوده شد.

جدول ۳ واکنش لائوریل الکل و استیک انیدرید*

بازده (%)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	کاتالیست	نسبت مولی مواد اولیه استیک انیدرید : لائوریل الکل	ردیف
۷۵	۶۰	۶۰	HCl (37%)	۱ : ۱	۱
۴۶	۶۰	۶۰	SnO.2H ₂ O	۱ : ۱	۲
۶۷	۶۰	۸۰	SnO.2H ₂ O	۱ : ۱	۳
۸۳	۶۰	۸۰	SnO	۱ : ۱	۴
۸۵	۶۰	۸۰	SnO	۱ : ۱/۵	۵



انیدرید (۱/۰۲ گرم، ۰/۰۱ مول) درون بالن ریخته شدند. سپس، از نانوذره های قلع (II) اکسید بی آب (۰/۰۵ گرم) به محلول درون بالن افزوده شد. واکنش به مدت ۱ ساعت تحت شرایط متفاوت انجام شد که نتیجه های مربوط در جدول ۴ آمده است.

سنتر استر ستیل استات

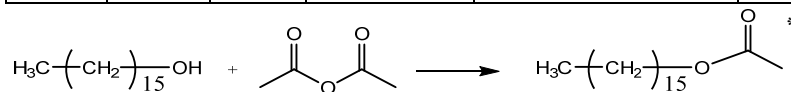
در یک فعالیت جداگانه، استری کردن الکل چرب ستیل الکل با استیک انیدرید نیز انجام شد. بدین منظور، ستیل الکل به عنوان یک الکل چرب (۲/۴۲ گرم، ۰/۰۱ مول) و استیک

جدانکنده ریخته شد و لایه آبی و آلی آن جدا شد. لایه آلی پس از آب‌گیری روی سدیم سولفات، تحت خلأ تبخیر شد و فرآورده ستیل استات به دست آمد.

پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک واپایش شد. در پایان، پس از صافش و جداسازی کاتالیست جامد، محلول قلیایی سود ۰/۵ مولار افزوده شد. محلول دوفازی درون قیف

جدول ۴ واکنش ستیل الکل و استیک انیدرید*

ردیف	نسبت مولی مواد اولیه استیک انیدرید : ستیل الکل	کاتالیست	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۱ : ۱	HCl (37%)	۸۰	۶۰	۴۵
۲	۱ : ۱	SnO	۸۰	۶۰	۵۱
۳	۱ : ۱	SnO	۸۰	۱۲۰	۷۸
۴	۱ : ۱	SnO	۹۰	۱۲۰	۸۱
۵	۱ : ۱/۵	SnO	۹۰	۱۲۰	۸۸
۶	۱ : ۲	SnO	۹۰	۱۸۰	۸۱
۷	۱ : ۱/۵	SnO (بازیافت ۱)	۹۰	۱۲۰	۸۵
۸	۱ : ۱/۵	SnO (بازیافت ۲)	۹۰	۱۲۰	۸۴



کاتالیست بازیافت شده انجام شد (جدول ۴، ردیف‌های ۷ و ۸). این نتیجه‌ها نشان داد که قلع (II) اکسید بی‌آب بازیافت شده، همچنان قدرت کاتالیستی بالایی داشت و فرآورده، بدون کاهش چشمگیری در بازده به دست آمد. قلع (II) اکسید دی‌استات قهوه‌ای‌رنگ تولید شده در پایان واکنش، با صافش ساده از مخلوط واکنش جدا شد و پس از شست‌وشو با آب (۲×۱۰ میلی‌لیتر) و استون (۲×۱۰ میلی‌لیتر)، در آون ۷۰ به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا رسوب قلع (II) اکسید دی‌استات قهوه‌ای رنگ به دست آید. سپس رسوب به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰ قرار داده شد تا رسوب قلع (II) اکسید بی‌آب خشک و سفیدرنگ به دست آید. این جامد در هاون به خوبی ساییده شد تا به حالت پودری شکل همگن درآید. سپس برای استفاده در واکنش‌های بعدی در یک ظرف دربسته به دور از رطوبت نگهداری شد.

واکنش ستیل الکل و استیک انیدرید، به دلیل ماهیت جامد ستیل الکل نیاز به شرایط عملیاتی سخت‌تر نسبت به واکنش‌های پیشین است (جدول ۴). افزایش زمان واکنش از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه موجب افزایش بازده شد (جدول ۴، ردیف ۳). همچنین افزایش دما از ۸۰ °C به ۹۰ °C موجب افزایش بازده شد (جدول ۴، ردیف ۴). از طرفی افزایش نسبت مولی استیک انیدرید تحت شرایط پهنه دما و زمان، با افزایش بازده همراه بود (جدول ۴، ردیف ۵)، ولی افزایش نسبت مولی استیک انیدرید تا دو برابر و همچنین، افزایش زمان واکنش تا ۱۸۰ دقیقه، موجب افزایش بازده نشد که می‌تواند به دلیل ماهیت تعادلی واکنش استری کردن باشد.

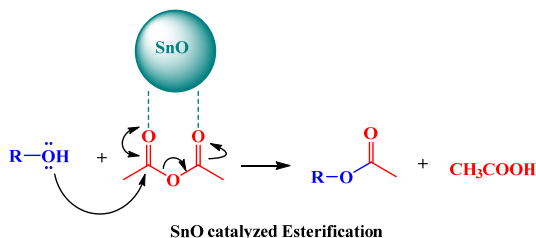
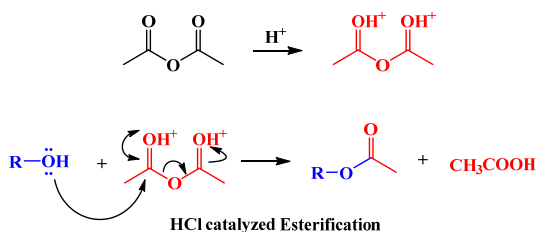
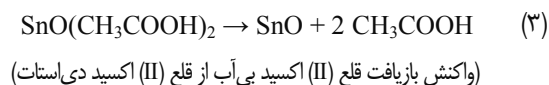
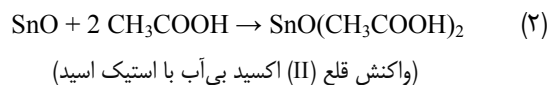
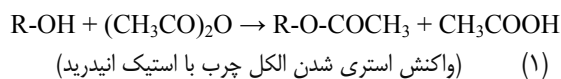
بررسی امکان بازیافت و به‌کارگیری دوباره کاتالیست

برای بررسی بازیافت کاتالیست ناهمگن جامد و امکان به‌کارگیری آن در چرخه‌های بعدی، دو واکنش متوالی با

بررسی سازوکار واکنش

استفاده از قلع (II) اکسید بی آب به عنوان اسید لوییس، بازده واکنش استری کردن الکل های چرب را به گونه چشمگیری افزایش می دهد. تسهیل واکنش استری کردن الکل های چرب با قلع (II) اکسید بی آب می تواند به دلیل نقش دوگانه و همزمان اسید لوییس باشد. ابتدا اوربیتال های d خالی از الکترون قلع در قلع (II) اکسید بی آب، با پذیرش جفت الکترون غیرپیوندی اکسیژن ها در استیک انیدرید، گروه کربونیل را آماده حمله نوکلئوفیلی گروه هیدروکسیل در الکل چرب می کنند (شکل ۴).

بازیافت قلع (II) اکسید دی استات به عنوان یک جامد قهوه ای رنگ، می توان این ترکیب را با گرمادهی در ۱۱۰ °C دوباره به قلع (II) اکسید بی آب سیاه رنگ تبدیل کرد (واکنش ۳) که قابلیت به کارگیری به عنوان کاتالیست در واکنش های مشابه متوالی را دارد.



شکل ۴ سازوکار واکنش استری شدن الکل در حضور کاتالیست برونشتد اسید همگن (بالا)، و در حضور کاتالیست اسید لوییس ناهمگن (پایین)

نتیجه گیری

استفاده از گیاهان به عنوان منابع تجدیدپذیر، دوستدار محیط زیست، در دسترس و ارزان برای تهیه نانومواد مورد توجه ویژه ای قرار گرفته است. با توجه به نتیجه های به دست آمده در این پژوهش می توان گفت استفاده از عصاره گیاه پونه کوهی برای سنتز سبز نانوذره های قلع (II) اکسید مناسب است. این نتیجه با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) تایید شد. همچنین، نتیجه های این پژوهش نشان داد که قلع (II) اکسید بی آب سنتز شده از روش سبز، به عنوان کاتالیست برای واکنش استری کردن الکل های چرب بسیار مناسب است. بازده بالا، عدم استفاده از حلال های آمینی گران قیمت و سمی، سادگی روش سنتز کاتالیست، سادگی روش استری کردن با به کارگیری کاتالیست، سادگی بازیافت کاتالیست، و به کارگیری دوباره کاتالیست در واکنش های متوالی، از مزایای این کاتالیست است.

از طرفی، قلع (II) اکسید بی آب با واکنش با استیک اسید آزاد شده در واکنش استری شدن (واکنش ۱)، این ترکیب را از محیط واکنش خارج می کند و موجب پیشرفت واکنش به سمت راست معادله می شود (واکنش ۲). در خلال پیشرفت واکنش رنگ تیره قلع (II) اکسید بی آب به رنگ قهوه ای قلع (II) اکسید دی استات تبدیل می شود. جالب آنکه پس از جداسازی و

تهران که ما را در اجرای هر چه بهتر این پژوهش یاری کردند
صمیمانه کمال سپاسگزاری و قدردانی را داریم.

سپاسگزاری

بدین وسیله از معاونت پژوهشی سازمان جهاد دانشگاهی

مراجع

- [1] Jadoun, S.; Arif, R.; Jangid, N.K.; Meena, R.K.; Environ. Chem. Lett. 19(1), 355-374, 2021.
- [2] El Shafey; A.M.; Green Process. Synth. 9(1), 304-339, 2021.
- [3] Mittal, A.K.; Chisti, Y.; Banerjee, U.C.; Biotechnol. Adv. 31(2), 346-356, 2013.
- [4] Soni, V.; Raizada, P.; Singh, P.; Cuong, H.N.; Rangabhashiyam, S.; Saini, A.; Saini, R.V.; Van Le, Q.; Nadda, A.K.; Le, T.T.; Nguyen, V.H.; Environ. Res. 202, 111622, 2021.
- [5] Virkutyte, J.; Varma, R.S.; Chem. Sci. 2(5), 837-846, 2011.
- [6] Borodina, I.; Holkenbrink, C.; Dam, M.I.; Löfstedt, C.; DTU DTU Library 2018.
- [7] Zhang, W.; Lee, J.H.; Younes, S.H.; Tonin, F.; Hagedoorn, P.L.; Pichler, H.; Baeg, Y.; Park, J.B.; Kourist, R.; Hollmann, F.; Nat. Commun. 11(1), 1-8, 2020.
- [8] Sert, E.; Buluklu, A.D.; Karakuş, S.; Atalay, F.S.; Chem. Eng. Process. 73, 23-28, 2013.
- [9] Kolah, A.K.; Asthana, N.S.; Vu, D.T.; Lira, C.T.; Miller, D.J.; Ind. Eng. Chem. Res. 47(15), 5313-5317, 2008.
- [10] Rizvi, S.A.H.; George, J.; Reddy, G.V.; Zeng, X.; Guerrero, A.; Insects 12(484), 1-26, 2021.
- [11] Mutlu, V.N.; Yilmaz, S.; Appl. Catal. 522, 194-200. 2016.
- [12] Bombos, D.; Bombos, M.; Bolocan, I.; Vasilievici, G.; Zaharia, E.; Rev. Chim. 61, 784-787, 2010.
- [13] Gao, S.; Ren, F.Y.; Xie, W.H.; He, L.N.; Li, H.R.; J. Am. Oil Chem. Soc. 99(1), 91-99, 2022.
- [14] Singh, D.; Patidar, P.; Ganesh, A.; Mahajani, S.; Ind. Eng. Chem. Res. 52(42), 14776-14786, 2013.
- [15] Tan, J.; Lu, T.; Zhang, J.; Xie, B.; Chen, M.; Zhu, X.J.; Taiwan Inst. Chem. Eng. 86, 18-24, 2018.
- [16] San Kong, P.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W.; Rev. Chem. Eng. 31(5), 437-451, 2015.
- [17] Oprescu, E.E.; Bombos, D.; Dragomir, R.E.; Stepan, E.; Bolocan, I.; Rev. Chim, 66(6), 864-867, 2015.
- [18] Bhande, S.S.; Gaikwad, S.L.; Pawar, B.G.; Shaikh, A.; Kolekar, S.S.; Joo, O.S.; Han, S.H.; J. Nanoeng. Nanomanuf 3(3), 237-242, 2013.

پرستو دلیر خیرالهی نژاد^۱، علیقلی نیایی^{۲*}، علی فرضی^۳، برنارد کلونزر^۴ و سیمون پندر^۴

۱. دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۳. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۴. استاد دانشکده شیمی فیزیک، دانشگاه اینسبروک، اینسبروک، اتریش.

دریافت: آبان ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1969194.2063

20.1001.1.17359937.1401.16.4.2.0

چکیده

کاتالیست‌های پروسکیتی پایه‌دار $\text{LaCu}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3-x\text{CeO}_2$ ($x=\text{wt.}\%$) با روش سل-ژل تهیه شدند. مقادیرهای متفاوتی از سریا در تهیه کاتالیست‌ها برای بررسی اثر CeO_2 در رفتار کاتالیستی نمونه مربوط، استفاده شد. برای مقایسه، پروسکیت بدون سریا (LCM37) و سریا خالص در شرایطی مشابه با تهیه سایر کاتالیست‌ها سنتز و کلسینه شدند. ویژگی کاتالیست‌های تهیه‌شده با پراش پرتو ایکس، تعیین مساحت سطح (BET)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و عملکرد کاتالیستی نمونه‌ها در واکنش کاهش NO با CO (به‌عنوان کهنده) بررسی شد. اثر هم‌افزایی پروسکیت و سریا در کاتالیست منجر به انتقال دمای شروع واکنش کاهش کاتالیستی از حدود 150°C به دماهای پایین‌تر شد. با توجه به آزمون‌های مشخصه‌یابی، با داشتن LCM37 و پایه در توده کاتالیست، عناصر با پراکندگی یکنواختی توزیع شده بودند. ریخت‌شناسی، پراکندگی و اندازه ذره‌های همگنی را نشان داد. از سوی دیگر، با تغییر درصد سریا، تغییری در عملکرد کاتالیستی، هرچند جزئی، رخ داد که عملکرد بهتر، مربوط به کاتالیست حاوی ۲۵ درصد وزنی سریا بود.

واژه‌های کلیدی: کاهش NO_x ، کاتالیست‌های پروسکیتی، سریا، دمای شروع واکنش

مقدمه

واکنش اکسایش-کاهش بین NO_x و عامل کهنده مناسب رخ می‌دهد. در این واکنش‌ها، ابتدا مولکول NO_x به اکسیدهای نیتريت و نیترات بر سطح کاتالیست اکسید می‌شود و سپس این واسطه‌ها کاهش می‌یابند [۲، ۶ و ۷]. روش کاتالیستی برای واپایش انتشار باتوجه به مزایای اثبات‌شده ترجیح داده می‌شود. CO

امروزه آلاینده‌های صنعتی مانند اکسیدهای نیتروژن نقش بسیار مهمی در فرایندهای ناخواسته متفاوت زیست‌محیطی دارند. منابع NO_x به دو دسته کلی پدیده‌های طبیعی و فعالیت‌های انسانی تقسیم می‌شوند. در فرایند واپایش انتشار،

به دلیل اثرات هم افزایی برای ارتقای بازده در واکنش در مقایسه با اکسیدهای فلزی ساده ترجیح داده می‌شوند. به گفته بیلسی^۳ و همکارانش، کاتالیست‌های حاوی Sr و Ce عملکرد بهتری در این واکنش نسبت به کاتالیست‌هایی که فقط Sr یا Ce دارند، نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد یون‌های Ce فقط به‌عنوان تثبیت‌کننده یون O^{2-} عمل و به حفظ آن‌ها در سطح کاتالیست کمک می‌کنند [۳۰ تا ۳۲]. موسوی و همکارانش اکسیدهای مختلط CeO_2-MO_x ($M=Mn, Fe$) را بررسی کردند. کاتالیست دارای منگنز در دمای پایین‌تر و کاتالیست دارای آهن در دماهای بالا بسیار خوب بود. دلیل این فعالیت در دمای پایین به ساختار نانوبلوری، توانایی کاهش آن در دمای پایین و اثر هم‌افزایی سریم و منگنز مربوط می‌شود [۳۳]. لیو^۴ و همکارانش کاتالیست MnO_x-CeO_2 را بر پایه Cu-SSZ-13 برای فرایند NH_3-SCR در گستره دمایی وسیع آزمایش کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست در گستره دمایی ۱۲۵ تا $450^\circ C$ فعالیت بالایی دارد [۳۴]. از آنجایی که کاتالیست‌های منگنز در دماهای پایین اثرات کاهش‌دهنده NO_x بسیار خوبی دارند، کارایی با افزایش غلظت منگنز افزایش می‌یابد [۳۵]. ژانگ و همکارانش [۳۶] از کاتالیست $SnMnCeO_x$ تقویت‌شده با W برای افزایش گزینش‌پذیری N_2 استفاده کردند [۱۳، ۳۶ و ۳۷]. افزون بر این، کاتالیست‌های مبتنی بر مس در دماهای کمتر از $350^\circ C$ فعالیت خوبی از خود نشان می‌دهند [۳۸].

فرمول کلی پروسکیت ABO_3 است، که با جایگزینی جزئی A و/یا B، نقص ساختاری ایجاد شده در یک پروسکیت را می‌توان پهنه کرد [۳۹ تا ۴۱]. در مورد کاتالیست‌های سه راهی (TWC)، ظرفیت ذخیره‌سازی اکسیژن، یک عامل حیاتی برای واکنش است و پروسکیت‌های سریم‌دار چرخه برگشت‌پذیر جذب و آزادسازی اکسیژن را فراهم می‌کنند [۱۴ و ۱۵]. پروسکیت‌های لانتانیم‌دار بیشتر در مطالعه‌ها برای کاتالیست

فرآورده احتراق ناقص است و در گازهای خروجی از آگروز وجود دارد و می‌تواند به احیای NO_x کمک کند [۸ تا ۱۸].

کاتالیست معمول و تجاری فرایند کاهش NO_x البته با کاهنده آمونیاک، $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ است که در گستره دمایی به نسبت کوچک $300^\circ C$ تا $400^\circ C$ عمل می‌کند [۹ تا ۱۳]. گزینش‌پذیری پایین N_2 در دماهای بالا و سمیت وانادیم از معایب این کاتالیست است [۱۱]. کاتالیست‌های آگروز باید دارای فعالیت بالا، مقاومت در برابر مسمومیت و استحکام مکانیکی بالا باشند که اکسید فلزهای غیرنجیب این قابلیت را ندارند. اما در سامانه‌های TWC^1 جدید، فلزهای نجیب Pd، Pt و Rd بر پایه‌های اکسیدی استفاده می‌شود که دارای ویژگی‌های موردنیاز برای کاتالیست‌های TWC هستند [۱۴ و ۱۵]. برای بهبود ویژگی و کاهش هزینه‌های عملیاتی، ذره‌های کاتالیست را حتی می‌توان بر یک پایه مناسب بارگذاری کرد [۱۶].

اکسیدهای فلزی مختلط به دلیل ویژگی اسیدی قوی، تحرک الکترونی بالا، چرخه اکسایش-کاهش، پایداری گرمایی بالا و قیمت پایین برای فرایند SCR^2 مناسب هستند [۱۷]. افزون‌براین، اکسیدهای فلزی مختلط به دلیل ساختار بلوری آن‌ها و داشتن نقص ساختاری فعالیت بالایی دارند [۱۸]. یکی دیگر از ویژگی‌های اکسیدهای فلزی مختلط، تنوع حالت‌های اکسایش فلزها است که منجر به فعالیت بالاتر آن‌ها می‌شود [۱۹ تا ۲۱]. همچنین، مشارکت آسان اکسیژن موجود در شبکه در واکنش اکسایش-کاهش از دیگر مزایای این کاتالیست‌ها است.

در میان فلزهای مورد استفاده در اکسیدهای فلزی مختلط، آهن و منگنز، به دلیل ویژگی غیراستوکیومتری ذاتی، کاتالیست‌های مناسبی برای این فرایند هستند [۲۲ تا ۲۷]. همچنین، انواع متفاوتی از کاتالیست‌های حاوی مس برای واکنش NO با CO استفاده شده است. بیشتر آن‌ها پایه CeO_2 داشته‌اند [۲۸ و ۲۹]. اکسیدهای مختلط، در این نوع فرایندها

1. Three way catalysts

2. Selective catalytic reduction (SCR)

3. Belessi

4. Liu

در ساختار، سریا خالص نیز به‌طور دقیق با همان روش سنتز و عملیات دمایی که برای اکسیدهای فلزی مختلط استفاده شده بود، تهیه شد. همچنین، کاتالیست پروسکیت بدون سریا نیز سنتز شد و LCM37 نام گرفت. نسبت مس به منگنز در ساختار برپایه پروسکیت، ۳ به ۷ ثابت نگه داشته شد [۴۸].

شناسایی نمونه‌ها

سطح ویژه کاتالیست پیش از آزمون کاتالیستی با روش BET از راه جذب نیتروژن در دمای ۷۷ K ارزیابی شد. یک دستگاه تحلیلگر سطحی و اندازه منافذ مدل Quantachrome Nova2000 برای همه اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. پراش پرتو ایکس پودری^۱ PXRD با پراش‌سنج پودر STOE Stadi P که از تابش $MoK_{\alpha 1}$ تک رنگ ($\lambda=0.7093 \text{ \AA}$) استفاده می‌کرد، در گستره 2θ از ۹ تا ۳۱ درجه و اندازه گام 0.015° درجه انجام شد. ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی بیشتر با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌دست‌آمده از کاتالیست‌های تهیه‌شده با میکروسکوپ MIRA3 FEG-SEM TESCAN، مجهز به آشکارساز پرتو ایکس EDS برای تهیه طیف تفکیک انرژی به‌دست آمد.

آزمون کاتالیستی

برای شناسایی و کمی‌سازی جذب، دفع و مصرف گازهای واکنش‌دهنده در هر آزمون، حدود ۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفت. نمونه توزین‌شده، داخل یک لوله شیشه‌ای کوارتز با استفاده از پشم کوارتز رقیق شد و یا به‌عبارت دیگر مقداری پودر و مقداری پشم کوارتز در فواصل متفاوت بستر کاتالیستی استفاده شد و کاتالیست در دو طرف (ابتدا و انتهای بستر کاتالیستی) نیز با پشم کوارتز ثابت شد تا نمونه را بی‌حرکت نگه دارد و همچنین، محیط بی‌اثر برای آن فراهم کند و از طرفی در مسیر خروج گازها از بستر کاتالیستی دستگاه را در برابر آلودگی با پودر محافظت کند. همچنین، پشم کوارتز در لابلای پودر کاتالیستی از به‌وجود آمدن نقاط داغ جلوگیری

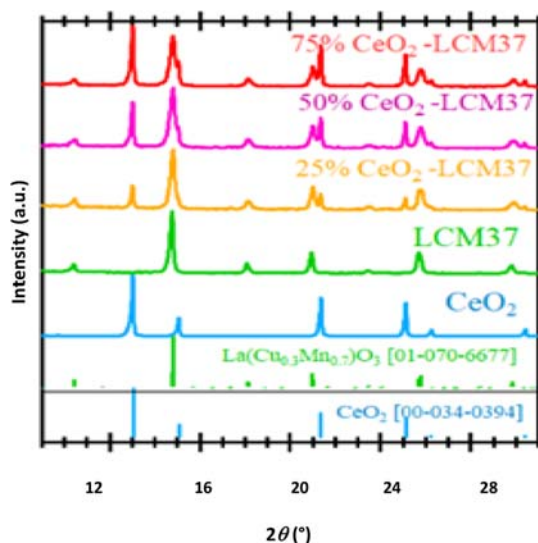
اگروز استفاده می‌شوند [۴۰، ۴۱، ۴۳ و ۴۴] همچنین، به دلیل وجود ویژگی اکسیژن غیراستوکیومتری در پروسکیت‌های حاوی منگنز و مس، توجه پژوهشگران به سمت آن‌ها برای کاهش NO_x با CO جلب شده است [۱۶ و ۱۷]. با این جمع بندی برپایه مطالعه‌های انجام‌شده در مورد این واکنش، در این پژوهش، ترکیب کاتالیستی حاوی یک اکسید مختلط پروسکیتی کارا و پایه اکسیدی یعنی سریم اکسید تهیه و پس از شناسایی با روش‌های متداول، رفتار کاتالیستی آن در کاهش NO با کمک CO مطالعه شد.

بخش تجربی

سنتز مواد

پروسکیت‌ها با روش سنتز سل-ژل احتراقی با یک تغییر کوچک در روش، سنتز شدند. این تغییر، استفاده از پایه در طول روش سنتز بود. پیش از سنتز، مقدار پایه مورد استفاده در کاتالیست نهایی محاسبه و در آب یون‌زدایی شده هم‌زده شد. لازم به ذکر است که پایه استفاده‌شده، اکسید فلزی سریا بود که غیرقابل حل است و تنها به‌صورت تعلیق در محلول هم‌زده می‌شد تا پروسکیت اصلی که به‌عنوان فاز فعال در واکنش مطرح است، روی این پایه شکل گیرد. ترکیب‌های پروسکیتی با افزودن مقدارهای استوکیومتری نیترات‌های فلزی $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ، $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ و گلیسن تهیه شدند. گلیسن به‌عنوان یک کمپلکس‌کننده برای یون‌های فلزی که همگنی مناسبی را در توده ماده سنتز شده ایجاد می‌کند، شناخته شده است [۴۷]. گلیسن در نسبت ۱ به ۱ نسبت به نیترات‌های موجود به محلول افزوده شد. پس از هم‌زدن مخلوط و تبخیر شدن آب اضافی، یک ژل چسبیده به‌وجود آمد که با افزایش دما تا $250^\circ C$ ، احتراق ژل انجام شد و در نهایت یک پودر سیاه رنگ باقی ماند. در پایان، پودرها در دمای $650^\circ C$ به مدت ۵ ساعت کلسینه شدند. در این مطالعه، کاتالیست‌های مورد بررسی با مقادیر متفاوت سریا تهیه شدند. با هدف مقایسه و ارزیابی اثرنداشتن برخی از عناصر

است تا بتواند وارد ساختار شود، پیک‌های مشخصه سریا در الگوی اکسیدهای فلزی مختلط دیده می‌شود که شدت آن در اکسیدهای فلزی با مقدار بالاتر سریا بیشتر است. به عبارت دیگر، این کاتالیست‌ها، کاتالیست‌هایی با پایه CeO_2 هستند. افزون‌بر آن، با توجه به الگوهای استاندارد ثبت‌شده سریا و پروسکیت موردنظر که به همراه شماره‌های JCPDS¹ مربوط در شکل ۱ نشان داده شده‌اند، LCM37 و سریا سنتز شده به ترتیب ساختار ارتورومبیک و مکعبی دارند.



شکل ۱ الگوهای XRD کاتالیست‌ها و الگوهای استاندارد ثبت‌شده سریا و پروسکیت موردنظر به همراه شماره‌های JCPDS¹ مربوط

مساحت سطح ویژه (BET)

سطح ویژه کاتالیست‌ها با روش BET اندازه‌گیری شد. برای CeO_2 ، مساحت سطحی برابر ۱۳۰ مترمربع به ازای هر گرم به دست آمد. همان‌طور که در بسیاری از مطالعه‌های متفاوت به خوبی شناخته شده است، پروسکیت‌ها سطح ویژه پایینی دارند و برای LCM37 نیز حدود ۳ مترمربع بر گرم ثبت شد. برای سایر کاتالیست‌های حاوی سریا و LCM37، مساحت

می‌کند. به منظور حذف آب تولیدشده احتمالی در واکنش، تله آب ژئولیتی در قسمت سرد واکنشگاه (در طول واکنشگاه خارج از کوره تامین گرمای واکنش) در نظر گرفته شد. فاصله بین نمونه و تله آب زیاد بود به اندازه‌ای که بتوان هر دو را به‌طور جداگانه گرم یا گاززدایی کرد. یک طیف‌سنج جرمی مدل Balzer QMA 125; QME 125-9. برای تجزیه گازها به‌کار گرفته شد. عملکرد کاتالیست‌ها در مورد واکنش کاهش NO در یک واکنشگاه لوله‌ای از جنس کوارتز بستر ثابت (قطرهای داخلی و خارجی به ترتیب برابر با ۷ و ۹ میلی‌متر) و طول بستر کاتالیست برابر با ۲/۵ سانتی‌متر آزمون شد. گازهای مورد نیاز با یک واپایش‌کننده دبی جرمی تزریق شد که در آن آرگون هم به‌عنوان گاز حامل و هم به‌عنوان رسانای گرمایی عمل می‌کرد. پیش از اینکه نمونه مورد آزمون قرار گیرد، تحت یک اتمسفر اکسایشی برای حذف ترکیب‌های آلی احتمالی قرار گرفت. برای این کار نمونه‌ها تحت جریان ۰/۸ میلی‌لیتر بر ثانیه اکسیژن در فشار حدود ۱۲۰۰ میلی‌بار قرار گرفتند. گاز ورودی در مسیر با عبور از بستر نیتروژن مایع خشک و آب زدایی شده بود. برنامه دمایی شامل گرمادهی نمونه از دمای اتاق تا 550°C در مدت ۲۵ دقیقه و به دنبال آن گرمادهی در 550°C برای ۲۵ دقیقه بود. در پایان، نمونه‌ها تا دمای 25°C خنک شدند.

نتیجه‌ها و بحث

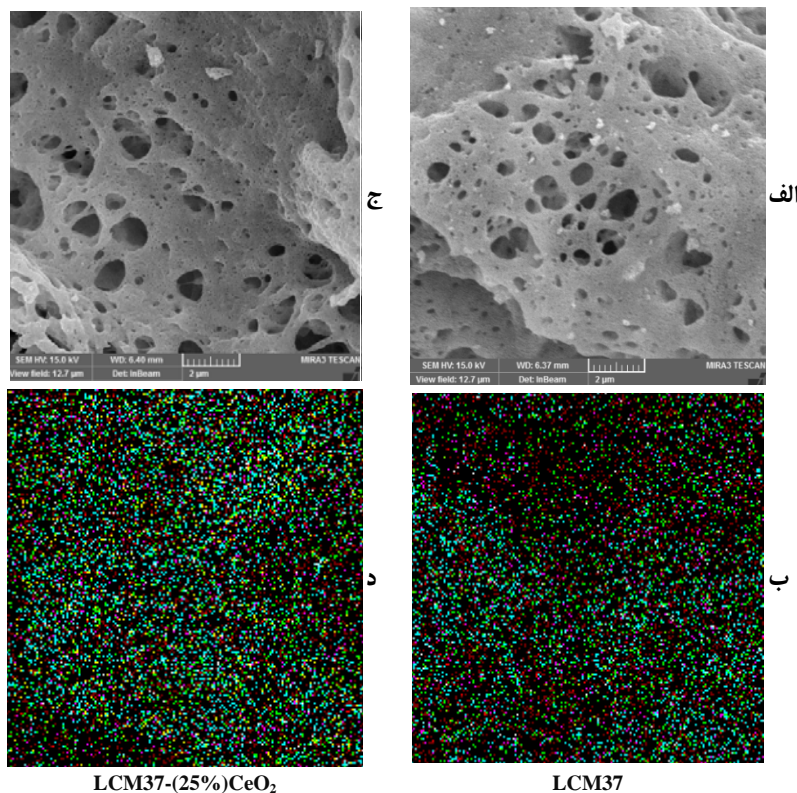
پراش پرتو ایکس (XRD)

تعیین ساختار، مقایسه پیک‌های مشاهده شده با پیک‌های شاخص ثبت‌شده ساختار پروسکیت LCM37، به کمک نرم افزار Highexpert صورت گرفت. الگوهای XRD در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الگوهای همه کاتالیست‌های ترکیبی دربرگیرنده الگوی ساختار LCM37 و الگوی سریا هستند. تغییرهای ناچیزی در ناحیه پیک‌های مشخصه مشاهده می‌شود که در کاتالیست با بهترین عملکرد برجسته‌تر بود. سریا در هنگام سنتز سل-ژل استفاده شده است، ولی از آنجایی که امکان حل شدن آن وجود نداشته

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards

مفهوم را ثابت می‌کند که مساحت سطح عامل مهمی در فعالیت کاتالیستی این مواد در کاهش NO نیست. می‌توان گفت ویژگی‌های مربوط به هم‌افزایی که به ویژگی شیمیایی عناصر برمی‌گردد، نقش مهمی در فعالیت کاتالیستی نمونه‌ها دارند. میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویرهای SEM بهترین کاتالیست مختلط و کاتالیست بدون سریا در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

سطح ۱۱۰، ۸۰ و ۴۶ مترمربع بر گرم به ترتیب برای ۷۵، ۵۰ و ۲۵٪ سریا در کل کاتالیست به دست آمد. این ترتیب منطقی به نظر می‌رسد. هر چه سریا در کل کاتالیست بیشتر باشد، سطح آن بیشتر است چراکه تعیین‌کننده سطح در اینجا سریا با سطح بالاتر نسبت به پروسکیت است. از سوی دیگر، کاتالیست‌های اکسید مختلط حاوی سریا حتی با داشتن سطوح ثبت‌شده بسیار متفاوت، فعالیت چندان متفاوتی نداشتند که به طور ضمنی این



شکل ۲ تصویرهای SEM کاتالیست منتخب $(LCM37-(25\%)CeO_2)$ بین کاتالیست‌های مورد بررسی (الف) و کاتالیست LCM37 (ج) و نگاشت‌های عنصری این کاتالیست‌ها (ب و د) (La (قرمز)، O (آبی)، Mn (سبز) و Ce (زرد))

می‌دهد. افزون بر این، نگاشت عنصری هر دو نمونه، توزیع به تقریب همگنی از عناصر را نشان داده‌اند که یکنواختی بیشتری در مورد کاتالیست با سریا مشاهده می‌شود. شایان ذکر

همان‌طور که مشخص است کاتالیست LCM37- $(25\%)CeO_2$ در مقایسه با کاتالیست بدون سریا، ساختاری همگن‌تر با نقاط کلوخه شده کمتر و ذره‌های کوچکتری را نشان

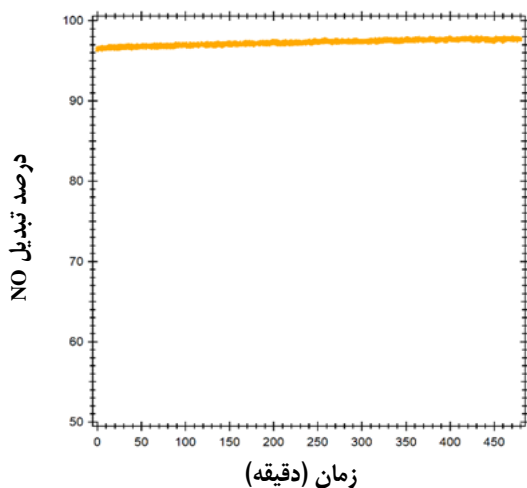
می‌کنند که در دماهای پایین‌تر چشمگیرتر است. برپایه، نتیجه‌های مشاهده‌شده در این بررسی، می‌توان ادعا کرد که چنین کاتالیست‌هایی می‌توانند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های تجاری موجود باشند که در حال حاضر این کاتالیست‌های صنعتی دو محدودیت عمده دارند. اول اینکه فاز فعال موجود در این کاتالیست‌ها در دماهای بالاتر و با ادامه روند واکنش کلوخه می‌شوند و افت شدید در فعالیت نشان می‌دهند و دوم اینکه فاز فعال مورد استفاده در این کاتالیست‌ها به‌طور معمول فلزهای نجیب است که قیمت بالایی دارد و هزینه تمام‌شده کاتالیست را به‌شدت بالا می‌برد. کنگ^۱ و همکارانش در بررسی مقادیر متفاوت فلز پالادیم در کاتالیست تجاری TWC، نشان دادند که برای کاتالیست با ۱/۲۴ درصد وزنی پالادیم، در دمای بسیار پایین حدود ۱۷۳ °C، مقدار تبدیل بالای حدود ۸۰٪ وجود دارد، ولی با افزایش دما افت شدید و سریعی در مقدار تبدیل مشاهده می‌شود [۴۹]. همچنین، همین پژوهشگران در کار دیگری کاتالیست‌های مشابه کاتالیست‌های تجاری و واقعی یعنی Rh بر گاما آلومینا و یا $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ را بررسی کردند [۵۰]. در این بررسی شرایط آزمون‌ها و اتمسفرهای استفاده‌شده، قابل مقایسه با اتمسفر استفاده‌شده در پژوهش حاضر نیست، ولی می‌توان گفت که کاتالیست مطالعه‌شده قابل‌رقابت با کاتالیست گزارش‌شده توسط این پژوهشگران است و از طرفی هزینه سنتز کاتالیست تهیه‌شده در این بررسی نیز به مراتب پایین‌تر است.

در این پژوهش، برای کاتالیست با بالاترین مقدار تبدیل، پایداری کاتالیست نیز بررسی شد که برپایه نمودار رسم‌شده در شکل ۴ حتی پس از ۸ ساعت پایدار می‌ماند. نوسانات موجود در شکل ۴، به‌دلیل وجود نوسانات جزئی فشاری در محفظه طیف‌سنج جرمی است. دلیل پایداری، ماهیت شناخته‌شده سریا به‌عنوان یک ماده ذخیره‌کننده اکسیژن است که چرخه اکسایش و کاهش را با فراهم کردن اکسیژن لازم در سامانه، آسان‌تر می‌کند.

است که در کاتالیست حاوی سریا، در مورد O، فراوانی یا غلظت بالایی بر سطح ثبت شده است که به‌طور ضمنی بیانگر مزیت وجود سریا در ساختار به‌عنوان ماده‌ای حاوی اکسیژن بالاست که معیاری حیاتی برای کاربردهای کاتالیستی است.

آزمون واکنشگاهی کاتالیست‌ها

برای بررسی کارایی کاتالیست‌ها، مواد سنتز شده در اتمسفر واکنش یعنی در حضور همزمان NO و CO با نسبت ۱:۱ ارزیابی شدند که در بخش تجربی با جزئیات بیشتر دستگاه‌ها ذکر شد. Ar به‌عنوان گاز حامل استفاده شد تا از به-وجود آمدن نقاط داغ در بستر کاتالیست نیز جلوگیری کند. به عبارت دیگر، با استفاده از گاز حامل، توزیع دمای بهتری در بستر کاتالیست وجود داشت. کاتالیست‌ها در گستره دمایی اتاق تا ۵۵۰ °C ارزیابی شدند که نتیجه‌های مربوط در شکل ۳، آورده شده است. از آنجایی که در دمای اتاق فعالیتی وجود نداشت، گستره دمایی پایین در شکل گزارش نشده است. با توجه به مشخصه‌های کاتالیستی کاتالیست‌ها در گستره دمایی ارزیابی‌شده، CeO_2 حتی پس از LCM37 فعالیت خود را آغاز می‌کند. داشتن سریا و پروسکیت به‌طور هم‌زمان می‌تواند ترکیب خوبی باشد چرا که برپایه پژوهش‌ها، CeO_2 جای خالی اکسیژن و تحرک اکسیژنی بالایی دارد و برای کاربرد کاتالیستی بسیار مفید است. همان‌طور که از داده‌های کاتالیستی ثبت‌شده در این پژوهش مشخص است، یکی از ترکیب‌ها به‌عنوان فاز فعال (LCM37) و دیگری (CeO_2) به‌عنوان تقویت‌کننده در نقش پایه عمل می‌کند. با مقایسه نتیجه‌های کاتالیستی مربوط به درصد‌های متفاوت CeO_2 می‌توان به این نتیجه رسید که کم‌بودن CeO_2 در کاتالیست‌ها با در نظر گرفتن مقادیر مربوط به تبدیل مفید خواهد بود، ولی از آنجایی که تفاوت چندان زیاد نبود، در کاربردهای کاتالیستی با در نظر گرفتن قیمت منابع La و Ce، می‌توان از درصد بیشتر CeO_2 استفاده کرد زیرا لاتانیم به‌صورت نترات استفاده شده است و در مقایسه با سریا هزینه بیشتری دارد. در مجموع، به‌راحتی می‌توان نتیجه گرفت که سریا و LCM37 یک اثر هم‌افزایی ایجاد

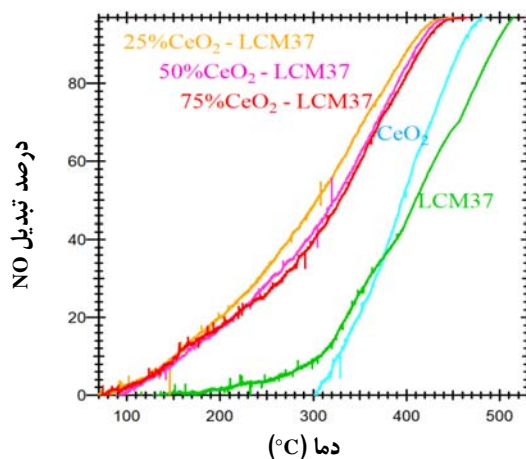


شکل ۴ پایداری کاتالیست منتخب (۲۵% CeO_2 -LCM37) در طی ۸ ساعت در مخلوط واکنش حاوی NO، CO (با نسبت یک به یک) و گاز حامل Ar

نتیجه‌گیری

حذف یا کاهش NO با کاهش CO در حضور کاتالیست‌های ترکیبی پروسکیتی و سریا ارزیابی شد. مقدار سریا برای درک اثر CeO_2 موجود در کاتالیست تغییر داده شد. با هدف مقایسه، LCM37 بدون سریا و سریا خالص نیز در شرایطی مشابه با شرایط سنتز سایر کاتالیست‌ها تهیه و کلسینه شدند. ویژگی‌های مشخصه کاتالیست‌های تهیه‌شده با روش‌های XRD، BET، SEM و رفتار کاتالیستی آن‌ها در واکنش NO با CO، به‌عنوان کاهنده، بررسی شد. با توجه به بررسی ویژگی‌های تعیین‌شده نمونه‌ها، در کاتالیست‌های ترکیبی تهیه‌شده، با داشتن LCM37 و سریا در توده آن‌ها، پراکندگی عناصر یکنواخت و ریخت سطح نسبت به پراکندگی و اندازه ذره‌های ساختار، همگن بود. اثر هم‌افزایی پروسکیت و سریا در کاتالیست منجر به کاهش دمای شروع فعالیت کاتالیستی در حدود $150^\circ C$ شد. با تغییر درصد سریا، کارایی کاتالیستی کمی متفاوت بود، ولی تفاوت مشاهده‌شده زیاد نبود.

در پژوهش‌های اخیر صورت گرفته یا کاتالیست‌های موردبررسی متفاوت است و یا شرایط آزمون کاتالیستی و یا داده‌های پایداری گزارش نشده است. با این حال، با سیری در مطالعه‌های صورت گرفته، به مطالعه‌های مشابه توسط وو^۱ و همکارانش برخوردیم که یک سری کاتالیست‌های اکسید مختلط را بررسی کرده‌اند که در بهترین کاتالیست یعنی $La_{0.8}Ce_{0.2}Cu_{0.25}Co_{0.75}O_3$ مقدار تبدیل بسیار بالا در حدود ۹۵٪ و حتی در دمای بسیار کمتر در مقایسه با مطالعه حاضر مشاهده و گزارش شده است. در این بررسی داده‌های مربوط به پایداری نیز آورده شده است. مشاهده شده است که در نتیجه‌های پایداری، کاتالیست دارای تبدیل کمی پایین‌تر از آزمون اولیه بوده ولی روندی به‌تقریب پایدار از تبدیل را در طول آزمون ۲۴ ساعته پایداری از خود نشان داده است. با این حال بررسی پایداری سامانه‌های متفاوت در شرایط متفاوت بسی دشوار به نظر می‌رسد چرا که عامل‌های موثر بر مقدار تبدیل و پایداری متنوع هستند و مقایسه دراصل بایستی در شرایط مشابه صورت گیرد [۵۱].



شکل ۳ کارایی کاتالیستی کاتالیست‌های ارزیابی‌شده CeO_2 (آبی)، LCM37 (سبز)، CeO_2 -LCM37 ۷۵٪ (قرمز)، CeO_2 -LCM37 ۵۰٪ (بنفش)، CeO_2 -LCM37 ۲۵٪ (نارنجی)

مهندسی شیمی و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز برای انجام بخشی از آنالیزها تشکر می‌کنند. در همین حال ما از گروه شیمی فیزیک اینسبروک برای برخی آنالیزها و آزمون‌های مشخصه‌یابی تشکر می‌کنیم.

کارایی بهتر کاتالیستی در نمونه دارای ۲۵ درصد وزنی سریا مشاهده شد. این کاتالیست در فرایند کاهش، تا ۸ ساعت پایدار و از کارایی به نسبت ثابت و قابل قبولی برخوردار بود.

