



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی-پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

- ۱ **نقش نانواکسیدهای فلزی و نافلزی در بهبود ویژگی فیزیکی داروها برای فرمول‌بندی دارو**
سمیه گل‌صنم‌لو و علی‌اکبر طرلانی
- ۱۵ **سنتز و شناسایی کمپلکس نقره (I) شامل ۴- (۴-کونولین) -۲،۳،۶،۷-تتریپیریدین: رفتار گرمایی، مطالعه لومینسانس و ویژگی‌های سمی‌بودن سلولی**
بدری زمان مؤمنی، ساناز کاظم‌زاده‌ناری و زهرا شهسواری
- ۲۸ **زیست‌سنتز نانوذره‌های آهن اکسید با عصاره آبی کاکتوس اپونتیا و کاربرد آن در سنتز مشتق‌های پیریمیدین**
مریم جهاندار لاشکی، رحیمه حاجی نصیری، زینت السادات حسینی و نوابه نامی
- ۳۷ **بررسی تأثیر آفت‌کش به‌دست‌آمده از کاه با فرایند تف‌کافت بر ریزاندامگان‌های سودوموناز آئروژینوزا و پکتوباکتریوم کاروتووروم و قارچ ماکروفومینا فازئولینا**
فاطمه خجسته‌نار، مرتضی قلی‌زاده و رضا خاکور
- ۵۱ **بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و نقش امواج فراصوت در سنتز سبز نانوذره‌های نقره با عصاره برگ درخت سیب**
سروین محمدی اقدم و امید احمدی
- ۶۶ **سنتز و به‌کارگیری مشتق فسفوناتو کالیکس [۴] آرن به‌عنوان عامل پخش‌کننده مؤثر سیلیکا در آمیزه‌های لاستیکی پرشده با سیلیکا**
نسرین همراه جو، سعید تقوایی گنجه علی و رضا زادمرد
- ۷۴ **سنتز، شناسایی و ارزیابی فعالیت‌های پادباکتری فیلم‌های نانوچندسازه جدید کیتوسان/فسفر تری‌آمید/Fe₃O₄**
صمد یاراحمدی، نیلوفر درستی، مریم پاس و عبدالناصر محمدی
- ۸۵ **اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تیروزین به روش الکتروشیمیایی با الکتروکد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوچندسازه تهیه شده ZIF-8@CO-TA**
نازمریم ستوده، شهره جهانی، مریم کاظمی پور و محمدمهدی فروغی
- ۹۶ **کاهش کربن مونوکسید به هیدروکربن‌ها با نانوذره‌های فوتوکاتالیستی پلاسمونی طلا**
مریم سلیمانی، مریم درگاهی و مهدی پورفتح



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی - پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

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 مسؤؤل: دکتر حمیدرضا آقابرگ

سر دبیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محبوب

مسؤؤل دبیرخانه:

دکتر معصومه عالم

طراح و صفحه آرا: محمد ساکی انتظامی

نشانی:

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

تلفن - دورنگار: ۰۹۸۴۸۰۰۷۷-۲۱

پست الکترونیک: jacr@iau-tnb.ac.ir

وب گاه: www.jacr.ir

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی
(علمی - پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

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 محمودرضا سهرابی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر علی اصغر کتاب	استاد مهندسی پلیمر، دانشگاه امیرکبیر
دکتر علیرضا محجوب	استاد شیمی معدنی، دانشگاه تربیت مدرس
دکتر حسین مهدوی	استاد شیمی پلیمر، دانشگاه تهران