سپاسگزاری

این پژوهش در چارچوب پژوهش دوره دکتری انجام شده است. در اینجا نویسندگان، از اعضای هیئت علمی گروه

مراجع

- [1] Alasfour, F.N.; Appl Thermal Eng. 18, 245-256, 1998.
- [2] Forzatti, P.; Appl. Catal. A: Gen. 222, 221-236, 2001.
- [3] Li, J.; Wang, S.; Zhou, L.; Luo, G.H.; Wie, F.; J. Chem. Eng. 255, 126-133, 2014.
- [4] Sher, E.; "Handbook of air pollution from internal combustion engines: pollutant formation and control", Academic Press, 60-65, 1998.
- [5] Desonie, D.; "Atmosphere: Air Pollution and Its Effects", Chelsea House Publisher, U.S., 2007.
- [6] Valdés, S.; Marbán, G.; Fuertes, A.B.; Appl. Catal. B: Environ. 46, 261-271, 2003.
- [7] Vogt, E.T.C.; Van Dillen, A.J.; Geus, J.W.; Janssen, F.J.J.G.; Catal. Today. 2, 569-579, 1988.
- [8] Pârvulescu, V.I.; Grange, P.; Delmon, B.; Catal. Today. 46, 233-316, 1998.
- [9] Kowalczyk, A.; Świąc, A.; Gil, B.; Rutkowska, M.; Piwowarska, Z.; Borcuch, A.; Michalik, M.; Chmielarz, L.; Appl. Catal. 237, 927-937, 2018.
- [10] Xin, Y.; Zhang, N.; Li, Q.; Zhang, Z.; Cao, X.; Zheng, L.; Zeng, Y.; Anderson, J.A.; Appl. Catal. B: Environ. 229, 81-87, 2018.
- [11] Mladenović, M.; Paprika, M.; Marinković, A.; Renew. Sust. Energ. Rev. 82, 3350-3364, 2018.
- [12] Nova, I.; Tronconi, E.; IFAC Proceedings Volumes, 42, 183-190, 2009.
- [13] Ma, Z.; Wu, X.; Feng, Y.; Si, Z.; Weng D.; Shi L.; Prog. Nat. Sci. 25, 342-352, 2015.
- [14] Sreekanth, P.M.; Smirniotis, P.G.; Catal. Letters 122, 37-42, 2008.
- [15] Wang, J.; Shen M., Wang J.; Cui, M.; Gao, J.; Ma, J.; Liu, S.; J. Environ. Sci. 24, 757-764, 2012.
- [16] Ertl, H.K.G.; Weitkamp, J.; "Preparation of Solid Catalysts", John Wiley & Sons, Verlag GmbH, 2008.
- [17] Thirupathi, B.; Smirniotis, P.G.; Appl. Catal. B: Environ. 110, 195-206, 2011.
- [18] Feng, S.; Pan, D.; Wang, Z.; Adv. Powder Technol. 22, 678-681, 2011.
- [19] Imamura, S.; Shono, M.; Okamoto, N.; Hamada, A.; Ishida, S.; Appl. Catal. A Gen. 142, 279-288, 1996.
- [20] Machida, M.; Uto, M.; Kurogi, D.; Kijima, T.; Mater, J. Chem. 12, 3158-3164, 2000.
- [21] Zhou, G.; Shah, P.R.; Gorte, R.J.; Catal. Letters 120, 191-197, 2008.
- [22] Belessi, V.C.; Costa, C.N.; Bakas, T.V.; Anastasiadou, T.; Pomonis, P.J.; Efstathiou, A.M.; Catal. Today 59, 347-363, 2000.
- [23] He, H.; Liu, M.; Dai, H.; Qiu, W.; Zi, X.; Catal. Today 126, 290-295, 2007.
- [24] Leontiou, A.A.; Ladavos, A.K.; Pomonis, P.J.; Appl. Catal. A: Gen. 241, 133-141, 2003.
- [25] Leontiou, A.A.; Ladavos, A.K.; Armatas, G.S.; Trikalitis, P.N.; Pomonis, P.J.; Appl. Catal. A: Gen. 263, 227-239, 2004.

- [26] Wu, X.; Xu, L.; Weng, D.; Catal. Today 90, 199-206, 2004.
- [27] Buciuman, F.-C.; Joubert, E.; Menezes, J.-C.; Barbier, J.; Appl. Catal. B: Environ. 35, 149-156, 2001.
- [28] Yao, X.; Gao, F.; Yu, Q.; Qi, L.; Tang, C.; Dong, L.; Chen, Y.; Catal. Sci. Technol. 3, 1355-1366, 2013.
- [29] Lopes, D.; Zotin, F.; Palacio, L.A.; Appl. Catal. B: Environ. 237, 327-338, 2018.
- [30] Forni, L.; Oliva, C.; Barzetti, T.; Selli, E.; Ezerets, A.M.; Vishniakov, A.V.; Appl. Catal. B: Environ. 13, 35-43, 1997.
- [31] Forni, L.; Oliva, C.; Vatti, F.P.; Kandala, M.A.; Ezerets, A.M.; Vishniakov, A.V.; Appl. Catal. B: Environ. 7, 269-284, 1996.
- [32] Zhu, J.; Zhao, Xiao, Z.; D., Li, J.; Yang, X.; Wu, Y.; J. Mol. Catal. A. Chem. 238, 35-40, 2005.
- [33] Mousavi, S.M.; Niaei, A.; Illán Gómez, M.J.; Salari, D.; Nakhostin Panahi, P.; Abaladejo-Fuentes, V.; Mater. Chem. Phys. 143, 921-928, 2014.
- [34] Liu, Q.; Fu, Z.; Ma, L.; Niu, H.; Liu, C.; Li, J.; Zhang, Z.; Appl. Catal. A: Gen. 547, 146-154, 2017.
- [35] Ko, J.H.; Park, S.H.; Jeon, J.K.; Kim, S.S.; Kim, S.C.; Kim, J.M.; Chang, D.; Park, Y.K.; Catal. Today 185, 290-295, 2012.
- [36] Zhang, T.; Qiu, F.; Chang, H.; Peng, Y.; Li, J.; Catal. Commun. 100, 117-120, 2017.
- [37] Chang, H.; Li, J.; Chen, X.; Ma, L.; Yang, S.; Schwank, J.W.; Hao, J.; Catal. Commun. 27, 54-57, 2012.
- [38] Valdez Lancinha Pereira, M.; Nicolle, A.; Berthout, D.; Catal. Today 258, 424-431, 2015.
- [39] Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.; Chem. Rev. 101, 1981-2018, 2001.
- [40] Garbujo, A.; Pacella, M.; Natile, M.M.; Guiotto, M.; Fabro, J.; Canu, P.; Glisenti, A.; Appl. Catal. A: Gen. 544, 94-107, 2017.
- [41] Keav, S.; Matam, S.K.; Ferri D.; Weidenkaff A.; J. Catal. 4, 226-255, 2014.
- [42] Zhu, X.; Li, K.; Neal, L.; Li, F.; ACS Catal. 8, 8213-8236, 2018.
- [43] González-Velasco, J.R.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.; Marc, J.L.; Botas, J.A.; González-Marcos, M.P.; Blanchard, G.; Appl. Catal. B: Environ. 25, 19-29, 2000.
- [44] Royer, S.; Duprez, D.; Can, F.; Courtois, X.; Batiot-Dupeyrat, C.; Laassiri, S.; Alamdari, H.; Chem. Rev. 114, 10292-10368, 2014.
- [45] Glisenti, A.; Pacella, M.; Guiotto, M.; Natile, M.M.; Canu, P.; Appl. Catal. B: Environ. 180, 94-105, 2016.
- [46] Izadkhah, B.; Niaei, A.; Salari, D.; Hosseinpour, S.; Hosseini, S.A.; Tarjomannejad, A.; Korean J. Chem. Eng. 33(4), 1192-1199, 2016.
- [47] Deganello, F.; Marci, G.; Deganello, G.; J. Eur. Ceram. Soc. 29, 439-450, 2009.
- [48] Grünbacher, M.; Tarjomannejad, A.; Delir Kheyrollahi Nezhad, P.; Praty, C.; Ploner, K.; Mohammadi, A.; Niaei, A.; Klötzer, B.; Schwarz, S.; Bernardi, J.; Farzi, A.; Gómez, M.J.I.; Rivero, V.T.; Penner, S.; J. Catal. 379, 18-32, 2019.
- [49] Kang, S.B.; Han, S.J.; Nam, S.B.; Nam, I.-S.; Cho, B.K.; Kim, C.H.; Oh, S.H.; Chem. Eng. J. 207-208, 117-121, 2012.
- [50] Kang, S.B.; Han, S.J.; Nam, S.B.; Nam, I.-S.; Cho, B.K.; Kim, C.H.; Oh, S.H.; Chem. Eng. J. 241, 273-287, 2014.
- [51] Wu, Y.; Li, G.; Chu, B.; Dong, L.; Tong, Z.; He, H.; Zhang, L.; Fan, M.; Li, B.; Dong, L.; Ind. Eng. Chem. Res. 57, 15670-15682, 2018.

تهیه و ارزیابی نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت

نگار معتکف کاظمی^{۱*}، الهه ملاکبری داریان^۲ و راحله حلبیان^۳

۱. دانشیار گروه نانوفناوری پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. کارشناس ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده داروسازی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. دانشیار مرکز تحقیقات میکروبیولوژی کاربردی، موسسه زیست‌شناسی و مسمومیت سیستم‌ها، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله، تهران، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1964438.2049

20.1001.1.17359937.1401.16.4.3.1

چکیده

هدف از پژوهش حاضر، بررسی ویژگی‌های مکانیکی، پادباکتری، و سمیت سلولی نانوجندسازه زیست‌سازگار پلی‌وینیل الکل (PVOH) اصلاح‌شده با نانوذره‌های روی اکسید (ZnO) و مونت‌موریلونیت (MMT) برای تهیه فیلم به‌منظور کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی است. نانوذره‌های اکسید روی به روش آب‌گرمایی با فرایند کاهش شیمیایی سنتز شد. در این روش، نمک روی استات به‌عنوان پیش‌ساز فلز، سود به‌عنوان کاهنده و آب به‌عنوان حلال به‌مدت ۱ ساعت در دمای 80°C به‌کار رفت. شناسایی نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD) برای ارزیابی ساختار بلوری، و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای بررسی اندازه و شکل نانوساختارها انجام شد. ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌ها بررسی شد و برپایه نتیجه‌ها در فیلم پهنه، رطوبت به $10^{-8} \times 17008$ گرم بر مترمکعب کاهش، استحکام کششی به $0/492$ مگاپاسکال و مدول یانگ به $24/1$ پاسکال افزایش یافت. فعالیت پادباکتری علیه *شرشیاکلی* با روش چاهک آگار ارزیابی شد و نانوجندسازه نهایی بیشترین ویژگی پادباکتری با مساحت هاله عدم رشد $0/64$ میلی‌متر را نشان داد. سمیت سلولی نمونه‌ها با روش سنجش MTT بر رده سلولی HEK293 پس از یک، سه و پنج روز ثبت شد. بیشترین درصد زنده‌مانی سلول‌های نرمال در غلظت $0/25$ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نمونه مشاهده شد و نانوجندسازه نهایی بیشترین زنده‌مانی سلولی را نشان داد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، نانوجندسازه حاوی نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت می‌تواند قابلیت خوبی برای کاربرد در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی داشته باشند.

واژه‌های کلیدی: بسته‌بندی، پلی‌وینیل الکل، مونت‌موریلونیت، نانوذره‌های روی اکسید، نانوجندسازه.

مقدمه

بسته‌بندی مواد غذایی برای محافظت در برابر اکسیژن، میکروبها و دیگر عوامل مخرب خارجی توصیه می‌شود. در سال‌های اخیر، فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر در بسته‌بندی مورد توجه قرار گرفته‌اند، اما به علت مشکلاتی مانند شکنندگی و جلوگیری ضعیف تبادل گاز، کاربردهای محدودی دارند [۱]. نانوچندسازه‌های بسیار به دلیل تجزیه‌پذیری زیستی و ویژگی‌های بهبود یافته، برای کاربرد در صنایع غذایی به سرعت در حال گسترش هستند [۲]. پرکننده‌های نانومقیاس مانند نانوذره‌های نقره [۳]، منیزیم اکسید [۴]، روی اکسید [۵]، رس [۶]، و مونت‌موریلونیت (MMT) [۷] برای اصلاح بسپارها در بسته‌بندی به کار می‌روند. نانو ساختارهای پادباکتری توانایی فعالیت در برابر عامل‌های بیماری‌زا قابل انتقال از مواد غذایی را دارند [۸]، و موجب نابودی میکروبها و افزایش فاز تأخیر در دوره رشد ریزاندامگان‌ها می‌شوند. در نتیجه مانع رشد آن‌ها یا موجب کاهش سرعت رشد آن‌ها و افزایش ماندگاری می‌شود و ایمنی و کیفیت غذا حفظ می‌شوند [۹]. رس با تولید یون‌های فعال، تبادل و انتقال آن‌ها به دیواره ریزاندامگان‌ها و درپایان واکنش یون‌های فعال با پروتئین‌ها یا اسیدهای نوکلئیک ریزاندامگان‌ها، منجر به تخریب و نابودی باکتری می‌شود [۱۰]. پلی‌وینیل الکل به‌عنوان بسپار سنتزی محلول در آب مزایای بسیاری برای تهیه نانوچندسازه دارد [۱۱]. فیلم‌های نانوچندسازه‌ای پلی‌وینیل الکل ویژگی‌های فراوانی مانند پایداری، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری برای بهبود ویژگی مکانیکی [۱۲ و ۱۳] و پادباکتری [۱۴ و ۱۵] دارند. برپایه گزارش‌ها نانوچندسازه پلی‌وینیل الکل اصلاح‌شده با تیمول [۱۶]، نانوبلور سلولز [۱۷]، پلی‌اتیلن گلیکول [۱۸]، گرافن اکسید [۱۹]، رس [۲۰]، مونت‌موریلونیت [۲۱]، و نقره [۲۲ و ۲۳] برای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شوند.

اثرشیمیایی به‌عنوان باسیل گرم منفی، پاتوژن قابل انتقال از مواد غذایی شناخته شده است. بیشتر سویه‌های این باکتری، بی‌آزار و بخشی از ریزگان^۲ عادی روده هستند، ولی برخی از آن‌ها موجب مسمومیت غذایی و اسهال می‌شوند [۲۴]. از این رو گسترش فیلم‌های چندسازه‌ای بر پایه نانومواد در بسته‌بندی مواد غذایی با هدف بهبود ویژگی پادباکتری حائز اهمیت است [۲۵ و ۲۶]. سم‌شناسی در نانوفناوری به مطالعه برهم‌کنش‌های نانومواد با سامانه‌های زیستی می‌پردازد تا رابطه‌ای منطقی بین ویژگی فیزیکیوشیمیایی نانومواد و پاسخ‌های زیستی ارائه دهد. از آنجا که فعالیت زیستی و سمیت نانومواد با ویژگی‌های فیزیکیوشیمیایی آن‌ها مانند اندازه، شکل، نسبت سطح به حجم، تراکم، نقص‌های سطحی و ساختاری ارتباط مستقیم داشته، مطالعه اثرات سمیت نانومواد مورد توجه پژوهشگران است [۲۶]. برپایه گزارش‌ها تاکنون تهیه نانوچندسازه پلی‌وینیل الکل - روی اکسید با روش آسیاب مکانیکی [۲۷]، و ارزیابی ویژگی‌های نوری غیرخطی فیلم‌های نانوچندسازه‌ای پلی‌وینیل الکل اصلاح‌شده با روی اکسید [۲۸] انجام شده است. همچنین، اثرات پادباکتری و ویژگی فیزیکی فیلم‌های نانوچندسازه‌ای مبتنی بر PVOH اصلاح‌شده با مونت‌موریلونیت [۲۹]، پایداری فیزیکیوشیمیایی فرمول‌های آرایشی نانوچندسازه‌های PVOH اصلاح شده با نشاسته و مونت‌موریلونیت [۳۰]، کارایی هیدروژل‌های نانوچندسازه پلی‌وینیل الکل اصلاح‌شده با ZnO برای پانسمان زخم [۳۱]، و نانو ساختارهای هیبریدی PVOH اصلاح‌شده با ZnO و Na-MMT با فرایند اکستروژن مستقیم ماده مذاب برای تهیه فیلم‌های بسته‌بندی فعال [۵] ارائه شده است. هدف و نوآوری مطالعه حاضر، بهبود فعالیت پادباکتری، سمیت سلولی، و ویژگی‌های مکانیکی نانوچندسازه پلی‌وینیل الکل اصلاح‌شده با نانوذرات روی اکسید و مونت‌موریلونیت به روش آسان، ارزان و سریع به‌صورت درجا برای

1. Montmorillonite (MMT)

2. Flora

شد. در نهایت، دیسک کاغذی آغشته به نمونه‌های تهیه شده با غوطه‌ورسازی در فاصله مناسب در بشقاب قرار گرفت. بشقاب به مدت ۲۴ ساعت در یک گرم‌خانه با دمای 37°C گذاشته شد تا هاله عدم رشد بررسی شود. سمیت سلولی با دستگاه ELISA plate Reader مدل ۳۲۰۰ شرکت آپرنس آمریکا ارزیابی شد. همچنین، گرم‌خانه برای ساخت فیلم مدل IH-100 انگلیس، آون مدل KM25 شرکت پارس آزما ایران، گرم‌کن همزن‌دار مدل IKA 0008 شرکت IKA-RCT Basic آمریکا، گریزانه مدل EBA-200 شرکت Hettich EBA آمریکا، ترازو مدل HR200 شرکت A&D ژاپن، و دم‌فشار سازمان پژوهش‌های صنعتی ایران استفاده شد. آزمون روش سنجش زنده‌مانی MTT، روش ساده‌ای برای تعیین سلول‌های زنده و در حال رشد در مقایسه با سلول‌های مرده است. سلول‌های در حال رشد تحت تاثیر داروهای متفاوت، عامل‌های سمی و ترکیب‌های اثرگذار بر رشد سلولی هستند. برای انجام این آزمون ابتدا 1×10^4 سلول به درون هر کدام از خانه‌های ۹۶ خانه‌ای کشت داده شد و ۲۰۰ میکرولیتر محیط RPMI^۲ حاوی ده درصد FBS^۳ به آن‌ها افزوده شد. در ادامه به مدت یک شب در گرم‌خانه 37°C با ۵ درصد CO_2 نگهداری شد. سلول‌ها با غلظت‌های مشخص مواد موردنظر تیمار شدند (هر آزمون ۳ بار تکرار شد). پس از گذشت زمان لازم، محیط چاهک‌ها خارج و ۱۰ میکرولیتر از محلول MTT (Sigma, USA) (با غلظت ۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر)، همراه با ۹۰ میکرولیتر محیط کشت به سلول‌های موجود در هر چاهک افزوده شد. بشقاب حاوی سلول‌ها و MTT به مدت ۴ ساعت در گرم‌خانه 37°C و ۵ درصد CO_2 ، دور از نور نگهداری شد. سپس محیط چاهک‌ها خارج و ۱۲۵ میکرولیتر محلول نمک فسفات و ۲۵ میکرولیتر دی‌متیل سولفوکسید (DMSO^۴) به هر چاهک افزوده شد.

بسته‌بندی مواد غذایی برپایه استانداردهای بین‌المللی برای بهبود کیفیت آن‌ها با قابلیت بازیافت دوباره است.

بخش تجربی

مواد و روش‌های شناسایی

پلی‌وینیل الکل با درجه بسپارش ۷۲۰۰۰ و روی استات دو آبه $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ از مرک آلمان خریداری شدند. مونت‌موریلونیت از پاسارگارد نوین و اتانول ۹۶ درصد از پارس الکل تهیه شد. پراش پرتو ایکس با پراش‌سنج مدل XRD d8 ساخت شرکت Bruker آلمان برای ارزیابی ساختار بلوری نمونه‌ها استفاده شد. مولد پرتو ایکس CuK_{α} در 40 kV و 40 mA تنظیم شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی با مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک برای بررسی شکل و اندازه نمونه‌ها استفاده شد. آزمون ویژگی مکانیکی با دستگاه مدل Roell FR 010 شرکت Zwick آلمان و تنش‌سنج مدل 64 SR شرکت Spectrum technology آمریکا بررسی شد. فعالیت پادباکتری با روش انتشار دیسک علیه باکتری /شرشیاکلی به‌عنوان باکتری گرم منفی، ATCC 1399، به‌دست‌آمده از دانشگاه آزاد اسلامی بررسی شد. محیط کشت جامد مولر هینتون آگار برای انجام آزمون‌های میکروبی برپایه دستور کار کارخانه سازنده، مرک، تهیه شد. مقدار ۳۴ گرم پودر محیط کشت در ۱ لیتر آب مقطر حل شد و با گرمای ملایم به مدت ۱ دقیقه جوشانده شد. محلول یکنواخت و شفاف به‌دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در دم‌فشار 121°C سترون و سپس تا دمای 45°C تا 50°C سرد شد. مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از آن در هر بشقاب سترون ریخته و تا دمای اتاق سرد شد. مقدار کشت میکروبی موردنیاز برای انجام آزمایش‌های میکروبی ۱ میلی‌لیتر از محیط کشت مایع با $10^8 \times$ (۱-۲) باکتری بود. سپس، تعلیق باکتری /شرشیاکلی با سنبه^۱ سترون بر محیط مولر هینتون آگار به‌صورت چمنی کشت داده

1. Swab

2. Roswell Paek Memorial Institute (RPMI)

3. Fetal bovine serum (FBS)

4. Dimethyl sulfoxide (DMSO)

برای تهیه نانوجندساز پلی وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید، ۵ گرم پلی وینیل الکل در ۲۰ میلی لیتر اتانول و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس، به محلول نهایی، پیش‌سازهای مورد نیاز برای تهیه نانوذره‌های روی اکسید شامل ۰/۲ گرم روی استات دو آبه و ۱۰ میلی لیتر سود ۱ مولار به صورت هم‌زمان (روش درجا) افزوده شد و به مدت ۱ ساعت تحت همزن مغناطیسی در دمای 80°C قرار گرفت. از این رو، برپایه روش درجا امکان تغییر نسبت و درصد نانوذره‌های روی اکسید در نانوجندساز نیست. در نهایت محلول به دست آمده در دمای محیط سرد و در بشقاب ریخته شد تا در آن تحت خلأ به مدت ۶ ساعت خشک شود. برپایه روش سنتز درجا، امکان تغییر نسبت و درصد نانوذره‌های روی اکسید در نانوجندساز نیست.

تهیه نانوجندساز پلی وینیل الکل حاوی مونت‌موریلونیت

برای تهیه نانوجندساز پلی وینیل الکل حاوی مونت-موریلونیت، مقدار ۰/۲۵ گرم مونت‌موریلونیت در ۲۰ میلی لیتر اتانول و ۸۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت برای پراکندگی کامل تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. لازم به ذکر است، امکان تغییر نسبت و درصد مونت‌موریلونیت وجود دارد، ولی نسبت آن ثابت در نظر گرفته شد تا اثر حضور دو نانوساختار بررسی شود. سپس ۵ گرم پلی وینیل الکل به ترکیب‌های یادشده افزوده شد و مانند روش‌های پیشین در دمای 80°C به مدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی، هم‌زده شد. محلول به دست آمده را در بشقاب ریخته و در آن تحت خلأ در مدت ۶ ساعت خشک شد.

تهیه نانوجندساز پلی وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت

برای تهیه نانوجندساز پلی وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت، ابتدا ۰/۲۵ گرم مونت‌موریلونیت در ۲۰ میلی لیتر اتانول و ۶۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت تا پراکندگی کامل مونت‌موریلونیت با همزن مغناطیسی، هم‌زده شد. سپس، ۵ گرم پلی وینیل الکل و پیش‌سازهای

بشقاب درون دستگاه صفحه‌خوان^۱ ELISA قرار داده شد و جذب نمونه در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که سلول‌های زنده قادر به تبدیل MTT به فرمازون هستند، در حالی که سلول‌های مرده قادر به ایجاد این تغییر دگرگشتی نیستند. بنابراین، مقدار سمیت سلولی و بقاء هر نمونه از گروه آزمون با نمونه واپایش مقایسه شد. درصد سلول‌های زنده از تقسیم تعداد سلول‌های زنده بر مجموع سلول‌های زنده و مرده ضرب در ۱۰۰ محاسبه شد.

تهیه نانوذره‌های روی اکسید

از آنجا که شرایط سنتز بر بازده، شکل و اندازه نانوساختارها اثر دارد، روش آب‌گرمایی با فرایند کاهش شیمیایی برای تهیه نانوذره‌های اکسید روی برای اصلاح پارچه پنبه‌ای برپایه مطالعه‌های پیشین استفاده شد. بدین منظور ابتدا ۰/۲ گرم استات روی دو آبه در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر به عنوان پیش‌ساز فلز حل شد. سپس ۱۰ میلی لیتر سود ۱ مولار به عنوان کاهنده به آن افزوده شد. در ادامه برای تسریع واکنش و افزایش هسته‌زایی نمونه به مدت ۱ ساعت در دمای 80°C قرار گرفت. در پایان گریزانه و شسته شد و رسوب سفیدرنگ در آن تحت خلأ در مدت ۶ ساعت خشک شد [۳۲].

تهیه بستر بسیار پلی وینیل الکل

برای آماده‌سازی بستر بسیار، ۵ گرم پلی وینیل الکل در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۰ درصد اتانول حل شد و به مدت ۱ ساعت تحت همزن مغناطیسی در دمای 80°C قرار گرفت. محلول به دست آمده در دمای محیط خنک و در بشقاب ریخته شد تا در آن تحت خلأ در مدت ۶ ساعت خشک شود. لازم به ذکر است هدف این پژوهش، تهیه فیلم‌هایی بر پایه پلی وینیل الکل با روش ریخته‌گری بدون پیونددهنده‌های عرضی برپایه گزارش پیشین [۲۹] برای کاربرد در صنایع غذایی بود.

تهیه نانوجندساز پلی وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید

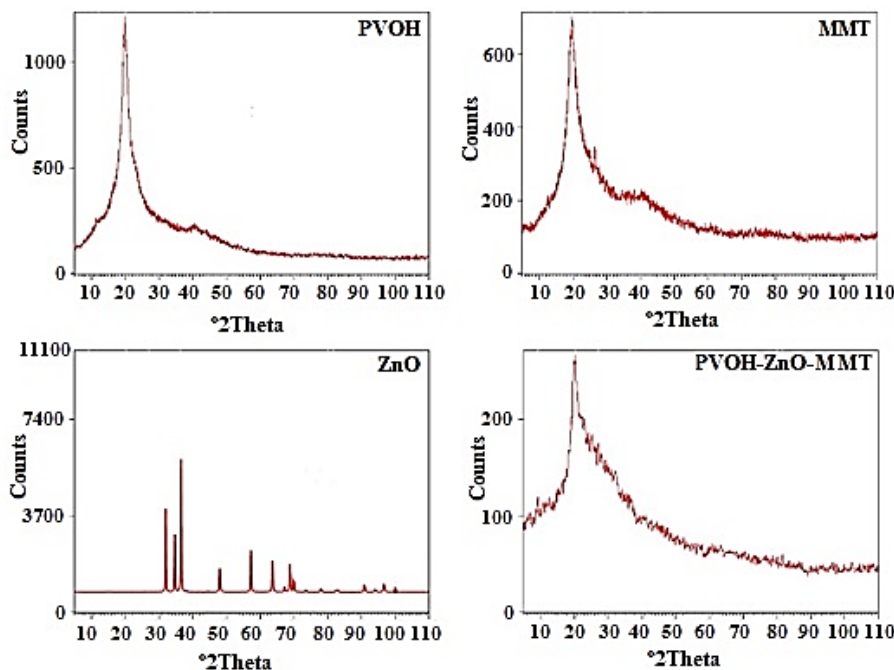
1. Plate reader

الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها که برای مطالعه ساختار بلوری آن‌ها به کار گرفته شد، در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. الگوهای مونتموریلونیت و پلی‌وینیل الکل پیکی قوی در 2θ برابر با 20° دارند که مربوط به ماهیت نیم‌بلوری این ترکیب‌ها است. الگوی نانوذره‌های ZnO با الگوی استاندارد (JCPDS No.= 36-1451) همخوانی دارد [۳۳ و ۳۴]. ضعیف بودن شدت پیک‌های نانوذره‌های روی اکسید در نانوچندسازه تهیه‌شده مربوط به درصد کم آن‌ها است. با توجه به این الگوها تهیه نانوچندسازه موردنظر تایید شد.

موردنیاز برای تهیه نانوذره‌های روی اکسید شامل 0.2 گرم روی استات دو آب و 10 میلی‌لیتر سود 1 مولار به صورت هم‌زمان به محلول یادشده افزوده شد و مانند روش پیشین در دمای 80°C به مدت 1 ساعت با هم‌زن مغناطیسی، هم‌زده شد. سپس، محلول به دست‌آمده را داخل بشقاب ریخته و در آون تحت خلأ در مدت 6 ساعت خشک شد. لازم به ذکر است، هدف مطالعه مقایسه اثر حضور نانوذره‌های روی اکسید و مونتموریلونیت در نانوچندسازه پلی‌وینیل الکل بود. از این رو، درصد مونتموریلونیت نیز ثابت باقی ماند.

نتیجه‌ها و بحث



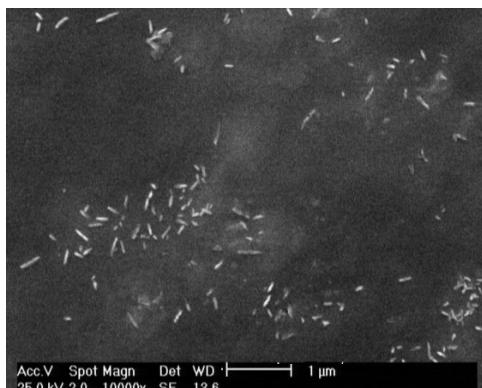
شکل ۱ الگوهای XRD مونتموریلونیت، پلی‌وینیل الکل، نانوذره‌های روی اکسید، و نانوچندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید- مونتموریلونیت

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی برای مشاهده شکل و اندازه نمونه‌ها با پوشش‌دهی لایه نازک

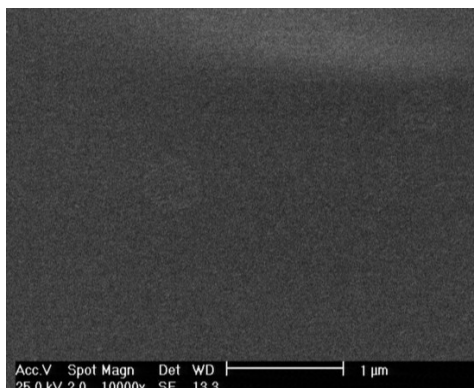
میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

رشد همسانگرد و تشکیل ساختارهای کروی شکل نانوذره‌های روی اکسید شده است. در حقیقت سود در سه بعد اثر یکسان بر صفحه‌های رشد گذاشته و موجب تشکیل نانوذره‌های کروی روی اکسید به جای نانوساختارهای میله‌ای شکل در حضور آمونیاک شده است. نانوذره‌های روی اکسید به صورت یکنواخت در نانوجندسازه پخش و فیلم پلی‌وینیل الکل مانع کلوخه شدن نانوذره‌ها شده است. مونتموریلونیت نیز به صورت یکنواخت در نانوجندسازه توزیع شده است. از طرفی، خروج حلال از شبکه موجب تغییر شکل فیلم و ایجاد ساختار متخلخل شده است.

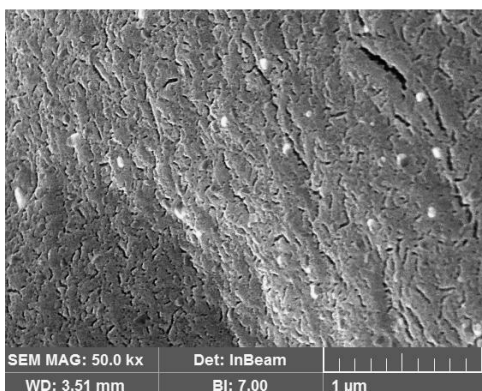
طلا تهیه شدند. برپایه این تصویرها صفحه‌های مونتموریلونیت در اندازه یک میکرومتر و نانوذره‌های روی اکسید کروی شکل و با میانگین اندازه ۸۰ نانومتر مشاهده شد (شکل ۲). در گزارش پیشین روی استات دو آبه به عنوان پیش‌ساز روی و محلول آبی آمونیاک به عنوان کاهنده استفاده شد. آمونیاک موجب رشد یک جهته و ناهمسان‌گرد روی اکسید و تشکیل نانوساختارهای میله‌ای شکل شد [۵]. در این پژوهش، روی استات دو آبه به عنوان پیش‌ساز روی و محلول آبی سود به عنوان کاهنده استفاده شد. سود مانع رشد یک جهته و موجب



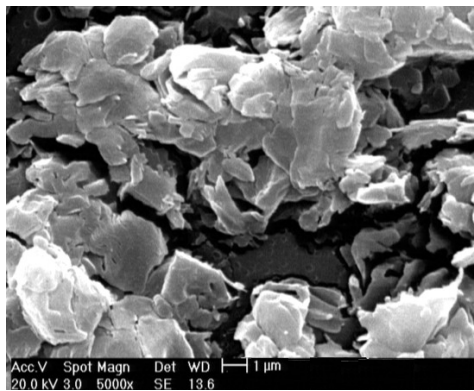
ب



الف

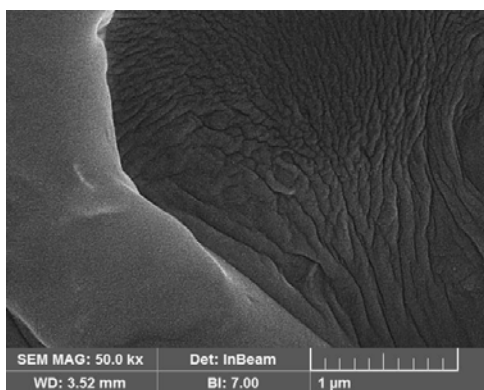


د

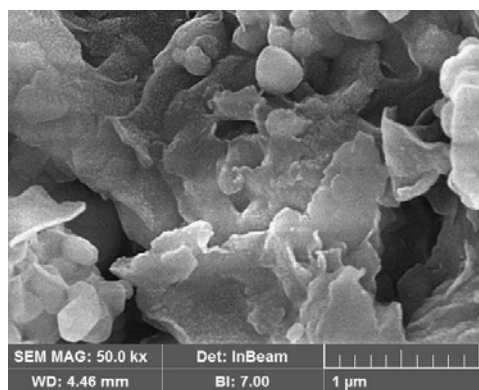


ج

شکل ۲ تصویرهای FESEM پلی‌وینیل الکل (الف)، مونتموریلونیت (ب)، نانوذره‌های روی اکسید (ج)، نانوجندسازه پلی-وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید (د)، نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی مونتموریلونیت (ه)، نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید و مونتموریلونیت (و)



و



ه

ادامه شکل ۲ تصویرهای FESEM پلی‌وینیل الکل (الف)، مونت‌موریلونیت (ب)، نانوذره‌های روی اکسید (ج)، نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید (د)، نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی مونت‌موریلونیت (ه)، نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت (و)

حاوی نانوذره‌های روی اکسید و پلی‌وینیل الکل حاوی مونت-موریلونیت، نفوذپذیری به تقریب یکسانی نشان دادند و بین آن‌ها تفاوت معناداری مشاهده نشد.

ویژگی مکانیکی

مقدار نفوذپذیری نمونه‌های تهیه‌شده به بخار آب، با روش استاندارد ملی آمریکا ASTM E96-05 برپایه وزن‌سنجی تعیین شد. فنجانک‌های مربوط به این آزمون با آب پر شدند به گونه‌ای که حدود ۱/۵ سانتی‌متر، بین سطح آب و دهانه فنجانک‌ها فاصله بود. از نمونه‌های موردنظر فیلم‌هایی به اندازه دهانه فنجانک‌ها بریده و به کمک خمیر بازی روی دهانه فنجانک‌ها ثابت شدند. در ابتدا وزن اولیه این فنجانک‌ها با ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ اندازه‌گیری شد و سپس درون خشکانه پر شده با سیلیکاژل برای تولید رطوبت نسبی صفر درصد قرار گرفتند. پس از آن هر ۲ ساعت یک بار فنجانک‌ها توزین شدند تا هفت نقطه به‌دست آید. سپس، سرعت انتقال بخار آب از فیلم با رسم نمودار وزن نسبت به زمان محاسبه شد [۳۵].

جدول ۱ آمار توصیفی مربوط به نفوذپذیری به بخار آب*
فیلم‌های نانوجندسازه‌ای برحسب گرم بر مترمکعب $\times 10^{-8}$

فیلم	انحراف معیار \pm میانگین
PVOH	1.54 ± 0.40
PVOH-MMT	1.35 ± 0.30
PVOH-ZnO	1.31 ± 0.52
PVOH-ZnO-MMT	1.01 ± 0.07

* هر آزمون ۳ بار تکرار شد.

برپایه نتیجه‌های نفوذپذیری بخار آب، حضور نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت در پلی‌وینیل الکل موجب افزایش طول مسیر عبور و کاهش نفوذپذیری بخار آب شد کاهش نفوذپذیری با نانوذره‌های روی اکسید بیشتر از مونت‌موریلونیت مشاهده شد. همچنین، نانوذره‌های کروی شکل روی اکسید در مقایسه با نانومیله‌های روی اکسید کاهش نفوذپذیری را نشان دادند [۳۶]. افزایش سطح و پرشدن فضاهای خالی بستر توسط

جدول ۱ نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های نانوجندسازه‌ای را نشان می‌دهد ($p < 0.05$). برپایه این نتیجه‌ها کمترین نفوذپذیری به بخار آب در فیلم پلی‌وینیل الکل-مونت-موریلونیت-نانوذره‌های روی اکسید و بیشترین نفوذپذیری در بسپار خالص پلی‌وینیل الکل مشاهده شد. فیلم‌های پلی‌وینیل الکل

پلی وینیل الکل موجب افزایش استحکام کششی فیلم‌های نانوجندسازه‌ای شد. استحکام کششی بیشتر نانوجندسازه حاوی مونت‌موریلونیت، به دلیل ویژگی‌های رس نسبت به نانوجندسازه حاوی نانوذره‌های روی اکسید است. به عبارتی مونت‌موریلونیت به دلیل ساختار صفحه‌ای موجب افزایش بیشتر استحکام کششی نسبت به نانوذره‌های روی اکسید کروی شکل می‌شود که نتیجه‌ها در راستای گزارش پیشین است [۳۵]. همچنین، کاهش استحکام کششی نانوذره‌های کروی شکل روی اکسید نسبت به روی اکسید نانومیله‌ای به دلیل کاهش نفوذپذیری بخار آب و کاهش انعطاف‌پذیری است [۵ و ۳۶]. به طور کلی افزایش نفوذپذیری بخار آب موجب کاهش استحکام کششی می‌شود، ولی این روند همیشه ثابت نیست. مدول یانگ (کششی) بیانگر مقدار سختی فیلم‌ها و عاملی به دست آمده از شیب در ناحیه خطی منحنی تنش-کرنش است. نتیجه‌های مدول یانگ فیلم‌های نانوجندسازه‌ای با تفاوت معنادار آماری در جدول ۳ ارائه شده است ($p < 0.05$).

جدول ۳ آمار توصیفی مربوط به مدول یانگ* بر حسب پاسکال فیلم‌های نانوجندسازه‌ای

فیلم	انحراف معیار \pm میانگین
PVOH	5.1 ± 0.32
PVOH-MMT	33.3 ± 0.57
PVOH-ZnO	12.05 ± 0.28
PVOH-ZnO-MMT	24.1 ± 0.85

* هر آزمون ۳ بار تکرار شد.

بیشترین مدول یانگ در نانوجندسازه حاوی مونت‌موریلونیت و سپس نانوجندسازه پلی وینیل الکل حاوی مونت‌موریلونیت و نانوذره‌های روی اکسید و در نهایت نانوجندسازه پلی وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید مشاهده می‌شود. کمترین مدول یانگ در فیلم شاهد یعنی پلی وینیل الکل است. با افزودن مونت-موریلونیت و نانوذره‌های روی اکسید به بستر بسپار پلی وینیل الکل،

نانوساختار و واکنش با گروه‌های هیدروکسیل و ایجاد محدودیت در اتصال با آب، نشان می‌دهد که نتیجه‌های به دست آمده با گزارش پیشین همخوانی دارد [۳۶]. همچنین، نتیجه‌های فیلم‌های پلی وینیل الکل تهیه شده از راه فرایند مذاب-اکستروژن حاوی روی اکسید نانومیله‌ای (با روش پس از سنتز) و مونت‌موریلونیت در راستای گزارش پیشین است [۵]. در مطالعه حاضر روش تهیه در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ساده و در دسترس نسبت به فرایند مذاب-اکستروژن ارائه شد. نانوذره‌های کروی شکل روی اکسید با روش درجا تهیه شدند. آزمون استحکام کششی برای ارزیابی تغییر شکل کششی در سرعت ثابت برای یک نمونه با ابعاد استاندارد است، و نیروی لازم برای پارگی نمونه با آن اندازه‌گیری می‌شود. این عامل‌ها با منحنی نیرو در مقابل جابه‌جایی تعیین می‌شود. جدول ۲ تفاوت معنادار استحکام کششی فیلم‌های نانوجندسازه‌ای را نشان می‌دهد ($p < 0.05$). برپایه این آزمون، بیشترین استحکام کششی در فیلم پلی وینیل الکل حاوی مونت‌موریلونیت و سپس، نانوجندسازه پلی وینیل الکل حاوی مونت‌موریلونیت و نانوذره‌های روی اکسید و در نهایت نانوجندسازه پلی وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید مشاهده شد. فیلم شاهد پلی وینیل الکل خالص کمترین استحکام کششی را نشان داد.

جدول ۲ آمار توصیفی مربوط به استحکام کششی* فیلم‌های نانوجندسازه‌ای بر حسب مگاپاسکال

فیلم	انحراف معیار \pm میانگین
PVOH	0.374 ± 0.0036
PVOH-MMT	0.843 ± 0.0020
PVOH-ZnO	0.464 ± 0.0050
PVOH-ZnO-MMT	0.492 ± 0.0030

* هر آزمون ۳ بار تکرار شد.

برپایه نتیجه‌های استحکام کششی، افزودن مونت‌موریلونیت و نانوذره‌های اکسیدفلزی روی به بستر

فلزی با محدودیت دسترسی نشان داد [۳]. از این رو، نانوذره‌های روی اکسید عملکرد بهتری در فعالیت پادباکتری نشان دادند.

جدول ۴ نتیجه بررسی فعالیت پادباکتری نمونه‌ها

فیلم	باکتری اثرشیاکلی*	مساحت هاله عدم رشد باکتری اثرشیاکلی (میلی متر مربع) $\times 10^3$
PVOH	+	0 ± 0
PVOH-MMT	-	0.11 ± 0.20
PVOH-ZnO	-	0.44 ± 0.23
PVOH-ZnO-MMT	-	0.64 ± 0.21

* - : عدم رشد باکتری و + : رشد باکتری

سمیت سلولی

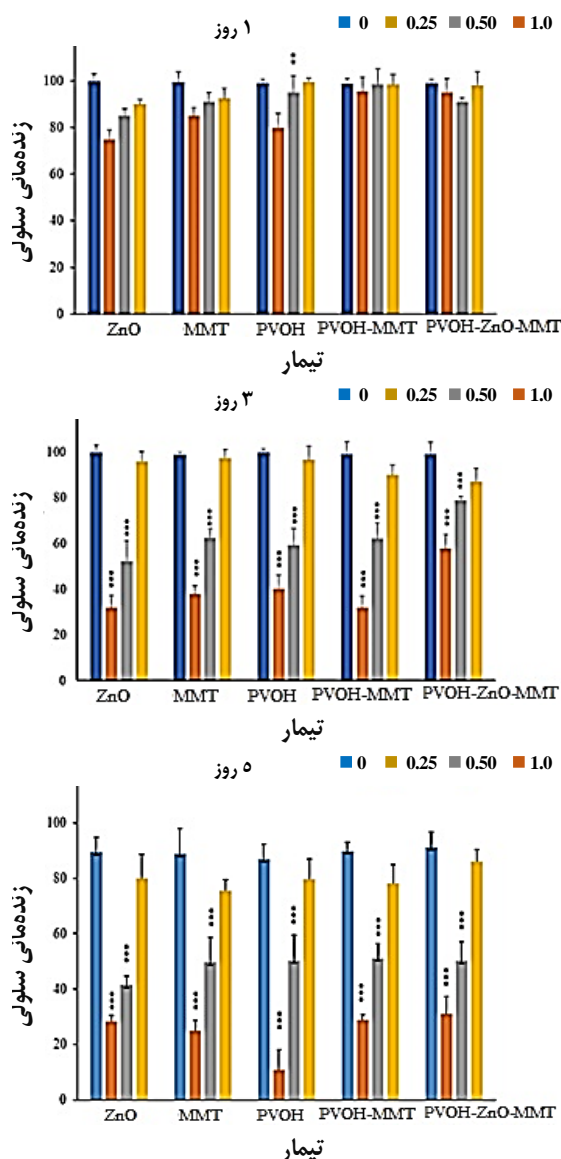
آزمایش سمیت سلولی با روش سنجش MTT مطابق با استاندارد ISO 10993-5 بر رده سلولی سالم HEK293 کلیه جنینی انسان انجام شد. در کارهای پژوهشی برای بررسی سموم سلول‌های سالم کلیه یا فیبروبلاست یا اپیتلیال پوست برای بررسی سموم انتخاب می‌شود. لازم به ذکر است که مطالعه و بررسی سمیت ابتدا بر کبد و سپس بر کلیه حائز اهمیت است و به دلیل در دسترس نبودن سلول‌های کبدی از این رو سلول‌های کلیوی انتخاب شد. اثر کشندگی وابسته به غلظت و زمان برپایه نتیجه‌های آزمون MTT با استفاده از تحلیل وردایی زنده‌مانی سلول‌ها در سطح احتمال 0.001 درصد بر حسب غلظت طی یک، سه و پنج روز در سلول‌های مذکور در غلظت‌های متفاوت مشاهده شد ($P < 0.001$) (شکل ۳). با افزایش غلظت و مدت تیمار، کشندگی نمونه‌ها افزایش یافت و مدت ۵ روز (۱۲۰ ساعت) بیشترین اثر کشندگی را نشان داد. برپایه نتیجه‌ها، در همه روزهای مورد مطالعه، بیشتر مقدار درصد زنده‌مانی سلول‌ها در غلظت ۰ و 0.25 میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نمونه‌ها مشاهده شد. بین غلظت‌های مذکور در همه تیمارها، تفاوت معنادار آماری به لحاظ مقدار زنده‌مانی سلول‌ها، برای همه روزهای مورد مطالعه، مشاهده نشد. اما بین غلظت‌های 0.5

مدول یانگ افزایش یافت و مونت‌موریلونیت موجب افزایش بیشتر مدول یانگ نسبت به نانوذره‌های روی اکسید شد، که نتیجه‌ها موید گزارش پیشین است [۳۵].

با توجه به رابطه مستقیم مدول یانگ با استحکام کششی، مونت‌موریلونیت به دلیل ساختار صفحه‌ای موجب افزایش بیشتر مدول یانگ نسبت به نانوذره‌های روی اکسید کروی شکل شده است. همچنین، کاهش مدول یانگ نانوذره‌های کروی شکل روی اکسید نسبت به روی اکسید نانومیله‌ای مشاهده شد [۵].

پادباکتری

فعالیت پادباکتری نمونه‌ها در برابر باکتری *اثرشیاکلی* به‌عنوان باکتری گرم منفی، مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۲۹۴۶ با روش انتشار دیسک و غلظت ثابت نانوذره (0.1 گرم بر میلی‌لیتر) بررسی شد. برپایه نتیجه‌های به دست‌آمده (جدول ۴)، افزودن مونت‌موریلونیت و نانوذره‌های روی اکسید به پلی‌وینیل الکل به‌طور معنی‌دار مانع رشد طبیعی *اثرشیاکلی* شد، و ویژگی پادباکتری با تفاوت معنادار بین تیمارها مشاهده شد ($p < 0.001$). فیلم‌های حاوی مونت-موریلونیت و نانوذره‌های روی اکسید در مقایسه با تیمار شاهد (پلی‌وینیل الکل) دارای ویژگی پادباکتری خوبی در برابر *اثرشیاکلی* بودند و این عدم رشد باکتری در فیلم ترکیبی حاوی نانوذره‌های اکسید روی و مونت‌موریلونیت، بیشتر از حالت جداگانه آن‌ها مشاهده شد. البته اثر پادباکتری بیشتری، در نانوذره‌های روی اکسید نسبت به مونت‌موریلونیت مشاهده شد. نتیجه‌ها در راستای گزارش پیشین است [۳]. برپایه نتیجه‌های نمونه‌ها فعالیت پادباکتری در برابر باکتری *اثرشیاکلی* مشاهده شد. سازوکارهای اصلی فعالیت پادباکتری نانوذره‌های روی اکسید شامل تماس با دیواره سلولی و تخریب سلولی آن، تولید گونه‌های فعال اکسیژن و آزادسازی یون‌های Zn^{+2} به‌عنوان یک یون پادمیکروبی است [۳۷]. مونت‌موریلونیت فعالیت پادباکتری ضعیفی به دلیل گروه هیدروکسیل و کاتیون‌های



شکل ۳ مقدار زنده‌مانی سلولی در رده سلولی کلیه موش در مواجهه با نمونه‌ها در روز اول، سوم و پنجم

برپایه نتیجه‌های روز پنجم، بیشترین اثر کشندگی به‌ترتیب در پلی‌وینیل الکل، مونت‌موریلونیت، نانوذره‌های روی اکسید، نانوجندساز پلی‌وینیل الکل-مونت‌موریلونیت، و نانوجندساز پلی‌وینیل الکل-مونت‌موریلونیت-نانوذره‌های روی اکسید

و ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر تیمارهای مورد مطالعه (بجز روز اول و فقط برای تیمار پلی‌وینیل الکل) به لحاظ درصد زنده‌مانی سلول‌ها طی روزهای نگهداری، تفاوت معناداری در سطح ۰/۰۰۱ مشاهده شد. در روز اول کمتر مقدار زنده‌مانی سلول‌ها (۸۰ درصد) در تیمار پلی‌وینیل الکل در غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر مشاهده شد، و تفاوت معنادار بین غلظت ۱ (۸۰ درصد) و ۰/۵ درصد (۹۵ درصد) پلی‌وینیل الکل مشاهده شد، ولی در سایر تیمارها بین غلظت‌های مورد مطالعه، تفاوت معنادار آماری مشاهده نشد ($P > 0.05$). در روز سوم مطالعه، مطابق با روز اول، با افزایش غلظت تیمارها، درصد زنده‌مانی کاهش یافت. در غلظت ۰ و ۰/۲۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نمونه‌های مورد مطالعه، به‌ترتیب بیشترین مقدار زنده‌مانی سلول‌ها با ۹۹/۹ و ۹۹/۶ درصد در نانوذره‌های روی اکسید مشاهده شد. همچنین، در این روز، در غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نمونه‌های مورد مطالعه، کمترین و بیشترین درصد زنده‌مانی سلول‌ها به‌ترتیب تیمارهای نانوذره‌های روی اکسید (۵۲/۵) و نانوجندساز پلی‌وینیل الکل-مونت‌موریلونیت-نانوذره‌های روی اکسید (۷۹/۲) مشاهده شد. در غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر تیمارهای مورد مطالعه، کمترین درصد زنده‌مانی سلول‌ها در نانوذره‌های روی اکسید (۳۲ درصد) و پلی‌وینیل الکل-مونت-موریلونیت (۳۳ درصد) مشاهده شد. در حالی که بیشترین درصد زنده‌مانی سلول‌ها با ۵۸/۱ درصد در نانوجندساز پلی‌وینیل الکل حاوی مونت‌موریلونیت-نانوذرات روی اکسید مشاهده شد. در روز پنجم مطالعه، در غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر کمترین (۴۱/۵) و بیشترین (۵۱/۲) درصد زنده‌مانی سلول به‌ترتیب در تیمار نانوذره‌های روی اکسید و پلی‌وینیل الکل-مونت-موریلونیت مشاهده شد. برای غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در روز آخر، تیمار پلی‌وینیل الکل با ۱۰/۸ درصد، کمترین و نانوذره‌های روی اکسید-مونت‌موریلونیت با ۳۲/۲ درصد، بیشترین مقدار زنده‌مانی سلول‌ها را به خود اختصاص دادند.

پادباکتری علیه *اشرشیاکلی* نمونه‌ها نشان داد که افزودن نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت به فیلم بسیار پلی‌وینیل الکل موجب بهبود ویژگی پادباکتری و افزایش مساحت هاله عدم رشد می‌شود. ویژگی سمیت سلولی نمونه‌ها نشان داد که افزایش غلظت نمونه‌ها از ۰ به ۱ میلی‌گرم در هر میلی‌لیتر، موجب کاهش درصد زنده‌مانی سلول‌ها می‌شود. همچنین، با گذشت زمان، درصد زنده‌مانی سلول در تیمارهای مورد مطالعه روند کاهشی نشان داد. با توجه به نتیجه‌ها، بیشترین درصد زنده‌مانی سلول بین غلظت‌های مذکور مربوط به ۰/۲۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر از نمونه‌ها است. همچنین، بیشترین درصد زنده‌مانی سلول و در نتیجه افزایش زیست‌سازگاری سلول در نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل - مونت - موریلونیت - نانوذره‌های روی اکسید در مقایسه با سایر تیمارها مشاهده شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، نانوجندسازه نهایی، قابلیت بررسی بیشتر برای استفاده در صنایع بسته‌بندی در مقیاس نیم‌صنعتی و صنعتی دارد.

مشاهده شد. از این رو حضور مونت‌موریلونیت و نانوذره‌های روی اکسید موجب افزایش زنده‌مانی سلول‌ها و کاهش سمیت سلولی شد. سمیت سلولی نانوذره‌های روی اکسید ناشی از یون‌های Zn^{2+} منتشر شده از آن است [۳۸]. مونت‌موریلونیت به دلیل کاتیون‌های فلزی با محدودیت دسترسی، سمیت سلولی کمتری از نانوذره‌های روی اکسید نشان داد که موید گزارش پیشین است [۳۹].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوجندسازه پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت تهیه و ارزیابی شد. الگوهای پراش پرتو ایکس و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی به ترتیب ساختار بلوری و توزیع یکنواخت نانوذره‌ها را تایید کردند. افزودن نانوذره‌های روی اکسید و مونت‌موریلونیت به فیلم بسیار پلی‌وینیل الکل موجب بهبود ویژگی‌های نفوذپذیری به بخار آب (کاهش رطوبت)، افزایش استحکام کششی و مدول یانگ نانوجندسازه شد. ویژگی

مراجع

- [1] Othman, S.H.; Agric Agric Sci Procedia. 2, 296-303, 2014.
- [2] Bari, S.S.; Chatterjee, A.; Mishra, S.; Polym Rev. 56(2), 287-328, 2016.
- [3] Ebnerasool, F.S.; Motakef Kazemi, N.; AMECJ. 2(2), 5-12, 2019.
- [4] Sanuja, S.; Agalya, A.; Umopathy, M.; Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 63(14), 733-740, 2014.
- [5] Salmas, C.; Giannakas, A.; Katapodis, P.; Leontiou, A.; Moschovas, D.; Karydis-Messinis, A.; Nanomaterials 10(6), 1079, 2020.
- [6] Tarapow, J.A.; Bernal, C.R.; Alvarez, V.A.; J. Appl. Polym. Sci. 111(2), 768-778, 2009.
- [7] Hu, C.; Xu, Z.; Xia, M.; Vet. Microbiol. 109(1-2), 83-88, 2005.
- [8] Tayel, A.A.; EL-TRAS, W.F.; Moussa, S.; EL-BAZ, A.F.; Mahrous, H.; Salem, M.F.; Brimer, L.; J. Food Saf. 31(2), 211-218, 2011.
- [9] De Azeredo, H.M.; Int. Food Res. J. 42(9), 1240-1253, 2009.
- [10] Lee, M.; Kim, D.; Kim, J.; Kyun Oh, J.; Castaneda, H.; Ho Kim, J.; ACS Appl. Bio Mater. 3(10), 6672-6679, 2020.
- [12] Aslam, M.; Kalyar, M.A.; Ali Raza, Z.; Polym. Eng. Sci. 58(12), 2119-2132, 2018.
- [12] Cazón, P.; Vázquez, M.; Velazquez, G.; Carbohydr. Polym. 195, 432-443, 2018.
- [13] Jain, N.; Kumar Singh, V.; Chauhan, S.; JMBM. 26(5-6), 213-222, 2017.
- [14] Suganthi, S.; Vignesh, S.; Kalyana Sundar, J.; Raj, V.; Appl. Water Sci. 10, 100-111, 2020.
- [15] Haghghi, H.; Kameni Leugoue, S.; Pfeifer, F.; Wilhelm Siesler, H.; Licciardello, F.; Fava, P.;

- Pulvirenti, A.; Food Hydrocoll. 100, 105419, 2020.
- [16] El Fawal, G.; Shehata, M.; Wang, H.; Egypt. J. Chem. 63(8), 3029-3039, 2020.
- [17] Tan, R.; Li, F.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Feng, X.; Zhang, W.; Liang, T.; Cao, J.; De Hoop, C.F.; Peng, X.; Huang, X.; J. Nanomater. 2021, 1, 2021.
- [18] Musetti, A.; Paderni, K.; Fabbri, P.; Pulvirenti, A.; Al-Moghazy, M.; Fava, P.; Food Sci. 79(4), E577-82, 2014.
- [19] Mohammadi, S.; Babaei, A.; Int. J. Biol. Macromol. 201, 528-538, 2022.
- [20] Jayakumar, A.; Radoor, S.; Nair, I.C.; Siengchin, S.; Parameswaranpillai, J.; Ka, R.E.; Food Packag. Shelf Life 30, 100727, 2021.
- [21] Schiessl, S.; Kucukpinar, E.; Cros, S.; Miesbauer, O.; Langowski, H.C.; Eisner, P.; Front Nutr. 9, 790157, 2022.
- [22] Mathew, S.; Mathew, J.; Radhakrishnan, E.K.; J. Polym. Res. 26(9), 223, 2019.
- [23] Tran Pham, B.T.; Thi Duong, T.H.; Thi Nguyen, T.; Van Nguyen, D.; Dung Trinh, C.; Giang Bach, L.; J. Polym. Res. 28, 1, 2021.
- [24] Paton, J.C.; Paton, A.W.; Clin. Microbiol. Rev. 11(3), 450-479, 1998.
- [25] Tankhiwale, R.; Bajpai, S.; Colloids Surfaces B 90, 16-20, 2012.
- [26] Bruna, J.; Peñaloza, A.; Guarda, A.; Rodríguez, F.; Galotto, M.; Appl. Clay Sci. 58, 79-87, 2012.
- [27] Abd-Elrahman, M.I.; Nanosc Microsc Therm Eng. 17(3), 194-203, 2012.
- [28] Viswanath, V.; Sreedharan Nair, S.; Subodh, G.; Muneera, C.I.; Mater. Res. Bull. 112, 281-291, 2019.
- [29] Liu, G.; Song, Y.; Wang, J.; Zhuang, H.; Ma, L.; Li, C.; LWT-Food Sci Technol. 57(2), 562-568, 2014.
- [30] Chakraborty, S.; Anoop, V.; George, N.; Bhagyasree, T.; Mary, N.L.; SN Appl. Sci. 1(6), 1-13, 2019.
- [31] Khalilipour, A.; Paydayesh, A.; J. Macromol. Sci. Phys. 58(2), 371-384, 2018.
- [32] Mahmoudi Alashti, T.; Motakef-Kazemi, N.; shojaosadati, S.A.; IJCCE. 40(1), 1-9, 2021.
- [33] Hajiashrafi, S.; Motakef-Kazemi, N.; Nanomed Res J. 3(1), 44-50, 2018.
- [34] Hajiashrafi, S.; Motakef-Kazemi, N.; Heliyon. 5, e02152, 2019.
- [35] Li, X.; Xing, Y.; Li, W.; Jiang, Y.; Ding, Y.; FSTI. 16(3), 225-232, 2010.
- [36] Tamimi, L.; Mohammadi Nafchi, A.; Hashemi-Moghaddam, H.; Baghaie, H.; Food Sci Nutr. 9(8), 4497-4508, 2021.
- [37] Sirelkhatim, A.; Mahmud, S.; Seeni, A.; Kaus, N.H.M.; Ann, L.C.; Bakhori, S.K.M.; Hasan, H.; Mohamad, D.; Nano-Micro Lett. 7(3), 219-242, 2015.
- [38] Yang, S.T.; Liu, J.H.; Wang, J.; Yuan, Y.; Cao, A.; Wang, H.; Liu, Y.; Zhao, Y.; J Nanosci Nanotechnol. 10, 8638-8645, 2010.
- [39] Liu, Q.; Liu, Y.; Xiang, S.; Mo, X.; Su, S.; Zhang, J.; Appl. Clay Sci. 51(3), 214-219, 2011.

طراحی، ساخت و بررسی عملکرد زئولیت CaY عامل دارشده با مایع یونی ۴-متیل پیریدینیم کلرید به عنوان یک نانوکاتالیست چندعاملی جدید در سنتز سه جزئی ایزواکسازولون ها

مهدی کلهر^{۱*}، زینب هژبری^۲ و زهرا سیدزاده^۳

۱. دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۲. کارشناس ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۳. دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2023.1973160.2067



20.1001.1.17359937.1401.16.4.4.2

چکیده

در این پژوهش، ابتدا زئولیت CaY از طریق واکنش زئولیت NaY با کلسیم کلرید به دست آمد. سپس از طریق واکنش با پیونددهنده آلی، ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان و در ادامه واکنش با ۴-متیل پیریدینیم عامل دار شد (4-MePyr IL@CaY). ساختار و ریخت این ترکیب نانومتخلخل جدید چندعاملی با طیفسنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM)، طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS)، تجزیه وزنسنجی گرمایی (TGA) و جذب و واجذب نیتروژن (BET) بررسی و شناسایی شد. فعالیت کاتالیستی این نانوسامانه چندعاملی در سنتز آسان ترکیب‌های ۴-(آریلیدن)-۳-متیل-۵-(۴H)-ایزواکسازولون‌ها از راه واکنش تراکمی سه‌جزئی بنزآلدئیدهای متفاوت، هیدروکسیل آمین هیدروکلرید و اتیل استواستات، در شرایط سبز بررسی شد. از مزایای بارز این نانوکاتالیست، وجود مکان‌های اسید لویس (Ca^{2+}) و مایع یونی ۴-متیل پیریدینیم کلرید روی یک بستر جامد نانوپروس است که این موضوع در سنتزهای چندجزئی می‌تواند خیلی مهم و رهگشا باشد. سادگی روش کار، قابلیت بازیافت کاتالیست و جداسازی آسان فراورده، بازده بالا و شرایط ملایم از دیگر مزایای این روش است.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست چندعاملی، زئولیت CaY، مایع یونی، ۴-متیل پیریدینیم کلرید، سنتز سه‌جزئی، ایزواکسازولون

مقدمه

طراحی واکنش‌های ایمن و دوست‌دار محیط‌زیست، برای به کمینه‌رساندن آسیب‌های ناشی از کاربرد مواد شیمیایی خطرناک یکی از اهداف اساسی شیمی سبز است. یک روش اصلی برای دستیابی به این هدف، استفاده از کاتالیست‌های سبز در تبدیل‌های شیمیایی است. بنابراین، طراحی و تهیه نانوکاتالیست‌های ناهمگن، به‌ویژه نوع چند عاملی آن، امروزه یک حوزه پژوهشی جذاب است. این مهم در شیمی سنتزی بسیار اهمیت دارد. زیرا امکان ساخت انواع متفاوت مکان‌های فعال را در یک نانوکاتالیست واحد فراهم می‌کند. نانوکاتالیست‌های چند عاملی ناهمگن در واکنش‌های چند مرحله‌ای که به مکان‌های فعال مشابه یا متفاوت در یک ظرف نیاز دارند، سودمند هستند [۱ و ۲]. از کاتالیست‌های متخلخل با سطح جذب بالا و قابلیت چندعاملی‌شدن، می‌توان به زئولیت‌ها اشاره کرد. زئولیت‌ها ساختارهای آلومینوسیلیکاتی با خلل و فرج‌های بسیار ریز کاربردهای فراوانی در صنعت، کشاورزی و زیست‌پزشکی دارند [۱]. از جمله کاربردهای زئولیت‌ها در صنعت می‌توان به حذف فلزهای سنگین و آلاینده‌ها از آب و محیط‌زیست، جذب گاز و بخارهای سمی، جذب مشتق‌های نفتی و ذخیره انرژی [۳ تا ۹] اشاره کرد. همچنین، زئولیت‌ها با داشتن ویژگی‌هایی مانند توانایی تبادل کاتیون‌ها، خاصیت اسیدی مناسب، پایداری گرمایی بالا، عدم حلالیت در حلال‌های آلی، در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به‌عنوان کاتالیست ناهمگن به‌کار برده می‌شود [۱۰ تا ۱۵]. مایع‌های یونی شامل کاتیون آلی بزرگ و یک آنیون معدنی کوچک هستند به‌طوری‌که در دمای زیر 100°C به صورت مایع هستند. این مواد به‌دلیل تنوع ساختاری و شیمیایی و ویژگی‌هایی مانند فعالیت شیمیایی بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی، عدم فراریت، غیرقابل اشتعال، اسیدینگی قابل تنظیم و قابلیت انحلال انتخابی، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. باوجود

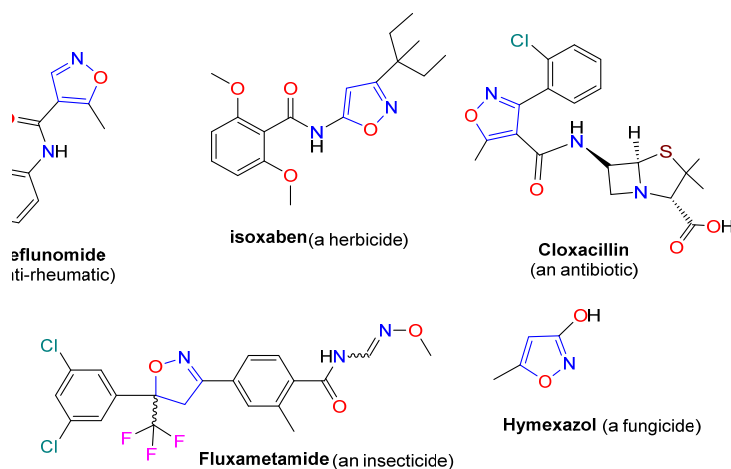
کاربردهای عملی گسترده آن‌ها در زمینه‌های کاتالیستی و تبدیل‌های شیمیایی، همگن‌بودن سامانه‌های مایع‌های یونی، جداسازی و قابلیت بازیافت آن‌ها را از محیط واکنش در خیلی از موارد با مشکلات جدی و سختی‌هایی همراه کرده است. در فناوری شیمیایی جدید، این ضعف می‌تواند از راه تثبیت مایع‌های یونی بر بسترهای جامد و استفاده به‌عنوان کاتالیست‌های ناهمگن با کارایی و مزیت ساختارهای همگن، تا حدود زیادی بهبود یابند [۱۶ تا ۲۰].

ایزوکسازول و مشتق‌های آن، آزول‌هایی با اتم اکسیژن در کنار نیتروژن در ساختار خود هستند که در زمینه‌های متفاوتی مانند سنتز آلی، ترکیب‌های بلوری مایع [۲۱]، رنگ‌های صافی در مواد عکاسی [۲۲]، سامانه‌های تبدیل رنگ مولکولی [۲۳]، و ذخیره‌سازی‌های نوری و فیلم‌های پژوهشی نوری غیرخطی [۲۴] استفاده می‌شوند. افزون‌براین، از این ترکیب‌ها به‌عنوان پادزیست، حشره‌کش، قارچ‌کش و علف‌کش استفاده شده است [۲۵] (شکل ۱). یکی از پرمصرف‌ترین مشتق‌های این ساختار هتروسیکلی، ایزوکسازول - (۴H) - ۵- اونها - ۳،۴- استخلافی است که به‌عنوان ترکیب‌های زیستی و پزشکی، نقش فعال و قابل توجهی دارند [۲۶ تا ۳۳]. تاکنون، با توجه به اهمیت دارویی و صنعتی این ساختارها، در گزارش‌های بسیاری، سنتز مشتق‌های آن، هدف پژوهشگران شیمی آلی و دارویی بوده است. روش‌های متفاوتی برای سنتز ایزوکسازول‌ها وجود دارد، ولی چهار روش (۱) واکنش اتیل‌استواسات و هیدروکسیل آمین هیدروکلرید با آلدئیدهای آروماتیک [۳۴]، (۲) حلقه‌زایی ارتوپروپیونیل‌اکسیم‌ها [۳۵]، (۳) حلقه‌زایی تراکمی ترکیب‌های ۱،۳-دی‌کربونیل با بنزالدوکسیم‌ها [۳۶] و (۴) واکنش بتاکتواستراها با هیدروکسیل آمین و سدیم هیدروکسید [۳۷] متداول هستند. به‌هرحال، توسعه سنتز مشتق‌های ایزوکسازول بسیار پیچیده و سخت است زیرا کاتالیست‌ها و واکنشگرهای لازم در مقیاس صنعتی در دسترس نیستند و سنتز این گروه از ترکیب‌ها به اندازه کافی

سخت واکنش دارند. تاکنون، اصلاحات متعددی برای به کمینه‌رساندن مشکل‌های ذکر شده برای روش‌های سنتزی ۳-متیل-۴-آریل‌متیلن-ایزوکسازول-۵-(۴H)-اون‌ها انجام شده است، ولی با توجه به اهمیت این ترکیب‌ها، روش‌های بهتری برای توسعه سنتز آن‌ها مورد نیاز است.

توسعه نیافته است. با این‌حال، طیف وسیعی از کاتالیست‌های متنوع برای سنتز ایزوکسازولون‌ها با روش تک-ظرفی استفاده شده است [۳۸ تا ۴۰].

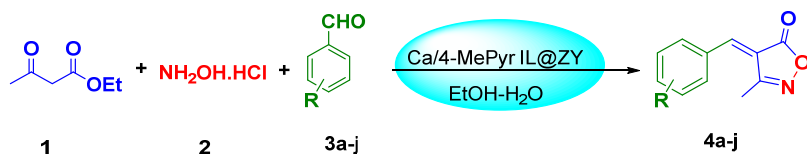
برخی از این روش‌ها معایب و محدودیت‌هایی مانند طولانی‌شدن زمان واکنش، استفاده از کاتالیست‌های اسید یا باز قوی مایع، گران‌قیمت‌بودن کاتالیست‌ها و به‌طور کلی شرایط



شکل ۱ برخی از ترکیب‌های دارویی و زیستی حاوی جزء ایزوکسازول

سه‌جزیی ۳-متیل-۴-آریل‌متیلن-ایزوکسازول-۵-(۴H)-اون‌ها در شرایط سبز گزارش شود (شکل ۲).

در این راستا، در پژوهش حاضر، با نگاه به نکته‌های یادشده و در ادامه کارهای پژوهشی در این حوزه [۴۱-۴۳]، برآن شدیم که ساخت یک نانو کاتالیست جدید زئولیتی چندعاملی قابل‌بازیافت با گروه‌های آلی مایع یونی ۴-متیل‌پیریدینیم کلرید و یون کلسیم



شکل ۲ طرحواره روش سنتز کاتالیستی ترکیب‌های ایزوکسازولون‌ها

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

در راستای انجام این کار پژوهشی از مواد شیمیایی خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. طیفهای فرسوخ با استفاده از قرص پتاسیم برمید در دستگاه FTIR ساخت شرکت JASCO ژاپن مدل ۴۲۰۰ ثبت شد. طیفهای رزونانس مغناطیسی با دستگاه NMR ۵۰۰ یا ۳۰۰ مگا هرتز شرکت Bruker آلمان در حلال دی‌متیل سولفو کسید دوتره (DMSO- d_6) گرفته شده است. طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) با دستگاه شرکت (XL30) فیلیپس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) با دستگاه مدل MIRA III از شرکت TESCAN به دست آمد. همچنین، همدمای جذب و واجذب نیتروژن در دمای 196°C با یک سامانه میکرومیتکس (Micromeritics) ساخت آمریکا، مدل for TriStar II Plus Version 2.03, MicroActive (Serial # 283) به دست آمد.

روش تهیه نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

۱ گرم زئولیت در ۲۰ میلی‌لیتر آب به همراه ۱/۵ میلی‌مول کلسیم کلرید (۰/۲۲۰ گرم) در دمای محیط به مدت ۲۰ ساعت هم‌زده و سپس با گریزانه جدا شد. رسوب به دست آمده معلق در آب، در حمام فراصوت در سه مرحله قرار داده شده و هر بار پس از صاف کردن، با آب شسته و در دمای 50°C تا 60°C خشک شد. از رسوب خشک شده (CaY zeolite)، ۱ گرم برداشته، به بالن محتوی ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن و ۰/۵ میلی‌لیتر ۳-کلروتروئانوکسی سیلان افزوده و در دمای 111°C به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. در ادامه، مخلوط آب-اتانول و رسوب به دست آمده مانند مرحله اول سه بار در حمام فراصوت به مدت

۱۰ دقیقه قرار داده شد، سپس با گریزانه جدا و پس از شستشو با آب، در دمای 60°C در آون خشک شد. سپس ۱ گرم از این فرآورده در ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن در داخل بالن ریخته و ۰/۲۵ میلی‌مول ۴-متیل‌پیریدین (۰/۰۲۳۲ گرم) به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. رسوب به دست آمده مانند مرحله پیش، در سه نوبت، تحت عملیات جداسازی با گریزانه، قرار گرفتن در حمام فراصوت و شستشو با آب برای حفظ ساختار نانوکامپوزیت قرار گرفت و در نهایت در دمای 70°C خشک شد.

روش عمومی سنتز مشتق‌های ایزوکسازولون‌های z-4a

یک میلی‌مول (۰/۰۶۹ گرم) از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، یک میلی‌مول (۰/۱۳ میلی‌لیتر) اتیل استواستات و یک مول از آلدهید آروماتیک مربوط در ۱۰ میلی‌لیتر مخلوط آب-اتانول (۱:۹ حجمی) در دمای 50°C حل شده و بلافاصله ۳٪ وزنی (۰/۰۰۴ گرم) از نانوکاتالیست (4-MePyr IL@CaY) به ظرف واکنش افزوده شد (پیشرفت انجام واکنش با سوانگاری لایه نازک، واپایش شد). پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست با صاف کردن جدا و به محلول مخلوط آب و یخ افزوده شد. رسوب به دست آمده با صاف کردن ساده جدا شد و در ادامه با مخلوط آب و اتانول (۸۰:۲۰) شسته شد تا فرآورده به طور خالص به دست آید.

نتیجه‌ها و بحث

ساختار نمونه‌ها با استفاده از داده‌های طیفی و مقایسه شاخصه‌های فیزیکی با منابع گزارش شده مورد تأیید قرار گرفتند.

داده‌های طیف‌سنجی برخی از فرآورده‌ها

(جدول ۳، ردیف ۴) 4-(4-Methoxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5(4H)-one (4d)

FTIR (KBr, ν_{\max}): 3447, 2924 (CH), 1731 (C=O), 1624 (C=N), 1599, 1427, 1407, 1380 (C=C), 1187, 1110 (C-O), 993, 879, 776, 499 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ_H 8.46 (d, $J = 8.95$ Hz, H-Ar), 7.85

(s, 1H, C=CH), 7.03 (d, $J = 8.95$ Hz, 2H, ArH), 3.93 (s, 3H, OMe), 2.29 (s, 3H, CH₃) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C 169.0 (C=O), 164.7, 162.7 (C=N), 151.7 (C-O), 137.3, 126.2, 115.6, 115.1, 56.3 OMe, 11.7 (CH₃) ppm.

جدول ۳، ردیف ۹) 4-(4-(Dimethylamino)benzylidene)-3-methylisoxazol-5(4H)-one (4i)

FTIR (KBr, ν_{max}): 2924 (CH), 1713 (C=O), 1583 (C=N), 1527, 1437, 1410, 1383 (C=C), 1204, 1103 (C-O), 991, 873, 775, 507 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ_H 8.46 (s, 2H, H-Ar), 7.51 (s, 1H, C=CH), 6.86 (s, 2H, ArH), 3.14 (s, 6H, NMe), 2.21 (s, 3H, CH₃) ppm; ¹³C NMR (500 MHz, DMSO): δ_C 170.3 (C=O), 162.6 (C=N), 154.8, 150.9 (C-O), 138.0, 121.5, 112.1, 109.5, 39.6 (N(CH₃)₂), 11.8 (CH₃) ppm.

جدول ۳، ردیف ۱۰) 4-(2-Hydroxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5(4H)-one (4j)

FTIR (KBr), ν_{max} : 3187, 3416 (OH, =CH), 2854 (CH), 1738 (C=O), 1688 (C=N), 1458, 1575 (C=C), 1164, 1269 (C-O) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ_H 11.05 (br, 1H, OH), 8.73 (d, $J = 6.63$ Hz, H-Ar), 8.08 (s, 1H, C=CH), 7.51 (m, 1H, H-Ar), 7.01-6.90 (m, 2H, H-Ar), 2.25 (s, 3H, CH₃) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ_C 168.7 (C=O), 162.6 (C=N), 160.1, 145.5 (C-O), 137.2, 132.7, 119.9, 119.5, 116.8, 116.5, 11.6 (CH₃) ppm.

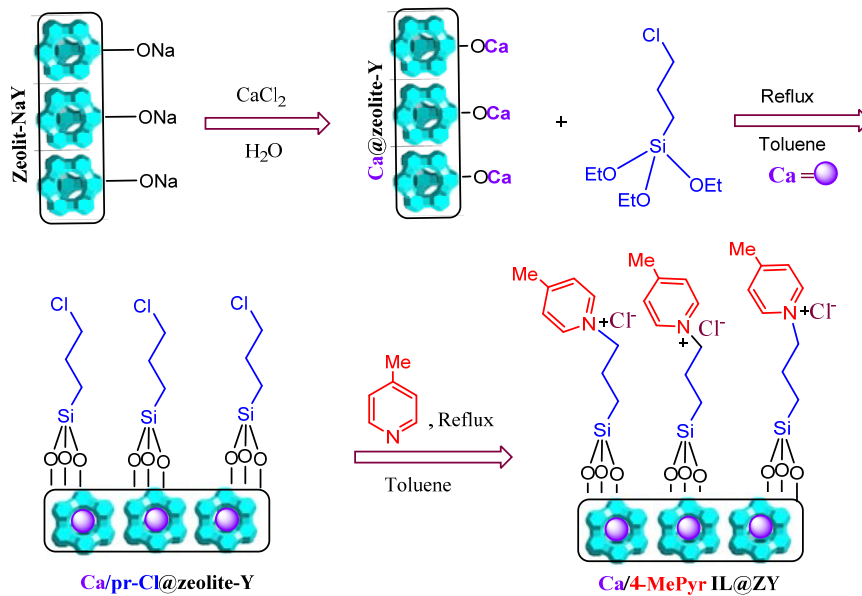
طیف با تغییرهای کم قابل مشاهده است. قله‌های گستره‌های ۱۰۳۲-۱۰۲۱ و ۷۹۲-۷۹۰ cm⁻¹ به ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های Si-O-Si نسبت داده می‌شود. همچنین، ارتعاش خمشی OH با قله گستره ۱۶۳۵-۱۶۴۴ cm⁻¹ تایید شد و ارتعاش کششی هیدروکسیل مربوط به پیوند Si-OH یا کششی OH آب در گستره ۳۴۵۹-۳۴۴۴ cm⁻¹ مشهود است. پدیدارشدن قله ضعیف در ناحیه ۲۹۲۱ cm⁻¹ (مربوط به ارتعاش هیدروژن‌های آلیفاتیک) نسبت به عدم وجود این پیک در طیف زئولیت نشان از پیوند گروه ۳-کلروپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان به بستر زئولیت است. نکته قابل توجه دیگر در طیف‌ها، پدیدارشدن قله در ناحیه ۵۷۷ cm⁻¹ زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده است که نشان می‌دهد با عامل‌دارشدن زئولیت، همچنان ساختار ماده اولیه حفظ شده است [۴۴]. مقایسه نمودارها در شکل یک نشان می‌دهد که ساختار اصلی زئولیت با عامل‌دارشدن به‌طور نسبی تغییر نکرده است و تنها برخی قله‌های طیف FTIR کاتالیست 4-MePyr IL@CaY به عدد موج بالاتر یا پایین‌تر جابه‌جا شده‌اند که این تغییر قله‌ها به احتمال می‌تواند مربوط به تبادل

ساخت و شناسایی نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

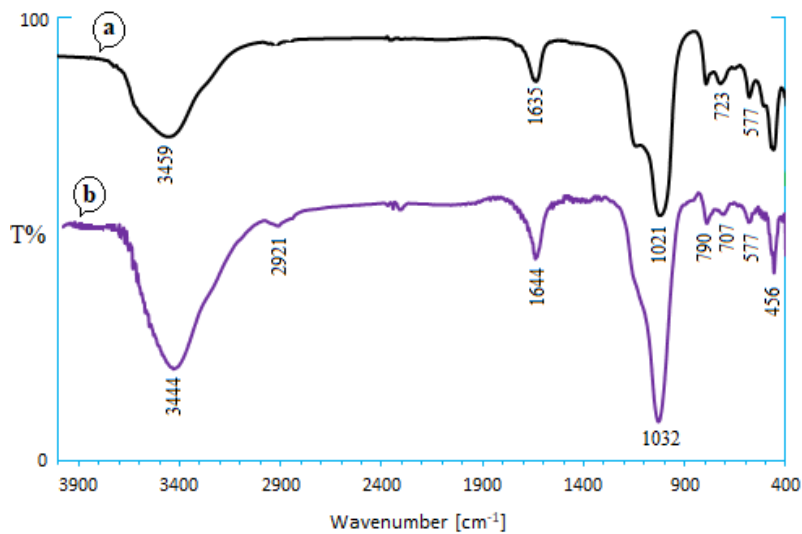
در این پژوهش، ابتدا طراحی و سنتز نانوکاتالیست چند عاملی جدید مایع یونی ۴-متیل‌پیریدینیم کلرید بر پایه زئولیت (4-MePyr IL@CaY)CaY انجام شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در مرحله اول یون‌های Ca(II) به کمک روش تبادل یونی با یون‌های سدیم زئولیت NaY تثبیت شده است. سپس سطح بستر زئولیت CaY با ۳-کلروپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان به‌عنوان یک گروه عاملی پیونددهنده آلی-معدنی برای ساخت Pr-Zeolite اصلاح شد. در مرحله بعدی، نانوکامپوزیت مایع یونی ۴-متیل‌پیریدینیم کلرید بر پایه زئولیت-کلسیم از واکنش ۴-متیل‌پیریدین با Pr-Cl@CaY به‌دست آمد. ساختار و ریخت این نانوکاتالیست با روش‌های متفاوت معمول بررسی شدند.

برای تعیین گروه‌های عاملی این کاتالیست، طیف فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) نمونه در هر مرحله از سنتز گرفته شد (شکل ۴). پیک پدیدار شده در ناحیه ۴۵۸ cm⁻¹ زئولیت، مربوط به ارتعاش خمشی Si-O است که در هر دو

تعدادی از یون های Ca^{2+} (کاتیون سنگین تر) با یون سبک تر Na^+ باشد [۴۵].



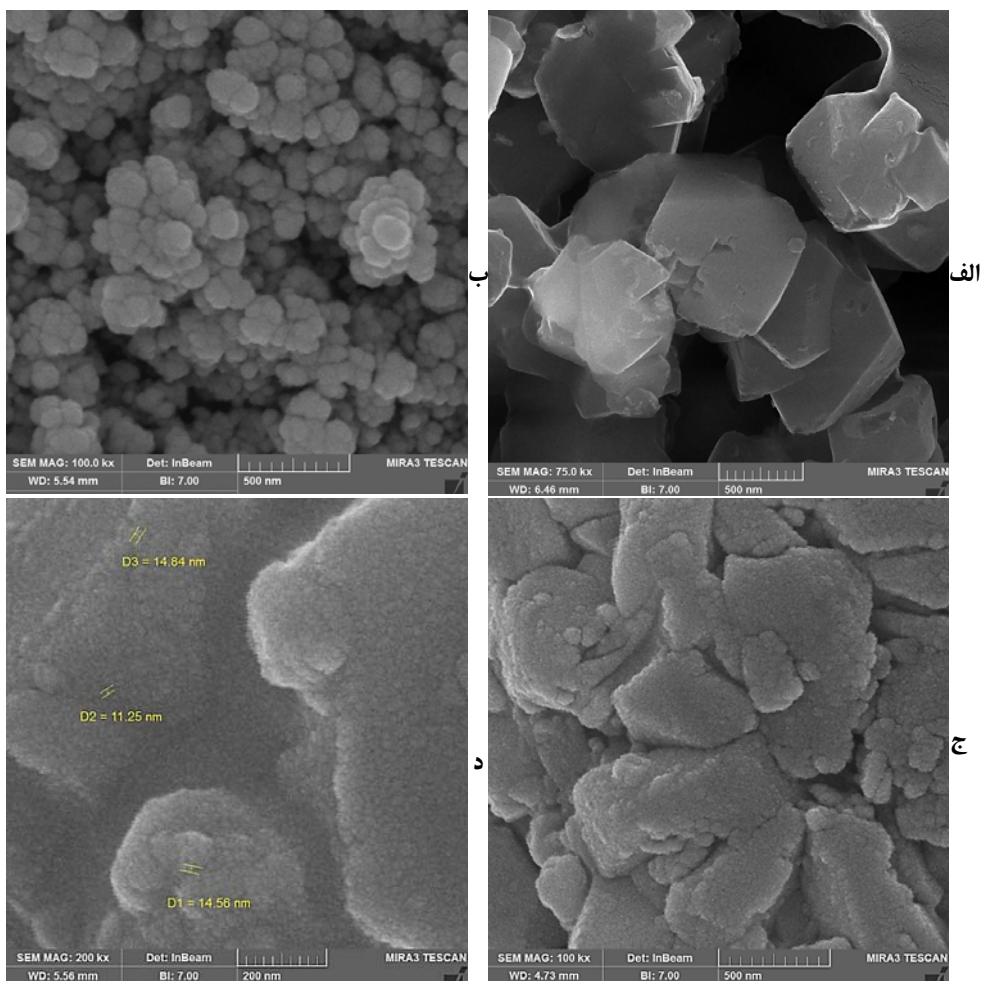
شکل ۳ مسیر طرحواره ساخت نانوکاتالیست $4-MePyr\ IL@CaY$



شکل ۴ طیف های FTIR مقایسه ای، زئولیت (a) و نانوکاتالیست $4-MePyr\ IL@CaY$ (b)

می‌دهد. مقایسه تصویر زئولیت اولیه و دو مرحله عامل‌دار شدن نشان از حفظ ساختار نانوکاتالیست است.

تصویرهای FESEM که اندازه ذره‌ها، شکل و ریخت ساختار کاتالیست را نشان می‌دهد در شکل ۵ آورده شده‌اند. این تصویرها ابعاد ذره‌ها را بین ۱۱ تا ۱۴ نانومتر نشان



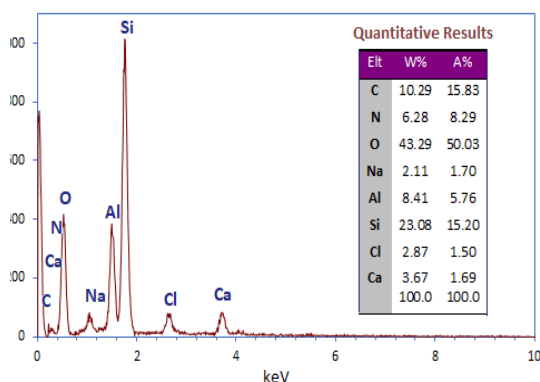
شکل ۵ تصویرهای FESEM زئولیت NaY (الف)، زئولیت CaY (ب) و کاتالیست 4-MePyr IL@CaY (ج و د)

نسبت سیلیکون به آلومینیم (Si/Al) حدود ۲٫۷۴ به دست آمد که حفظ ساختار زئولیت نوع Y را تایید می‌کند.

طیف EDS نانوکاتالیست ساخته شده در شکل ۶ نشان داده شده است. حضور تمام عناصر تشکیل دهنده (N, C, Cl, Na, Al, Si, O, Ca) در طیف نانوکاتالیست تهیه شده، قابل رویت است. همچنین، در جدول کمی پیوست این طیف،

نمودارهای همدمای جذب/وا جذب نیتروژن کاتالیست 4-MePyr IL@CaY و زئولیت اولیه در شکل ۷ نشان داده شده است. این نمودار برای زئولیت از الگوی همدمای نوع I پیروی می‌کند که ویژه ترکیب‌های متخلخل است که قطر حفره‌های داخلی در آن‌ها زیر ۲ نانومتر است، در حالی که برای نانوزئولیت اصلاح شده از الگوی همدمای نوع IV پیروی می‌کند که دارای یک حلقه پسماند کوچک است. مشاهده حلقه پسماند در نمودارهای همدمای یک ماده، نشان‌دهنده وجود مزوحفراتی با ابعاد ۲ تا ۵۰ nm در ساختار آن ماده است. نگاه به حلقه پسماند ایجاد شده در همدمای نمونه نانوحفره فرآورده نهایی، شکل‌گیری ساختار زئولیت با منافذ زیاد پس از تثبیت گروه آلی پیریدینیم کلرید و یون‌های کلسیم را برپستر به روشنی نشان می‌دهد.

پایداری گرمایی کاتالیست با تجزیه گرمایی TGA- DTA مطالعه شد (شکل ۸). همان‌طور که مشاهده می‌شود، نخستین کاهش وزن در گستره دمایی ۴۰ تا ۱۵۰ °C است که مربوط به از دست دادن باقیمانده حلال و آب موجود در سطح نمونه و داخل حفره‌ها است. دومین کاهش وزن در گستره دمایی ۱۵۰ تا ۳۲۰ °C است که می‌تواند مربوط به از دست دادن گروه‌های آلی موجود در سطح زئولیت باشد. بنابراین، می‌توان پی‌برد که سطح نمونه با گروه‌های آلی عامل‌دار شده است. سومین کاهش وزن در گستره دمایی ۳۲۰ تا ۶۵۰ °C مربوط به تخریب ساختار زئولیت است. مجموع این کاهش در حدود ۲۱ درصد وزنی است.



شکل ۶ طیف EDS نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) و تعیین تخلخل کاتالیست‌ها از اهمیت بالایی برخوردارند. مساحت سطح ویژه، قطر متوسط و حجم حفره‌ها در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

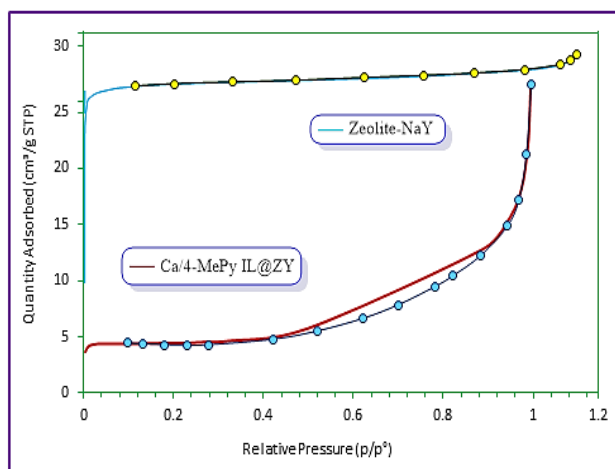
جدول ۱ مقادیر تخلخل سنجی برای زئولیت NaY، زئولیت

CaY و نانوهیبرید 4-MePyr IL@CaY

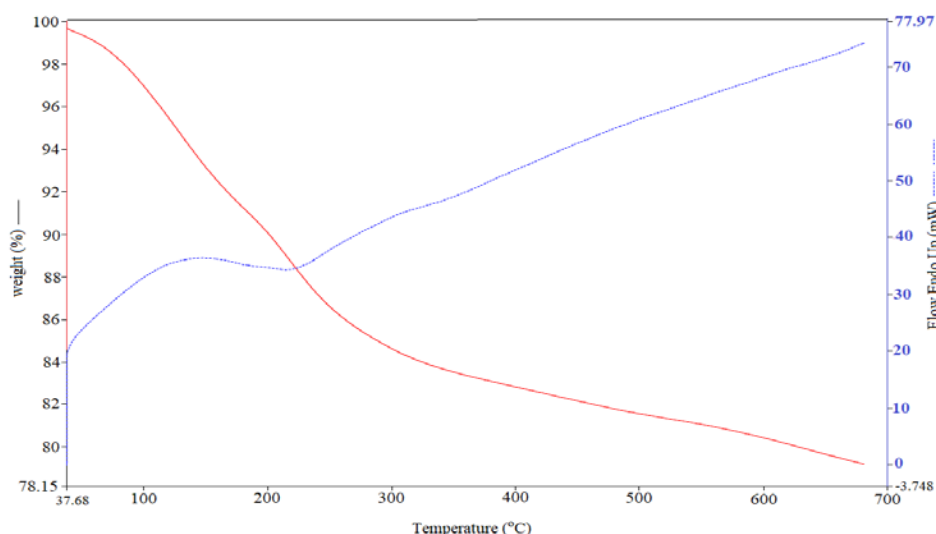
مواد	S_{BET}^a ($m^2.g^{-1}$)	V_{BJH}^b ($cm^3.g^{-1}$)	V_{Max}^c ($cm^3.g^{-1}$)	D_{Aap}^d (nm)	P_{APS}^c (nm)
Zeolite-NaY	۴۴۱	۰٫۰۳۲۰	۰٫۲۲۸۲	۲٫۲۱۳۰	۱۳٫۵۹
Zeolite-CaY	۶۵	۰٫۰۳۷۸	۰٫۰۲۸۸	۹٫۴۹۹۴	۹۱٫۶۹
4-MePyr IL@CaY	۱۳۹	۰٫۰۴۰	۰٫۰۶۹۲	۷٫۰۲۳۷	۴۹٫۸۶

a: مساحت ویژه b: حجم حفره‌ها c: بیشینه حجم حفره‌ها در $p/p_0 = 0.17$ d: قطر متوسط حفره e: اندازه متوسط نانوذره‌ها

در مقایسه با نانوزئولیت اولیه، کاهش سطح نانوکامپوزیت تهیه شده نشان می‌دهد که فرایند تبادل یونی و تثبیت مایع یونی برای زئولیت ساختاری به‌خوبی انجام شده است. این کاهش می‌تواند ناشی از پرشدن حفره‌ها با گروه‌های عاملی آلی و شعاع بزرگتر کلسیم باشد [۴۶].