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

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

- ۱ نقش نانو اکسیدهای فلزی و نافلزی در بهبود ویژگی فیزیکی داروها برای فرمول بندی دارو
سمیه گل صنم‌لو و علی اکبر طرلانی
- ۱۵ سنتز و شناسایی کمپلکس نقره (I) شامل ۴'-۴-کونولین-۲،۲'،۶':۲-تریپیریدین: رفتار گرمایی، مطالعه لومینسانس و ویژگی‌های سمی بودن سلولی
بدری زمان مؤمنی، ساناز کاظم‌زاده‌اناری و زهرا شهسواری
- ۲۸ زیست‌سنتز نانوذره‌های آهن اکسید با عصاره آبی کاکتوس اپونتیا و کاربرد آن در سنتز مشتق‌های پیریمیدین
مریم جهاندار لاشکی، رحیمه حاجی نصیری، زینت السادات حسینی و نوبه نامی
- ۳۷ بررسی تأثیر آفت‌کشی به‌دست‌آمده از کاه با فرایند تف‌کافت بر ریزاندامگان‌های سودوموناز آئروژینوزا و پکتوباکتریوم کاروتووروم و قارچ ماکروفومینا فازنولینا
فاطمه خجسته‌راد، مرتضی قلی‌زاده و رضا خاکور
- ۵۱ بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و نقش امواج فراصوت در سنتز سبز نانوذره‌های نقره با عصاره برگ درخت سیب
سروین محمدی اقدم و امید احمدی
- ۶۶ سنتز و به‌کارگیری مشتق فسفوناتو کالیکس [۴] آرن به‌عنوان عامل پخش‌کننده مؤثر سیلیکا در آمیزه‌های لاستیکی پرشده با سیلیکا
نسرین همراه جو، سعید تقوایی گنجه علی و رضا زادمرد
- ۷۴ سنتز، شناسایی و ارزیابی فعالیت‌های پادباکتری فیلم‌های نانوچندسازه جدید کیتوسان/فسفر تری‌آمید/ Fe_3O_4
صمد یاراحمدی، نیلوفر درستی، مریم پاس و عبدالناصر محمدی
- ۸۵ اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تیروزین به روش الکتروشیمیایی با الکتروکد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوچندسازه تهیه‌شده ZIF-8@CO-TA
نازمریم ستوده، شهره جهانی، مریم کاظمی پور و محمد مهدی فروغی
- ۹۶ کاهش کربن مونوکسید به هیدروکربن‌ها با نانوذره‌های فوتوکاتالیستی پلاسمونی طلا
مریم سلیمانی، مریم درگاهی و مهدی پورفتح

نقش نانو اکسیدهای فلزی و نافلزی در بهبود ویژگی فیزیکی داروها برای فرمول بندی دارو

سمیه گل صنم^۱ و علی اکبر طرلانی^{۲*}

۱. دانشجوی دکترای شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۲. دانشیار شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۲ پذیرش: خرداد ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1984362.2116



20.1001.1.27835324.2023.17.1.1.9

چکیده

در این مقاله مروری به نقش ترکیب‌های متخلخل اکسیدی معدنی به‌عنوان حامل داروها برای بهبود ویژگی فیزیکی داروها پرداخته شده است. حلالیت و نفوذپذیری داروها در دستگاه گوارش از عوامل تعیین‌کننده فراهمی‌زیستی خوراکی داروها است. همواره داروهایی وجود داشته‌اند که به‌منظور تهیه یک فرمول مناسب خوراکی، نیاز به بهینه‌سازی حلالی آن‌ها بوده است. امروزه در نتیجه پژوهش‌های گسترده و پیدایش داروهای جدید، تعداد داروهای که مشکل حلالیت دارند، افزایش یافته‌اند مانند برخی داروهای قلبی که در طبقه دوم داروها قرار دارند و حلالیت ناچیز دارند. حلالیت پایین این نوع داروها موجب ایجاد محدودیت درمانی شده است، زیرا برای افزایش تاثیرگذاری این داروها مجبورند چنده بیشتر از دارو را تجویز کنند که موجب می‌شود دارو در خون تجمع یابد و در دیواره رگ‌های خونی رسوب کند. بنابراین، داروها برای بهبود عملکرد خود نیاز به حامل دارویی دارند. سامانه‌های دارورسانی شامل نانوذره‌های زیست تخریب‌پذیر بسیار، ریشال‌های بسیار، نانوذره‌های جامد، نانولپوزوم‌ها، دندریمرها، نانوذره‌های مغناطیسی و نقاط کوانتومی از دهه‌های پیشین برای این منظور استفاده شده‌اند، ولی در چند سال اخیر، استفاده از اکسیدهای فلزی و نافلزی در سامانه‌های دارورسانی نوین مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. این ترکیب‌های متخلخل معدنی در مقایسه با سایر ترکیب‌های متداول، می‌توانند مزایای بسیاری شامل بهبود حلالیت و پایداری، امکان واپایش چنده مصرفی دارو، واپایش سینتیک رهایش دارو، رساندن دارو به بافت هدف، کاهش عوارض جانبی، افزایش زیست سازگاری دارو و غیره داشته باشند. بنابراین، استفاده از سامانه‌های نوین دارورسانی بر پایه نسل جدید اکسیدهای فلزی و نافلزی برای بهبود حلالیت، نفوذپذیری و زیست‌سازگاری داروها، گامی مهم و پایه‌ای در فرمول بندی داروها است که در این مقاله بررسی شده است.