شکل ۷ نمودارهای هم‌دمای جذب و واجذب نانوساختار زئولیت NaY و نانوکاتالیست عامل‌دار شده 4-MePyr IL@CaY



شکل ۸ نمودارهای تجزیه گرمایی (TGA-DTA) نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

و ۴-متوکسی‌بنزآلدئید در آب/اتانول به‌عنوان یک واکنش‌الگو در حضور ۵ درصد وزنی کاتالیست 4-MePyr IL@CaY در دمای $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ انجام شد. سپس، برای تعیین نوع حلال، بهترین دما و درصد مناسب کاتالیست، آزمون‌هایی با حلال‌های متفاوت و مقادیرهای متفاوت کاتالیست در دماهای متفاوت انجام شد که نتیجه‌ها در جدول

رفتار کاتالیستی 4-MePyr IL@CaY

پس از سنتز و شناسایی نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY، بررسی فعالیت کاتالیستی آن در تهیه آسان مشتق‌های ایزوکسازولون‌ها انجام شد. با نگاه به تجربه‌های پیشین و برای ارزیابی و بهینه‌سازی شرایط روش پیشنهادی، ابتدا واکنش هیدروکسیل آمین هیدروکلرید با اتیل‌استواسنات

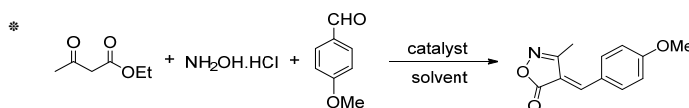
بیشتر از کاتالیست یا افزایش دما منجر به بازده بهتری نشد. همچنین، واکنش در حضور زئولیت NaY، زئولیت CaY و کاتالیست Pr-Cl@CaY و شرایط بهینه انجام شد، اما بازده فرآورده در حد نانوکاتالیست چند عاملی هدف به دست نیامد.

۲ قابل مشاهده است. برپایه داده‌های موجود در جدول، شرایط بهینه در حضور مقدار ۳ درصد مولی (۴ میلی‌گرم) از نانوکاتالیست، دمای ۵۰ °C، مدت ۱۲ دقیقه و حلال آب-اتانول با بازده ۹۵٪ به دست آمد (جدول ۲، ردیف ۴). استفاده

جدول ۲ بهینه‌سازی شرایط واکنش* سنتز ایزوکسازول 4d در حضور نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

بازده الف (%)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	حلال	کاتالیست (میلی‌گرم) (4-MePyr IL@CaY)	ردیف
۳۰	۶۰	۲۵	آب	۶	۱
۶۰	۳۵	۵۰	آب	۶	۲
۶۵	۳۰	۸۰	آب	۶	۳
۸۰	۱۰	۵۰	آب-اتانول (۱:۱)	۶	۴
۹۵	۱۰	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	۶	۵
۹۵	۱۲	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	۴	۶
۸۸	۲۵	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	۲	۷
۷۵	۴۰	۲۵	آب-اتانول (۱:۹)	۴	۸
۸۸	۲۰	۵۰	اتانول	۴	۹
۹۰	۱۲	۵۰	متانول	۴	۱۰
۴۵	۱۲	۵۰	استونیتریل	۴	۱۱
-	۱۲	۵۰	تولون	۴	۱۲
-	۱۲	۴۰	دی‌کلرو متان	۴	۱۳
۳۰	۱۲	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	Zeolite-NaY (۴)	۱۴
۷۵	۱۲	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	Zeolite-CaY (۴)	۱۵
۷۵	۱۲	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	Pr-Cl@CaY (۴)	۱۶
-	۴۰	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	-	۱۷

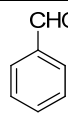
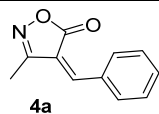
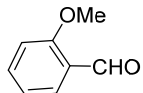
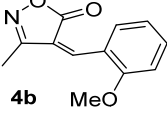
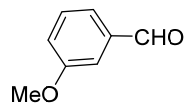
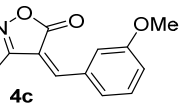
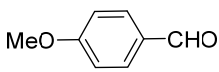
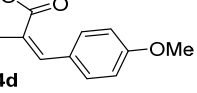
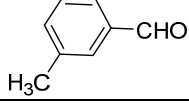
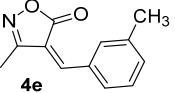
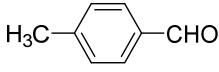
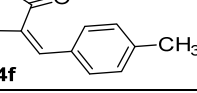
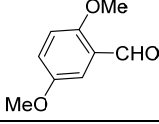
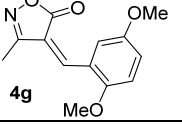
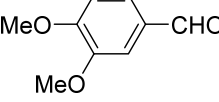
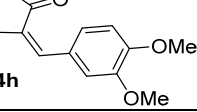
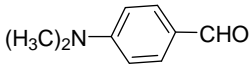
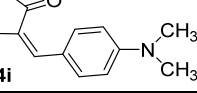
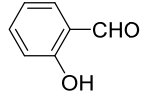
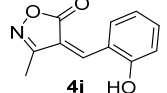
الفد فرآورده جانشده



سنتز مشتق‌های z-4a در جدول ۳ آورده شده‌اند. تلاش برای سنتز ساختارهای آلدهید آروماتیک با استخلاف‌های الکترون‌کشنده انجام شد، ولیکن در این واکنش فرآورده‌ای به دست نیامد.

پس از بهینه کردن شرایط و یافتن روش کلی، این واکنش با انواع آلدهیدهای آروماتیک با استخلاف‌های الکترون‌دهنده انجام شد و بدین ترتیب فرآورده‌های ایزوکسازولون z-4a با بازده خوب در حضور نانوکاتالیست و در مخلوط حلال‌های آب-اتانول سنتز شدند (شکل ۲). نتیجه‌های به دست آمده از

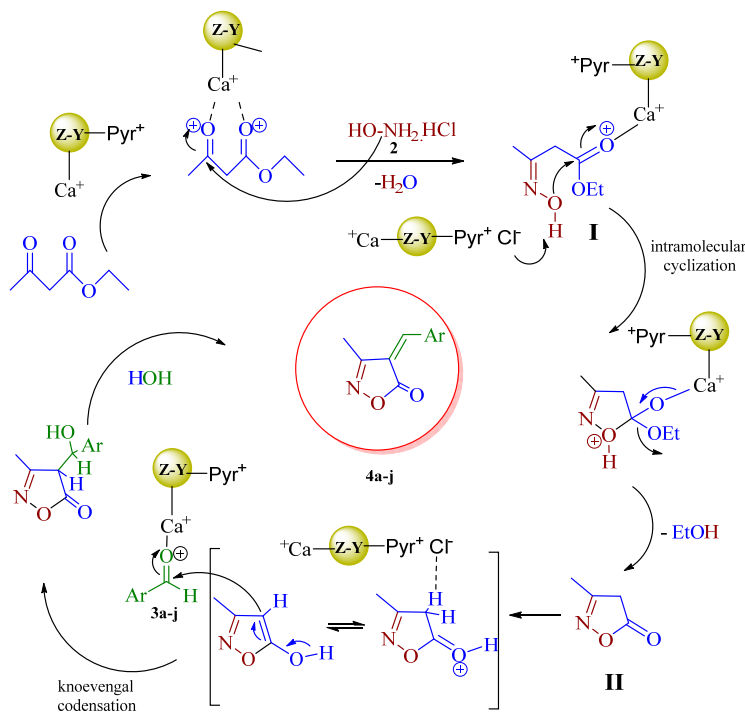
جدول ۳ سنتز ترکیب‌های ۴a-۱ در حضور ۳ درصد وزنی نانوکاتالیست (4-MePyr IL@CaY) و در شرایط بهینه

ردیف	آلدهید	فراورده	زمان (دقیقه)	بازده (%) (الف)	نقطه ذوب (C°)	
					تجربی	گزارش شده
۱			۱۸	۹	۱۳۵-۱۳۶	^[۴۱] (۱۳۶-۱۳۸) (ب)
۲			۱۸	۸۹	۱۶۰-۱۵۸	^[۴۱] (۱۶۰-۱۶۱)
۳			۱۶	۹۰	۱۳۵-۱۳۳	^[۴۱] (۱۳۳-۱۳۷)
۴			۱۲	۹۵	۱۷۵-۱۷۳	^[۴۱] (۱۷۳-۱۷۷)
۵			۱۸	۹۰	۱۴۴	^[۴۱] (۱۴۴-۱۴۷)
۶			۱۴	۹۲	۱۳۵	^[۴۱] (۱۳۳-۱۳۰)
۷			۱۴	۸۹	۱۷۶-۱۷۴	^[۴۱] (۱۷۴-۱۷۴)
۸			۱۵	۹۰	۱۴۰-۱۳۹	^[۴۱] (۱۳۸-۱۴۰)
۹			۱۰	۹۷	۲۲۱	^[۴۷] (۲۲۱-۲۲۰)
۱۰			۱۲	۹۵	۱۹۶-۱۹۵	^[۴۷] (۱۹۵-۱۹۸)

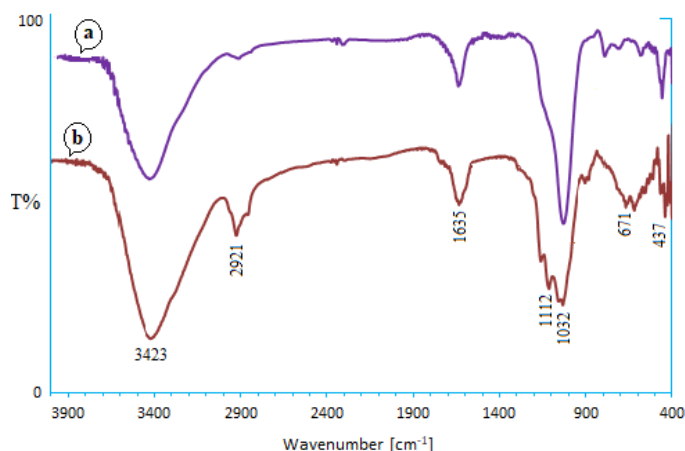
(الف) فراورده جدا شده (ب) نقاط ذوب گزارش شده در منابع

فرایند بازیافت کاتالیست (4-MePyr IL@CaY) برای واکنش الگو آزمایش شد و نتیجه‌ها نشان داد که تکرارپذیری واکنش الگو تا بیش از پنج دوره، کاهش محسوسی در بازده و زمان انجام واکنش ایجاد نمی‌کند و این داده‌ها پایداری، فعالیت و حفظ ساختار کلی این کاتالیست را ثابت می‌کند. مقایسه طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) نانوکاتالیست تازه و نانوکاتالیست بازیافتی پس از ۵ نوبت استفاده در شکل ۱۰ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییر محسوسی در این مقایسه بجز کمی تغییر در شدت قله‌ها و کمی جابه‌جایی در عدد موجی مشاهده نمی‌شود. مقایسه عملکرد کاتالیست نانومتخلخل چند عاملی ساخته‌شده و برخی کاتالیست‌های پیشین در جدول ۴ آورده شده است که نشان می‌دهد این نانوکاتالیست از نظر برخی شرایط انجام واکنش نسبت به سایر کاتالیست‌های گزارش شده، برتری دارد.

سازوکار پیشنهادی برای سنتز ۳-متیل-۴-ایزوکسازولون‌ها در طرحواره شکل ۹ آورده شده است. ابتدا کاتالیست به‌عنوان اسید لوئیس گروه کربونیل آلدهید را فعال کرده، با حمله هسته‌دوستی هیدروکسیل آمین به مرکز الکترون دوست گروه کربونیل مولکول اتیل‌استواتات و با حذف یک مولکول آب موجب انجام تراکم نووناگل و تشکیل یک اکسیم می‌شود (حدواسط I). سپس با حمله درون مولکولی هیدروکسیل اکسیم به مرکز کربونیل فعال شده گروه استری و حذف یک مولکول اتانول، فراورده حدواسط ایزوکسازول (II) تشکیل می‌شود. در ادامه، این حدواسط با حذف یک هیدروژن اسیدی به احتمال به کمک مایع یونی بازی پیریدینی و حمله آنیون به دست آمده به مرکز کربن گروه کربونیل آلدهید آروماتیک فعال شده و حذف یک مولکول آب طی واکنش تراکمی نووناگل منجر به تشکیل فراورده نهایی مورد نظر می‌شود.



شکل ۹ طرحواره سازوکار تهیه مشتق‌های ایزوکسازولون در حضور نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY



شکل ۱۰ طیف‌های FTIR نانوکاتالیست‌های تازه (a) و استفاده‌شده در پنج نوبت (b)

جدول ۴ مقایسه کاتالیست‌های متفاوت به کاربرده‌شده در سنتز ترکیب ۴d و شرایط متفاوت انجام واکنش

ردیف	کاتالیست	شرایط	بازده (%)	مرجع
۱	NH ₂ MMT (0.01)	آب یون‌زدوده، زمان ۲۵ دقیقه، دمای ۳۰ °C	۹۶	۳۸
۲	CH ₃ COONa (100 mol%)	اتانول-آب، نور (hv)، زمان ۱۰ دقیقه، دمای محیط	۸۲	۳۹
۳	nano Fe ₂ O ₃ (1 mol%), AcONa	امواج ریز موج، بدون حلال، ۹۰ °C، زمان ۹۰ دقیقه	۹۰	۴۰
۴	Potassium phthalimide (10 mol%)	آب، زمان ۷۰ دقیقه، دمای محیط	۹۶	۴۷
۵	Citric acid (1 mmol)	آب، زمان ۵ ساعت، دمای محیط	۹۰	۴۸
۶	MnO ₂ @zeolite-Y (5 wt.%)	بدون حلال، زمان ۵ دقیقه، دمای ۱۰۰ °C	۹۷	۴۱
۷	Pyridine (1 mmol)	اتانول، دمای ۷۸ °C، زمان ۶۰ دقیقه	۷۷	۴۹
۸	Ca/4-MePy IL@ZY (4mg)	اتانول-آب، زمان ۱۲ دقیقه، دمای محیط	۹۵	این پژوهش

نتیجه‌گیری

متفاوت، هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید و اتیل‌استواسات، در شرایط ملایم بررسی و گزارش شد. بررسی فرایند قابل بازیافت‌بودن نانوکاتالیست برای واکنش الگو نشان داد که این کاتالیست تا بیش از ۵ دوره به‌خوبی می‌تواند بدون کاهش محسوس بازده، فعالیت خود را حفظ کند. از مزایای این روش می‌توان به ساخت یک نانوجندسازه ژئولیتی شامل مکان‌های اسید لوییس (Ca²⁺) و مایع یونی بازی (نمک آلی) اشاره کرد. دیگر مزایای این روش شامل زمان کوتاه انجام واکنش، بازده

در این پژوهش، برای نخستین بار طراحی، سنتز و شناسایی یک نانوسامانه جدید چندعاملی آلی-فلزی برپایه یک بستر ژئولیتی (4-MePyr IL@CaY) با موفقیت انجام شد. پس از شناسایی ساختار و ریخت‌شناسی این ترکیب نانومتخلخل جدید چندعاملی با روش‌های دستگاهی معمول، کاربرد آن را در تهیه آسان فراورده‌های ۴-(آربیلیدن)-۳-متیل-۵-(۴H)-ایزوکسازولون‌ها از راه واکنش تراکمی سه‌جزئی بنزآلدهیدهای

بالا، قابلیت بازیافت کاتالیست و به دست آوردن فراورده خالص به آسانی است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه پیام نور صمیمانه سپاسگزارند.

مراجع

- [1] Bacakova, L.; Vandrovceva, M.; Kopova, I.; Jirka, I.; *Biomater. Sci.* 6, 974-989, 2018.
- [2] Jagadeesan, D.; *Appl. Catal. A*, 511, 59-77, 2016.
- [3] Aghabozorg, H.R.; Amir-Moghadam, H.; *J. Appl. Res. Chem.* 6, 73-80, 2013.
- [4] Moshoeshoe, M.; Nadiye-Tabbiruka, M.S.; Obuseng, V.; *Am. J. Mater. Sci.* 7, 196-221, 2017.
- [5] Samadi, S.; Karkhaneh, A.; Moghaddamborna, M.; Zakaria, S.A.; *J. Appl. Res. Chem.* 13, 61-71, 2019.
- [6] Khodadadi, B.; Aghamiri, F.; Bordbar, M.; *J. Appl. Res. Chem.* 14, 37-47, 2020.
- [7] Ehsani, A.; Moftakhar, M.K.; Kalhor, M.; *J. Energy Storage* 55, 105489, 2022.
- [8] Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y.; *Adv. Mater.* 29, 1701139, 2017.
- [9] Mofarahi, M.; Gholipour, F.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 200, 1-10, 2014.
- [10] Nazari, M.; Yaripour, F.; *J. Appl. Res. Chem.* 15, 73-89, 2021.
- [11] Karami, H.; Kazemini, M.; Sultanali, S.; Rashidzade, M.; *J. Appl. Res. Chem.* 15, 106-117, 2022.
- [12] Kalhor, M.; Banibairami, S.; Mirshokraie, S.A.; *Green Chem. Lett. Rev.* 11, 334-344, 2018.
- [13] Horta-Fraijo, P.; Smolentseva, E.; Simakov, A.; José-Yacaman, M.; Acosta, B.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 312, 110707, 2018.
- [14] Kalhor, M.; Zarnegar, Z.; Seyedzade, Z.; Banibairami, S.; *Cur. Org. Syn.* 17, 117-130, 2020.
- [15] Zendehdel, M.; Bodaghifard, M.A.; Behyara, H.; Mortezaei, Z.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 266, 83-89, 2018.
- [16] Jiang, W.; Dong, L.; Li, H.; Jia, H.; Zhu, L.; Zhu, W.; Li, H.; *J. Mol. Liq.* 274, 293-299, 2019.
- [17] Khodadadi, S.; Konozi, E.; Ezabadi, A.; Niazi, A.; *J. Appl. Res. Chem.* 15, 24-33, 2021.
- [18] Singhal, S.; Agarwal, S.; Singh, M.; Rana, S.; Arora, S.; Singhal, N.; *Ionic liquids: J. Mol. Liq.* 285, 299-313, 2019.
- [19] Hosseini, M.; Jalili Jahani, N.; *J. Appl. Res. Chem.* 13, 89-103, 2019.
- [20] Fehrmann, R.; Riisager, Haumann, M.; "Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications", Wiley-VCH Verlag GmbH, USA, 2014.
- [21] Han, J.; Guo, H.; Wang, X.G.; Pang, M.L.; Meng, J.B.; *Chin. J. Chem.* 25, 129-131, 2007.
- [22] Aret, E.; Meekes, H.; Vlieg, E.; Deroover, G.; *Dyes Pigm.* 72, 339-344, 2007.
- [23] Biju, S.; Reddy, M.L.P.; Freire, R.O.; *Inorg. Chem. Commun.* 10, 393-396, 2007.
- [24] Zhang, X.H.; Zhan, Y.H.; Chen, D.; Wang, F.; Wang, L.Y.; *Dyes Pigm.* 93, 1408-1415, 2012.
- [25] Clemens Lamberth, J.; *J. Heterocycl. Chem.* 55, 2035-2045, 2018.
- [26] Santos, M.M.; Faria, N.; Iley, J.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20, 193-195, 2010.
- [27] Karabasanagouda, T.; Adhikari, A.V.; Girisha, M.; *Indian J. Chem.* 48, 430-437, 2009.
- [28] Kamal, A.; Bharathi, E.V.; Reddy, J.S.; *Eur. J. Med. Chem.* 46, 691-703, 2011.
- [29] Kan, H.; Adachi, I.; Kido, R.; Hirose, K.; *J. Med. Chem.* 10, 411-418, 1967.

- [30] Diana, P.; Carbone, A.; Barraja, P.; Kelter, G.; Fiebig, H.H.; Cirrincione, G.; *Bioorg. Med. Chem.* 18, 4524-4529, 2010.
- [31] Ishioka, T.; Tanatani, A.; Nagasawa, K.; Hashimoto, Y.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13, 2655-2658, 2003.
- [32] Kafle, B.; Aher, N.G.; Khadka, D.; Park, H.; Cho, H.; *Chem. Asian J.* 6, 2073-2079, 2011.
- [33] Panathur, N.; Gokhale, N.; Dalimba, U.; Koushik, P.V.; Yogeewari, P.; Sriram, D.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 25, 2768-2772, 2015.
- [34] Villemin, D.; Martin, B.; Garrigues, B.; *Synth. Commun.* 23, 2251-2257, 1993.
- [35] Nakamura, I.; Okamoto, M.; Terada, M.; *Org. Lett.* 12, 2453-2455, 2010.
- [36] Donleavy, J.J.; Gilbert, E.E.; *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1072-1076, 1937.
- [37] Lowe, D.B.; Magnuson, S.; Ning, Q.; Campbell, A.M.; Cook, J.; Hong, Z.; Wang, M.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 14, 3155-3159, 2004.
- [38] Safari, J.; Ahmadzadeh, M.; Zarnegar, Z.; *Catal. Commun.* 86, 91-95, 2016.
- [39] Saikh, F.; Das, J.; Ghosh, S.; *Tetrahedron Lett.* 54, 4679-4682, 2013.
- [40] Fozooni, S.; Hosseinzadeh, N.G.; Hamidian, H.; Akhgar, M.R.; *J. Braz. Chem. Soc.* 24, 1649-1655, 2013.
- [41] Kalhor, M.; Samiei, S.; Mirshokraie, S.A.; *Silicon* 13, 201-210, 2021.
- [42] Kalhor, M.; Sajjadi, S.M.; Dadras, A.; *RSC Adv.* 10, 27439-27446, 2020.
- [43] Kalhor, M.; Orouji, Z.; Khalaj, M.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 329, 111498, 2021.
- [44] Perez-Pariente, J.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A.; *Appl. Catal.* 31, 35-64, 1987.
- [45] Yang, C.; Xu, Q.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 1675-1680, 1997.
- [46] Endang, P.S.; Rahadian, A.R.; Ulva, T.I.M.; Alvin, R.W.; Rendy, M.I.; Nurul, W.; *Mater. Sci. Forum.* 964, 199-208, 2019.
- [47] Kiyani, H.; Ghorbani, F.; *J. Saudi Chem. Soc.* 21, S112-S119, 2017.
- [48] Rikani, A.; Setamdideh, D.; *Orient. J. Chem.* 32, 1433-1437, 2016.
- [49] Ablajan, K.; Xiamuxi, H.; *Chin. Chem. Lett.* 22:151-154, 2011.

سنتز ترکیب‌های دی‌هیدروپیرانوکرپونیتریل بر پایه کوچیک اسید متصل به حلقه ۱،۲،۳-تری-آزول با روش شیمی کلیک و ارزیابی آن‌ها به‌عنوان مهارکننده‌های آنزیم تیروزیناز

زهرا نجفی^{۱*}، سهیلا اسمعیلی^۲، سعید بابایی^۲، بهنام خالصه^۳، غلامعباس چهاردولی^۴، مهدی خوشنویس‌زاده^{۵*} و تهمینه اکبرزاده^۶

۱. استادیار شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۲. دانشجوی دکتری شیمی آلی، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.
۳. دانشجوی دکتری داروسازی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۴. دانشیار شیمی آلی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۵. دانشیار شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران.
۶. استاد شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۱ بازنگری: بهمن ۱۴۰۱ پذیرش: بهمن ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2023.1976876.2080



20.1001.1.17359937.1401.16.4.5.3

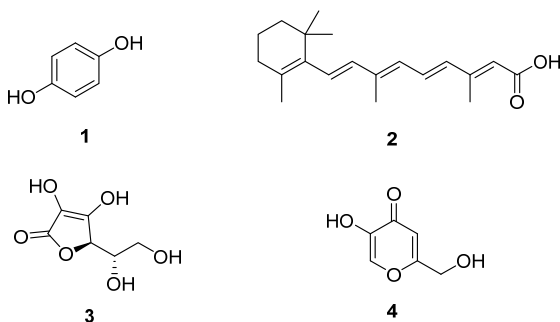
چکیده

در این پژوهش، سنتز ترکیب‌های دی‌هیدروپیرانوکرپونیتریل بر پایه کوچیک اسید متصل به حلقه ۱،۲،۳-تری‌آزول با روش شیمی کلیک و ارزیابی آن‌ها به‌عنوان مهارکننده‌های آنزیم تیروزیناز انجام شد. حلقه‌زایی تری‌آزول در ترکیب‌های هدف با روش کلاسیک شارپلس و در حضور کاتالیست مس انجام شد. ترکیب‌ها شامل سه گروه مشتق‌های کوچیک اسید دارای حلقه ۱،۲،۳-تری‌آزول بودند که برمبنای ۴-هیدروکسی‌بنزآلدهید، ۳-هیدروکسی‌بنزآلدهید و ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی‌بنزآلدهید (وانیلین) سنتز شدند. ارزیابی برون‌تنی اثر مهارکنندگی آنزیم تیروزیناز همه ترکیب‌ها انجام شد. اکثر ترکیب‌ها قدرت مهارتی متوسط را از خود نشان دادند و در نهایت نتیجه‌ها به‌صورت درصد مهار گزارش شدند. از میان آن‌ها، ترکیب‌های **8d**، **8f** و **8n** بهترین درصد فعالیت مهارتی آنزیم تیروزیناز با درصدهای به ترتیب 40.12 ± 2.88 ، 45.53 ± 3.05 و 42.52 ± 2.05 را نسبت به کوچیک اسید به‌عنوان شاهد استاندارد ($19.69 \pm 2.11 \mu M$) نشان دادند. مطالعه‌های داکینگ نشان داد که ترکیب‌ها با آمینو اسیدهای اطراف مکان فعال آنزیم تیروزیناز برهم‌کنش دارند. همچنین، بررسی ویژگی‌های دارونمایی و جنبش‌شناسی دارویی برای ترکیب‌های منتخب، محاسبه شد و در گستره قابل قبول قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: مهارکننده‌های آنزیم تیروزیناز، کوچیک اسید، حلقه ۱،۲،۳-تری‌آزول، حلقه‌زایی، داکینگ مولکولی.

مقدمه

سرطان است [۱۰ و ۱۱]. بسیاری از مهارکننده‌های تیروزیناز مانند هیدروکینون (۱)، ترتینوتین (۲)، ال اسکوربیک اسید (۳)، و کوچیک اسید (۴) به عنوان عامل‌های روشن‌کننده پوست در بازار موجود هستند (شکل ۱) [۱۲].



شکل ۱ نمونه‌هایی از مهارکننده‌های قوی تیروزیناز

یکی از مهم‌ترین مهارکننده‌های طبیعی شناخته شده تیروزیناز، کوچیک اسید است که یک متابولیت قارچی تولیدشده با تعدادی از گونه‌های متفاوت *آسپرژیلوس*^۵ و *پنیسیلیوم*^۶ است [۱۳] و از راه کی‌لیت‌شدن با مس در جایگاه فعال، می‌تواند آنزیم را مهار کند. این ترکیب در حال حاضر به‌عنوان عامل سفیدکننده پوست در صنایع آرایشی و به‌عنوان افزودنی در صنایع غذایی برای جلوگیری از تغییر رنگ استفاده می‌شود که اثر مهاری رقابتی بر فعالیت مونوفنولازی و اثر مهاری ترکیبی بر فعالیت دی‌فنولازی آنزیم تیروزیناز قارچی دارد. هر کدام از این ترکیب‌ها دارای مزایا و معایبی هستند. برای مثال، هیدروکینون یک مهارکننده خوب است، ولی موجب قرمزی، سوزش و خارش پوست می‌شود و سمی و جهش‌زا نیز هستند [۱۴ تا ۱۶]. برپایه داربست کوچیک اسید و در ادامه برنامه پژوهشی خود [۱۷ و ۱۸] برای توسعه بیشتر، ترکیب‌های دی‌هیدروپیرانو- [۲،۳b]-۳-کربونیتریل بر پایه کوچیک اسید دارای حلقه

حلقه‌زایی آزید-آلکین هیوسگن^۱ در حضور کاتالیست مس منجر به ایجاد حلقه ۱،۲،۳-تری‌آزول می‌شود که با نام شیمی کلیک^۲ معروف است و برای نخستین بار توسط دانشمندی به نام شارپلس^۳ ارائه شد [۱]. این روش، روشی پرکاربرد، قابل اعتماد و ساده برای ایجاد پیوندهای کووالانسی بین بلوک‌های ساختمانی حاوی گروه‌های عملکردی متفاوت است که در سنتز آلی، شیمی دارویی، شیمی سطح، بسپار، و زیست‌مزدوج‌کردن بسیار پرکاربرد است. شیمی کلیک رویکرد جدیدی برای سنتز مولکول‌های دارویی است و ترکیب‌های بسیاری با کمک روش شیمی کلیک به‌عنوان داروهای پادسرطان، پادقارچ، پادباکتری، پادآلزایمر، پادتیروزیناز و غیره کشف شده است [۲ و ۳]. ملانوژنز فرایندی است که زیست‌سنتز ملانین در آن رخ می‌دهد و آنزیم تیروزیناز در این فرایند نقش اساسی دارد، ولی تغییر در فعالیت آنزیم ممکن است موجب اختلالات در تولید رنگدانه شود. نوع و مقدار ملانین سنتز شده با ملانوسیت‌ها و مقدار انتشار آن‌ها در اطراف کراتینوسیت‌ها، رنگ واقعی پوست را تعیین می‌کند [۴ و ۵]. تیروزیناز آنزیمی با نقشی کلیدی در مسیر بیوسنتز ملانین است که حاوی دو اتم مس است که اکسایش فنل‌هایی مانند تیروزین و دوپامین را با استفاده از اکسیژن انجام می‌دهد. آنزیم در پیش‌ساز L-تیروزین یا دوپا به‌طور چشمگیری اختصاصی عمل می‌کند که منجر به تولید ملانین یا رنگدانه پوست می‌شود [۶ و ۷]. تولید بیش از اندازه یا هایپرپیگماتاسیون، ملانین موجب اختلال‌های پوستی متفاوتی مانند کک، لک‌های سالمندی، لک‌های بارداری، ملاسما و اسکارهای پیگماتنه ناشی از آکنه می‌شود [۸ و ۹]. افزون‌براین، هایپرپیگماتاسیون ناشی از افزایش فعالیت تیروزیناز از نشانه‌های ظاهری ملانوم است که یکی از انواع کشنده‌ترین

1. Azide-alkyne Huisgen cycloaddition

2. Click chemistry

3. Sharpless

4. Substrate

5. *Aspergillus*

6. *Penicillium*

۳،۲،۱-تری‌آزول به‌عنوان مهارکننده‌های آنزیم تیروزیناز ارزیابی شدند.

بخش تجربی

دستگاه‌ها

نقاط ذوب ترکیب‌های سنتز شده با دستگاه Stuart melting point apparatus SMP3 اندازه‌گیری شد. طیف‌های $^{13}\text{C-NMR}$ و $^1\text{H-NMR}$ ترکیب‌ها با دستگاه مدل Bruker 400 MHz ثبت و جابه‌جایی‌های شیمیایی (δ) آن‌ها به‌صورت ppm گزارش شدند. ثابت‌های جفت‌شدگی (J) به‌صورت Hz و جفت‌شدن پروتون‌ها به‌صورت یکتایی (Singlet (s)، دوتایی (Doublet (d)، سه‌تایی (Triplet (t) و چندتایی (Multiplet (m) گزارش شده‌اند. تجزیه عنصری نمونه‌ها با دستگاه Elementar Analysensystem GmbH VarioEL CHNS انجام شد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه ترکیب‌ها با دستگاه مدل Bruker ALPHA FTIR spectrometer ثبت شدند.

روش کلی برای سنتز آلدهیدهای پروپارژیل ۳a-c

مقدار ۱ میلی‌مول هیدروکسی بنزالدهید یا وانیلین **1a-c**، ۱/۵ میلی‌مول نمک پتاسیم کربنات، ۱/۵ میلی‌مول پروپارژیل برماید و ۵ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فرمامید (DMF) در یک بالون ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و هم‌زده شد. پس از یک شبانه‌روز پیشرفت واکنش با سوانگاری لایه نازک ارزیابی شد. پس از اطمینان از تشکیل فراورده به مخلوط واکنش مقداری یخ افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از تشکیل رسوب، مخلوط واکنش صاف و با آب مقطر شسته شد. در نهایت ترکیب‌های **3a-c** با بازده بالای ۸۰ درصد بدون خالص‌سازی بیشتر، برای مرحله بعد استفاده شد [۱۹].

روش کلی برای سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۶-هیدروکسی (متیل)-**1a-c** کسو-۴-فنیل-**4**، **8**-دی‌هیدروپیرانو[۳،۲-*b*] پیران-**3**-**6a-c** کربونیتریل

در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری، مخلوطی از آلدهید پروپارژیل **3a-c** (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل (۵/۲ میلی‌مول)، و کوچیک اسید (۱ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول در حضور سه قطره تری‌اتانول آمین به‌عنوان کاتالیست به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. پس از تکمیل واکنش (بررسی با سوانگاری لایه نازک) و کاهش دمای واکنش به دمای اتاق، ترکیب‌های **6a-c** با بازده بالای ۷۰ درصد به‌صورت رسوب به‌دست آمد و با کمک کاغذ صافی از محیط جدا و بدون خالص‌سازی بیشتر برای مرحله بعد استفاده شد [۲۰].

روش کلی برای سنتز مشتق‌های کوچیک اسید دارای حلقه **3a-c** - تری‌آزول

مخلوط بنزیل هالیدهای متفاوت **7a-e** (۱/۵ میلی‌مول) و سدیم آزید (۱/۵ میلی‌مول) در حلال متانول در دمای اتاق به مدت یک ساعت هم‌زده شد. سپس به آن ترکیب‌های **7a-c** (۱ میلی‌مول) در حضور آسکوربیک اسید و سولفات مس (II) به‌عنوان کاتالیست افزوده شد و در دمای اتاق هم‌زده شد. پس از تکمیل واکنش (بررسی با سوانگاری لایه نازک)، مخلوط واکنش صاف شد و فراورده نهایی **8a-o** با کمک سوانگاری صفحه‌ای جداسازی و خالص شد [۱۷ و ۲۱].

3-Amino-4-(4-((1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-2-carbonitrile (8a)

Yellow solid; m.p. = 183-185 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3425, 2924, 2193, 1641, 1509, 1410; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : δ 8.32 (s, 1H), 7.44 – 7.33 (m, 7H), 7.27 (s, 2H), 7.04 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.36 (s, 1H), 5.63 (s, 2H), 5.16 (s, 2H), 4.79 (s, 1H), 4.27 – 4.13 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 162.6, 157.7, 150.9, 144.4, 131.4, 131.0, 127.7, 127.2, 125.2, 125.0, 120.7, 119.4, 116.0, 115.8, 115.7, 105.7, 59.7, 56.9, 55.1, 39.8; Anal. calcd. for C₂₆H₂₁N₅O₅, C: 64.59, H: 4.38, N: 14.49, and found, C: 64.51, H: 4.42, N: 14.52.

2-Amino-4-(4-((1-(4-chlorobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8b)

Yellow solid; m.p.= 174-176 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3229, 2193, 1644, 1509, 1409; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : δ 8.29 (s, 1H), 7.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.19 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.31 (s, 1H), 5.61 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 4.72 (s, 1H), 4.24 – 4.08 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 170.1, 168.8, 159.7, 158.2, 149.8, 143.4, 138.1, 136.7, 133.7, 133.5, 129.8, 129.4, 128.6, 125.1, 119.9, 115.5, 111.9, 61.6, 56.4, 53.2, 40.7; Anal. calcd. for C₂₆H₂₀ClN₅O₅, C: 60.30, H: 3.89, N: 13.52, and found, C: 60.19, H: 3.80, N: 13.24.

2-Amino-6-(hydroxymethyl)-4-(4-((1-(4-methylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8c)

Brown solid; m.p.= 178-180 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3318, 2920, 2193, 1645, 1509; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : δ 8.26 (s, 1H), 7.28 – 7.14 (m, 8H), 7.03 – 7.05 (m, 2H), 6.33 (s, 1H), 5.56 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 4.74 (s, 1H), 4.24 – 4.10 (m, 2H), 2.28 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 169.6, 168.2, 159.1, 157.6, 149.2, 142.8, 137.5, 136.1, 133.2, 132.9, 131.6, 129.2, 128.8, 128.0, 124.5, 119.3, 115.0, 111.3, 61.1, 59.1, 55.9, 52.6, 38.0, 20.7; Anal. calcd. for C₂₇H₂₃N₅O₅, C: 65.18, H: 4.66, N: 14.08, and found, C: 65.19, H: 4.70, N: 14.04.

2-Amino-6-(hydroxymethyl)-4-(4-((1-(4-methoxybenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8d)

Brown solid; m.p.= 131-133 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3429, 2926, 2197, 1640, 1511, 1385; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : δ 8.25 (s, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 3H), 7.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.33 (s, 1H), 5.53 (s, 2H), 5.11 (s, 2H), 4.74 (s, 1H), 4.10-4.15 (m, 2H), 3.74 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 169.6, 168.2, 159.1, 157.6, 149.2, 136.1, 133.9, 133.2, 129.6, 128.8, 127.9, 124.4, 119.3, 114.9, 114.3, 114.1, 113.4, 111.3, 61.1, 59.0, 55.1, 45.5, 41.3; Anal. calcd. for C₂₇H₂₃N₅O₆, C: 63.15, H: 4.51, N: 13.64, and found, C: 63.19, H: 4.45, N: 13.58.

2-Amino-4-(4-((1-(4-fluorobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8e)

Brown solid; m.p.= 163-165 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3416, 2207, 1605, 1510, 1228; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.30 (s, 1H), 7.42 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 7.22 – 7.19 (m, 5H), 7.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.33 (s, 1H), 5.61 (s, 2H), 5.13 (s, 2H), 4.74 (s, 1H), 4.17 – 4.11 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 170.1, 168.7, 159.8, 149.6, 147.6, 143.4, 136.7, 135.5, 134.2, 132.8, 130.9, 130.8, 125.3, 124.7, 120.1, 116.7, 116.4, 116.2, 116.0, 114.1, 111.8, 62.1, 59.6, 56.0, 46.2; Anal. calcd. for C₂₆H₂₀FN₅O₅, C: 62.27, H: 4.02, N: 13.97, and found, C: 62.22, H: 4.10, N: 13.98.

2-Amino-4-(3-((1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8f)

Yellow solid; m.p= 139-141 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3320, 2194, 1643, 1639, 1097; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.32 (s, 1H), 7.44 – 7.33 (m, 7H), 7.27 (s, 2H), 7.04 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.36 (s, 1H), 5.63 (s, 2H), 5.16 (s, 2H), 4.79 (s, 1H), 4.27 – 4.13 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 163.6, 162.2, 157.7, 150.8, 144.1, 135.0, 131.4, 131.3, 131.2, 130.1, 128.5, 127.7, 127.1, 124.3, 120.6, 119.5, 117.4, 116.1, 115.9, 105.7, 61.6, 58.0, 55.1, 39.9; Anal. calcd. for C₂₆H₂₁N₅O₅, C: 64.59, H: 4.38, N: 14.49, and found, C: 64.42, H: 4.40, N: 14.55.

2-Amino-4-(3-((1-(4-chlorobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8g)

Brown solid; m.p= 183-185 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3430, 2925, 2193, 1641, 1601, 1508, 1408, 1256; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.32 (s, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.25 (s, 2H), 7.02 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.92 – 6.90 (m, 1H), 6.87 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.34 (s, 1H), 5.63 (s, 2H), 5.14 (s, 2H), 4.77 (s, 1H), 4.24 – 4.12 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 162.9, 162.1, 142.3, 134.9, 131.8, 131.5, 129.9, 129.6, 129.4, 128.8, 128.7, 128.7, 125.0, 122.0, 115.2, 114.7, 98.3, 61.4, 56.1, 52.0, 40.1; Anal. calcd. for C₂₆H₂₀ClN₅O₅, C: 60.30, H: 3.89, Cl: 6.84, N: 13.52, and found, C: 60.30, H: 3.40, N: 13.56. □

2-Amino-6-(hydroxymethyl)-4-(3-((1-(4-methylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8h)

Brown solid; m.p= 135-137 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3313, 2927, 2193, 1643, 1442, 1261, 1021; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.26 (s, 1H), 7.33 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.28 – 7.21 (m, 4H), 7.18 (d, *J* = 7.9 Hz, 3H), 7.02 (dd, *J* = 8.2, 2.6 Hz, 1H), 6.91 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.89 – 6.84 (m, 1H), 6.34 (s, 1H), 5.55 (s, 2H), 5.13 (s, 2H), 4.76 (s, 1H), 4.25 – 4.10 (m, 2H), 2.28 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 169.5, 168.2, 166.9, 162.3, 159.2, 158.3, 148.8, 142.8, 142.4, 137.5, 136.4, 132.9, 131.6, 130.1, 129.3, 128.6, 128.0, 124.5, 120.1, 119.2, 114.5, 113.6, 111.4, 61.1, 59.1, 52.6, 40.2, 20.7; Anal. calcd. for C₂₇H₂₃N₅O₅, C: 65.18, H: 4.66, N: 14.08, and found, C: 65.21, H: 4.70, N: 14.08.

2-Amino-6-(hydroxymethyl)-4-(3-((1-(4-methoxybenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8i)

Brown solid; m.p= 143-145 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3425, 2928, 2193, 1642, 1513, 1252, 1139; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.23 (s, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 4.0 Hz, 3H), 7.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 6.33 (s, 1H), 5.53 (s, 2H), 5.08 (s, 2H), 4.74 (s, 1H), 4.12-4.26 (m, 2H), 3.74 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 169.6, 168.1, 159.2, 159.1, 149.1, 149.0, 147.1, 142.8, 136.1, 133.6, 129.6, 127.9, 124.4, 119.6, 119.3, 115.7, 115.5, 114.1, 113.6, 111.5, 111.3, 61.6, 59.1, 55.1, 52.3, 39.8; Anal. calcd. for C₂₇H₂₃N₅O₆, C: 63.15, H: 4.51, N: 13.64, and found, C: 63.15, H: 4.49, N: 13.55. □

2-Amino-4-(3-((1-(4-fluorobenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-b]pyran-3-carbonitrile (8j)

Yellow solid; m.p= 151-153 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3387, 2938, 2192, 1641, 1511, 1420, 1223; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.30 (s, 1H), 7.62–7.56 (m, 1H), 7.42 (dd, *J* = 8.3, 5.8 Hz, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 3H), 7.15 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.81 – 6.75 (m, 1H), 6.34 (s, 1H), 5.62 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 4.75 (s, 1H), 4.13-4.26 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 169.6, 168.1, 159.2, 149.1, 147.0, 142.9, 136.1, 135.0, 133.6, 132.2, 130.4, 130.3, 124.7, 119.6, 115.9, 115.7, 115.5,

113.6, 111.3, 61.6, 59.1, 55.4, 45.6; Anal. calcd. for C₂₆H₂₀FN₅O₅, C: 62.27, H: 4.02, N: 13.97, and found, C: 62.14, H: 3.99, N: 13.98. □

2-Amino-4-(4-((1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)-3-methoxyphenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-*b*]pyran-3-carbonitrile (8k)

Yellow solid; m.p= 159-161 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3400, 2925, 2193, 1644, 1509, 1409, 1210; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.28 (s, 1H), 7.41–7.36 (m, 5H), 7.21 (s, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, 1H), 6.33 (s, 1H), 5.60 (s, 2H), 5.11 (s, 2H), 4.74 (s, 1H), 4.13–4.15 (m, 2H), 3.73 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 160.5, 159.0, 151.0, 148.6, 146.3, 138.3, 137.7, 137.5, 133.2, 131.1, 130.7, 128.1, 127.8, 127.0, 126.7, 121.9, 121.7, 119.0, 115.3, 113.7, 112.0, 111.7, 109.7, 61.7, 57.7, 55.4, 52.0, 36.1, Anal. calcd. for C₂₇H₂₃N₅O₆, C: 63.15, H: 4.51, N: 13.64, and found, C: 63.16, H: 4.46, N: 13.66. □

□

2-Amino-4-(4-((1-(4-chlorobenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)-3-methoxyphenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-*b*]pyran-3-carbonitrile (8l)

Brown solid; m.p = 190-192 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3430, 2927, 2193, 1642, 1512, 1092; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.29 (s, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.78 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 6.33 (s, 1H), 5.63 (s, 2H), 5.11 (s, 2H), 4.75 (s, 1H), 4.13–4.25 (m, 2H), 3.73 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO) δ 168.5, 167.2, 162.1, 159.6, 158.2, 157.3, 147.8, 141.9, 141.4, 135.4, 131.2, 129.3, 129.3, 129.1, 123.6, 119.2, 118.2, 114.7, 114.5, 113.5, 112.6, 110.4, 60.1, 58.1, 54.5, 51.0, 44.7; Anal. calcd. for C₂₇H₂₂ClN₅O₆, C: 59.18, H: 4.05, N: 12.78, and found, C: 59.20, H: 4.01, N: 12.70.

2-Amino-6-(hydroxymethyl)-4-(3-methoxy-4-((1-(4-methylbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-*b*]pyran-3-carbonitrile (8m)

Brown solid; m.p= 165-167 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3405, 2189, 1642, 1512, 1420, 1215; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.24 (s, 1H), 7.19–7.25 (m, 6H), 7.18 – 7.10 (m, 2H), 6.88 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 1H), 6.33 (s, 1H), 5.56 (s, 2H), 5.09 (s, 2H), 4.74 (s, 1H), 4.21 – 4.08 (m, 2H), 3.72 (s, 3H), 2.28 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 169.6, 168.2, 159.2, 149.1, 149.0, 147.0, 142.8, 137.5, 136.1, 133.6, 133.0, 129.3, 128.0, 124.6, 119.6, 119.3, 113.6, 111.5, 111.3, 61.6, 59.1, 55.4, 52.6, 39.8, 20.7; Anal. calcd. for C₂₈H₂₅N₅O₆, C: 63.75, H: 4.78, N: 13.28, and found, C: 63.72, H: 4.78, N: 13.32.

2-Amino-6-(hydroxymethyl)-4-(3-methoxy-4-((1-(4-methoxybenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-*b*]pyran-3-carbonitrile (8n)

Brown solid; m.p= 163-165 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3430, 2924, 2193, 1641, 1514; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{ppm} : 8.26 (s, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.92–6.89 (m, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.34 (s, 1H), 5.72 (t, *J* = 5.2 Hz, 1H), 5.52 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 4.76 (s, 1H), 4.18 (qd, *J* = 15.9, 5.9 Hz, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.60 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 169.5, 168.2, 159.2, 159.1, 158.3, 148.8, 142.4, 136.4, 130.1, 129.6, 127.9, 124.3, 120.1, 119.2, 114.5, 114.1, 113.6, 111.4, 69.7, 61.1, 59.1, 55.1, 52.4, 40.2; Anal. calcd. for C₂₈H₂₅N₅O₇, C: 61.87, H: 4.64, N: 12.89, and found, C: 61.85; H: 4.64; N: 12.67.

2-Amino-4-(4-((1-(4-fluorobenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)-3-methoxyphenyl)-6-(hydroxymethyl)-8-oxo-4,8-dihydropyrano[3,2-*b*]pyran-3-carbonitrile (8o)

Brown solid; m.p= 181-183 °C; FTIR (KBr), $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3441, 2193, 1637, 1510, 1223; ¹H NMR (400

MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} : 8.26 (s, 1H), 7.44 – 7.40 (m, 2H), 7.35 – 7.31 (m, 2H), 7.14 (s, 2H), 7.11 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.74 (dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, 1H), 6.29 (s, 1H), 5.59 (s, 2H), 5.07 (s, 2H), 4.71 (s, 1H), 4.09-4.21 (m, 2H), 3.69 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} : 169.5, 168.2, 163.1, 160.6, 159.2, 158.3, 148.8, 142.9, 142.4, 136.4, 132.2, 130.3, 130.3, 130.1, 124.6, 120.2, 119.2, 115.7, 115.5, 114.5, 113.6, 111.4, 61.1, 59.1, 55.5, 52.0, 45.7; Anal. calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{FN}_5\text{O}_6$, C: 61.02, H: 4.17, N: 13.18, and found, C: 61.00,; H: 4.11, N: 13.15.

پیش‌بینی مجازی ویژگی‌های دارونمایی^۲ و جنبش‌شناسی دارویی^۳

پیش‌بینی ویژگی‌های دارونمایی و جنبش‌شناسی دارویی مولکولی سه ترکیب منتخب با استفاده از نرم‌افزارهای آن‌لاین کامپیوتری انجام شد. در این مرحله، مقادیر MW^4 ، HBA^5 ، HBD^6 ، LogP^7 ، tPSA^8 و RBC^9 ترکیب‌های انتخاب شده با نرم‌افزار MarvinSketch و آنالاین pkCSM محاسبه شد. پیش‌بینی اثر ترکیب‌ها بر آنزیم‌های سیتوکروم P450، درصد جذب روده‌ای ($\text{HIA}^{10}\%$) و درصد پیوند به پروتئین‌های پلاسما ($\text{PPB}^{11}\%$) با نرم‌افزارهای ذکرشده برای سه ترکیبی که بهترین نتیجه‌های مهار آنزیم تیروزیناز را داشتند، انجام شد.

مطالعه‌های داکینگ مولکولی

ساختار بلورنگاری آنزیم تیروزیناز (PDB code: 2Y9X) دارای تروپولون^{۱۲} به‌عنوان لیگاند ذاتی از بانک اطلاعاتی پروتئین‌ها به‌دست آمد. مطالعه‌های داکینگ مولکولی با نرم‌افزار AutoDock 4.2 انجام شد. ساختارهای سه‌بعدی لیگاندها با نرم‌افزار ChemDraw رسم شد و سپس با کمک نرم‌افزار Chem3D انرژی آن بهینه‌سازی و کمینه شد. با کمک ابزار نرم‌افزار Autodock بارهای گاستایگر^{۱۳} برای لیگاند محاسبه و

تعیین فعالیت مهار تیروزیناز

برای اندازه‌گیری مقدار مهار آنزیم تیروزیناز، از یک نوع قارچی آن (EC 1.14.18.1) استفاده شد. همچنین از لوودوپا^۱ به‌عنوان پیش‌ساز، استفاده شد. محلول مادر ترکیب‌ها تحت بررسی **La-o** و کوچیک اسید در DMSO با غلظت 20 mM تهیه شد و با بافر فسفات با pH برابر با 6.8 برای رسیدن به غلظت‌های مورد نیاز رقیق شد. در آغاز، 10 میکرولیتر از ترکیب موردسنجش با 140 میکرولیتر از بافر فسفات (50 mM)، 6.8 (pH =) در میکروپلیت 96 خانه مخلوط و سپس 10 میکرولیتر از تیروزیناز قارچی با غلظت 273 U ml⁻¹ افزوده شد. پس از اینکه مخلوط در 28 °C به‌مدت 20 دقیقه پیش گرم شد، 20 میکرولیتر از محلول لوودوپا (0.7 mM) به هر خانه افزوده و تشکیل دوپاکروم در طول موج جذبی 490 نانومتر پس از 10 دقیقه دنبال شد. هر آزمون تعیین مقدار، سه بار انجام شد. از DMSO خالص به‌عنوان کنترل و کوچیک اسید به‌عنوان کنترل مثبت استفاده شد. غلظت نهایی DMSO در محلول آزمون کمتر از 2 % بود. درصد مهار با توجه به معادله 1 محاسبه شد [18].

= درصد مهار

$$(1) \quad (\text{جذب شاهد} / (\text{جذب ترکیب} - \text{جذب شاهد})) \times 100$$

اثرهای مهارتی هر ترکیب به‌شکل غلظت مورد نیاز جهت مهار 50 % فعالیت آنزیم (IC_{50}) و درصد مهار به نمایش گذاشته شد.

1. L-DOPA	2. Drug-likeness	3. Pharmacokinetic	4. Molecular weight
5. Number of H-bond acceptors	6. Number of H-bond donors	10. Human Intestinal Absorption	
8. Rotatable bond count	9. Total polar surface area	7. The octanol-water partition coefficient	
11. Plasma Protein Binding	12. Tropolone	13. Gasteiger charges	

نتیجه‌ها و بحث

شکل ۲ مراحل کلی سنتز این گروه از ترکیب‌ها را نشان می‌دهد. سنتز این ترکیب‌ها شامل سه مرحله است. در مرحله اول ابتدا آلدهید **1a-c** دارای گروه هیدروکسی با پروپارژیل برمید در حلال DMF و کاتالیست K_2CO_3 به مشتق پروپارژیل **3a-c** در دمای اتاق تبدیل می‌شود. سپس مشتق‌های آمینو-۶-(هیدروکسی متیل)-۸-اکسو-۴-فنیل-۴،۸-دی‌هیدروپیرانو [b-۲, ۳] پیران-۳-کربونیتیل (**6a-c**) با یک واکنش چند جزئی (شامل کوچیک اسید (۴)، مالونیتیل (۵) و آلدهید به‌دست‌آمده از مرحله پیشین در اتانول به همراه کاتالیست تری‌اتانول آمین و شرایط بازروانی سنتز می‌شود. در نهایت، بنزیل هالیدهای متفاوت در حضور سدیم آزید در حلال متانول به ترکیبات آزیدو تبدیل می‌شوند و در همان ظرف واکنش در حضور کاتالیست سولفات مس (II) -آسکوربیک اسید، تری‌اتیل آمین و حلال متانول وارد واکنش با حدواسط (**6a-c**) شده و ترکیب‌های نهایی **8a-o** را ایجاد می‌کند [۱۷ و ۲۰].

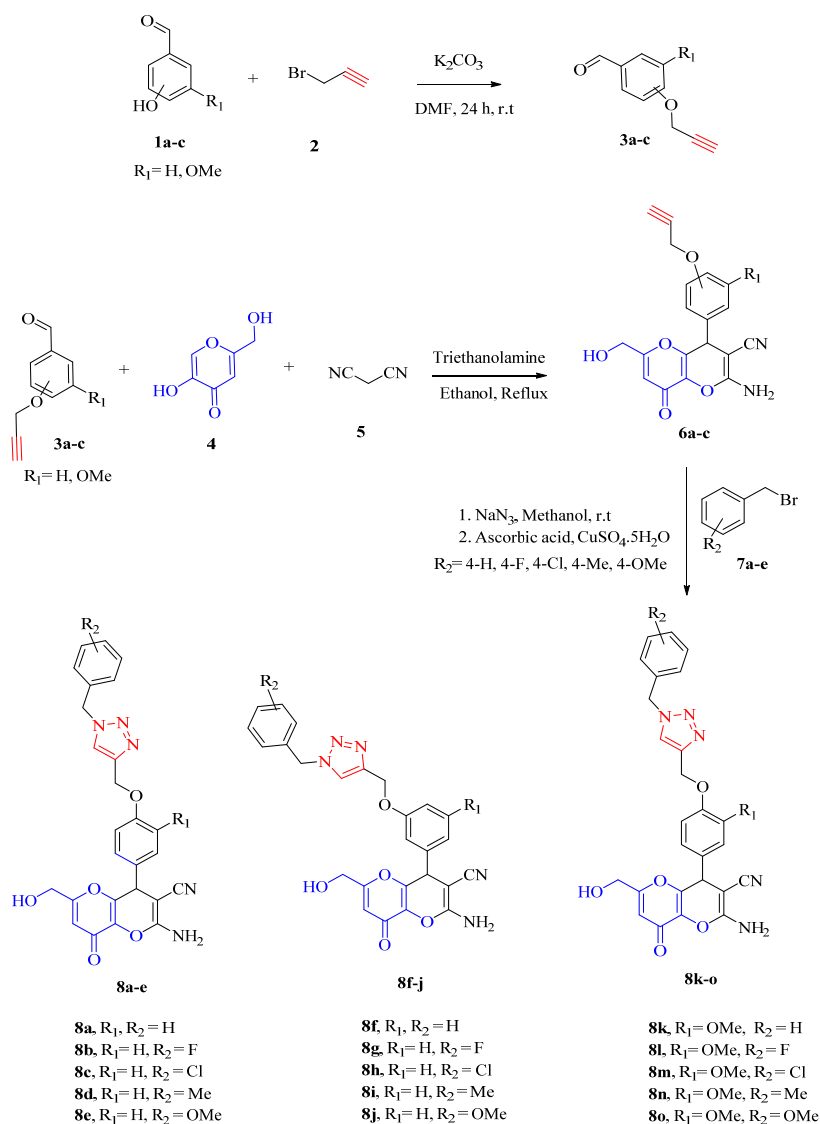
در شکل ۳، ترکیب **8i** به‌عنوان منتخبی از ترکیب‌های (**8a-o**) نمایش داده شده است و شماره اتم‌ها برپایه سامانه آیوپاک در آن مشخص شده است.

در نهایت فایل PDBQT لیگاند ساخته شد. برای ساخت فایل PDBQT آنزیم به‌ترتیب مولکول‌های آب، لیگاند و بخش‌های اضافی مشابه از آنزیم حذف شد. هیدروژن‌ها افزوده شدند و هیدروژن‌های ناقصیده ادغام شده و بار کولمن با آن افزوده شد. Scoring grid box برای AutoDock در مرکز $Cu-401$ قرار گرفت (x-مرکز: -81064 ، y-مرکز: -25776 ، z-مرکز: -39384 - بود). اندازه جعبه $50 \times 52 \times 64$ نقطه با مقدار فاصله‌گذاری 0.375 آنگستروم تنظیم شد. تجزیه و تحلیل خوشه‌ای با استفاده از تحمل $2/0$ مجذور میانگین ریشه (RMS^1) بر نتیجه‌های داکینگ انجام شد و پایین‌ترین انرژی صورت‌بندی از پرجمعیت‌ترین گروه برای تجزیه انتخاب شد. تصویرپردازی گرافیکی با نرم‌افزار Discovery Studio Client (نسخه ۲۰۲۱) انجام شد.

روش تجزیه و تحلیل داده‌ها

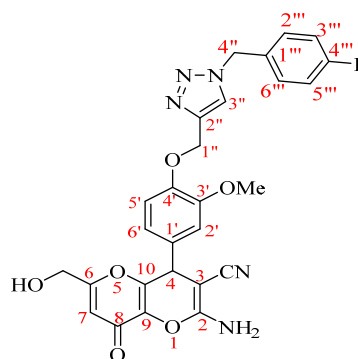
شناسایی ترکیب‌های سنتز شده با طیف‌سنجی‌های FTIR، ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ انجام شد. تجزیه و تحلیل داده‌های به‌دست آمده، برپایه قدرت مهارتی (درصد مهار) خواهد بود که با آزمون طیف‌سنجی در طول موج 490 نانومتر انجام شد و ترکیب دارای بیشترین قدرت مهارتی، برای بررسی ویژگی جنبش‌شناسی دارویی و چگونگی پیش‌بینی برهم‌کنش ترکیب‌ها با آنزیم تیروزیناز انتخاب شد.

1. Root mean square (RMS)



شکل ۲ طرح‌واره کلی سنتز ترکیب‌های مورد مطالعه

داده شده است. از کوچیک اسید به عنوان ترکیب استاندارد استفاده شده است. ترکیب‌های مورد مطالعه کوچیک اسید دارای حلقه ۱،۲،۳-تری‌آزول را می‌توان به سه گروه (۱) بر پایه آلدهید ۴-هیدروکسی پروپارژیل (8a-e)، (۲) بر پایه آلدهید ۳-هیدروکسی پروپارژیل (8f-j) و (۳) بر پایه آلدهید وانیلین پروپارژیل (8k-o) تقسیم کرد. باتوجه به این که ترکیب‌ها دارای اثرات مهاری در حد درصد مهار بودند، نمی‌توان بیان دقیقی در مورد رابطه ساختمان- اثر داشت. با این حال مشتق‌های گروه اول و سوم به‌طور کلی فعالیت مهاری مشابهی در قیاس با مشتق‌های گروه دوم از خود نشان دادند. در مشتق‌های هر دو گروه دیده می‌شود که ترکیب‌ها (8a و 8k) دارای کمترین فعالیت مهاری با درصد مهار ۱۸/۱۵ و ۳۱/۱۲ هستند. استخلاف‌های الکترون‌کشنده فلئور و کلر در موقعیت پارای بخش بنزیلی در گروه اول ترکیب‌ها (8b و 8c) به ترتیب درصد مهاری ۲۷/۲۳ و ۳۸/۹۸ از خود نشان دادند و همین استخلاف در گروه سوم ترکیب‌ها (8l و 8m) به ترتیب درصد مهاری ۳۷/۵۷ و ۳۷/۹۲ داشتند. همچنین، استخلاف‌های الکترون‌دهنده متیل و متوکسی در موقعیت پارای بخش بنزیلی در گروه اول ترکیب‌ها (8d و 8e) به ترتیب درصد مهاری ۴۰/۱۲ و ۳۲/۵۱ از خود نشان دادند و همین استخلاف در گروه سوم ترکیب‌ها (8n و 8o) به ترتیب درصد مهاری ۴۲/۵۲ و ۳۶/۱۳ داشتند. به نظر می‌رسد استخلاف‌های الکترون‌دهنده و لیپوفیل مانند متیل منجر به بهبود اثر می‌شوند. گروه دوم دارای تفاوت ساختار بیشتری با گروه اول و سوم هستند، زیرا بر پایه ۳-هیدروکسی‌بنزالدهید ساخته شده‌اند. در این گروه ترکیب 8f بدون هیچ استخلافی دارای بیشترین درصد مهار با مقدار ۴۵/۵۳ است. وجود استخلاف الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده منجر به کاهش فعالیت مهاری به میزان جزئی می‌شود.

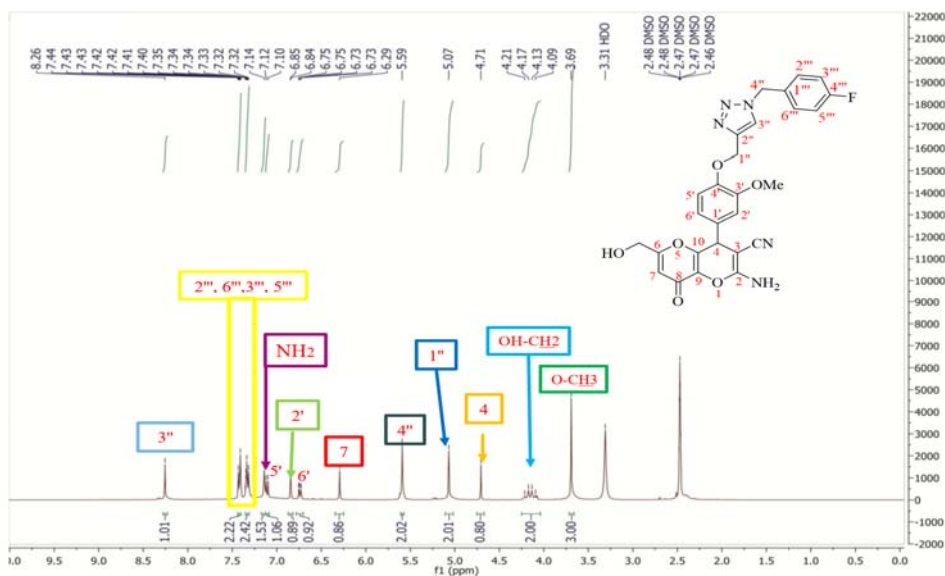


شکل ۳ ساختار شیمیایی و شماره‌گذاری ترکیب 8l

در شکل ۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به ترکیب 8l آورده شده است. همان‌طور که در این طیف مشاهده می‌شود، قله مربوط به پروتون کربن شماره ۳'' بر حلقه تری‌آزول در ناحیه ۸/۲۶ ppm پدیدار شده است. قله هیدروژن‌های حلقه آروماتیک فلئورو بنزیل بر کربن‌های شماره ۶''، ۳'' و ۲'' در ۵''، ۷/۳۳ تا ۷/۴۲ ppm مشاهده می‌شود و قله هیدروژن‌های حلقه آروماتیک بنزیل بر کربن‌های شماره ۵'، ۲' و ۱' به ترتیب در ۶/۸۵۳، ۷/۱۰ و ۶/۷۵ ppm است. همچنین قله مربوط به هیدروژن بر کربن شماره ۴ حلقه پیران در ۶/۲۹ ppm و پیک مربوط به هیدروژن بر کربن شماره ۴، حلقه پیران در ۴/۷۱ ppm نمایان شده است. پیک مربوط به هیدروژن بر کربن شماره ۱''، در ۵/۰۷ ppm نمایان شده است. همچنین، قله هیدروژن‌های استخلاف متوکسی حلقه آروماتیک بنزیل در ۳/۶۹ ppm و قله هیدروژن‌های متیلن، متیلن-هیدروکسی بر کربن شماره ۶ حلقه پیران در گستره ۴/۰۹ تا ۴/۲۱ ppm مشخص شده است. در آخر هم قله تک‌شاخه هیدروژن‌های گروه آمین بر کربن شماره ۲ در ۷/۱۴ ppm ظاهر شد.

ارزیابی برون‌تنی میزان مهار آنزیم تیروزیناز

با توجه به نتیجه‌های آزمون برون‌تنی مهار آنزیم تیروزیناز، بیشتر ترکیب‌ها قدرت مهاری متوسطی را از خود نشان دادند که نتیجه‌ها به صورت درصد مهار در جدول نمایش



شکل ۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به ترکیب 8i

جدول ۱ مقادیر درصد مهار ترکیب‌های 8a-o در برابر آنزیم تیروزیناز

مهار تیروزیناز (%)	R ₂	R ₁	ترکیب A	ردیف
۱۸٫۱۵ ± ۱٫۰۵	H	H	8a	۱
۲۷٫۲۳ ± ۴٫۱۵	F	H	8b	۲
۳۸٫۹۸ ± ۲٫۶۵	Cl	H	8c	۳
۴۰٫۱۲ ± ۲٫۸۸	CH ₃	H	8d	۴
۳۲٫۵۱ ± ۳٫۱۶	OCH ₃	H	8e	۵
۴۵٫۵۳ ± ۳٫۰۵	H	H	8f	۶
۳۸٫۲۱ ± ۳٫۵۵	F	H	8g	۷
۳۹٫۲۶ ± ۲٫۱۵	Cl	H	8h	۸
۳۶٫۱۱ ± ۴٫۲۱	CH ₃	H	8i	۹
۳۲٫۵۱ ± ۳٫۱۶	OCH ₃	H	8j	۱۰
۳۱٫۱۲ ± ۲٫۹۶	H	OCH ₃	8k	۱۱
۳۷٫۵۷ ± ۴٫۲۱	F	OCH ₃	8l	۱۲
۳۷٫۹۲ ± ۳٫۴۵	Cl	OCH ₃	8m	۱۳
۴۲٫۵۲ ± ۲٫۰۵	CH ₃	OCH ₃	8n	۱۴
۳۶٫۱۳ ± ۳٫۵۶	OCH ₃	OCH ₃	8o	۱۵
۱۹٫۶۹ ± ۲٫۱۱ μM			کوچیک اسید	۱۶

در مورد سه ترکیب (8n و 8f، 8d) بیش‌بینی دارونمایی (Drug-Likness) بررسی و محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که چهار متغیر اول ترکیب‌های 8d و 8f از قانون 5 لیپینسکی پیروی می‌کنند و PSA به مقدار ناچیزی ($PSA \geq \text{Å}$) (140) فراتر از گستره تعیین شده است. همچنین، برپایه مطالعه‌های پیشین یکی از متغیرها می‌تواند خارج از گستره مجاز باشد [22]. درحالی‌که برای ترکیب 8n دو مورد MW و PSA خارج از گستره هنجار قرار می‌گیرد.

نتیجه‌های جنبش‌شناسی دارویی و سمیت در جدول 3 خلاصه شده‌اند. درصد جذب روده‌ای (HIA^3) بین 74/53 تا 88/57 است که در گستره پذیرفته شده قرار دارد. حجم توزیع (VD_{SS}^4) یک عامل جنبش‌شناسی دارویی است که نشان‌دهنده تمایل یک دارو برای ماندن در پلاسما یا توزیع دوباره آن در سایر محفظه‌های بافتی است.

برپایه این نرم افزار آنلاین مقدار پذیرفته‌شده برای VD_{SS} به صورت $0.15 < \text{Log } VD_{SS} < 0.45$ Log L/Kg است. بنابراین، ترکیب‌های سنتز شده دارای $\text{Log } VD_{SS}$ در گستره پذیرفته شده هستند.

برای سوخت‌وساز پیش‌بینی می‌شود همه ترکیب‌ها به‌عنوان پیش‌ساز یا مهارکننده CYP450 3A4 عمل کنند. در حالی که انتظار می‌رود به‌عنوان پیش‌ساز یا مهارکننده CYP450 2D6 و CYP450 2D19 نباشند. با توجه به دفع، انتظار می‌رود هیچ یک از ترکیب‌ها، پیش‌ساز انتقال‌دهنده کاتیون آلی 2 کلیه (OCT2) نباشند. در نهایت، همه ترکیب‌ها از نظر حساسیت پوستی بررسی شدند که پیش‌بینی می‌شود که حساسیت‌زا نباشند. در ادامه سمیت سلولی با نرم‌افزار برخط pro-Tox-II ارزیابی شد و برپایه پیش‌بینی هیچ‌کدام سمیت سلولی ندارند.

نتیجه‌های پیش‌بینی شده از ویژگی جنبش‌شناسی دارویی ترکیب‌های منتخب

ترکیب‌های (8n و 8f، 8d) با بهترین درصد فعالیت مهارری آنزیم تیروزیناز برای محاسبه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی انتخاب [22 و 23] و با نرم‌افزارهای آنلاین pkCSM و MarvinSketch این ویژگی‌ها محاسبه شدند. قانون 5 لیپینسکی برای این ترکیب‌ها، شامل $MW \geq 500$ ، $HBA \geq 10$ و $HBD \geq 5$ ، $\text{Log } P \geq 5$ ، $PSA \geq 140 \text{ Å}^2$ و $RBC \geq 10$ برای پیش‌بینی فراهمی زیستی آن‌ها بررسی و محاسبه شد. نتیجه‌ها در جدول 2 نشان داده شده‌اند. برای پیش‌بینی ویژگی جنبش‌شناسی دارویی¹ شامل جذب، توزیع، سوخت و ساز دفع و سمیت (ADMET) ترکیب‌های انتخاب شده (8n و 8f، 8d)، از نرم‌افزار آنلاین استفاده شد و نتیجه‌های آن در جدول 3 ارائه شده است.

قانون لیپینسکی² برای این ترکیب‌ها، شامل $MW \geq 500$ ، $HBA \geq 10$ و $HBD \geq 5$ ، $\text{Log } P \geq 5$ و $RBC \geq 10$ است که می‌تواند با متغیرهای دیگری مانند $PSA \geq 140 \text{ Å}^2$ نیز به‌منظور بهبود آن، همراه باشد. همان‌طور که در جدول 2 مشاهده می‌شود.

جدول 2 ویژگی‌های دارونمایی ترکیب‌های سنتز شده 8n و 8f، 8d

ردیف	ترکیب	HBD	HBA	MW	Log P	RBC	PSA
1	8d	2	10	497,511	2,87	7	154,74
2	8f	2	10	484,483	2,56	7	145,51
3	8n	2	10	527,537	2,88	7	163,97

1. Pharmacokinetic 2. Lipsinki's rule of 5 3. Human Intestinal Absorbtion 4. Steady state volume of distribution (VDss)

جدول ۳ پیش‌بینی ویژگی ADME*-Tox ترکیب‌های سنتز شده 8n و 8f

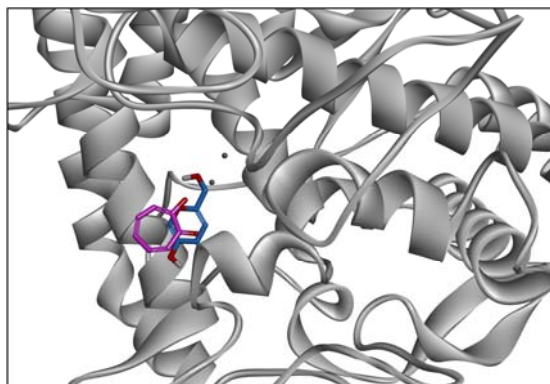
سمیت		دفع	دگردشتی						توزیع	جذب		
بازدارنده hERG** I	حساس‌سازی پوست		سمیت سلولی	پیش‌ساز Renal OCT2	پیش‌ساز CYP2C19	مهار CYP2C9	پیش‌ساز CYP2D6	مهار CYP2D6		پیش‌ساز CYP3A4	مهار CYP3A4	VDss (logL/Kg)
خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	بله	بله	-۰,۰۲۱	۷۴,۵۳	8d
خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	بله	بله	۰,۱۱۶	۸۸,۵۷	8f
خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	خیر	بله	بله	۰,۴۱۱	۸۳,۴۴	8n

* Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion (ADME)

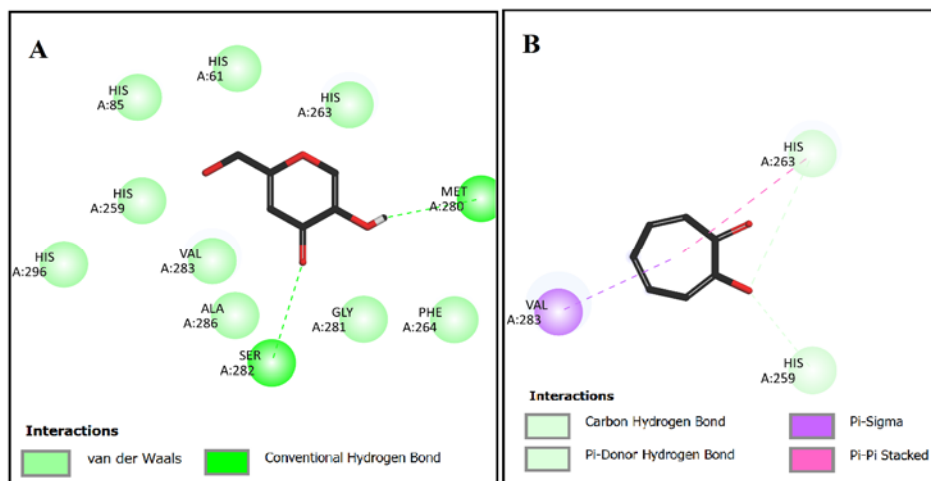
** Human ether-a-go-go related gene (hERG)

مطالعه‌های داکینگ مولکولی

داکینگ ترکیب موثر 8f، تروپولون و کوچیک اسید برای بررسی برهم‌کنش بین این لیگاندها و آنزیم تیروزیناز با کمک نرم‌افزار AutoDock انجام شد. بهترین هم‌صورت^۱ و امتیاز داکینگ برای هر لیگاند تعیین شد. همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است، حفره پیوند پیش‌ساز شش آمینواسید هیستیدین یون‌های مس را احاطه کرده و بقایای آمینواسیدهای Ser282 و Met280 محل اصلی پیوند کوچیک اسید و ایجاد پیوند هیدروژنی است. تروپولون نیز در مکان فعال همانند کوچیک اسید قرار می‌گیرد و با بقایای His263 و His259 پیوند هیدروژنی ایجاد می‌کند، در حالی که برهم‌کنش آب‌گریز پای با His263 و Val283 برقرار می‌کند.



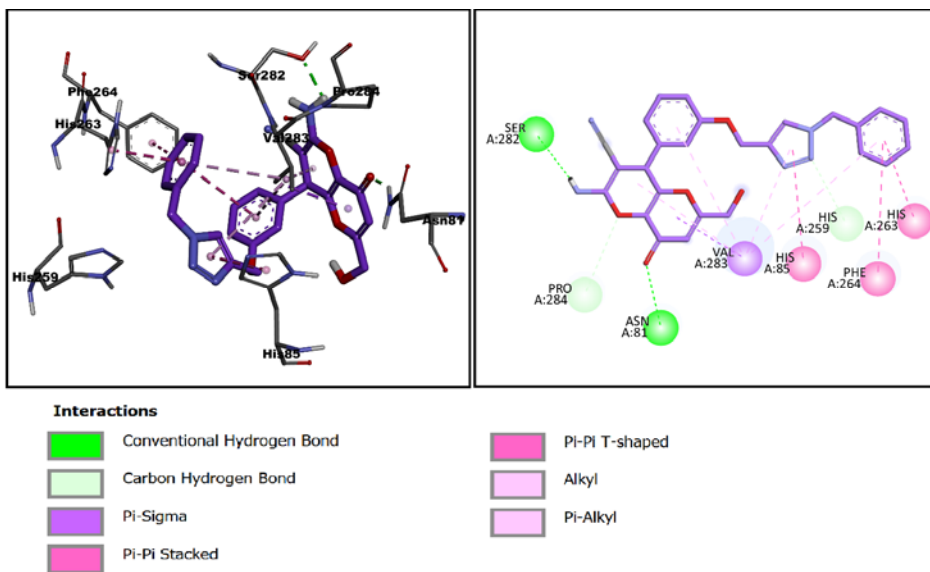
شکل ۵ کوچیک اسید (به رنگ آبی) و تروپولون (به رنگ بنفش) در مکان فعال آنزیم تیروزیناز



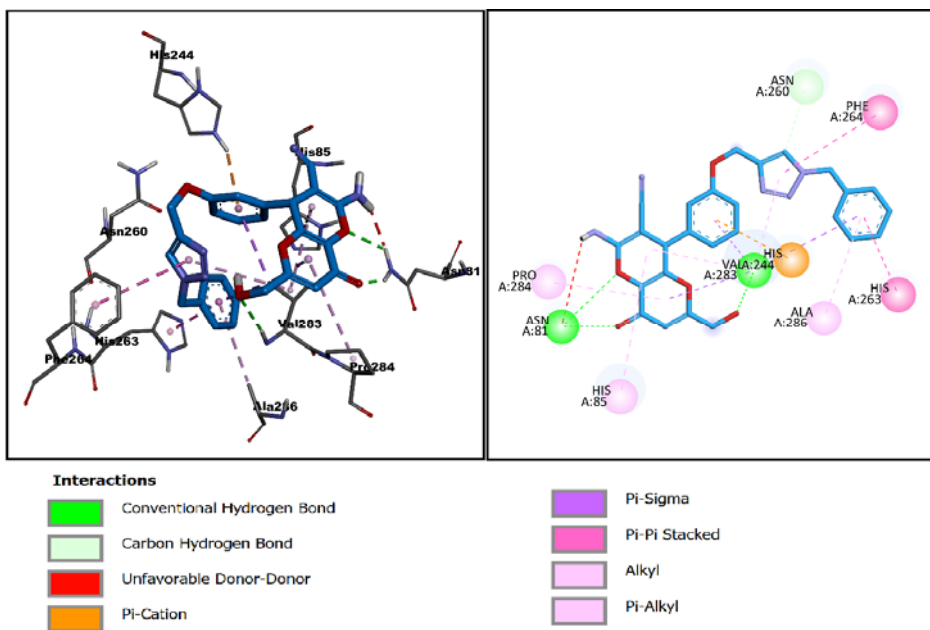
شکل ۶ نمایش دو بعدی برای برهم کنش‌های ترکیب کوچک اسید (A) و تروپولون (B) با آمینواسیدهای موجود در مکان تیروزیناز

برهم کنش دوبعدی و سه‌بعدی انانتیومر *R* ترکیب 8f با مکان فعال نمایش داده شده است. به طوری که مشاهده می‌شود قسمت بنزیلوکسی به سمت دهانه حفره مکان فعال جهت‌گیری می‌کند و با آمینو اسیدهای His244 و His263 وارد برهم کنش‌های استکینگ پای-پای می‌شود و پای-آلکیل با Ala286 برقرار می‌کند. تری‌آزول وارد برهم کنش پای-پای و هیدروژنی به ترتیب با آمینواسیدهای Phe264 و Asn260 می‌شود. Val283 وارد برهم کنش پای-آلکیل با حلقه فنیل مرکزی، تری‌آزول و کبودی‌هیدروپیران می‌شود. فنیل مرکزی همچنین، با اسید آمینه His244 برهم کنش پای-کاتیون ایجاد می‌کند. بخش کبودی‌هیدروپیران در اطراف مکان فعال که دارای اسید آمینه‌های مناسب برای پیوند هیدروژنی است جهت‌گیری می‌کند و گروه کربونیل برهم کنش پیوند هیدروژنی با Asn81 و گروه آمین برقرار می‌کند. همچنین، گروه آمین یک برهم کنش نامطلوب پیوند هیدروژنی دهنده-دهنده با Asn81 ایجاد می‌کند.

شکل‌های ۷ و ۸ داکینگ ترکیب 8f را در مکان فعال آنزیم تیروزیناز نشان می‌دهد. از آنجایی که ترکیب‌ها دارای مرکز دستوار هستند، دو انانتیومر *S* و *R* دارند و محاسبه‌های داکینگ برای هر دو انانتیومر، در شکل ۷ تا ۸ نمایش داده شده است. در شکل ۷ برهم کنش دو بعدی و سه بعدی انانتیومر *S* ترکیب 8f با مکان فعال نمایش داده شده است. به طوری که مشاهده می‌شود قسمت بنزیلوکسی به سمت دهانه حفره مکان فعال جهت‌گیری می‌کند و با آمینو اسیدهای His283 و Phe264 وارد برهم کنش‌های استکینگ پای-پای می‌شود. حلقه تری‌آزول برهم کنش‌های پای-پای با His85 برقرار می‌کند. فنیل مرکزی با اسید آمینه Val283 برهم کنش پای-آلکیل فعال ایجاد می‌کند. بخش کبودی‌هیدروپیران در اطراف مکان فعال که دارای اسید آمینه‌های مناسب برای پیوند هیدروژنی است جهت‌گیری می‌کند و گروه کربونیل برهم کنش پیوند هیدروژنی با Asn81 و گروه آمین با Ser82 برقرار می‌کند. در شکل ۸



شکل ۷ نمایش دو بعدی و سه بعدی برای برهم‌کنش‌های انانتیومر S از ترکیب 8f با اسید آمینه‌های مکان فعال تیروزیناز



شکل ۸ نمایش دو بعدی و سه بعدی برای برهم‌کنش‌های R از ترکیب 8f با اسید آمینه‌های مکان فعال تیروزیناز

مهاری متوسط داشته باشند. باتوجه به این که ترکیبها دارای اثرهای مهاری در حد درصد مهار بودند نمی توان بیان دقیقی در مورد رابطه ساختمان- اثر داشت. مطالعه های داکینگ ترکیب 8f نشان داد پیوند بین مهارکننده و آنزیم از راه هیستیدین های دهانه کانال ورودی مکان فعال آنزیم انجام می شد. همچنین، بررسی ویژگی های دارونمایی و جنبش شناسی دارویی با سرورهای محاسباتی برخط نشان داد که ترکیب های منتخب توانستند ویژگی های دارونمایی برپایه قوانین لیپینسکی و کینتیکی قابل قبول بدون هیچ نوع سمیتی داشته باشند.

سپاسگزاری

این پژوهش با شماره پروژه ۹۸۰۵۱۵۳۷۲۴ توسط معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان حمایت شد.

نتیجه گیری

پانزده ترکیب کوچک اسید دارای حلقه ۳،۲،۱-تری آزول 8a-o طی سه مرحله سنتز شد. در مرحله اول ترکیب های آلدهیدی پروپارژیله 3a-c از آلدهیدهای دارای گروه هیدروکسیل سنتز شد. در مرحله دوم واکنش سه جزیی شامل آلدهیدهای پروپارژیله، مالونیتریل، و کوچک اسید در حلال اتانول منجر به تولید حدواسط ۲-آمینو-۶-(هیدروکسی متیل)-۸-اکسو-۴-فنیل-۸،۴-دی هیدروپیرانو [۳،۲-b] پیران-۳-کربونیتریل 6a-c شدند. در مرحله سوم واکنش شیمی کلک با روش کلاسیک شارپلس انجام شد و مشتق های کوچک اسید دارای حلقه ۳،۲،۱-تری آزول سنتز و در مرحله بعد در برابر آنزیم تیروزیناز ارزیابی شدند. با توجه به نتیجه های آزمون برون تی مهار آنزیم تیروزیناز، بیشتر ترکیبها توانستند قدرت

مراجع

- [1] Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V.V.; Noodleman, L.; Sharpless, K.B.; Fokin, V.V.; J. Am. Chem. Soc. 127, 210-216, 2005.
- [2] Hein, J. E.; Fokin, V.V.; Chem. Soc. Rev. 39, 1302-15, 2010.
- [3] Jiang, X.; Hao, X.; Jing, L.; Wu, G.; Kang, D.; Liu, X.; Zhan, P.; Expert. Opin. Drug. Discov. 14, 779-789, 2019.
- [4] Vaibhav, S.; Lakshaman, K.; Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci. 3, 977-82, 2012.
- [5] Nursid, M.; Marraskuranto, E.; Septorini, D.; Batubara, I.; Squalen Bull. Mar. Fish. 14, 33-42, 2019.
- [6] Narayanaswamy, N.; Duraisamy, A.; Balakrishnan, K.; Int. J. Pharma Bio Sci. 2, 294-303, 2011.
- [7] Zimmermann Franco, D.C.; Goncalves de Carvalho, G.S.; Rocha, P.R.; da Silva Teixeira, R.; Da Silva, A.D.; Barbosa Raposo, N.R.; Molecules. 17, 11816-11825, 2012.
- [8] Sharma, K.; Joshi N.; Goyal, C.; Anc. Sci. Life. 31, 18-25, 2015.
- [9] Kamaraj, B.; Purohit, R.; Bio. Med. Res. Int. 2013, 697051, 2013.
- [10] Kanteev, M.; Goldfeder, M.; Fishman, A.; Protein Sci. 24, 1360-9, 2015.
- [11] Mohania, D., Chandel, S.; Kumar, P.; Verma, V.; Digvijay, K.; Tripathi, D.; Choudhury, K.; Mitten, S. K.; Shah, D.; "Ultraviolet Radiations: Skin Defenc-Damage Mechanism" in: Ahmad, S. (eds) "Ultraviolet Light in Human Health, Diseases and Environment, Advances in Experimental Medicine and Biology", vol 996. Springer, Cham., 2017.
- [12] Ullah, S.; Son, S.; Yun, H.; Kim, Y.D.H.; Chun, P.; Moon, H.R.; Expert Opin. Ther. Pat. 26, 347-62, 2016.
- [13] Wan, H.M.; Chen, C.C.; Giridhar, R.; Chang, T.S., Wu, W.T.; Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 32(6), 227-233, 2005.
- [14] Jones, K.; Hughes, J.; Hong, M.; Jia, Q.; Orndorff, S.; Pigment. Cell. Res. 15, 335-40, 2002.

- [15] Xu, X.; Zhang, P.J.; Elder, D.E.; Arch. Pathol. Lab. Med. 127, 1083-4, 2003.
- [16] Taranto, F.; Pasqualone, A.; Mangini, G.; Tripodi, P.; Miazzi, M.; Pavan, S.; Int. J. Mol. Sci. 18, 377, 2017.
- [17] Najafi, Z.; Esmaili, S.; Khaleseh, B.; Babae, S.; Khoshneviszadeh, M.; Chehardoli, G.; Akbarzadeh, T.; Sci Rep. 12, 19917, 2022.
- [18] Karimian, S.; Ranjbar, S.; Dadfar, M.; Khoshneviszadeh, M.; Gholampour, M.; Sakhteman, A.; Khoshneviszadeh, M.; Mol. Divers. 25(4), 2339-49, 2021.
- [19] Somakala, K.; Amir, M.; Sharma, V.; Wakode, S., Monatsh. Chem. 147 (11), 2017-2029, 2016.
- [20] Dgachi, Y.; Martin, H.; Malek, R.; Jun, D.; Janockova, J.; Sepsova, V.; Soukup, O.; Iriepa, I.; Moraleda, I.; Maalej, E.; Carreiras, M.C.; Refouvelet, B.; Chabchoub, F.; Marco-Contelles, J.; Ismaili, L., J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 34 (1), 163-170, 2019.
- [21] Buckley, B.R.; Figueres, M.M.; Khan, A.N.; Heaney, H., Synlett 27(1), 51-56, 2016.
- [22] Abdelli, I.; Benariba, N.; Adjdir, S.; Fekhikher, Z.; Daoud, I.; Terki, M.; Benramdane, H.; Ghalem, Said.; J. Biomol. Struct. Dyn. 39(3), 816-22, 2021.

سنتز و شناسایی هیدروکسی آپاتیت به روش درجا و بررسی تأثیر جایگزینی آهن برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان

مریم مسکنتی^۱، حمیدرضا آقابرگ^{۲*}، معصومه مسکین فام^۳، و فرشته مطیعی^۴

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

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

۳. استادیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، ایران.

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

دریافت: دی ۱۴۰۰ بازنگری: بهمن ۱۴۰۰ پذیرش: بهمن ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.1949138.2008

20.1001.1.17359937.1401.16.4.6.4

چکیده

در این پژوهش، پودر نانوبلور هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با آهن (FeHAp) از ترکیب یون های آهن، کلسیم نترات و بنتوکسیدفسفر با روش درجا تهیه شد. این نانوپندسازه برای تهیه داربستی بر بستر کیتوسان و سازگار با بافت استخوان، به کار گرفته شد. نمونه های تهیه شده با روش های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف شناسی تفکیک انرژی (EDS) شناسایی شدند. نتیجه های به دست آمده تهیه هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با آهن را تایید کردند. ریخت شناسی داربست ها نشان داد که ذره های FeHAp به خوبی بر بستر متخلخل کیتوسان (CS) پراکنده شده اند. نمونه های به دست آمده از نظر سمیت در برابر سلول های فیروبللاست و نیز برای ارزیابی کمی سلول های زنده متصل و رشد یافته بر داربست ها مورد آزمون برون تنی MTT قرار گرفتند. نتیجه ها نشان دادند که داربست تهیه شده، نمونه مناسبی برای بازسازی بافت استخوانی، می تواند باشد.

واژه های کلیدی: کیتوسان، هیدروکسی آپاتیت، آهن، درجا، مهندسی بافت.