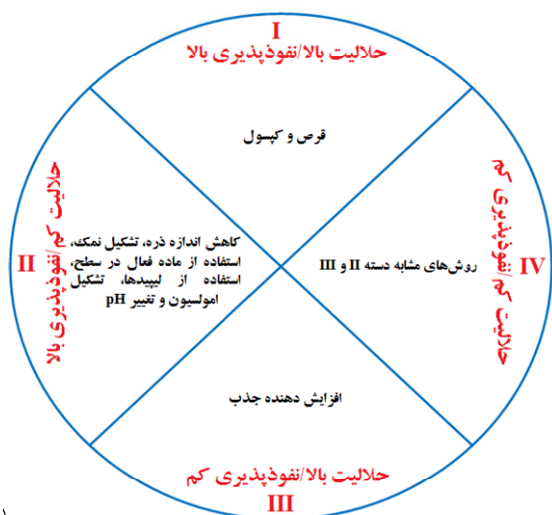
واژه‌های کلیدی: دارورسانی، اکسیدهای فلزی و نافلزی، حلالیت، زیست‌سازگار، آلومینا.

مقدمه

عامل‌های سطحی، امکان تغییر در اندازه سطح و قطر حفره، امکان تغییر در قدرت اسیدی و بازی سطح، به‌صرفه‌بودن سنتزها و قابلیت تجاری سازی سنتزها بسیار موردتوجه قرارگرفته‌اند. در این مقاله مروری به معرفی مقالاتی در این حوزه جدید پرداخته شده است.

طبقه‌بندی گروه‌های دارویی (BCS^1)

درک کامل از ویژگی فیزیکی و شیمیایی داروها کمک شایان‌ذکری به شناخت داروها می‌کند. در BCS داروها برپایه حالیت و نفوذپذیری به چهار گروه متفاوت تقسیم می‌شوند که در شکل ۱ طرحواره‌ای کلی از آن نشان داده شده است [۸].



شکل ۱ طبقه بندی داروها برپایه حالییت و نفوذپذیری

۱- حالییت بالا/نفوذپذیری بالا

مانند: متوپرولول، پروپرانولول، و تتوفیلین بسیار محلول هستند و هیچ نوع محدودیت خوراکی ندارند و به شکل قرص و کپسول موجود هستند.

زمانی که داروهای خوراکی به شکل جامد (قرص یا کپسول) تجویز می‌شوند، ابتدا باید در مایعات گوارشی آزاد و حل شوند تا بتواند جذب شوند. هر چند سرعت بازشدن قرص یا کپسول از اهمیت ویژه‌ای در جذب دارو برخوردار است، ولی مهم‌ترین عامل اولیه سرعت انحلال دارو است. داروهایی که سرعت انحلال بالایی دارند، به‌صورت محلول در دستگاه گوارش حضور دارند و سرعت جذب آن‌ها بیشتر به توانایی عبور دارو از سد‌های غشایی بستگی دارد. اگر سرعت انحلال دارو به لحاظ ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پایین باشد، در این صورت فرایند انحلال، مرحله محدودکننده جذب و یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده سرعت جذب در داخل بدن خواهد بود و فرایند انحلال کندترین مرحله است که دارو برای آزادشدن از شکل دارویی و ورود به داخل جریان خون طی می‌کند [۱ و ۲]. روش‌های دارورسانی جدید، شرکت‌های داروسازی را قادر می‌سازد تا فرمول جدیدی را توسعه داده و داروهای قدیمی را دوباره طراحی کنند که این موضوع می‌تواند اثرات جانبی دارو را کاهش دهد. سامانه‌های دارورسانی جدید، ممکن است استفاده از سامانه‌های شیمیایی یا زیستی خاصی را که پیش از این به خاطر سمیت یا به خاطر ناتوانی در هدایت آن استفاده نمی‌شد، امکان‌پذیر کند. برای مثال، در آزادسازی داروهای شیمی درمانی برای تومورها، هدف‌گیری مستقیم دارو که با کاهش اثرات جانبی سامانه‌ای همراه است، امکان‌پذیر شده است.