مقدمه

و یک بستر با قابلیت استخوان سازی است. برای بازسازی بافت سخت، داربست سه بعدی چندسازه ای با شبکه بهم پیوسته و متخلخل و اندازه تخلخل بالا اجازه می دهد تا عملکرد سلول برای ترمیم مناسب شود [۱ و ۲]. هیدروکسی آپاتیت (HAp) بخش معدنی استخوان را تشکیل

مهندسی بافت بر پایه تقلید از فرایند ساخت و ترمیم استخوان در آزمایشگاه استوار است. سه عامل اصلی در مهندسی بافت استخوان، سلول، عامل رشد یا تمایز استخوانی

CS خالص را افزایش دهد. در سال ۲۰۱۹، فن و همکارانش میکروسفرهای مرکب کیتوسان-هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی را تهیه و از آن‌ها برای جذب مواد فنی استفاده کردند [۱۱]. طیف گسترده‌ای از کاربردهای زیست‌پزشکی برای مواد مغذی زیست‌سازگار و مغناطیسی مانند تحویل دارو، جداسازی سلول، تصویربرداری تشدید مغناطیسی و برنامه هایپرترمیا وجود دارد [۱۲ تا ۱۵]. از نانوذرات آهن اکسید درحال حاضر برای این کاربردها استفاده می‌شود، ولی نگرانی‌هایی در مورد سمیت حاد وجود دارد. از آنجا که HAp سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر است، استفاده از HAp مغناطیسی این نگرانی‌ها را کاهش می‌دهد. عنصر متداول برای تهیه HAp مغناطیسی، آهن است [۱۶ و ۱۷]. سایر فلزها نیز قابلیت مغناطیسی کردن را دارند. هرچند که با محدودیت‌هایی روبه‌رو هستند. برای مثال، باوجود اینکه کبالت برای عملکرد ویتامین B12 در بدن نیاز است، ولی مقدار بیش‌ازحد آن موجب سمیت شدید می‌شود [۱۸ تا ۲۰]. در این پژوهش، چندسازه FeHAp تهیه و با به‌کارگیری آن بر بستر کیتوسان داربست CS/ FeHAp با یک روش ساده در دمای اتاق تهیه شد. نمونه‌های به‌دست آمده با روش‌های XRD، FTIR، SEM و EDS شناسایی و از نظر سمیت در برابر سلول‌های فیبروبلاست با آزمون MTT بررسی شدند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

برای سنتر نمونه‌ها، کیتوسان، آهن (II) کلرید چهارآبه، آهن (III) کلرید شش‌آبه، کلسیم‌نیترات چهارآبه، کلسیم‌هیدروکسید، دی‌آمونیم‌هیدروژن فسفات ساخت شرکت سیگما-آلدریج، محلول‌های آمونیاک ۲۵٪ و اتانول ۹۸٪ ساخت شرکت مرک و سلول‌های فیبروبلاست (Fibroblast L929) از مرکز تحقیقات سرطان دانشگاه علوم پزشکی

می‌دهد و ترکیبی زیست‌سازگار و از نظر شیمیایی پایدار است به گونه‌ای که پس از کاشت آن در بدن، بافت استخوان جدیدی بر آن رشد می‌کند و پیوند محکمی میان این نوع کاشتنی با بدن برقرار می‌شود [۳]. به‌بیان‌دیگر، برهم‌کنش ذرات HAp با مولکول‌های آلی (پروتئین و پلی‌ساکاریدها) برای ویژگی‌های مکانیکی استخوان از اهمیت زیادی برخوردار است. هیدروکسی آپاتیت ساختاری هگزاگونال دارد و فرمول شیمیایی آن به‌صورت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ است. ترکیبات گوناگونی از این ترکیب به‌دلیل جایگزینی‌های متفاوت به‌وجود می‌آید. این جایگزینی‌ها می‌تواند در موقعیت کاتیون‌های کلسیم، گروه فسفات و یا گروه‌های هیدروکسیل صورت پذیرد [۴ تا ۶]. به‌دلیل وجود آهن در استخوان و دندان، این عنصر به‌عنوان یکی از کاتیون‌های جایگزین مورد توجه است [۷]. لی و همکارانش نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت اصلاح‌شده با آهن را در درصدهای متفاوت تهیه کردند و آزمون سمیت (MTT) را بر آن‌ها انجام دادند. همه نمونه‌های سنترشده فاقد سمیت سلولی بودند [۸]. در پژوهشی که توسط کرامر و همکارانش در سال ۲۰۱۳ انجام شد، یون‌های آهن با روش غوطه‌وری وارد ساختار آپاتیت شدند. به این صورت که نمونه‌ها در دو محلول فریک کلرید و فروس کلرید برای مدت زمان‌های معینی خیسانده شدند. نتایج EDS نشان داد نمونه‌های خیسانده شده در محلول فریک کلرید حاوی یون‌های آهن بیشتری بودند و نتایج VSM رفتار پارامغناطیسی پودرها را تاییدکرد [۹]. در سال ۲۰۱۸، حیدری و همکارانش چندسازه‌های CS / HAp / nano-Fe₃O₄ را تهیه و ویژگی مکانیکی آن‌ها، تجزیه زیستی در شرایط آزمایشگاهی و سازگاری سلول را ارزیابی کردند [۱۰]. آن‌ها دریافتند که افزودن HAp و Fe₃O₄ به بستر CS می‌تواند به‌طور قابل توجهی ویژگی‌های مکانیکی

ایران، خریداری شدند. برای بررسی ساختارچندسازه‌ها، دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) فیلیپس مدل PW 1800، ساخت هلند، طیف‌سنج فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Perkin Elmer 100، ساخت آمریکا، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY-EM3200 مجهز به دستگاه طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS)، ساخت چین و طیف‌نورسنج ساخت شرکت BioTek آمریکا استفاده شد. همچنین، دستگاه pH متر مدل Metrohm-827، ساخت سوییس، دستگاه گریزانه مدل Kokusan HL-7، ساخت ژاپن، گرم‌خانه Binder، ساخت آلمان و طیف‌نورسنج ساخت شرکت Biotek به کارگرفته شدند.

سنتر داربست نانوجندسازه‌ها

پودر کیتوسان (درجه استحصال ۸۵٪، سیگما-آلدریج) در استیک اسید (۱٪، سیگما-آلدریج) حل شد تا محلول ۱٪ کیتوسان به دست آید. مقدار مشخصی از HAp و FeHAp به طور جداگانه به محلول یادشده، افزوده شد. نمونه‌های به دست آمده در دمای ۲۰- درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت جامد شدند. برای خشک کردن مخلوط‌های جامد یادشده در دمای ۳۵ درجه سلسیوس به مدت ۳۶ ساعت از دستگاه خشک‌کن اتجمادی استفاده شد. فرآورده‌های نهایی به صورت CS/FeHAp و CS/HAp نام‌گذاری شدند.

آزمون زیست‌سازگاری MTT

آزمون MTT برای سنجش مقدار یا نسبت تکثیرسلولی کاربرد دارد و پایه آن رنگ‌سنجی برای اندازه‌گیری کاهش ۳- (۴، ۵-دی‌متیل‌تيازول-۲-ایل)-۲، ۵-دی‌فنیل‌تترازولیم (MTT) زردرنگ در حضور آنزیم سوکسینات‌دهیدروژناز است. MTT در هنگام ورود به سلول و عبور از میتوکندری به فرآورده بنفش‌رنگ و نامحلول فرمازان کاهیده می‌شود. سپس، سلول‌ها در یک حلال‌آلی (مانند دی‌متیل‌سولفوکسید) حل می‌شوند. واکنشگر آزادشده فرمازان به روش طیف‌نورسنجی اندازه‌گیری می‌شود. از آنجا که کاهش MTT تنها می‌تواند در سلول‌های فعال دگرگشتی رخ دهد، سطح فعالیت می‌تواند معیاری از بقای سلولی باشد.

سنتر درجا نانوجندسازه‌ها

در ابتدا محلول‌های، ۲۳/۴۰ گرم از کلسیم هیدروکسید در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب، ۲۰/۷۵ گرم فسفریک‌اسید در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب، ۶/۰۳ گرم آهن (II) کلرید چهارآبه در ۷۵ میلی‌لیتر آب و ۸/۲۳ گرم از آهن (III) کلرید شش‌آبه در ۷۵ میلی‌لیتر آب به طور جداگانه تهیه و با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شدند. سپس، مخلوط‌های آهن (II) کلرید چهارآبه، آهن (III) کلرید شش‌آبه و فسفریک‌اسید با بورت هم‌زمان و به صورت قطره‌قطره به بشر حاوی محلول کلسیم هیدروکسید در دمای محیط افزوده و به مدت یک‌شبانه روز در دمای محیط و به طور ساکن در آزمایشگاه قرار داده شدند. فرآورده به دست آمده پس از ۲۴ ساعت با آب یون‌زدوده برقیف بوخنر شسته شد تا pH محلول زیر قیف برابر با ۷ شود. رسوب به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آون قابل برنامه‌ریزی قرار داده شدند. رنگ رسوب‌های به دست آمده نارنجی بود. یک روش تبادل یونی ساده برای جایگزینی یون‌های Ca^{2+} با Fe^{2+} و Fe^{3+} در شبکه بلوری HAp به کارگرفته شد. منابع تأمین‌کننده یون‌های کلسیم، فسفر و آهن به ترتیب کلسیم نیترات چهارآبه $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ، دی‌آمونیم هیدروژن فسفات

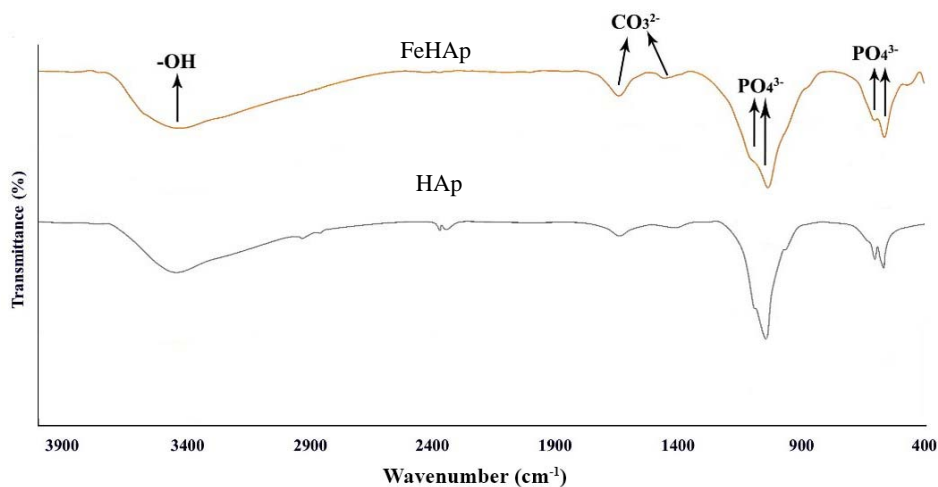
همچنین، نوارهای 1410 و 1460 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربنات است. به طور تقریبی طیف هر دو نمونه یکسان است. این نشان می‌دهد که FeHAp و HAp خالص گروه‌های عاملی مشابه دارند. نتایج به دست آمده با نتایج گزارش شده همخوانی دارند [۲۱ تا ۲۳]. شکل ۲، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با آهن به روش درجا و الگوی هیدروکسی آپاتیت را در گستره 2θ از 4° تا 60° نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی هیدروکسی آپاتیت را می‌توان در الگوی این نمونه‌ها مشاهده کرد. وجود سه پیک شدید در 2θ برابر با $25/90$ ، $31/95$ و $49/50^\circ$ متناظر با صفحه‌های بلوری (002) ، (211) و (213) و همخوانی این الگو با الگوی استاندارد (JCPDS No. = 09-432)، بیانگر تشکیل فاز بلوری هیدروکسی آپاتیت است [۲۴ تا ۲۵]. در این الگوها هیچ ناخالصی مشاهده نمی‌شود. پهن بودن پیک‌ها مربوط به بلورینگی پایین هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده است که به ساختار استخوان طبیعی نزدیک است. مقایسه الگوی نمونه هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با آهن با الگوی هیدروکسی آپاتیت، بیانگر جایگزینی آهن در ساختار هیدروکسی آپاتیت است. توزیع اندازه نمونه‌های تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. شکل ۳، تصویر SEM از چندسازه FeHAp را به همراه نمودار توزیع اندازه مربوط نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، ذرات یکنواخت و کروی هستند و ابعاد آن‌ها بیشتر در مقیاس نانو است. بررسی طیف‌های EDS نمونه‌های HAp و FeHAp نشان داد که P، Ca و O در هر دو نمونه و عنصر Fe نیز در نمونه FeHAp وجود دارد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که Fe در ساختار HAp جایگزین شده است. نتیجه کمی تجزیه عنصری نمونه‌های HAp و FeHAp با روش EDS در جدول ۱ نشان داده شده است که همخوانی خوبی با نتیجه پژوهش کرامر و همکارانش دارد [۲۵].

تکثیر سلول‌های کشت شده همراه با چندسازه مورد نظر و بدون آن با آزمون MTT اندازه‌گیری می‌شود.

برای انجام این آزمون، از سلول‌های فیروبلاست تهیه شده از مرکز تحقیقات سرطان دانشگاه علوم پزشکی ایران استفاده شد. نمونه‌ها پیش از کشت سلولی به مدت ۲۴ ساعت در محیط کشت داخل گرم‌خانه سترون و با سلول‌ها به طور یکنواخت مخلوط شدند. سپس، مخلوط به دست آمده به چاهک‌های یک صفحه از جنس پلی‌استایرن منتقل شدند. به هر کدام از چاهک‌های نمونه‌ها پس از کشت به مدت ۱، ۳ و ۷ روز، 100 میکرولیتر محلول MTT افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در گرم‌خانه حاوی 5% کربن دی‌اکسید در دمای 37 درجه سلسیوس قرار داده شدند. سپس مایع‌رویی (شناور) هر نمونه دور ریخته شد. در این مرحله، 100 میکرولیتر دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) به هر چاهک نمونه افزوده شد تا فرمازان تولید شده به طور کامل حل شود. جذب‌نوری (OD) هر نمونه در طول موج 540 نانومتر با دستگاه طیف‌نورسنج اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحلیل آماری با نرم‌افزار Microsoft Excel Worksheet 2016 انجام شد. مقایسه آماری بین همه گروه‌ها با تحلیل‌وردایی یک‌سویه و دوسویه محاسبه شد. برای همه نمونه‌ها $P < 0.05$ بود که نشان‌دهنده معنی‌دار بودن نتیجه به دست آمده بود.

نتیجه‌ها و بحث

شکل ۱، طیف‌های FTIR نمونه‌های HAp و FeHAp را در گستره 400 تا 4000 cm^{-1} نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، نوارهای گستره 560 تا 1100 cm^{-1} و همچنین، نوارهای گستره 1020 تا 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های گروه فسفات است. نوار پهن گستره 3400 تا 3569 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه OH است.

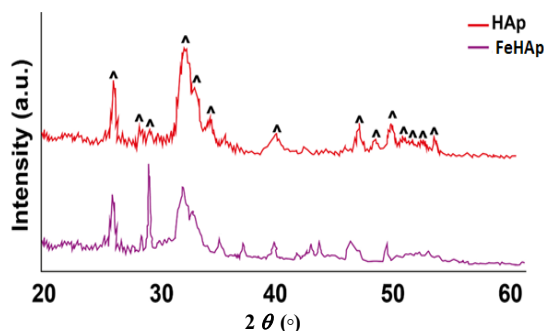


شکل ۱ طیف‌های FTIR پودرهای سنتز شده HAp و FeHAp

(بیک‌های شاخص شدید هیدروکسی‌آپاتیت با ۸ در شکل مشخص شده‌اند.)

ویژگی مغناطیسی FeHAp

آزمون VSM برای ارزیابی ویژگی مغناطیسی FeHAp در دمای محیط در یک میدان ۱۰ کیلوولت انجام شد (شکل ۴). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه FeHAp ویژگی پارامغناطیسی را نشان می‌دهد.

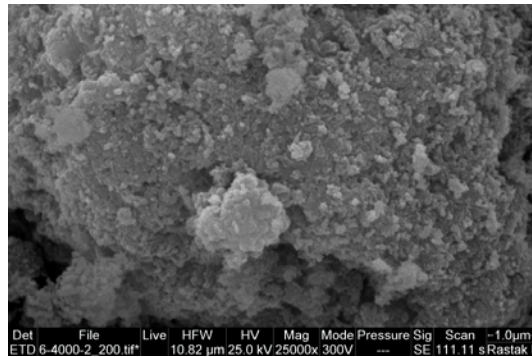
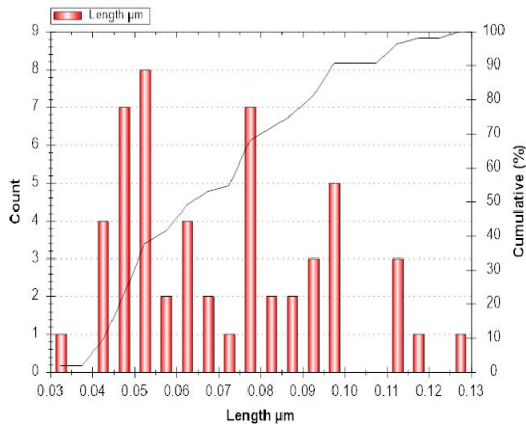


شکل ۲ مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های هیدروکسی‌آپاتیت و

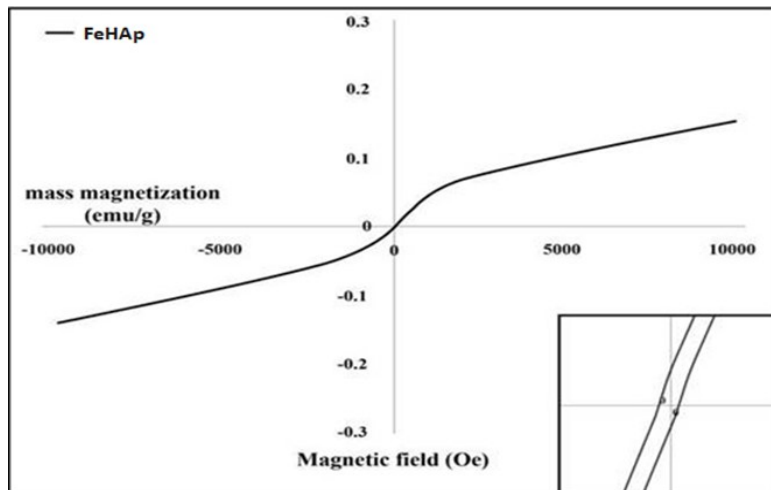
هیدروکسی‌آپاتیت اصلاح‌شده با آهن به روش درجا

جدول ۱ نتیجه تجزیه عنصری هیدروکسی‌آپاتیت و هیدروکسی‌آپاتیت اصلاح‌شده با آهن

عنصر						نمونه
Fe		Ca		P		
درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی	
-	-	۵۱٫۶	۳۵٫۷	۲۳٫۳	۲۰٫۸	HAp
۲۴٫۵	۱۰٫۵	۹٫۸	۲۷٫۳	۲۴٫۳	۲۱٫۰	FeHAp



شکل ۳ تصویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذره‌های FeHAp



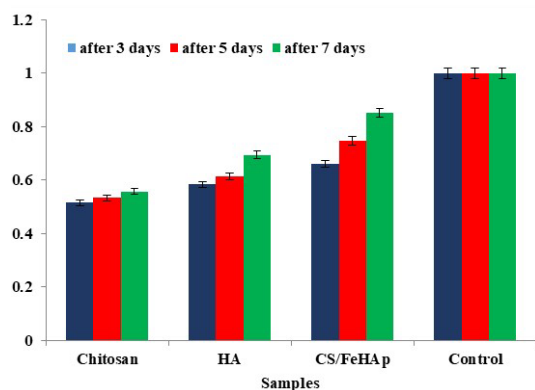
شکل ۴ نمودار مغناطیسی FeHAp

علت این پدیده می‌تواند جاذبه مغناطیسی بین ذرات FeHAp باشد که با نتایج VSM همخوانی دارد. از طرفی دیگر، ذرات مغناطیسی FeHAp با کاهش تخلخل بستر CS، ساختار داربست را تحت تأثیر قرار داده‌اند (شکل ۴-۴).

شکل ۵، تصویرهای SEM بستر کیتوسان و داربست‌های CS/HAp و CS/FeHAp را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوذره‌های HAp و FeHAp به‌طور یکنواخت بر بستر CS توزیع شده‌اند. هرچند که تجمع اندک نانوذره‌های FeHAp نیز بر بستر کیتوسان مشاهده می‌شود.

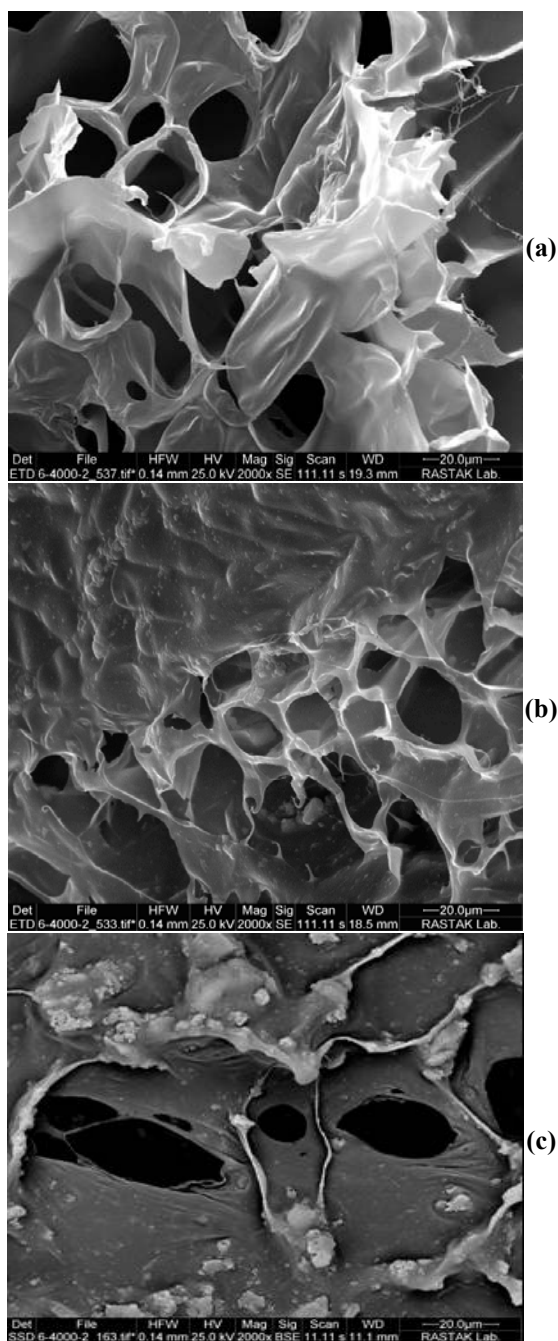
آزمون برون‌تنی (MTT)

برای ارزیابی کمی سلول‌های زنده متصل و رشد یافته بر داربست‌ها، روش MTT انجام شد [۱۵]. ماندگاری سلول‌های فیبروبلاست با تعداد سلول در واحد سطح نمونه‌ها محاسبه شد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، روشن است که CS زیست‌سازگاری خوبی دارد.



شکل ۶ آزمون برون‌تنی سلول فیبروبلاست در داربست‌های CS. CS/HAp و CS/FeHAp پس از ۳، ۵، و ۷ روز کشت سلول

با این‌حال، تعداد سلول‌ها به معنای سمی بودن نمونه‌های دیگر با ماندگاری پایین نیست. ماندگاری سلول‌های فیبروبلاست با استفاده از تعداد سلول در واحد سطح نمونه‌ها محاسبه شد. به‌بیان‌دیگر، همه نمونه‌ها با تفاوت کمی در پتانسیل پیوند سلول با یکدیگر سازگار هستند و وجود ذرات مغناطیسی FeHAp هیچ تأثیر معکوس بر زیست-سازگاری آزمایشگاهی نمونه‌ها ندارد. نتایج به‌دست‌آمده با نتایج به‌دست‌آمده توسط چاندرا و همکارانش همخوانی دارد. [۲۸]. آن‌ها از روش‌های ترکیبی ریزموج و آب‌گرمایی، HAp طبیعی دوپه‌شده با آهن را تهیه کردند. آن‌ها دریافتند که وجود یون‌های آهن هنگام آزمایش در محلول SBF منجر به فعالیت زیستی بالاتری می‌شود. داربست CS/FeHAp بیشترین سازگاری سلول را در مقایسه با سایر نمونه‌ها پس از



شکل ۵ تصویرهای SEM بستر کیتوسان (CS) و داربست‌های CS/HAp (b) و CS/FeHAp (c)

انجام داد. نوارهای جذبی طیفسنجی فرسرخ و الگوهای پراش پرتو X، تشکیل فاز معدنی در بستر آلی کیتوسان را تأیید کردند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی و تجزیه عنصری، تشکیل و توزیع ذرات نانوهیدروکسی آپاتیت و نانوهیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با آهن را در بستر زیست بسپار تحت روش سنتر درجا نشان دادند. همچنین، نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که کیتوسان بستر مناسبی برای رشد و هسته‌زایی نانوبلورهای هیدروکسی آپاتیت و نانوهیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با آهن است. همچنین، تهیه داربست‌های چندسازه کیتوسان-هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با آهن به روش خشکاندن انجمادی به دلیل شباهت داشتن به ساختار استخوان و همچنین داشتن تخلخل‌های مناسب، می‌تواند در کاربردهای مهندسی بافت استخوان به کار گرفته شود.

۷ روز کشت نشان داد که دلیل آن را می‌توان به ترکیب شیمیایی متفاوت آن و جایگزینی خوب آهن در ذرات HAP نسبت داد. سازگاری زیستی HAP دوپه شده با آهن توسط پنسیریت و همکارانش نیز گزارش شده است [۲۶] که با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارد. آن‌ها با استفاده از سلول‌های کشت شده استئوبلاست انسانی Saos-2 اثر غلظت‌های متفاوت FeHAP را در شرایط برون‌تنی بررسی کردند. این آزمایش‌ها با و بدون قرار گرفتن در معرض یک میدان مغناطیسی استاتیک انجام شد. نتایج آن‌ها در مقایسه با نانوذرات خالص HAP، زنده ماندن استئوبلاست و تکثیر سلولی بالا را نشان داد.

نتیجه گیری

سنتر نانوسازه هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده با یون آهن را می‌توان با روش تقلید زیستی در بستر کیتوسان

مراجع

- [1] Kim, C.W.; Talac, R.; Lichun, Lu.; Moore, M.; Bradford, L.; Currier, M.J.; Yaszemski, J ; Biomed. Mater. Res. A 85, 1114-9, 2008.
- [2] Shi, X.; Sitharaman, B.; Pham, Q.P.; Liang, F.; Wu, K.; Billups, W.E.; Wilson, L.J.; Mikos, A.G.; J. Biomaterials. 28, 4078-90, 2007.
- [3] Song, K.; Liu, T.; Cui, Z.; Li, X.; Ma, X.; J. Biomed. Mater. Res. A. 86, 323-32, 2008.
- [4] Cengiz, B.; Gokce, Y.; Yildiz, N.; Aktas, Z.; Calimli, A.; Colloid Surface 32, 29-33, 2008.
- [5] Wakamura, M.; Kandori, K.; Ishikawa, T.; Colloids and Surfaces 164, 297-305, 2000.
- [6] Zhu, Y.; Zhou, D.; Zan, X.; Sheng, S. and Ye, Q.; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. In Press, 112319, 2022.
- [7] Beattie, J.H.; Avenell, A.; Nutrition Research 5, 167-188, 1992.
- [8] Li, Y.; Nam, C.T.; Ooi, C.P.; Journal of Physics: Conference Series 187 012024, 2009.
- [9] Kramer, E.R.; Morey, A.M.; Staruch, M.; Suib, S.L.; Jain, M.; Budnick, J.I.; Wei, M.; Materials Science and Engineering 48, 665-673, 2013.
- [10] Kim, S.S.; Park, M.S.; Gwak, S.J.; Choi, C.Y.; Kim, B.S.; Tissue Eng 12, 2997-3006, 2006.
- [11] Nie, H.; and Wang, C.H.; J. Control. Release 120, 111-121, 2007.
- [12] Ren, J. Ren, T.; Zhao, P.; Huang, Y.; Pan, K.; J. Biomater. Sci. Polym. Ed 18, 505-517, 2007.
- [13] Saravanan, S.; Leena, R.S.; Selvamurugan, N.; J. Biol. Macromol 93, 1354-1365, 2016.
- [14] Aslani, M.; Meskinfam, M.; Aghabozorg, H.R.; Passdar, H.; Motiee, F.; Journal of

- Applied Research in Chemistry 10(4), 41-48, 2017.
- [15] Yang, L.; Jin, S.; Shi, L.; Ullah, I.; Yu, K.; Zhang, W.; Bo, L.; Zhang, X. and Guo, X.; Chemical Engineering Journal 431(4), 133459, 2022.
- [16] Khan, M.N.; Islam, J.M. and Khan, M.A.; J. Biomed. Mater. Res. 100, 3020-3028, 2012.
- [17] Oliveira, S.M.; Ringshia, R.A.; Legeros, R.Z.; Clark, E.; Yost, M.J.; Terracio, L.; Teixeira, C.C.; J Biomed Mater Res A. 94, 371-379, 2010.
- [18] Valente, J.F.A.; Valente, T.A.M.; Alves, P.; Ferreira, P.; Silva, A. and Correia, I.J.; Mater. Sci. Eng. C. 32, 2596-2603, 2012.
- [19] Kim, J.; Kim, I.S.; Cho, T.H.; Lee, K.B.; Hwang, S.J.; Tae, G., Noh, I.; Lee, S.H.; Park, Y. and Sun, K.; Biomaterials 12, 2997-3006, 2007.
- [20] Park, K.H.; Kim, S.J.; Lee, W.Y.; Song, H.J. and Park, Y.J.; Ceram. Int. 43, 2786-2790, 2017.
- [21] Xianmiao, C.; Yubao, L.; Yi, Z., Li, Z.; Jidong, L.; Huanan, W.; Materials Science and Engineering: C. 29, 29-35, 2009.
- [22] Sarath Chandra, V.; Baskar, G.; Suganthi, R.V.; Elayaraja, K.; Ahymah Joshy, M.I.; Sofi Beaula, W.; Mythili, R.; Venkatraman, G.; Narayana Kalkura, S.; ACS Applied Materials & Interfaces 4, 1200-1210, 2012.
- [23] Heidari, F.; Razavi, M.; Bahrololoom, M.E.; Yazdimamaghani, M.; Tahriri, M.; Kotturi, H. and Tayebi, L.; Ceramics International 44, 275-281, 2018.
- [24] Silva, D.M.; Caseiro, A.R.; Amorim, I.; Pereira, I.; Faria, F.; Pereira, T.; Santos, J.D.; Gama, F.M.; Mauricio, A.C.; Biomedical Materials 11, 065004, 2016.
- [25] Sarath Chandra, V.; Baskar, G.; Suganthi, R.V.; Elayaraja, K.; Ahymah Joshy, M.I.; Sofi Beaula, W.; Mythili, R.; Venkatraman, G. and Narayana Kalkura, S.; ACS Applied Materials & Interfaces 4, 1200-1210, 2012.
- [26] Panseri, S.; Cunha, C.; D'Alessandro, T.; Sandri, M.; Giavaresi, G.; Marcacci, M.; Hung, C.T.; Tampieri, A.; Journal of Nanobiotechnology 10, 1-10, 2012.
- [28] Sarath Chandra, V.; Baskar, G.; Suganthi, R.V.; Elayaraja, K.; Ahymah Joshy, M.I.; Sofi Beaula, W.; Mythili, R.; Venkatraman, G. and Narayana Kalkura, S.; ACS Applied Materials & Interfaces 4, 1200-1210, 2012.

سنتر سیلیکون کاربرد گرافیتی (g-SiC) متخلخل از ژلاتین و فوم سیلیکا برای حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی و زیستی آب

مریم افشارپور^{۱*} و عارف رستمی^۲

۱. دانشیار گروه شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۱ بازنگری: بهمن ۱۴۰۱ پذیرش: بهمن ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2023.1976773.2078



20.1001.1.17359937.1401.16.4.7.5

چکیده

در این پژوهش، سیلیکون کاربرد گرافیتی (g-SiC) متخلخل دوپه‌شده با نیتروژن به‌عنوان یک فوتوکاتالیست بدون فلز با فوم سیلیکا به‌عنوان منبع سیلیکون و ژلاتین به‌عنوان منبع کربنی سنتز شدند. ویژگی فوتوکاتالیستی این ترکیب در حذف فوتوکاتالیستی رنگ‌های آزو و ازبین‌بردن باکتری‌های گرم مثبت و منفی در نور مرئی ارزیابی شد. ساختار سنتزی g-SiC توانایی بسیار بالایی را در حذف آلاینده‌های آلی (۹۹٪ در ۱۰ دقیقه) در مقایسه با SiC تجاری (۸٪ در ۱۰ دقیقه)، نشان داد. این بهبود ویژگی فوتوکاتالیستی به ساختار گرافنی این ترکیب مربوط می‌شود که موجب افزایش انتقال الکترونی شده و سرعت بازترکیب را کاهش می‌دهد. همچنین، به‌دلیل وجود بار مثبت بر اتم‌های سیلیکون در ساختار g-SiC، مولکول‌های اکسیژن محلول در آب می‌توانند جذب این مراکز شوند و رادیکال‌های اکسیژنی را تولید کنند. این رادیکال‌ها می‌توانند به‌عنوان یک گونه فعال واکنش‌های فوتوکاتالیستی را سرعت بخشند. از طرف دیگر، استفاده از فوم سیلیکا موجب افزایش مساحت سطح شد ($191.7 \text{ m}^2/\text{g}$) و با دوپه‌شدن نیتروژن (۲/۸٪) ناشی از منبع ژلاتین، نواقص ساختاری بیشتر، قدرت جذب بالاتر و کاف نوار کوچکتر (2.16 eV) در ساختار ایجاد شد که فعالیت فوتوکاتالیستی آن را افزایش داد. نتیجه‌ها نشان داد که این ترکیب می‌تواند رنگ‌های آزو را تا ۱۰۰٪ و باکتری‌ها را تا بالای ۸۵٪ حذف کند.

واژه‌های کلیدی: سیلیکون کاربرد گرافیتی، فوتوکاتالیست فاقد فلز، رنگ آزو، باکتری.

افزایش بازده و کارایی به طور معمول به صورت چندسازه‌ای با عناصر فلزی سنگین سنتز می‌کنند [۷ و ۸] که از نظر اقتصادی و زیست‌سازگاری مطلوب نخواهد بود. افزودن ساختارهای گرافنی به این فوتوکاتالیست‌ها می‌تواند موجب افزایش انتقالات الکترونی و کاهش سرعت بازترکیب شود و فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد [۲۶ تا ۲۸]. هدف از این پژوهش، سنتز سیلیکون کاربرد گرافیتی متخلخل به عنوان فوتوکاتالیست بدون فلز است. این ترکیب به دلیل ساختار گرافنی، مساحت سطح بالا، کاف نوار کوچک و بارهای سطحی ناشی از تفاوت الکترون‌کنشانی بین سیلیکون و کربن، فوتوکاتالیستی عالی در تجزیه آلاینده‌ها است. در این پژوهش، فعالیت فوتوکاتالیستی در تخریب رنگ‌های متفاوت (کنگوقرمز، متیل قرمز و متیل اورانژ) و همچنین، از بین بردن باکتری‌های گرم مثبت و منفی (اشرشیا کلی و استافیلوکوک اورئوس) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

از فوم سیلیکا چینی (با مساحت سطح $200 \text{ m}^2/\text{g}$) به عنوان منبع سیلیکون و از ژلاتین (مرک) به عنوان منبع کربن استفاده شد. برای سنتز سیلیکون کاربرد به روش منیزیتورمیک از پودر منیزیم (مرک) استفاده شد و کلریدریک اسید و فلئوریک اسید (هر دو ساخت ایران) برای خالص‌سازی فراورده به کار گرفته شد. کنگورد، متیل اورانژ و متیل رد (مرک) به عنوان آلاینده آلی و باکتری گرم منفی اشرشیا کلی به شماره ATCC1330 و باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس به شماره ATCC6580 برای بررسی ویژگی پادباکتری سیلیکون کاربرد استفاده شد. برای شناسایی سیلیکون کاربرد سنتز شده از طیف-سنج فرورسرخ FTIR مدل Spectrum65 ساخت شرکت Perkin Elmer، دستگاه رامان مدل Senterra ساخت شرکت Bruker، دستگاه جذب و واجذب گاز نیتروژن (با روش BET) مدل Belsorp Mini ساخت شرکت BEL

امروزه با پیشرفت تمدن بشری و رشد جمعیت، با مشکل کمبود شدید آب و از طرف دیگر کاهش کیفیت آب ناشی از آلودگی‌های متفاوت مواجه هستیم [۱ و ۲]. آلودگی‌های آب و پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری بسیار پرهزینه هستند و روش‌های سنتی افزون بر تحمیل هزینه‌های سنگین در بسیاری از موارد جوابگوی استانداردهای مربوط نیستند. در سال‌های اخیر با ورود فناوری‌های نوین مانند نانوفناوری، مواد و راهکارهای جدیدی برای تصفیه آب و فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی معرفی شده است [۳]. نانوفناوری توانسته است با غشاهای صافش نانومتری، فوتوکاتالیست‌ها و جاذب‌های معدنی و آلی سازگار با محیط‌زیست در حل معضلات تصفیه آب کمک کند [۴ و ۵]. فوتوکاتالیست‌ها گروه مهمی از نانومواد مورد کاربرد در تصفیه آب هستند. این کاتالیست‌ها قادر به تصفیه آب‌های به شدت آلوده نیستند و در زمانی که دیگر روش‌های تصفیه، مفید واقع نمی‌شوند و یا اقتصادی نیستند، بسیار موثر هستند [۶ تا ۹]. فرایند فوتوکاتالیستی می‌تواند در حذف گستره وسیعی از مواد مانند مواد آلی، داروها، رنگ‌ها و میکروکرومها استفاده شود [۶ تا ۱۷]. تاکنون طیف گسترده‌ای از فوتوکاتالیست‌های حاوی فلز ارایه شده‌اند [۶ تا ۱۷]. درحالی‌که فوتوکاتالیست‌های فاقد فلز محدود هستند. از فوتوکاتالیست‌های فاقد فلز می‌توان به کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) اشاره کرد [۱۸]. اگرچه در سال‌های اخیر توجه بسیاری به این کاتالیست جلب شده است، ولی مساحت سطح پایین و سرعت بالای بازترکیب الکترون‌ها از معایب این ترکیب است که زمان واکنش را طولانی و توانایی این کاتالیست را در حذف آلاینده‌های با غلظت بالا کم می‌کند [۱۹ تا ۲۳]. SiC یک فوتوکاتالیست دیگر است که پایداری گرمایی، مکانیکی و شیمیایی بسیار بالایی دارد [۲۴ و ۲۵]. سیلیکون کاربردهای تجاری دارای کاف نوار بزرگی هستند و برای فعالیت فوتوکاتالیستی، نور فرابنفش در محیط لازم است و همچنین، مساحت سطح‌های کاتالیست ارایه شده به طور عمومی پایین هستند. کاتالیست‌های یاشده را برای

استفاده شد. در هر مرحله، ترکیبها با آب شسته شد تا همه ناخالصی‌های موجود در نمونه حذف شوند. در پایان نمونه در 70°C برای ۱۲ ساعت خشک شد.

روش حذف فوتوکاتالیستی رنگها

برای انجام آزمایش‌های فوتوکاتالیستی حذف رنگها، کنگورد، متیل رد و متیل اوارنژ به‌عنوان آلاینده‌های رنگی بررسی شدند. مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول هرکدام از این رنگها با غلظت‌های متفاوت تهیه شد. به محلول‌های رنگ تهیه‌شده مقادیر متفاوتی از فوتوکاتالیست افزوده شد و ظرف واکنش در محفظه نورمرئی قرار داده شد. ابتدا همه نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در تاریکی قرار گرفتند و پس از آن فرایند فوتوکاتالیستی انجام شد. پس از هر ده دقیقه، کاتالیست جداسازی شد و از محلول طیف UV-Vis گرفته شد. عامل‌های مهم در فعالیت فوتوکاتالیستی برای بهینه‌سازی این واکنشها بررسی شدند. برای این منظور مقادیر متفاوت ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم از فوتوکاتالیست استفاده شد. همچنین، به‌منظور انتخاب غلظت مناسب رنگ برای حذف، مقادیر ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ ppm از محلول رنگی کنگورد بررسی و آزمایش شد.

روش حذف فوتوکاتالیستی باکتری‌ها

تعلیق اولیه ریزاندامگان‌ها برپایه استانداردهای مربوط با حل کردن چند کلنی از کشت تازه (۱۸ تا ۲۴ ساعته) باکتری‌ها در محیط کشت نوترینت براث آماده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، 400 mg/l از فوتوکاتالیست سنتزی را بر پلیت حاوی محیط کشت قرار داده و در دمای 37°C تحت نور مرئی در گرمخانه قرار داده شد. برای شمارش تعداد ریزاندامگان موجود در تعلیق تلقیح، جذب تعلیق به‌دست‌آمده در طول موج ۶۰۰ نانومتر سنجیده شد و افزون‌برآن، از روش شمارش با استفاده از رقت‌های سریال ده‌دهی نیز استفاده شد. به این ترتیب که پس از آماده‌سازی تعلیق اولیه ریزاندامگان، رقت‌های اعشاری (۱ میلی‌لیتر در ۹ میلی‌لیتر رقیق‌کننده مناسب) تهیه شد و رقت‌هایی که احتمال داده می‌شد حاوی تعداد ریزاندامگان‌های

میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل VEGA3 و دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس Philips مدل X'Pert MPD استفاده شد. بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی نیز با دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) Perkin-Elmer مدل Lambda 5 انجام پذیرفت.

سنتر سیلیکون کاربرد گرافیتی

بسیار زیستی ژلاتین، به‌دلیل حضور نیتروژن در ساختار بسیار، شبکه بسیار مناسب برای ایجاد ساختار متخلخل و همچنین، حلالیت خوب آن در آب، برای استفاده به‌عنوان منبع کربن حاوی نیتروژن ذاتی، در سنتر سیلیکون کاربرد دوپه شده با نیتروژن انتخاب شد. برای آماده‌سازی این منبع کربنی، مقدار ۵ گرم از صمغ ژلاتین در 40°C میلی‌لیتر آب مقطر در دمای 40°C حل شد. برای افزایش مساحت سطح سیلیکون کاربرد سنتزی از فوم سیلیکا به‌عنوان منبع سیلیکون استفاده شد. برای سنتز سیلیکون کاربرد، فوم سیلیکا کم‌کم به نسبت ۱:۱ به منبع کربنی آماده‌شده در حین هم‌زدن افزوده شده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات قرار داده شد تا دو پیش‌ماده به خوبی با هم ترکیب شوند. مخلوط به‌دست‌آمده در 70°C برای ۱۲ ساعت خشک شد. پودر به‌دست‌آمده به کوره تحت جو نیتروژن منتقل و در دمای 750°C به مدت ۱ ساعت با شیب دمایی ۵ درجه بر دقیقه گرمادهی شد تا چندسازه کربن/سیلیکا تولید شود. سپس چندسازه تولید شده با نسبت ۱:۲ (Si:Mg) با پودر منیزیم مخلوط شده و در کوره به مدت $5:30$ در دمای 750°C با شیب دمایی ۵ درجه بر دقیقه قرار گرفت تا طی فرایند منیزوترمیک، سیلیکون کاربرد تولید شود. در مرحله پایانی، خالص‌سازی نمونه‌ها انجام شد. برای از بین بردن منیزیم اکسید به‌دست‌آمده از اسیدشویی در محلول هیدروکلریک اسید بهره گرفته شد. به این ترتیب که پودر خارج‌شده از کوره، درون محلول ۱۰ مولار هیدروکلریک اسید به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. برای حذف سیلیکا احتمالی در ترکیب، از فلوریدریک اسید ۱۰ مولار به مدت ۱۲ ساعت

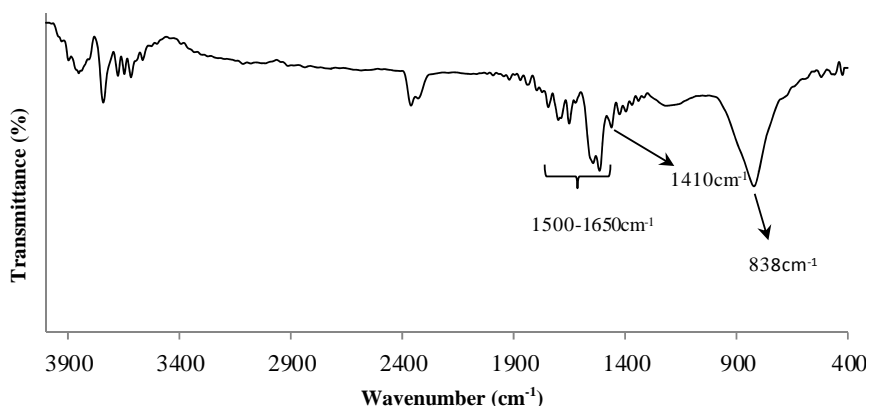
مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-C در نمونه g-SiC است. نوار جذبی کوچکی در ناحیه 1500 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی C-N ناشی از دوپه‌شدن مقادیر کم نیتروژن است. در گستره 1500 تا 1650 cm^{-1} ارتعاش‌های خمشی N-H، کششی C=C و کششی C=N مشاهده می‌شود. شکل ۱-ب، الگوی XRD نمونه g-SiC را نشان می‌دهد. برپایه الگوهای استاندارد، ساختار به‌دست آمده، سیلیکون کاربید همگراگونال پلی مورف نوع 6H و 4H را نشان می‌دهد (الگوی 6H برپایه ساختار (JCPDS No.: ۲۹-۱۱۲۸) و الگوی 4H برپایه ساختار (JCPDS No.: ۲۹-۱۱۲۷)).

قابل‌شمارش باشند، به‌صورت دوتایی در محیط کشت نوترینت آگار کشت و ۲۴ ساعت در دمای $37\text{ }^\circ\text{C}$ در گرمخانه قرار داده‌شد. با روش‌های ذکر شده در استانداردها، تعداد محاسبه و تعیین شد.

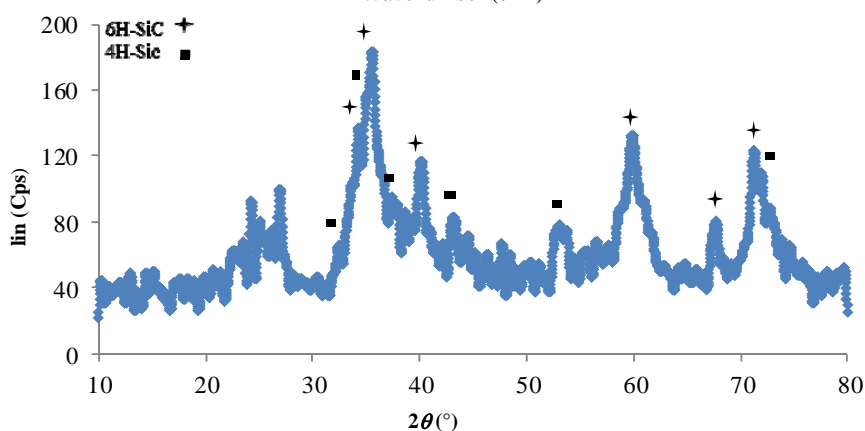
نتیجه‌ها و بحث

شناسایی سیلیکون کاربید گرافیتی سنتز شده

شکل ۱-الف طیف FTIR نمونه g-SiC دوپه‌شده با نیتروژن را با بسپار زیستی با منبع ذاتی نیتروژن (ژلاتین) و فوم سیلیکا نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده در ناحیه 838 cm^{-1}



الف

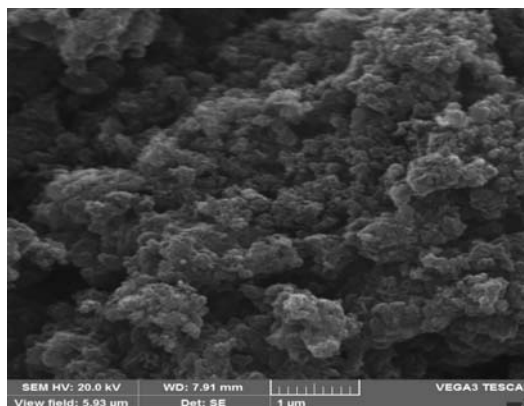
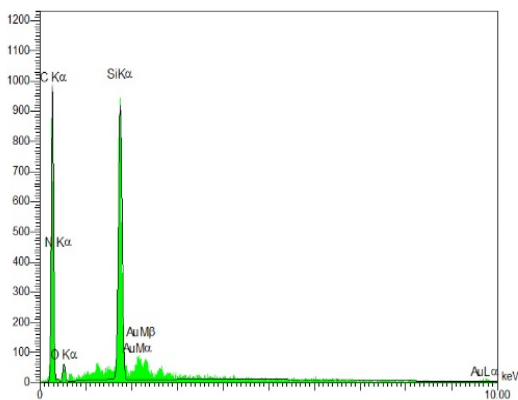


ب

شکل ۱ طیف FTIR (الف) و الگوی XRD (ب) نمونه g-SiC سنتز شده از ژلاتین و فوم سیلیکا

عنصری (EDS) نیز دوپه شدن نیتروژن به میزان ۲/۸٪ را در این ساختار نشان می‌دهد.

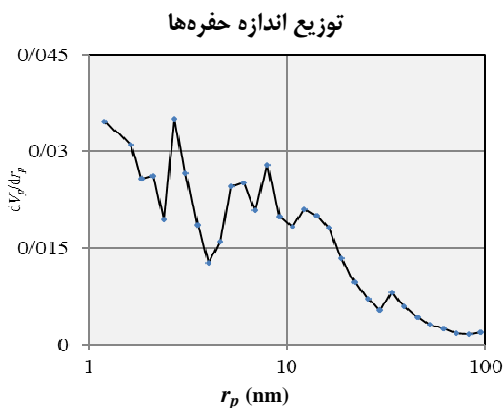
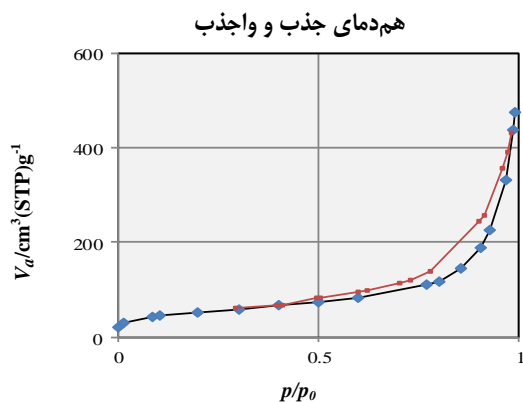
شکل ۲ تصویرهای SEM ساختار g-SiC سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استفاده از ژلاتین و فوم سیلیکا موجب ایجاد تخلخل در این ساختار شده است. نتیجه‌های تجزیه



شکل ۲ تصویر SEM و طیف EDS نمونه g-SiC سنتز شده از ژلاتین و فوم سیلیکا

۱۹۱/۷ و میانگین اندازه حفره‌های آن ۱۴/۷ nm به دست آمده است. نمودار توزیع اندازه حفره‌های این ترکیب، حفره‌های ریز با ابعاد ۱/۵ و ۲/۷ نانومتر و حفره‌های بزرگتر با ابعاد ۵ تا ۱۰ nm را نشان می‌دهد. مقدار کمی از حفره‌ها با ابعاد حدود ۳۴ nm نیز در این ساختار مشاهده می‌شود.

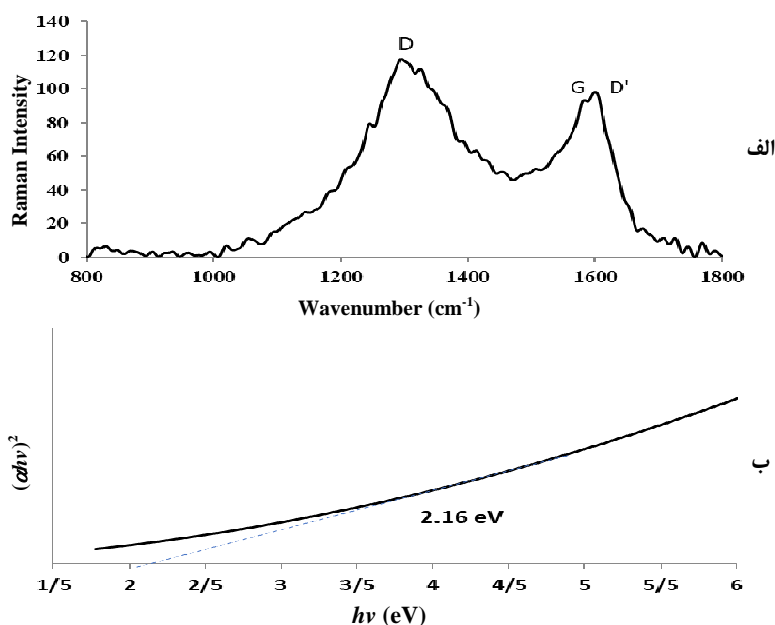
شکل ۳ نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها در نمونه g-SiC سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن این ترکیب مشاهده می‌شود، ساختار این ترکیب مزوپوری (نوع IV) و با حفره‌های صفحه‌ای باز (H3) است. مساحت سطح این ماده m^2/g



شکل ۳ نمودارهای هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌های نمونه g-SiC سنتز شده از ژلاتین و فوم سیلیکا

موجب تغییر در ساختار و ایجاد نقص بیشتر می‌شود. از این رو، موجب بزرگتر ID/IG نسبت به گرافن خالص خواهد شد. شکل ۴-الف شکافتگی در نوار جذبی G را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده وجود نقص ناشی از دوپه‌شدن عنصر نیتروژن در ساختار است [۳۰]. همچنین، مقدار I_D/I_G برابر با ۱/۲۳ به دست آمده است که در مقایسه با ساختار دوپه‌نشده g-SiC (۱/۱۷) افزایشی را نشان می‌دهد که ناشی از نقص به دست آمده از دوپه‌شدن عنصر نیتروژن است.

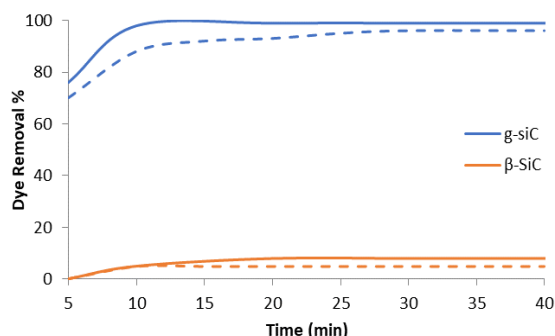
شکل ۴-الف طیف رامان SiC سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف رامان دو نوار جذبی D و G را نشان می‌دهد که تاییدکننده ساختار گرافنی سیلیکون کاربید سنتزی است. نوار جذبی با مشخصه D مربوط به حضور کربن گرافیتی است و نوار جذبی با مشخصه G ارتعاش‌های داخل صفحه C-C (هیبریدشدن SP^2) را نشان می‌دهد. بالاتن مربوط به نوار D (D') نیز به صورت شانه کنار نوار G دیده می‌شود. برای بررسی مقدار نقص‌های ایجادشده در ساختار گرافن به مقایسه نسبت I_D/I_G می‌پردازند [۲۹]. دوپه‌شدن عناصر در ساختار گرافن



شکل ۴-الف طیف رامان (الف) و کاف نوار (ب) نمونه g-SiC سنتز شده از ژلاتین و فوم سیلیکا

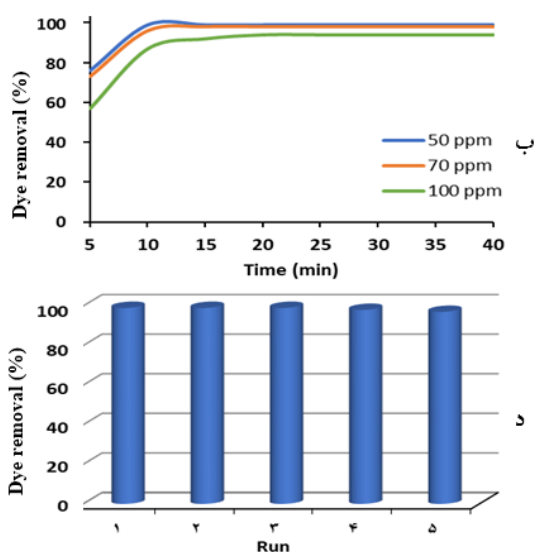
تاریکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار حذف فوتوکاتالیستی سیلیکون کاربید تجاری پس از ۱۰ دقیقه به ۸٪ رسیده است که نشان‌دهنده فعالیت فوتوکاتالیستی ضعیف سیلیکون کاربید تجاری است. در حالی که مقدار حذف فوتوکاتالیستی g-SiC که ساختار گرافنی متخلخل سیلیکون کاربید است، فعالیت بسیار بالایی (۹۹٪ در ۱۰ دقیقه) را نشان می‌دهد. در این شکل، منحنی‌های جذب رنگ روی سطح

شکل ۴-ب کاف نوار نمونه g-SiC سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این ساختار شکاف نوار برابر با ۲٫۱۶ eV است که در مقایسه با سیلیکون کاربیدهای تجاری (۲٫۳ تا ۳٫۲ eV) کاهش یافته است. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی در حذف رنگ‌ها شکل ۵ مقایسه نمودار حذف فوتوکاتالیستی رنگ کنگورد با نمونه g-SiC سنتزی و SiC تجاری را در نور مرئی و در



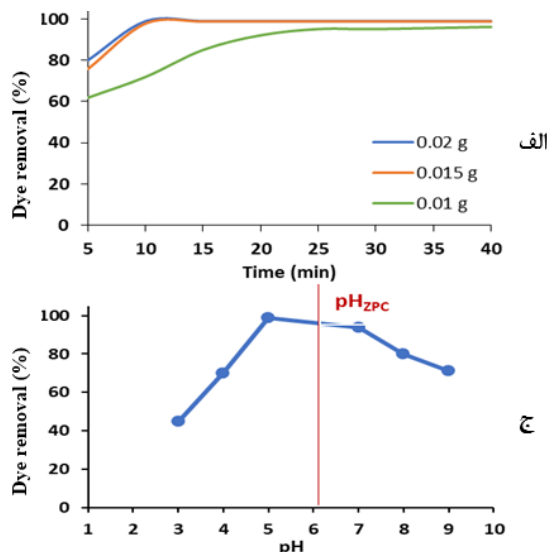
شکل ۵ مقایسه حذف فوتوکاتالیستی رنگ کنگورد با نمونه g-SiC سنتزی و SiC تجاری در نور مرئی (-) و در تاریکی (...)

برای بهینه‌سازی فرایند فوتوکاتالیستی، مقدار متفاوت فوتوکاتالیست (۰/۰۱، ۰/۰۱۵، و ۰/۰۲ گرم) در واکنش حذف رنگ کنگورد استفاده شد (شکل ۶-الف). نتیجه‌ها نشان داد که افزایش مقدار فوتوکاتالیست تا مقدار ۰/۰۱۵ گرم موجب افزایش تخریب رنگ و افزایش بیشتر آن موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود.



شکل ۶ تاثیر مقدار فوتوکاتالیست (الف)، غلظت محلول رنگ کنگورد (ب) و pH (ج) و بررسی بازیابی کاتالیست (د) در تجزیه کنگورد

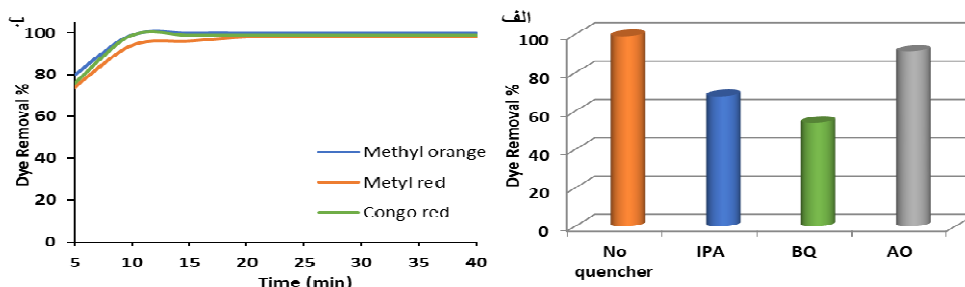
فوتوکاتالیست‌ها در تاریکی نیز با خط چین نشان داده شده است. مقایسه حذف فوتوکاتالیستی رنگ کنگورد g-SiC سنتزی در تاریکی را نشان می‌دهد که مقدار حذف رنگ با این نمونه پس از ۲۵ دقیقه به ۹۵٪ درصد رسیده است که نشان‌دهنده قدرت حذف بالای این ترکیب حتی در تاریکی است. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که تفاوت الکترون‌کشانی بین سیلیکون و کربن موجب ایجاد بار مثبت روی اتم‌های سیلیکون در ساختار g-SiC می‌شود. اکسیژن جذب بار مثبت اتم‌های سیلیکون می‌شود و موجب شکسته شدن پیوند O-O و تولید رادیکال‌های اکسیژنه می‌شود. این رادیکال‌ها موجب تخریب رنگ در تاریکی می‌شوند [۳۱]. تابش نور موجب فعال شدن مکان‌های فعال g-SiC و از راه سازوکار فوتوکاتالیستی موجب افزایش درصد حذف رنگ به ۹۹٪ شده است.



کاتالیست است. برای شناخت گونه فعال رادیکالی در واکنش فوتوکاتالیستی از رباینده‌های رادیکالی استفاده شد و مقدار خاموشی رادیکال در تشخیص گونه فعال ارزیابی شد. شکل ۷- الف نتیجه‌های آزمون خاموشی را در حضور ایزوپروپانول، پارابنژوکوئینون و آمونیم اگزالات به‌عنوان رباینده رادیکال‌های OH^{\cdot} ، $\text{O}_2^{\cdot-}$ و h^+ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گونه $\text{O}_2^{\cdot-}$ گونه اصلی در تخریب رنگ با کاتالیست g-SiC است و پس از آن رادیکال هیدروکسیل در واکنش فوتوکاتالیستی مشارکت دارد، ولی نتیجه‌ها نشان می‌دهد که حفره نقش چندانی را در فعالیت فوتوکاتالیستی نداشته است.

شکل ۷-ب مقایسه نمودارهای حذف محلول سه رنگ متفاوت (کنگورد، متیل اورانژ و متیل رد) با کاتالیست g-SiC را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد حذف توسط g-SiC برای محلول رنگ‌های متفاوت آنیونی متیل اورانژ، متیل رد و کنگورد پس از ۱۰ دقیقه به ترتیب ۱۰۰، ۹۸ و ۹۹٪ به دست آمده است که نشان‌دهنده عملکرد فوتوکاتالیستی بالای این ترکیب در تخریب رنگ‌های آنیونی است.

شکل ۶-ب تاثیر غلظت محلول رنگ کنگورد (۵۰، ۷۰، و ۱۰۰ ppm) را در مقدار حذف رنگ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت رنگ درصد حذف رنگ کاهش پیدا کرده است. افزایش غلظت رنگ موجب سیرشدن مکان‌های فعال فوتوکاتالیستی و در نتیجه کاهش عملکرد فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. شکل ۶-ج بازده واکنش فوتوکاتالیستی تخریب رنگ با کاتالیست g-SiC در Ph‌های متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود pH_{zpc} برای کاتالیست g-SiC برابر با ۶٫۲ اندازه‌گیری شده است. در pH‌های کمتر از pH_{zpc} بار سطح کاتالیست مثبت می‌شود، این کاتالیست می‌تواند رنگ‌های با مولکول‌های منفی را جذب کند. بنابراین در pH‌های کمتر از ۶ حذف رنگ بهتری مشاهده می‌شود. در pH‌های خیلی پایین به دلیل تخریب رنگ، مقدار حذف رنگ کمتر شده است. شکل ۶-د بازایی کاتالیست را پس از پنج بار تکرار نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تا سه بار تکرار هیچ تغییر در فعالیت کاتالیستی مشاهده نمی‌شود و پس از آن نیز کاهش بسیار کمی در فعالیت کاتالیستی دیده می‌شود که نشان‌دهنده پایداری بالای این



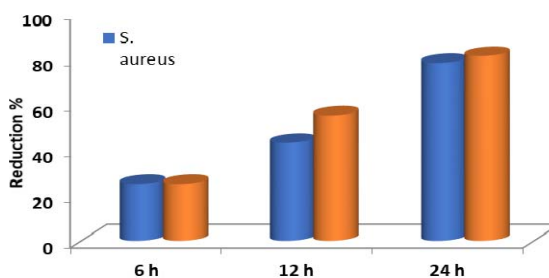
شکل ۷ بررسی گونه فعال رادیکالی با آزمون خاموشی (الف) و مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی g-SiC در حذف محلول رنگ‌های متفاوت آزو آنیونی (ب) (۰٫۱۵ گرم کاتالیست، ۱۰ میلی لیتر رنگ ۵۰ ppm، تحت نور مرئی)

نتیجه گیری

سیلیکون کاربرد گرافیتی به عنوان یک فوتوکاتالیست بدون فلز با فوم سیلیکا به عنوان منبع سیلیکونی و ژلاتین به عنوان منبع کربنی حاوی نیتروژن سنتز شد. شناسایی ترکیب سنتز شده، ساختار گرافنی این ترکیب را اثبات کرد. این ساختار گرافنی با افزایش انتقالات الکترونی و کاهش بازترکیب الکترون-حفره موجب افزایش فعالیت کاتالیستی سیلیکون کاربرد شد. جایگزینی سیلیکون در این ساختار گرافنی موجب ایجاد بارهای سطحی و جذب مولکول های اکسیژن محلول در آب بر اتم های سیلیکون مثبت شد و در نتیجه رادیکال های اکسیژنی را تولید کرد که حتی در تاریکی نیز قابلیت تجزیه ترکیب های آلی را تا ۹۵٪ داشت. دوپه شدن نیتروژن (۲۸٪) در این ساختار نیز موجب کاهش کاف نوار (۲/۱۶eV) و افزایش مساحت سطح ($191.7 \text{ m}^2/\text{g}$) شد. در نتیجه، ویژگی فوتوکاتالیستی بهبودیافت و بازده حذف بسیار خوبی در رنگ های آبیونی آزو مشاهده شد (۹۸ تا ۱۰۰٪). برپایه همین سازوکار این ترکیب ویژگی پادباکتری خوبی را از خود نشان داد و توانست باکتری های گرم مثبت و منفی را تا حدود ۸۰٪ حذف کند. این نتیجه ها نشان می دهد که این ترکیب می تواند گزینه مناسبی در تصفیه شیمیایی و زیستی پساب ها باشد.

بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی در حذف باکتری ها

در ادامه به بررسی ویژگی پادباکتری کاتالیست g-SiC سنتز شده در حضور نور مرئی پرداخته می شود. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود، کاتالیست g-SiC توانسته است ۸۱٪ از رشد باکتری های اشرشیا کلی و ۷۸٪ از رشد استافیلوکوک اورئوس جلوگیری کند. برپایه سازوکار یاد شده پیشین، بار مثبت بر اتم سیلیکون در کاتالیست g-SiC می تواند مولکول اکسیژن را جذب و رادیکال های اکسیژنی تولید کند. این رادیکال ها می توانند در از بین بردن باکتری ها موثر باشند. دوپه نیتروژن در این ساختار نیز با کاهش کاف نوارو افزایش بار مثبت اتم های سیلیکون، موجب افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی و پادباکتری شده است.



شکل ۸ ویژگی پادباکتری کاتالیست g-SiC

مراجع

- [1] Seckler, D.; Barker, R.; Amarasinghe U.; Intern. J. Water Res. Develop. 15, 29-42, 1999.
- [2] Antil, R.; Tox. Environ. Chem. 96, 1260-1271, 2014.
- [3] Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S.Y.; J. Environ. Chem. Eng. 6, 4676-4697, 2018.
- [4] Muralikrishna, I.V.; Manickam, V. "Industrial Wastewater Treatment Technologies, Recycling, and Reuse" in "Environmental Management", Elsevier, India, 2017.
- [5] Pattnaik, P.; Dangayach, G.S.; Bhardwaj, A.K.; Rev. Environ. Health 33, 163-203, 2018.
- [6] Kumar, S.G.; Devi L.G.; J. phy. Chem. A, 115, 13211-13241, 2011.
- [7] Meenakshi, G.; Sivasamy, A.; Suganya G.A.; Kavithaa S.; J. Mol. Catal. A. 411, 167-178, 2016.
- [8] Georgaki, I.; Vasilaki, E.; Katsarakis N.; Am. J. Anal. Chem. 5, 518-528, 2014.
- [9] Afsharpour, M.; Amoe S.; Environ. Sci. Pollut. Res. 29, 49784, 2022.
- [10] Bayat, P.; Hajipour, H.A.; Rourani, M.S.; Abbasi, S.; Torkian, Y.; Wen, M.Y.; Mehr, A.; Hojjati-Najafabadi, A.; Environ. Res. 207, 112157, 2022.

- [11] Mohammed, A.A.; Al-Musawi, T.J.; Kareem, S.L.; Zarrabi, M.; Al-Ma'abreh, A.M.; Arab. J. Chem. 13, 4629–4643, 2020.
- [12] Li, J.; Yin, Y.; Liu, E.; Ma, Y.; Wan, J.; Fan, J.; Hu, X.; J. Hazard. Mater. 321, 183-192, 2017.
- [13] Kim, K.S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S.Y.; Kim, J.M.; Kim, K.S.; Ahn, J.H.; Kim, P.; Choi, J.Y.; Hong, B.H.; Nature 457, 706-710, 2009.
- [14] Hao, D.; Yang, Z.M.; Jiang, C.H.; Zhang, J.S.; Appl. Catal. B, 144, 196-202, 2014.
- [15] Pandiyan, R.; Mahalingam, Sh.; Ahn, Y.H.; J. Photochem. Photobiol. B. 191, 18–25, 2019.
- [16] Chen, Y.; Huang, Y.P.; Tian, H.; Ye, L.; Li, R.; Chen, Ch.; Dai, Z.; Huang, D.; J. Environ. Sci. 127, 60-68, 2023.
- [17] Zhang, B.; He, X.; Yu, Ch.; Liu, G.; Ma, D.; Cui, Ch.; Yan, Q.; Zhang, Y.; Zhang, G.; Ma, J.; Xin, Y. Chin.; Chem. Lett. 33, 1337-1342, 2022.
- [18] Chang, F.; Zheng, J.; Wang, X.; Xu, Q.; Deng, B.; Hu, X.; Liu, X.; Mater. Sci. Semiconduct. Process. 75, 183-192, 2018.
- [19] Singh, J.; Arora, A.; Basu, S.; J. Alloy Comp. 808, 151734, 2019.
- [20] Sun, J.X.; Yuan, Y.P.; Qiu, L.G.; Jiang, X.; Xie, A.J.; Shen, Y.H.; Zhu, J.F.; Dalton Trans. 41, 6756–6763, 2012.
- [21] Chen, J.; Shen, S.; Guo, P.; Wang, M.; Wu, P.; Wang, X.; Guo, L.; Appl. Catal. B. 152, 335-341, 2014.
- [22] Fu, J.; Chang, B.; Tian, Y.; Xi, F.; Dong, X.; J. Mater. Chem. A. 1, 3083-3090, 2013.
- [23] Hu, K.; Li, R.; Ye, Ch.; Wang, A.; Wei, W.; Hu, D.; Qiu, R.; Yan, K.; J. Clean. Product. 253, 120055, 2020.
- [24] Darvishi-Farash, S.; Afsharpour, M.; Heidarian, J.; Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 5938-5952, 2021.
- [25] Afsharpour, M.; Behtooei, H.R.; Shakiba, M.; Martí, V.; Salemi Parizi, Sh.; Process. Saf. Environ Protect. 166, 704, 2022.
- [26] Li, Y.; Zhang, H.; Liu, P.; Wang, D.; Li, Y.; Zhao, H.; Small. 9, 3336-3344, 2013.
- [27] Wang, H.; Shen, Q.; You, Z.; Su, Y.; Yu, Y.; Babapour, A.; Zhang, F.; Cheng, D.; Yang, H.; Mater. Lett. 217, 143-145, 2018.
- [28] Afsharpour, M.; Elyasi, M.; Javadian, H.R.; Molecules 26, 6569, 2021.
- [29] Godoy, N.V.; Pereira, J.L.; Duarte, E.H.; Tarley, C.R.T.; Segatelli, M.G.; Mater. Chem. Phys. 175, 33-45, 2016.
- [30] Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K.S.; Casiraghi, C.; Nano Lett. 12, 3925-30, 2012.
- [31] Gomi, L.S.; Afsharpour, M.; Ghasemzadeh, M.; Lianos, P.; J. Mol. Liquid. 295, 111657, 2019.

بهینه‌سازی فرایند الکتروفنتون با روش سطح پاسخ در حذف سرب و فنانتون مقاوم به تجزیه زیستی از خاک‌های آلوده

ملوس طباطبایی^۱، رویا مافی غلامی^{۲*}، مهدی برقی^۳ و علی اسرافیلی^۴

۱. دانشجوی دکتری گروه محیط زیست، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. دانشیار گروه محیط زیست، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استاد تمام گروه فرایندهای محیط‌زیست، دانشگاه شریف، تهران، ایران.

۴. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

دریافت: شهریور ۱۴۰۱ بازنگری: آذر ۱۴۰۱ پذیرش: آذر ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1967655.2058

20.1001.1.17359937.1401.16.4.8.6

چکیده

این مطالعه به منظور به کارگیری فرایند الکتروفنتون به عنوان یک فرایند اکسایش الکتروشیمیایی، برای حذف سرب و فنانتون از خاک اطراف پالایشگاه نفت جنوب تهران انجام شده است. واکنشگاه مورد استفاده از نوع ناپیوسته با حجم مفید ۵۰۰ میلی لیتر با نرم افزار SolidWorks طراحی شد و الکترودهای گرافن به عنوان کاتد و آهن به عنوان آند (منبع تولید یون آهن دو ظرفیتی) بودند. طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد. متغیرهای مورد بررسی، pH محلول (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰)، زمان واکنش (۱۲/۵، ۲۵، ۳۷/۵، ۵۰ و ۶۲/۵ دقیقه)، غلظت هیدروژن پراکسید (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ %w/w) و جریان الکتریکی مستقیم (۰/۷۵، ۱/۵، ۲/۲۵، ۳، ۳/۷۵ A) بودند. در فرایند الکتروفنتون pH، غلظت هیدروژن پراکسید و سپس جریان الکتریکی بیشترین تاثیر و زمان کمترین تاثیر را بر حذف سرب و فنانتون داشتند. بالاترین درصد حذف سرب (۸۵/۴٪) در pH برابر ۸، H₂O₂ برابر با ۲ %w/w، جریان ۱/۵ A و زمان ۵۰ دقیقه و بالاترین درصد حذف فنانتون (۸۵/۹٪) در pH برابر ۶، H₂O₂ برابر با ۱/۵ %w/w، جریان ۲/۲۵ A و زمان ۳۷/۵ دقیقه به دست آمد. فرایند الکتروفنتون توانست سرب و فنانتون را از خاک اطراف پالایشگاه نفت به عنوان خاک مقاوم به تجزیه زیستی، حذف کند.

واژه‌های کلیدی: الکتروفنتون، سرب، فنانتون، حذف آلاینده‌ها از خاک، بهینه‌سازی.

همراه با نشت از تانک‌های ذخیره و فرایندهای استفاده و دفع فرآورده نفتی است [۷]. ته‌نشینی اتمسفریک، نشت هیدروکربن‌های نفتی از تانک‌های ذخیره زمینی، انتقال مواد نفتی، دفع پساب و غیره از سایر منابع آلوده‌کننده به هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در محیط هستند [۸]. یکی از مهم‌ترین ترکیب‌های آلی چندحلقه‌ای، فنانترو است. این ترکیب، یک ترکیب آروماتیک سه‌حلقه‌ای زاویه‌دار است. این ترکیب‌ها حساسیت‌زا بوده و تحت شرایط ویژه‌ای، خاصیت موتاژنی برای سامانه باکتری‌ها دارند [۲]. در بسیاری از صنایع، کاربرد هم‌زمان فلزهای سنگین و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای گزارش شده است که می‌توان به مجتمع‌های پتروشیمی و پالایشگاهی اشاره کرد. با استفاده از این ترکیب‌ها در فرایند تولید فرآورده، این آلاینده‌ها در محیط منتشر و موجب آلودگی محیط زیست می‌شوند. تاکنون روش‌های متفاوتی در راستای احیای خاک و حذف فلزهای سنگین و ترکیب‌های آلی فرار گزارش شده است که می‌توان به مطالعه چن^۱ و همکارانش (۲۰۱۵) اشاره کرد. آنان فلزهای سنگین را با روش زی‌پالایی^۲ و ترکیب‌های آلی را با پوسال^۳ کردن از خاک آلوده حذف کرده‌اند [۹]. اتاگانا^۴ و همکارانش (۲۰۰۹) طی مطالعه‌ای با استفاده از قارچ‌ها، خاک آلوده به فلزهای کروم و نیکل و فنانترو را پاک‌سازی کرده‌اند [۱۰].

مواد فعال سطح‌فعال^۵ شیمیایی برای افزایش جداسازی آلودگی‌ها از خاک مؤثر هستند، ولی به‌طورمعمول در غلظت‌های بالا برای فعالیت میکروب‌ها سمی هستند. امروزه مطالعه‌های زیادی بر مواد سطح‌فعال انجام گرفته است، ولی اثر منفی این مواد و رهاشدن آن‌ها از بستر جامداتی چون خاک گزارش نشده است [۱۱]. فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی، فرایندهایی هستند که با بهره‌گیری از جریان الکتریکی مستقیم، موجب اکسایش مستقیم و اکسایش غیرمستقیم آلاینده‌ها در فاز

خاک، محیط بی‌همتابی برای زندگی انواع حیات بشمار می‌آید. رفع آلودگی خاک از نقطه نظر زیست‌محیطی بسیار مهم است، چون خاک یک منبع نگه‌دارنده و یک صافی طبیعی برای آب‌های زیر زمینی، رشد و نمو و پرورش گیاهان و غیره است [۱]. آلودگی خاک از راه پساب‌ها و پسماندهای صنعتی از کارخانه‌ها خارج و وارد زمین می‌شوند. برای مثال، می‌توان به پساب‌های کارخانه‌هایی که با ترکیب‌های سربی و مسی سروکار دارند، پالایشگاه‌های تصفیه نفت خام و کارخانه‌های سازنده مواد پلاستیکی و مواد غذایی اشاره کرد [۲]. فلزهای سنگین موجود در این پساب‌ها، برای موجودات زنده سمی هستند، ولی بسیاری از این عناصر حتی در غلظت‌های بسیار کم برای سوخت و ساز سلول‌ها لازم هستند [۳]. حضور این عوامل در محیط‌زیست در دراز مدت، منجر به کاهش توان رشد، بقا و تولید مثل گیاهان و گیاه‌خواران می‌شود. در ضمن با توجه به تجمع این مواد در بدن (تجمع زیستی)^۱ و انتقال آن‌ها به مصرف‌کنندگان بعدی مانند انسان می‌تواند عوارض غیرقابل جبرانی را ایجاد کند [۴]. بیشتر فلزهای سنگین در واکنش‌های زیستی سلول‌های موجودات زنده تداخل ایجاد می‌کنند و حتی می‌توانند مانع پاره‌ای از این واکنش‌ها در سلول شوند. وجود فلزهای سنگین در پساب‌های شهری با اختلال در سامانه تصفیه موجب کاهش بازدهی و در موارد حاد موجب توقف فعالیت‌های زیستی سامانه‌های تصفیه می‌شود [۵]. یک گروه بزرگ از آلاینده‌های آلی خاک هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای هستند. مواد نفتی از هیدروکربن‌های خطی و حلقوی تشکیل شده‌اند [۶]. اثرهای سرطان‌زایی موتاژنی و تراوتوژنی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای بیش از اثر سمی آن‌ها است. به دلیل ویژگی آب‌گریزی هیدروکربن‌های آروماتیک، مقادیری از آن‌ها پس از احتراق بر غبار و ذره‌های کوچک جذب می‌شوند و با گردش هوا در محیط پخش و در اثر شستشو ته‌نشین می‌شوند. در مناطق صنعتی آلودگی به این ترکیب‌ها به‌طورمعمول،

1. Biomagnification

2. Chen

3. Bioremediation

4. Compost

5. Atagana

6. Surfactant

از ۱۰ نقطه پالایشگاه انجام شد. خاک از عمق حدود ۲۰-۰ سانتی متری سطح زمین و از یک سطح ۲۰×۲۰ سانتی متری به مقدار یک کیلوگرم برداشت و به آزمایشگاه خاکشناسی استان تهران برای تعیین ویژگی‌های خاک ارسال شد (جدول ۱). در آزمایشگاه نمونه خاک‌های نقاط متفاوت با یکدیگر مخلوط شد. برای آماده‌سازی، نمونه خاک در دمای اتاق خشک و برای دستیابی به خاکی یکنواخت از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. برای حذف مواد آلی، خاک چندین مرتبه با استون صنعتی و در مرحله آخر با استون با درجه خلوص بیش از ۹۹٪ شسته و سپس، با آب مقطر برای حذف استون شستشو داده شد [۱۶]. سپس ۱۰ گرم نمونه خاک شسته‌شده در ارلن‌های ۲۵۰ میلی لیتری توزیع و به ترتیب از محلول فنانتون در استون و نمک سرب (Pb(NO₃)₂) در آب مقطر برای دستیابی به غلظت نهایی ۵۰۰ mg/kg فنانتون و سرب ۵۰ mg/kg در خاک، به نمونه‌های خاک افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر لرزاننده با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه قرار داده شدند تا استون تبخیر و خاک به‌طور کامل خشک شود. حد مجاز سرب و فنانتون برپایه حد مجاز محیط‌زیست به ترتیب ۲۰۰ و ۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک مناطق مسکونی تعیین شده است [۱۷]. با توجه به جدول ۱، غلظت هر دو ماده در خاک از گستره مجاز عبور کرده است.

فرایند الکتروفنتون

از روش سطح پاسخ برای تعیین شرایط بهینه فرایند استفاده شد. متغیرهای مورد مطالعه در این بخش شامل pH محلول (۲، ۳، ۵، ۷، ۱۰)، زمان واکنش (۱۲/۵، ۲۵، ۳۷/۵، ۵۰، ۶۲/۵ دقیقه)، غلظت هیدروژن پراکسید (۰/۵ w/w، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵) و جریان الکتریکی مستقیم (A) (۰/۷۵، ۱/۵، ۲/۲۵، ۳، ۳/۷۵) است که پیش از طراحی آزمایش با انجام آزمایش‌های مقدماتی، دامنه‌ای از متغیرها به دست آمد (جدول ۲).

مایع می‌شوند [۱۲]. یکی از فرایندهای الکتروشیمیایی مورد استفاده که امروزه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار دارد، فرایند اکسایش شیمیایی در حضور هیدروژن پراکسید است. استفاده هم‌زمان جریان الکتریکی با الکترودهای آهن و هیدروژن پراکسید منجر به تشکیل رادیکال هیدروکسیل می‌شود. این فرایند در بسیاری از منابع و مقاله‌های معتبر تحت عنوان فرایند الکتروفنتون نامیده می‌شود [۱۱]. زرین دوست^۱ و همکارانش (۲۰۰۶) طی مطالعه‌ای به بررسی تاثیر فعالیت میکروبی در افزایش بازده حذف سرب و مواد نفتی از خاک‌های آلوده به وسیله فرایند الکتروکینتیک پرداخته‌اند [۱۳]. تاو^۲ و همکارانش (۲۰۱۹) در طی مطالعه‌ای با هدف تخریب فنانتون با استفاده از Fe(III)-DED، فعال‌سازی با نور^۳ را تحت نور خورشید شبیه‌سازی شده، انجام دادند [۱۴]. زائو^۴ و همکارانش (۲۰۱۹) طی مطالعه‌ای به حذف PAH در خاک‌های آلوده با اکسایش فتون پرداخته‌اند [۱۵]. برپایه توضیحات ارائه‌شده، هدف از این مطالعه، استفاده از فرایند الکتروفنتون به‌عنوان یک فرایند اکسایش الکتروشیمیایی، برای تخریب، تجزیه و معدنی‌سازی ترکیب آلی در راستای پاک‌سازی خاک آلوده اطراف پالایشگاه نفت جنوب تهران به سرب و فنانتون از خاک است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

فنانتون با خلوص بالای ۹۸ درصد از شرکت مرک و نمک فلز سنگین سرب (Pb(NO₃)₂) با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت سیگما آلدریج خریداری شدند.

آماده‌سازی خاک

با توجه به اینکه آلودگی خاک در مناطق پالایشگاهی به‌صورت نقطه‌ای است، نمونه‌برداری به‌صورت تصادفی مرکب و

1. Zarin doost

2. Tao

3. Photoactivation

4. Zhao

برای تنظیم pH از کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ و ۱ نرمال استفاده شد. هیدروژن پراکسید در سه مرحله، به فاصله‌های زمانی ۳۰ دقیقه به نمونه افزوده شد و در پایان مرحله سوم به مدت ۲ ساعت با لرزاننده رفت و برگشتی با ۱۲۰ دور در دقیقه، تکان داده شد. تعلیقه به دست آمده به ظروف تخت منتقل شد تا در دمای طبیعی آزمایشگاه و در هوا خشک شود. فرایند الکتروفنتون در حذف فنانترن و سرب در ۳۰ آزمایش بهینه شد (جدول ۳). ضریب‌های R^2 و $R^2_{adjusted}$ برای تعیین کیفیت مدل چندجمله‌ای، به کار گرفته شد. واکنشگاه مورد استفاده از نوع ناپیوسته با حجم مفید ۵۰۰ میلی‌لیتر و مجهز به الکترودهای آهن به‌عنوان آند (منبع تولید یون آهن دو ظرفیتی) و گرافن (به‌عنوان کاتد) با ابعاد 2×10 سانتی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر بود، با نرم‌افزار SolidWorks طراحی شد. جنس واکنشگاه از نوع پیرکس و تیره رنگ بود [۲ و ۵].

در پایان فرایند الکتروفنتون، مقادیر سرب و فنانترن با آزمایش تراوش آلودگی^۱ و برپایه استاندارد EPA-1311 انجام گرفت [۱۸]. برای انجام این آزمایش، خاک خرد و از الک ۰/۹۵ میلی‌متر عبور داده شد. برای اندازه‌گیری سرب و فنانترن، خاک با استفاده از محلول استون و با نسبت ۱ به ۲۰ به درون ظرف مخصوص تامبلر منتقل و ترکیب شدند و به مدت ۱۸ ساعت با سرعت ۳۰ دور بر دقیقه مخلوط شد. سپس با جداسازی فاز جامد و مایع غلظت آلودگی در محلول شستشو با انجام آزمایش جذب (دستگاه HPLC با مشخصات ستون تجزیه C18 ID, 250 mm، سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه، حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر، طول موج آشکارساز ۲۲۰ نانومتر) تعیین شد.

جدول ۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

ردیف	عامل	مقدار	واحد	روش آزمایش
۱	رس	۳۲/۲	درصد	دستگاهی
۲	سیلت	۱۲/۲۸	درصد	دستگاهی
۳	شن	۵۵/۵۲	درصد	دستگاهی
۴	خلل و فرج	۶۶/۳	درصد	دستگاهی
۵	هدایت الکتریکی	۲۱۲	ms/cm	دستگاهی
۶	pH	۶/۸	-	دستگاهی
۷	کربن آلی	۱/۴۳	درصد	دستگاهی
۸	مواد آلی	۴۶/۸۳	درصد	دستگاهی
۹	نیترژن	۳/۱	mg/kg	فتومتر شعله‌ای
۱۰	فسفر	۰/۷	mg/kg	فتومتر شعله‌ای
۱۱	سدیم	۵۸	mg/kg	فتومتر شعله‌ای
۱۲	کلسیم	۷۸	mg/kg	فتومتر شعله‌ای
۱۳	آهن	۳۵۴/۶	mg/kg	جذب اتمی
۱۴	نیکل	۱۱/۷۵	mg/kg	جذب اتمی
۱۵	مس	۱۴/۶۷	mg/kg	جذب اتمی
۱۶	روی	۲۴۱	mg/kg	جذب اتمی
۱۷	کادمیوم	۱۰۰/۳	mg/kg	جذب اتمی
۱۸	سرب	۴۶۶	mg/kg	جذب اتمی
۱۹	TPH	۱۱۵۰۰	mg/kg	HPLC
۲۰	فنانترن	۵۸۶	mg/kg	HPLC

جدول ۲ گستره متغیرهای مورد بررسی در فرایند الکتروفنتون

کد	نام	واحد	متغیر			
			پایین	بالا	-α	+α
A	pH	-	۴	۸	۲	۱۰
B	H ₂ O ₂	ml/l	۱	۲	۰/۵۰	۲/۵۰
C	جریان الکتریکی	A	۱/۵	۳	۰/۷۵	۳/۷۵
D	زمان	min	۲۵	۵۰	۱۲/۵۰	۶۲/۵۰

1. Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)

جدول ۳ شرایط آزمایش کاربرد فرایند الکتروفتون در حذف سرب و فنانترن مقاوم به تجزیه زیستی از خاک‌های آلوده

شماره آزمایش	متغیر		
	pH	H ₂ O ₂ (W/W)	جریان الکتریکی مستقیم (A)
۱	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۲	۴	۲	۳٫۰۰
۳	۸	۲	۱٫۵۰
۴	۴	۱	۳٫۰۰
۵	۸	۱	۱٫۵۰
۶	۴	۱	۱٫۵۰
۷	۶	۱٫۵	۳٫۷۵
۸	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۹	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۱۰	۶	۱٫۵	۰٫۷۵
۱۱	۴	۲	۱٫۵۰
۱۲	۸	۲	۳٫۰۰
۱۳	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۱۴	۸	۲	۳٫۰۰
۱۵	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۱۶	۶	۰٫۵	۳٫۷۵
۱۷	۴	۱	۱٫۵۰
۱۸	۸	۱	۳٫۰۰
۱۹	۸	۲	۱٫۵۰
۲۰	۸	۱	۳٫۰۰
۲۱	۸	۲٫۵	۳٫۷۵
۲۲	۶	۱٫۵	۲٫۲۵
۲۳	۱۰	۲	۱٫۵۰
۲۴	۴	۲	۳٫۰۰
۲۵	۴	۱٫۵	۳٫۷۵
۲۶	۲	۱٫۵	۳٫۷۵
۲۷	۶	۱٫۵	۳٫۷۵
۲۸	۶	۱	۲٫۵۰
۲۹	۶	۱٫۵	۳٫۷۵
۳۰	۸	۱	۲٫۵۰

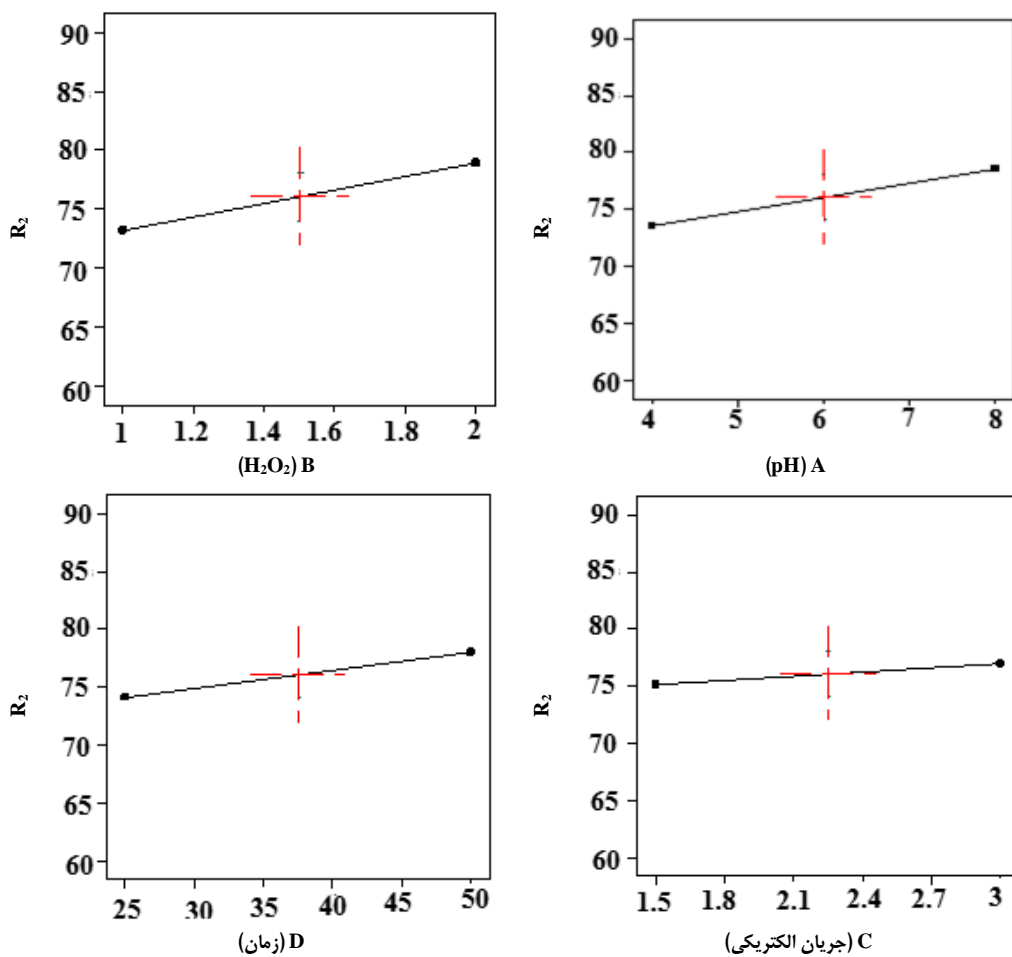
نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های آزمایش‌های طراحی شده با استفاده از نرم افزار Design Expert، به صورت نمودار و جدول تجزیه و تحلیل شد. برپایه جدول ۳، در حذف سرب، زمان و جریان الکتریکی با مقدار P برابر با ۰٫۱۰۸۵۷ و ۰٫۴۰۹۲ عامل معنی‌دار و تاثیرگذاری بر حذف سرب نبودند ($P > 0.05$). pH با مقدار F برابر با ۵۸۷/۱۸ و H₂O₂ با مقدار F برابر با ۶۶/۸۴ به ترتیب مهم‌ترین عامل‌های تاثیرگذار بر حذف سرب از خاک بودند. مدل بهبود یافته حذف سرب تحت تاثیر فرایند الکتروفتون، حذف از نوع معادله درجه دوم است که در معادله ۱ ارائه شده است.

$$R_2 = 76.05 + 2.5A + 2.87B + 62.25AB \quad (1)$$

که در آن R₂ بازده حذف، A متغیر pH، B متغیر H₂O₂ و AB رابطه متقابل A و B است.