تاکنون روش‌های به‌کاررفته برای دستیابی به آزادسازی واپایش‌شده دارو، بر پایه استفاده از نانو ساختارهای زیستی، بسپارهای سنتزی و طبیعی (زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌تخریب‌ناپذیر) [۳] موردتوجه بوده است و در سال‌های اخیر، ترکیب‌های حفره‌دار معدنی از جمله اکسیدهای فلزی و نافلزی مانند Al_2O_3 [۴]، SiO_2 [۵]، TiO_2 [۶]، اکسیدهای مختلط [۷] و غیره به علت داشتن ویژگی‌هایی مانند نانوبودن، پایداری شیمیایی، پایداری گرمایی، زیست‌سازگاری، قابلیت اصلاح

طبقه ۲- حلالیت کم/نفوذپذیری بالا

مانند: سیکلوسپورین، گریزئوفلووین، ایتراکونازول و سلوکوسیب که زیست‌سازگاری آن‌ها وابسته به مقدار حلالیت‌شان دارد، به طوری که تغییر کوچکی در افزایش حلالیت موجب تغییر چشمگیری در افزایش مقدار زیست‌سازگاری می‌شود [۹].

طبقه ۳- حلالیت بالا/نفوذپذیری کم

مانند: آنتولول، سایمتیدین، و متفورمین که این نوع از داروها برای نفوذ به غشای دستگاه گوارش ناتوان هستند. در نتیجه تأثیر درمانی بسیار کمی دارند. افزایش نفوذپذیری به کمک اسید چرب، نمک‌های صفاوی و مواد قندی انجام می‌شود [۱۰].

طبقه ۴- حلالیت کم/نفوذپذیری کم

از آنجایی که هر دو عامل حلالیت و نفوذپذیری کم است، عواملی مانند مقدار اسید معده، مدت زمان خالی‌بودن معده نقش بسیار مهمی در مقدار جذب دارند.

اکسیدهای فلزی و نافلزی

به دلیل اهمیت روز افزون کاربرد سامانه‌های حمل دارو، پژوهش‌ها بر توسعه سامانه‌هایی متمرکز شده است که به لحاظ ساختار پایدار بوده و قادر به حمل حجم زیاد دارو بدون مشکل رهایش زود هنگام به بافت‌های هدف هستند. از این رو، در سال‌های اخیر نانوذره‌های معدنی متخلخل به دنبال کاربردهای قابل توجه در رهایش دارو به عنوان ابزار مناسب دارورسانی شناخته شده‌اند [۱۱]. نانوذره‌ها مزایایی مانند عدم نیاز به شرایط ویژه و امکان تهیه راحت آن‌ها با اندازه، شکل و تخلخل موردنظر را دارند. افزون بر آن، سطوح آن‌ها را می‌توان به سادگی با گروه‌های عاملی اصلاح کرد [۱۲]. همچنین، مولکول‌های دارویی بارگذاری شده در آن‌ها به صورت مؤثری در برابر تغییرهای القا شده با pH و دما، محافظت می‌شوند. این ذره‌ها شامل سیلیکا (SiO_2)، تیتانیا (TiO_2)، آلومینا (Al_2O_3) و اکسیدهای مختلط هستند و به دلیل سازگاریشان با سامانه‌های زیستی شناخته شده‌اند [۵ تا ۹].