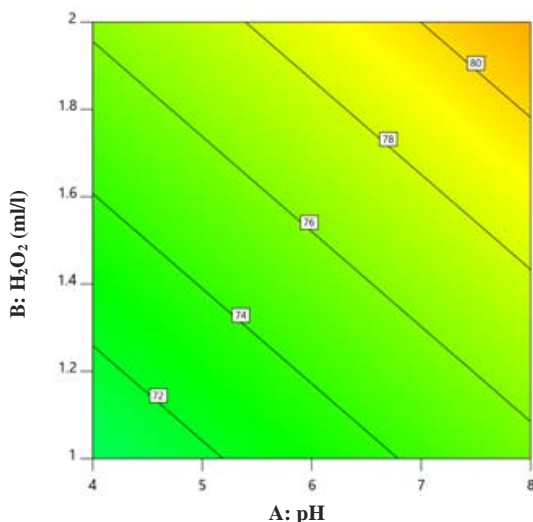
در حالت بررسی منفرد هر عامل، درصد حذف سرب با افزایش مقدار pH (شکل ۲-A) روندی افزایشی داشت و در pH ۸ برابر با ۸ بالاترین درصد حذف سرب را داشت. چنین روندی در مورد H₂O₂ (شکل ۲-B) و زمان (شکل ۲-D) نیز مشاهده شد و بالاترین درصد حذف در مقدار ۲ ml/l و ۵۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. در خصوص جریان الکتریسته، روند تغییرات محدود، ولی روند افزایشی درصد حذف با جریان الکتریسته قابل مشاهده بود. بالاترین درصد حذف سرب (۸۵/۴ درصد) در pH برابر ۸، میزان H₂O₂ برابر با ۲ w/w، جریان A ۱/۵ و زمان ۵۰ دقیقه به دست آمد (شکل ۳ و ۴).



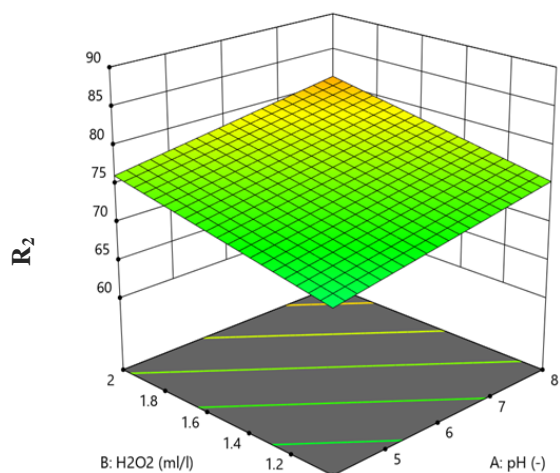
شکل ۲ نمودارهای تاثیر متغیرهای مستقل A (pH)، B (H_2O_2)، C (جریان الکتریکی) و D (زمان) بر درصد حذف سرب

تجربی با مقدار پیش‌بینی شده مدل همخوانی بالایی دارد. با توجه به جدول ۴، از بین ۴ متغیر مورد بررسی pH و H_2O_2 نقش تعیین‌کننده داشتند.

مقادیر ضریب وایزش (R^2) و ضریب وایزش تصحیح‌شده (R^2_{adj}) برای مدل درجه دوم پیش‌بینی شده ۰/۸۲۲۳ و ۰/۸۱۱۱ بود. ضریب وایزش پیش‌بینی‌شده (R^2_{pred}) توسط مدل نیز ۰/۸۰۸۵ بود که نشان‌دهنده آن است که مقادیر به‌دست‌آمده



شکل ۴ نمودار خطی هم‌تراز اثر عوامل pH و H₂O₂ بر درصد حذف سرب



شکل ۳ اثر متقابل pH و H₂O₂ بر حذف سرب با فرایند الکتروفتون

جدول ۴ تحلیل وردایی برای حذف سرب مقاوم به تجزیه زیستی با فرایند الکتروفتون

	مقدار P	مقدار F	میانگین مربع‌ها	درجه آزادی	مجموع مربع‌ها	منبع
با معنی	۰٫۰۱۲۴	۳٫۹۸	۱۱۵٫۲۲	۴	۴۶۰٫۸۹	مدل
	۰٫۰۳۱۶	۵۸۷٫۱۸	۱۵۰۰۰	۱	۱۵۰۰۰	A (pH)
	۰٫۰۱۴۹	۶۶٫۸۴	۱۹۷٫۹۲	۱	۱۹۷٫۹۲	B (H ₂ O ₂)
بی معنی	۰٫۴۰۹۲	۰٫۷۰۴۷	۲۰٫۳۹	۱	۲۰٫۳۹	C (جریان الکتریکی)
	۰٫۰۸۵۷	۳٫۲۰	۹۲٫۵۹	۱	۹۲٫۵۹	D (زمان)
با معنی	۰٫۰۴۱۳	۴۹٫۵۴	۷۶۶۵	۱	۱۰۰٫۲۲	AB
			۲۸٫۹۳	۲۵	۷۲۳٫۲۷	باقی‌مانده
بی معنی	۰٫۰۵۹۸	۴٫۱۸	۳۴٫۱۲	۲۰	۶۸۲٫۴۸	نقص برازش

(۲)

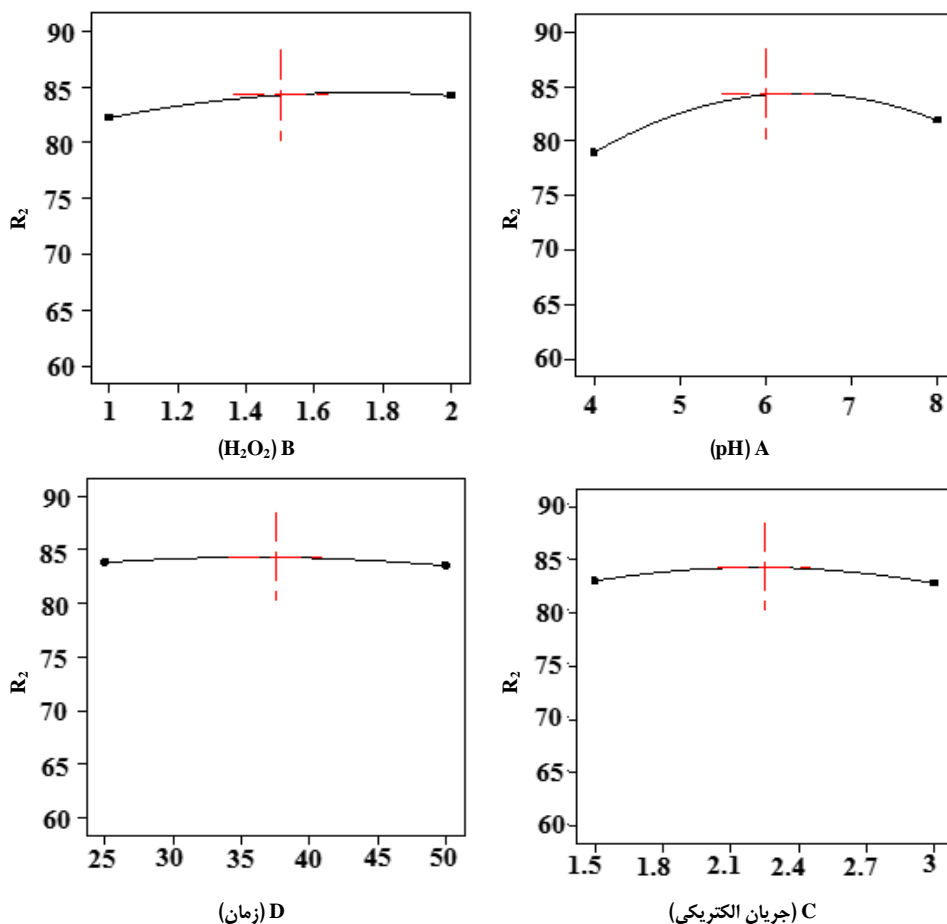
$$R_1 = 84.27 + 1.47A + 0.99B - 3.86A^2 - 1.05B^2 + 32AB$$

که در آن A² اثر توانی متغیر pH و B² اثر توانی متغیر H₂O₂ هستند. با توجه به شکل A-۵ و B-۵، نمودارهای pH و H₂O₂ شیب بالاتری در مقایسه با جریان الکتریکی و زمان داشتند به این ترتیب با افزایش میزان pH تا گستره ۶٪ حذف افزایش یافت و سپس کاهش پیدا کرد. با توجه به شکل B-۵

در حذف فناترن (جدول ۴)، زمان و جریان الکتریکی عامل معنی‌داری نبودند (P > ۰٫۰۵)، ولی pH و H₂O₂ تاثیرگذار بودند (P < ۰٫۰۵) که با توجه به مقدار F، سطح pH مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر حذف فناترن از خاک، طی فرایند الکتروفتون بود. مدل بهبودیافته حذف فناترن با فرایند الکتروفتون از نوع معادله درجه دوم است که در معادله ۲ ارائه شده است. برپایه این معادله، pH و H₂O₂ اثر تداخلی (AB) داشتند.

شرایط برای بالاترین درصد حذف فنانترن (۸۵/۹) در pH برابر ۶، مقدار H_2O_2 برابر با ۱/۵ %w/w، جریان A ۲/۲۵ و زمان ۳۷/۵ دقیقه به دست آمد (شکل‌های ۶ و ۷).

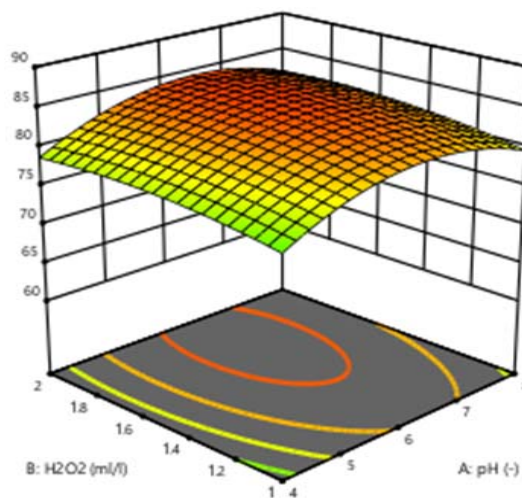
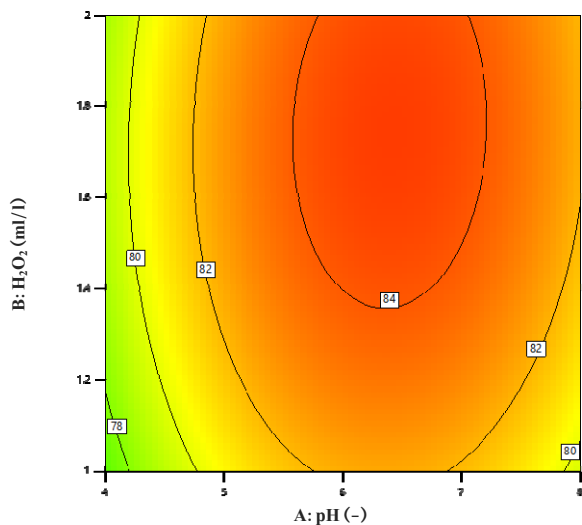
در مورد H_2O_2 روند افزایش درصد حذف با افزایش این شاخص با شیبی ملایمی قابل مشاهده است. بالاترین درصد حذف فنانترن در گستره ۲/۱ تا ۲/۴ A (شکل ۵-C) و نزدیک ۴۰ دقیقه اندازه‌گیری شد (شکل ۵-D). به این ترتیب بهترین



شکل ۵ نمودارهای تاثیر متغیرهای مستقل A (pH)، B (H_2O_2) ، C (جریان الکتریکی) و D (زمان) بر درصد حذف فنانترن

ضریب وایازش پیش بینی شده توسط مدل R^2_{Pred} نیز ۰/۹۴۶۰ بود که همخوانی بین مقدار پیش‌بینی شده و مقدار به دست آمده را نشان می‌دهد (جدول ۵).

مقادیر ضریب وایازش (R^2) و ضریب وایازش تصحیح شده یا R^2_{adj} برای مدل درجه دوم پیش‌بینی شده ۰/۹۸۱۰ و ۰/۹۴۶۰ بود.



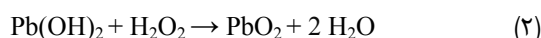
شکل ۷ نمودار خطی هم‌تراز اثر عوامل pH و H₂O₂ بر درصد حذف

شکل ۶ اثر متقابل pH و H₂O₂ بر حذف فنانتون در فرایند الکتروفتون

سرب

جدول ۵ تحلیل وردایی برای حذف فنانتون مقاوم به تجزیه زیستی با فرایند الکتروفتون

	مقدار P	مقدار F	میانگین مربع‌ها	درجه آزادی	مجموع مربع‌ها	منبع
با معنی	$0.0001 >$	۸,۵۰	۳۷,۹۷	۱۴	۵۳۱,۵۵	مدل
	۰,۰۰۳۹	۱۱,۶۰	۵۱,۸۰	۱	۵۱,۸۰	A (pH)
	۰,۰۳۵۷	۵,۳۳	۲۳,۸۰	۱	۲۳,۸۰	B (H ₂ O ₂)
بی معنی	۰,۷۸۳۲	۰,۰۷۸۴	۰,۳۵۰۴	۱	۰,۳۵۰۴	C (جریان الکتریکی)
	۰,۷۲۵۸	۰,۱۲۷۷	۰,۵۷۰۴	۱	۰,۵۷۰۴	D (زمان)
	۰,۷۰۱۸	۰,۱۵۲۴	۰,۰۱۶	۱	۰,۶۸۰۶	AB
	۰,۰۹۸۴	۳,۱۱	۱۳,۸۸	۱	۱۳,۸۸	AC
	۰,۵۸۶۴	۰,۳۰۹۱	۱,۳۸	۱	۱,۳۸	AD
	۰,۳۷۶۸	۰,۸۲۹۵	۳,۷۱	۱	۳,۷۱	BC
	۰,۷۰۱۸	۰,۱۵۲۴	۰,۶۸۰۶	۱	۰,۶۸۰۶	BD
	۰,۴۱۴۲	۰,۷۰۵۳	۳,۱۵	۱	۳,۱۵	CD
با معنی	$0.0001 >$	۹۱,۲۶	۴۰۷,۶۶	۱	۴۰۷,۶۶	A ²
	۰,۰۲۰۵	۶,۷۱	۲۶,۹۶	۱	۲۶,۹۶	B ²
	۰,۰۰۳۸	۱۱,۷۴	۵۲,۴۴	۱	۵۲,۴۴	C ²
بی معنی	۰,۱۴۵۲	۲,۳۶	۱۰,۵۵	۱	۱۰,۵۵	D ²
			۴,۴۷	۱۵	۶۷,۰۱	باقی مانده
بی معنی	۰,۶۷۷۹	۰,۷۶۳۹	۴,۰۱	۱۰	۴۰,۰۷	نقص برازش



بالاترین درصد حذف سرب و فنانترن به ترتیب ۸۵/۴ و ۸۵/۹ بود که به ترتیب در pH ۸ و ۶ اتفاق افتاد. این موضوع می‌تواند یکی از دلایل عدم توانایی حذف کامل سرب و فنانترن در فرایند الکتروفتون باشد، زیرا فرایند الکتروفتون به‌طور عمومی در محلول‌های اسیدی با pH برابر با ۲ تا ۴ اتفاق می‌افتد [۲۳] و در گستره‌های بالاتر به‌ویژه بالای ۵ کارایی این فرایند به دلیل ناپایداری و قابلیت تبدیل سریع H_2O_2 به آب و کم‌شدن پتانسیل اکسایش یون هیدروکسیل، افزایش می‌یابد [۲۵]. همچنین، در pH بالاتر از ۴، یون‌های دو ظرفیتی آهن به صورت کلئیدی ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$) رسوب کرده و از جریان فرایند الکتروفتون خارج می‌شود [۲۳]. پانیزا^۱ و همکارانش (۲۰۰۹) در استفاده از فرایند الکتروفتون در تجزیه رنگ سنتزی، pH را به‌عنوان یکی از عامل‌های تاثیرگذار بر بازده حذف معرفی کردند. در pH اسیدی بازده فرایند الکتروفتون نسبت به سایر pHها بالاتر بود [۲۶]. بررسی عامل‌های موثر بر حذف فنانترن و سرب (معادله‌های ۱ و ۲) نشان می‌دهد که pH و H_2O_2 اثر تداخلی یا برهم‌کنشی دارند. به‌بیان دیگر، اگر اثر یک عامل بر پاسخ در یک سطح ویژه در سطوح متفاوت عامل دیگر یکسان نباشد، آن دو عامل بر یکدیگر برهم‌کنش دارند. به این ترتیب، در مورد سرب، زمانی که pH در گستره ۶ تا ۸ (درصد حذف ۸۲ تا ۸۴) باشد، افزایش سطح H_2O_2 در گستره ۱/۶ تا ۲ میلی‌لیتر بر لیتر می‌تواند بر درصد حذف سرب تاثیرگذار باشد و در مورد فنانترن دامنه تغییر pH از گستره ۵ تا ۷ (درصد حذف ۷۸ تا ۸۰) موجب افزایش تاثیرگذاری بیشتر H_2O_2 بر درصد حذف فنانترن می‌شود و بازدهی را افزایش می‌دهد، ولی خارج از این گستره‌ها، افزایش سطح H_2O_2 تاثیر مشخصی بر درصد فنانترن ندارد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که در حالت ترکیب عامل‌های مورد آزمایش، افزایش جریان الکتریکی تا گستره ۲ A

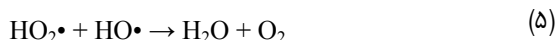
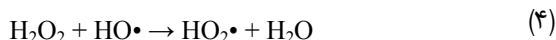
با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده، از بین عامل‌های pH، H_2O_2 ، جریان الکتریکی و زمان، دو عامل pH و H_2O_2 بیشترین تاثیر را بر درصد حذف سرب و فنانترن داشتند. اساس فرایند الکتروفتون بر فرایند اکسایش پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های بسیار قوی هیدروکسیل ناشی از تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست آهن دو ظرفیتی بر پایه واکنش ۱ استوار است [۱۹]. این رادیکال در فرایند الکتروفتون موجب تخریب غیرانتخابی آلاینده‌هایی می‌شود که روش‌های متداول تصفیه مانند روش‌های زیستی قادر به حذف آلاینده نیست [۲۰]. الکتروود آند آهن، یون‌های Fe^{2+} را آزاد می‌کند و هم‌زمان در سطح الکتروود کاتد مولکول‌های آب کاهش می‌شود. با وارد کردن H_2O_2 به واکنشگاه، واکنش فنتون رخ می‌دهد، همچنین، کاهش مداوم یون‌های فریک در سطح کاتد، موجب دوباره‌سازی یون‌های فرو می‌شود. چنین روندی در واکنش ۱ قابل مشاهده است [۲۱].



در این فرایند و سایر فرایندهای الکتروشیمیایی، pH تاثیرگذارترین عامل در جریان فرایند است. در این مطالعه نیز pH تاثیرگذارترین عامل برای حذف سرب و فنانترن است. دلیل این موضوع را نیز می‌توان در تاثیر مستقیم این عامل در ثابت H_2O_2 ، مقادیر یون هیدروکسیل تولیدشده و نیز حالت آهن موجود در محلول دانست [۲۲]. در مورد سرب ($R_2 = 76.05 + 2.5 A + 2.87 B$) و فنانترن ($R_1 = 84.27 + 1.47 A + 0.99 B - 3.86 A^2 - 1.05 B^2 - 1.38 C^2$) رابطه سطح پاسخ فاقد جمله‌های دارای دو عامل بود که نشان‌دهنده عدم تاثیر اثر تداخلی در این فرایند است که می‌تواند ناشی از تاثیر شدید pH بر درصد حذف این ترکیبات باشد. همچنین، معادله‌های به‌دست‌آمده نشان‌دهنده رفتار غیرخطی مدل ارائه‌شده در مورد فنانترن نسبت به عامل سرب/ H_2O_2 یا فنانترن/ H_2O_2 است. حذف سرب از خاک با هیدروژن پراکسید در واکنش ۲ نشان داده شده است.

ماند کم را عاملی مثبت در بهره‌برداری از سامانه و کاهش مصرف انرژی معرف کردند [۲۹].

در مطالعه حاضر، H_2O_2 در سطوح ۰/۵، ۱، ۲ و ۲/۵ درصد در فرایند الکتروفنتون وارد شد که در مورد سرب و فناترن به ترتیب ۲% و ۱/۵ بالاترین کارایی را داشتند و در سطح بالاتر به دلیل ایفای نقش رباینده رادیکال، موجب مصرف رادیکال‌ها خواهد شد که روند آن طی واکنش‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. واکنش ۴ تاثیر مستقیم افزایش H_2O_2 و واکنش ۵ تاثیر غیرمستقیم این افزایش، در کاهش درصد حذف و در نتیجه مصرف یون هیدروکسید است [۲۳].



یکی از اهداف روش سطح پاسخ، تعیین شرایط بهینه برای انجام فرایندهایی مانند حذف سرب و فناترن از خاک پالایشگاه تهران به‌عنوان خاکی با قابلیت تجزیه زیستی اندک است. مقدار R^2 برای داده‌های حذف سرب و فناترن به ترتیب ۰/۸۲ و ۰/۹۸ به‌دست آمده که همخوانی مناسب بین داده‌های تجربی و به‌دست آمده از آزمایش و پیش‌بینی شده با نرم‌افزار را نشان می‌دهد. در جدول ۶ خطر غلظت سرب در خاک نشان داده شده است.

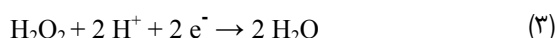
جدول ۶ ارزیابی خطر غلظت سرب در خاک (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

فاکتور پوشش			سنجش اثر آلاینده
خوب	متوسط	ضعیف	
<۳۵	<۳۵	<۳۵	گستره بدون خطر
۲۳۰-۳۵	۲۳۰-۳۵	۲۳۰-۳۵	گستره امکان وجود خطر
>۲۳۰	>۲۳۰	>۲۳۰	گستره خطر فوری

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که فرایند الکتروفنتون با تولید الکتریکی آهن قادر به حذف سرب و فناترن بود. حذف

برای سرب و ۱/۵ A برای فناترن به دلیل انجام سایر واکنش‌های موازی، کارایی حذف سرب و فناترن کاهش یافت. در اثر افزایش جریان الکتریکی، انتشار دو گاز اکسیژن و هیدروژن از سطح آند و کاتد افزایش می‌یابد که خود عامل کاهش کارایی فرایند الکتروفنتون است. از طرف دیگر هیدروژن پراکسید در اثر افزایش جریان الکتریکی به آب تبدیل و از چرخه تجزیه خارج می‌شود (واکنش ۳). در جریان‌های پایین‌تر، یون آهن به اندازه کافی برای واکنش وجود ندارد [۲۴].



کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل که بازدهی فرایند الکتروفنتون وابسته به مقدار آن‌ها است در شدت جریان‌های بالا نیز گزارش شده است. برای مثال، می‌توان به پژوهش نصر اصفهانی^۱ و همکارانش (۲۰۱۶) در زمینه بررسی عملکرد فرایند الکتروفنتون در کاهش بار آلودگی پساب کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان اشاره کرد که افزایش شدت جریان بیش از 15 mA/cm^2 را عامل کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل معرفی کرد [۲۷]. ثمرقندی^۲ و همکارانش (۲۰۱۴) گزارش کردند که افزایش مقدار آهن اکسیدشده در شرایط جریان الکتریکی بالا و افزایش تولید رادیکال هیدروکسید ناشی از تجزیه هیدروژن پراکسید، عامل افزایش حذف سیانید در جریان فرایند الکتروفنتون در جریان الکتریکی بالا است [۲۸].

زمان در مورد هر دو آلاینده تاثیر معنی‌داری بر عملکرد الکتروفنتون نداشت، ولی در بررسی جداگانه هر عامل، در مورد فناترن روند به شکل خطی به‌تقریب صاف (شکل ۵-D) و در مورد سرب با افزایش زمان، درصد حذف نیز افزایش یافت که نشان می‌دهد از دیدگاه انرژی و نیز مدت زمان کم ماند، تجزیه فناترن در مقایسه با سرب به صرفه‌تر و سریع‌تر است. در مطالعه بدلیانس فلند کنندی و کریستیان^۳ (۲۰۱۴) مدت زمان

1. Nasrasfahani

2. Samarkandi

3. Badianis Flend Kennedy and Christian

بالاترین درصد حذف سرب، ۸۵/۴ درصد، در pH برابر ۸، مقدار H_2O_2 برابر با ۲% w/w، جریان ۱/۵ A و زمان ۵۰ دقیقه ثبت شد. با توجه به نتیجه‌ها و اینکه فرآورده نهایی فرایند الکتروفنتون (هیدروژن پراکسید) ترکیبی دوست‌دار طبیعت است، می‌توان از این روش به‌منظور حذف دو آلاینده سرب و فنانترون از خاک مراکز صنعتی و نفتی استفاده کرد.

این دو ماده در pH قلیایی در گستره ۶ تا ۸ بالاتر بود. همچنین، کارایی حذف با افزایش سطح هیدروژن پراکسید و جریان، کاهش یافت. زمان، پایین‌ترین سطح تاثیرگذاری را در فرایند الکتروفنتون در حذف سرب و فنانترون از خاک مقاوم به تجزیه زیستی پالایشگاه تهران داشت. بالاترین درصد حذف فنانترون، ۸۵/۹ درصد، در pH برابر ۶، مقدار H_2O_2 برابر با ۱/۵% w/w، جریان الکتریکی ۲/۲۵ A و زمان ۳۷/۵ دقیقه و

مراجع

1. Nuralkyzy, B.; Wang, P.; Deng, X.; An, S.; Huang, Y.; Sustainability 13(21), 12020, 2021.
2. Li, D.; Li R.; Ding Z.; Ruan X.; Luo J.; Chen J.; Chemosphere 241,125039, 2020.
3. Rodrigues, S.M.; Römken, P.F.; "Human health risks and soil pollution", in: "Soil Pollution", Chapter 9, Edited by Duarte, A.C.; Cachada, A.; Rocha-Santos, T.; Elsevier, Amsterdam, 2018.
4. Budovich, L.S.; Caspian J Environ Sci 19(5),1009-15, 2021.
5. Qayyum, S.; Meng, K.; Pervez, S.; Nawaz, F.; Peng, C.; Main Group Metal Chem 42(1), 1-7, 2019.
6. Han, W.; Gao, G.; Geng, J.; Li, Y.; Wang, Y.; Chemosphere 197, 325-35, 2018
7. Naseri, M.; Vazirzadeh, A.; Kazemi, R.; Zaheri, F.; Food Chem 175, 243-48, 2015.
8. Warith, M.; Li, X.; Jin, H; Emirates J Engin Res 10(1), 1-14, 2005.
9. Chen, M.; Xu, P.; Zeng, G.; Yang, C.; Huang, D.; Zhang, J.; Biotechnology Advances 33(6), 745-55, 2015.
10. Atagana, H.I.; Afric J Biotechnol 8(21), 1-10, 2009.
11. Babayigit, A.; Boyen, H.G.; Conings, B.; MRS Energy Sust 5, 1-12, 2018.
12. Zhai, Y.; Chanana, A.; Baniya, S.; Zhang, C.; Nahata, A.; Vardeny, Z.V.; Nature Communications 8(1), 7-13, 2018.
13. Zarindoost, M.; Badkoubi, A.; Ganji Doost, H.; Shariatmadari, N.; Modares Engineering Journal 23, 53-65, 2006.
14. Tao, Y.; Brigante, M.; Zhang, H.; Mailhot, G.; Chemosphere 236, 124366-124372, 2019.
15. Zhao, X.; Qin, L.; Gatheru, Waigi, M.; Cheng, P.; Yang, B.; Wang, J.; Catalysts 9(7), 619-629, 2019.
16. Wu, B.; Guo, S; Zhang, L; Wang, S; Liu, D.;Cheng, Z.; Chemos 291, 132916, 2022.
17. Hydernia, B.; Fatehabad, Z.; "Soil pollution standards in the world and Iran", The fourth specialized conference and exhibition of environmental engineering in Tehran, 40-49, 2011.
18. EPA-Cincinnati; "Process design manual for land application of municipal sludge", US Environmental Protection Agency (EPA), USA, 1983.
19. Ruiz, E.J.; Arias, C.; Brillas, E.; Hernández-Ramírez, A.; Peralta-Hernández, J.; M Chemos 82(4), 495-501, 2011.
20. Erick, B.; Yung-Tse, H.; Ruth, Yu-Li, Y.; Water Res 3, 495-525. 2016
21. Bagheri, A.; Moussavi, G.; Iran J Health Environ 5(2), 143-56, 2012.
22. Britto, J.M.; Rangel, M.; Química Nova 31, 114-22, 2008.
23. Masomboon, N.; Ratanatamskul, C.; Lu, M.; J Hazard Mate 176(1-3), 92-98, 2010.
24. Nidheesh, P.; Gandhimathi, R.; Desalination 299, 1-15, 2012.
25. Babuponnusami, A.; Muthukumar, K.; Chem Engin J 183, 1-9, 2012.
26. Panizza, M.; Cerisola, G.; Water Research 43(2), 339-44, 2009.

27. Nasrasfahani, K.; Farhadian, M.; Soleimani Nazar, A.; J Petrol Res 91, 56-45, 2016.
28. Samarkandi, M.R.; Shabanloo, A.; Shamsi, K.; Mehr Alipour, J.; J Health 4, 303-293, 2014.
29. Badlians Flend Kennedy, K.; Christian, H.R.; Ecol 40, 188-177, 2014.

Synthesis of tin (II) oxide nanoparticles using oregano plant extract and its application in fatty alcohols esterification

S. Mohseni Tavana¹, K. Amirsadeqi², R. Kiani-Anboui³, E. Bohloulbandi⁴
and M. H. Ghasemi^{4,*}

1. M.Sc. Student of Organic Chemistry, Al-Zahra University, Tehran, Iran.

2. M.Sc. Student of Analytical Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

3. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

4. Assistant Prof. of Applied Chemistry Research Group, ACECR-Tehran Organization, Tehran, Iran.

Abstract: The aim of this research is to use oregano plant extract as an economical and safe green alternative for the synthesis of tin (II) oxide nanoparticles and its application in the esterification of fatty alcohols. Thus, for the synthesis of tin (II) oxide nanoparticles, oregano plant extract and tin (II) chloride were used. The obtained tin (II) oxide nanoparticles were used as nanocatalysts in the esterification of fatty alcohols. Using equivalent amounts of acetic anhydride: lauryl alcohol (1:1) in solvent-free conditions, at 80°C for 60 minutes, lauryl acetate ester was synthesized (Ra=83%). By using cetyl alcohol and increasing temperature to 90°C for 120 minutes, cetyl acetate ester was synthesized (Ra=81%). Lauryl acetate and cetyl acetate are in the formulation of many insect sex pheromones and can be used as attractants in traps for monitoring and trapping agricultural pests. The results of this research showed that anhydrous tin (II) oxide synthesized by the green method was suitable for catalyzing the esterification reaction of fatty alcohols. High efficiency, no use of expensive and toxic amine solvents, simplicity of the catalyst synthesis and recycling, simplicity of the esterification method using the catalyst, and reuse of the catalyst in consecutive reactions (3 consecutive reactions with 88, 85 and 81% efficiency, using acetic anhydride: lauryl alcohol 1.5:1) is one of the advantages of the method.

Keywords: Tin (II) oxide nanoparticle, Oregano, Esterification, Fatty alcohol, Insect sex pheromone.

Catalytic evaluation of ceria supported $\text{LaCu}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ perovskites in reduction of NO_x in automobile exhaust

P. Delir Kheyrollahi Nezhad¹, A. Niaei^{2,*}, A. Farzi³, B. Klötzer⁴ and S. Penner⁴

1. Ph.D. student of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
2. Professor at Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
3. Associate Professor, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
4. Professor, Faculty of Physical Chemistry, University of Innsbruck, Innsbruck, Austria.

Abstract: Supported perovskite $\text{LaCu}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{3-x}\text{CeO}_2$ ($x = \text{wt.}\%$) catalysts were prepared via sol-gel method. Different amount of ceria were used for preparation of the catalysts in order to investigate the effect of CeO_2 in the catalytic behavior of the corresponding catalyst. With the aim of comparison, the perovskite without ceria and pure ceria were also synthesized and calcined exactly at the same condition applied for preparation of the other catalysts. The prepared catalysts were characterized by using X-ray powder diffraction, surface area analysis (BET), and scanning electron microscopy. Catalytic performance of the samples was investigated in NO reduction with CO as reductant. The synergistic effect of both perovskite and ceria in the catalyst led to catalytically decreased on-set temperature to about 150 °C. According to the characterization analysis, with having LCM37 and ceria in the bulk of the catalysts, the dispersion of the elements was homogenous. Surface morphology was homogenous with respect to dispersion and size of the particles. On the other hand, the catalytic performance varies slightly according to changing the percentage of ceria which has been used. The better performance was observed for the catalyst containing 25 wt.% of ceria.

Keywords: NO_x reduction, Perovskite catalysts, Ceria, On-set temperature

Preparation and evaluation of polyvinyl alcohol nanocomposite containing zinc oxide nanoparticles and montmorillonite

N. Motakef Kazemi^{1,*}, E. Molaakbari Daryan² and R. Halabian³

1. Associate Professor of Department of Medical Nanotechnology, Faculty of Advanced Sciences and Technology, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Master of Science, Department of Food Sciences and Technology, Faculty of Pharmacy, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Associate Professor of Applied Microbiology Research Center, Systems Biology and Poisonings Institute, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract: The purpose of this research is to investigate the mechanical, antibacterial, and cytotoxic properties of biocompatible polyvinyl alcohol (PVOH) nanocomposite modified with zinc oxide (ZnO) nanoparticles and montmorillonite (MMT) to prepare a film for use in food packaging. Zinc oxide nanoparticles were synthesized by hydrothermal method via chemical reduction process. This method was performed using zinc acetate salt as a metal precursor, soda as reductant and water as a solvent for 1 hour at a temperature of 80°C. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) to evaluate the crystal structure, and field emission scanning electron microscope (FESEM) to check the size of the particles and morphology of the samples. The mechanical properties of the samples were investigated. The obtained results showed that the moisture content in the optimal film was reduced to $1.01 \times 10^{-8} \text{ g/m}^3$ and the tensile strength and Young's modulus were increased to 0.492 MPa and 24.1 Pa, respectively. The antibacterial activity against Escherichia coli was evaluated by the agar well method and the final nanocomposite showed the highest antibacterial property with the non-growth halo of 0.64 mm. Cytotoxicity of the samples was recorded using the MTT assay method on the HEK293 cell line after 1, 3, and 5 days. The highest percentage of normal cell viability was observed at the concentration of 0.25 mg/ml of the sample and the final nanocomposite showed the highest cell viability. Based on the obtained results, nanocomposite containing zinc oxide nanoparticles and montmorillonite can have a good potential for use in food packaging industries.

Keywords: Packaging, Polyvinyl alcohol, Montmorillonite, Zinc oxide nanoparticles, Nanocomposite.

Design, fabrication and catalytic performance of zeolite CaY functionalized with 4-methylpyridinium chloride ionic liquid as a new multifunctional nanocatalyst in the three-component synthesis of isoxazolones

Mehdi Kalhor^{1*}, Zeinab Hozhabri² and Zahra Seyedzade³

1. Associate Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran.

2. Master of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran.

3. PhD of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, first zeolite CaY was obtained through the reaction of zeolite NaY with CaCl₂. Then it was functionalized by reaction with an organic linker, 3-chloropropyl triethoxysilane, followed by reaction with 4-methylpyridine (4-MePyr IL@CaY). The structure and morphology of this new multi-functional nanoporous material were investigated and identified using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray (EDS), thermogravimetric analysis (TGA-DTA) and Brunauer-Emmet-Teller (BET) instrumental analyses. The catalytic activity of this multifactorial nanosystem in the easy synthesis of 4-(arylidene)-3-methyl-5-(4*H*)-isoxazolones was investigated through the three-component condensation reaction of various benzaldehydes, hydroxylamine hydrochloride and ethyl acetate under green conditions. One of the obvious advantages of this nanocatalyst is the presence of Lewis acid (Ca²⁺) sites and ionic liquid 4-methylpyridinium chloride on a nanoporous solid substrate, which can be very important and instructive in multi-component syntheses. Simplicity of process, catalyst recyclability and easy product separation, high yield and mild conditions are other advantages of this procedure.

Keywords: Multi-functional nanocatalyst, Zeolite CaY, Ionic liquid, 4-methylpyridinium chloride, Three-component synthesis, Isoxazolone

Synthesis of dihydropyranocarbonitrile compounds based on kojic acid linked to 1,2,3-triazole ring by click chemistry approach and their evaluation as potential tyrosinase inhibitors

Z. Najafi^{1,*}, S. Esmaili², S. Babaei², B. Khaleseh³, G. Chehardoli⁴,
M. Khoshneviszadeh^{5,*} and T. Akbarzadeh⁶

1. Assistant Prof. of Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.
2. Ph.D Student of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.
3. Ph.D Student of Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.
4. Associate Prof. of Organic Chemistry, School of Pharmacy, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.
5. Associate Prof. of Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran.
6. Professor of Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, synthesis of dihydropyranocarbonitrile compounds based on kojic acid linked to 1,2,3-triazole ring were performed by click chemistry method and evaluated as tyrosinase enzyme. Ring formation of triazole in the target compounds was performed by the classic Sharpless approach and in the presence of copper as catalyst. The compounds included three categories including kojic acid derivatives with 1,2,3-triazole ring based on 4-hydroxybenzaldehyde, 3-hydroxybenzaldehyde, and 4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde (vanillin). In vitro evaluation of the tyrosinase enzyme inhibitory effect of all compounds was performed. Most of the compounds showed moderate to weak inhibition and finally, the results were reported as inhibition percentage. Among them 8d, 8f, and 8n compounds have the best percentage of tyrosinase enzyme inhibitory activity with percentages of 40.40 ± 2.88 , 45.53 ± 3.05 , and 42.52 ± 2.05 , respectively, compared to kojic acid as standard control (19.69 ± 2.11 μ M). Docking studies showed that the compounds interacted with the amino acids of the entry of active site and its around. In addition, the drug-likeness and pharmacokinetic properties for the selected compounds were calculated and the obtained data were within the acceptable range.

Keywords: Tyrosinase inhibitors, Kojic acid, 1,2,3-Triazole, Cyclization, Molecular docking

* Corresponding author Email:

z.najafi@umsha.ac.ir &
khoshnevim@sums.ac.ir

Journal of Applied Research in Chemistry

Synthesis and characterization of Fe-Doped hydroxyapatite by in-situ method for use in bone tissue engineering: scaffold application, Biocompatibility and degradation studies

M. Maskanati¹, H.R. Aghabozorg^{2,*}, M. Meskinfam³ and F. Motiee⁴

1. PhD Student of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Professor of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Lahijan branch, Islamic Azad University, Lahijan, Iran.
4. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In the present study, calcium hydroxyapatite-Fe (Fe-HAp) nanocrystalline powder was prepared from a combination of iron ions, calcium nitrate and phosphorus pentoxide by in-situ method. The properties and structure of the synthesized nanocomposite were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), and scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive spectroscopy (EDS). The obtained results confirmed that the produced powder was hydroxyapatite-iron. The morphological properties of the scaffolds also confirmed that Fe-HAp particles distributed properly in the porous structure of chitosan (CS). The obtained samples were subjected to MTT in vitro test in terms of toxicity against fibroblast cells and also for quantitative evaluation of live cells attached and grown on the scaffolds. Therefore, according to the obtained results, this scaffold can be a suitable candidate for bone tissue reconstruction applications.

Keywords: Chitosan, Hydroxyapatite, Iron, In-situ, Tissue engineering.

Synthesis of graphitic silicon carbide (g-SiC) from gelatin and silica foam for photocatalytic removal of organic and biological pollutants in water

M. Afsharpour^{*,1} and A. Rostami²

1. Associate Prof. of Department of Inorganic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student of Department of Inorganic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, porous graphitic silicon carbide (g-SiC) doped with nitrogen was synthesized as a metal-free photocatalyst by using silica foam as a silicon source and gelatin as a carbon source. The photocatalytic property of this compound was evaluated in the photocatalytic removal of azo dyes and gram positive and negative bacteria in visible light. The g-SiC showed a very high potential to remove organic pollutants (99 % in 10 minutes) compared to commercial SiC (8 % in 10 minutes). This enhancement in photocatalytic performance is related to the graphenic structure of this compound, which increases electron transfers and reduces the rate of recombination. Also, the oxygen molecules which dissolved in water can adsorbed on positive charged Si atoms in g-SiC structure and produce oxygenated radicals. These radicals can accelerate photocatalytic reactions as an active species. On the other hand, the use of silica foam increases the surface area, and with the nitrogen doping from the gelatin source, more structural defects, higher absorption, and a smaller band gap are created in the structure, which increases the photocatalytic activity. The obtained results show that this compound can remove azo dyes up to 100% and bacteria up to 80%.

Keywords: Graphitic silicon carbide, Metal-free photocatalyst, Azo dye, Bacteria.

Optimization of electrofenton process in removal of lead and phenanthrene resistant to biodegradation from contaminated soils using response surface method

M. Tabatabai¹, R. Mafi Gholami^{2,*}, M. Borghei³ and A. Esrafil⁴

1. PhD Student of Department of Environment, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Environment, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Professor of Department of Environmental Processes, Sharif University, Tehran, Iran.
4. Associate Prof. of Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract: This study was performed to use the electrofenton process as an electrochemical oxidation process to remove lead and phenanthrene from soils around the oil refinery in south of Tehran. The reactor used (designed by SolidWorks software) was a discontinuous type with a useful volume of 500 ml and a graphene electrode as a cathode and an iron electrode as an anode (source of divalent iron ion production). The experiment was designed using the response surface methodology (RSM). Variable parameters were pH of the solution (2, 4, 6, 8 and 10), time of the reaction (12.5, 25.0, 37.5, 50.0 and 62.5 minutes), concentration of hydrogen peroxide (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 %w/w), and direct electrical current (0.75, 1.50, 2.25, 3.00 and 3.75 A). The highest percentage of lead removal, 85.4%, obtained at pH of 8, H₂O₂ concentration of 2 %w/w, direct electrical current of 1.5 A, and time of 50 minutes. Also, the highest percentage of phenanthrene removal, 85.95%, obtained at pH of 6, H₂O₂ concentration of 1.5 %w/w, direct electrical current of 2.25 A, and the time of 37.5 minutes. The obtained results showed that the electrofenton process was able to remove lead and phenanthrene from the soil around the oil refinery.

Keywords: Electrofenton, Lead, Phenanthrene, Removal of contaminants from soil, Optimization.

Editorial Board

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

Advisory Board

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

Synthesis of tin (II) oxide nanoparticles using oregano plant extract and its application in fatty alcohols esterification 96

S .Mohseni Tavana, K .Amirsadeqi, R .Kiani-Anboui, E .Bohloulbandi and M. H Ghasemi

Catalytic evaluation of ceria supported $\text{LaCu}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ perovskites in reduction of NO_x in automobile exhaust 97

P. Delir Kheyrollahi Nezhad, A. Niaei, A. Farzi, B. Klötzer and S. Penner

Preparation and evaluation of polyvinyl alcohol nanocomposite containing zinc oxide nanoparticles and montmorillonite 98

N. Motakef Kazemi, E. Molaakbari Daryan and R. Halabian

Design, fabrication and catalytic performance of zeolite CaY functionalized with 4-methylpyridinium chloride ionic liquid as a new multifunctional nanocatalyst in the three-component synthesis of isoxazolones 99

Mehdi Kalhor, Zeinab Hozhabri and Zahra Seyedzade

Synthesis of dihydropyranocarbonitrile compounds based on kojic acid linked to 1,2,3-triazole ring by click chemistry approach and their evaluation as potential tyrosinase inhibitors 100

Z. Najafi, S. Esmaili, S. Babae, B. Khaleseh, G. Chehardoli, M. Khoshneviszadeh and T. Akbarzadeh

Synthesis and characterization of Fe-Doped hydroxyapatite by in-situ method for use in bone tissue engineering: scaffold application, Biocompatibility and degradation studies 101

M. Maskanati, H.R. Aghabozorg, M. Meskinfam and F. Motiee

Synthesis of graphitic silicon carbide (g-SiC) from gelatin and silica foam for photocatalytic removal of organic and biological pollutants in water 102

M. Afsharpour and A. Rostami

Optimization of electrofenton process in removal of lead and phenanthrene resistant to biodegradation from contaminated soils using response surface method **103**

M. Tabatabai, R. Mafi Gholami, M. Borghei and A. Esrafil

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 16, No. 4, Winter 2022

Copyright and Publisher:
Islamic Azad University, North Tehran Branch

Scientific Rank Certificate

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

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

Editors:

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

Head of Secretariat:

M. Alem (Ph. D)

Designer:

M. Saki Entezami

Address:

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

Tel-Fax: 021-77009848

Email: jacr@iau-tnb.ac.ir

www.jacr.ir



- **Synthesis of tin (II) oxide nanoparticles using oregano plant extract and its application in fatty alcohols esterification** 96
S. Mohseni Tavana, K. Amirsadeqi, R. Kiani-Anbouei, E. Bohloulbandi and M. H Ghasemi
- **Catalytic evaluation of ceria supported $\text{LaCu}_0.3\text{Mn}_0.7\text{O}_3$ perovskites in reduction of NO_x in automobile exhaust** 97
P. Delir Kheyrollahi Nezhad, A. Niaei, A. Farzi, B. Klötzer and S. Penner
- **Preparation and evaluation of polyvinyl alcohol nanocomposite containing zinc oxide nanoparticles and montmorillonite** 98
N. Motakef Kazemi, E. Molaakbari Daryan and R. Halabian
- **Design, fabrication and catalytic performance of zeolite CaY functionalized with 4-methylpyridinium chloride ionic liquid as a new multifunctional nanocatalyst in the three-component synthesis of isoxazolones** 99
Mehdi Kalhor, Zeinab Hozhabri and Zahra Seyedzade
- **Synthesis of dihydropyranocarbonitrile compounds based on kojic acid linked to 1,2,3-triazole ring by click chemistry approach and their evaluation as potential tyrosinase inhibitors** 100
Z. Najafi, S. Esmaili, S. Babaei, B. Khalesh, G. Chehardoli, M. Khoshneviszadeh and T. Akbarzadeh
- **Synthesis and characterization of Fe-Doped hydroxyapatite by in-situ method for use in bone tissue engineering: scaffold application, Biocompatibility and degradation studies** 101
M. Maskanati, H.R. Aghabozorg, M. Meskinfam and F. Motiee
- **Synthesis of graphitic silicon carbide (g-SiC) from gelatin and silica foam for photocatalytic removal of organic and biological pollutants in water** 102
M. Afsharpour and A. Rostami
- **Optimization of electro-fenton process in removal of lead and phenanthrene resistant to biodegradation from contaminated soils using response surface method** 103
M. Tabatabai, R. Mafi Gholami, M. Borghei and A. Esrafil