اهمیت فرمول‌بندی داروها با اکسیدهای فلزی و نافلزی

اطلاع از رفتار شیمیایی و فیزیکی ترکیب‌های دارویی، نقش بسیار مهمی در غربالگری و جداسازی داروها بر پایه حلالیت در آب دارد [۱۸]. در سال‌های اخیر کشف داروهای کم محلول به طور چشمگیری افزایش یافته است و تا امروز حدود ۷۰٪ از داروها کم محلول هستند [۱ و ۲]. مشکلاتی در راستای حلالیت کم داروها ایجاد می‌شود که برای مثال، می‌توان به زیست‌سازگاری پایین داروهای خوراکی، افزایش مصرف دارو در روز و در نهایت رسیدن به سطح سمی داروی مصرفی و کاهش سازگاری بدن بیمار با دارو اشاره کرد [۱۹]. مشکل دیگری که کم محلول بودن دارو به وجود می‌آورد، فرمول‌بندی دارو است. مهم‌ترین محدودیت این نوع داروها (داروهای کم محلول) در محیط‌های آزمایشگاهی این است که در محیط‌های زیستی بدن، بدون آنزیم حل نمی‌شوند و نتیجه‌های به دست آمده را دچار خطا می‌کنند. همچنین، موجب کاهش کیفیت نتیجه‌های به دست آمده از روند رهایش دارو در بدن موجود زنده می‌شوند. روش‌های نوینی برای افزایش حلالیت این داروها بررسی شده که شامل تغییر در ساختار شیمیایی دارو و یا افزایش یک گروه قطبی به ساختار مولکول دارویی در مرحله بهینه سازی دارو است [۲۰]. مقدار نفوذپذیری دارو به طور مستقیم به مقدار حلالیت دارو بستگی دارد. در نتیجه با افزایش حلالیت دارو، می‌توان مقدار نفوذپذیری را نیز تغییر داد. به طور روشن می‌توان افزون بر چیرگی بر مشکلات و محدودیت‌های ناشی از کم محلول بودن، مقدار نفوذ و جذب دارو را به صورت چشمگیری افزایش داد [۲۱].

معادله نویز-ویتنی^۱، عوامل مؤثر بر سرعت انحلال را سطح مؤثر دارو، ضریب نفوذ، ضخامت لایه انتشار، اشباع شدگی محلول دارویی، مقدار داروی حل شده در محلول، و مقدار حجم کل محلول می‌داند [۱۹]. برای افزایش حلالیت داروهای طبقه دوم کوشش‌های دیگری نیز، نظیر اصلاح بلوری

1. Noyes Whitney equation

دارورسانی برپایه نانوذره‌های آلومینا

آلومینا فازهای متفاوتی دارد که شناخته‌شده‌ترین و پرکاربردترین ترکیب آن، گاما-آلومینا (آلومینا) است. آلومینا می‌تواند در pH های متفاوت رفتارهای اسیدی یا بازی از خود نشان دهد. در نقطه ایزوالکتریک (IEP) خود که در pH های کمی بالاتر از ۸ رخ می‌دهد به شکل خنثی است. در pH های اسیدی‌تر یک پروتون گرفته و ویژگی تبادل آنیون پیدا می‌کند و در pH های بالاتر از نقطه ایزوالکتریک بار منفی گرفته و به مبادله‌کننده کاتیون تبدیل می‌شود. گروه‌های هیدروکسیل آن بسته به این که در چه محیطی (اسیدی یا بازی) قرار گیرند، رفتار آریختی از خود نشان می‌دهند [۳۴ و ۳۵]. این ترکیب از سطح ویژه به نسبت بالا، پایداری گرمایی-شیمیایی مطلوب، نقطه ذوب بالا و مقاومت مکانیکی خوبی برخوردار است و از آن می‌توان در کاربردهای صنعتی به‌عنوان پایه کاتالیست (برای مثال، پایه کاتالیست‌های پلاتین، نیکل و کبالت در پالایش مواد نفتی)، جاذب رطوبت (برای خشک کردن هوا و گازهایی مانند آرگون)، عایق الکتریکی و به‌تازگی به‌عنوان یک حامل دارو در سامانه دارورسانی استفاده کرد. از این رو، تلاش‌های زیادی برای سنتز ترکیب مزوحفره‌ای این ماده صورت گرفته است [۳۶ تا ۴۳].

در یک رویکرد جدید، فروزنده-مهر و همکارانش [۴۴] مواد آلومینا بسیار متخلخل (HiPAs) را از ریشال^۴ های متورم^۵ CTAB یا دانه‌های ویزیکولی CTAB/دی‌کربوکسیلیک اسید (دی‌اسیدها با ۸ و ۱۰ اتم کربن) به‌عنوان قالب‌های جدید سنتز، استفاده کردند. در غیاب دی‌کربوکسیلیک اسیدها، ریشال‌های متورم شده CTAB در محلول اتانول آبی تشکیل کره‌های توخالی مزومتخلخل گاما آلومینا (HiPA-CT) با سطح بالا (۳۹۴ مترمربع بر گرم) و حجم منافذ بسیار بزرگ (۱/۸ سانتی‌مترمکعب بر گرم) بودند. قابل توجه است که مجموعه‌های ویزیکولی بزرگ تجمع‌یافته بین دی‌کربوکسیلیک

[۱۹]، کاهش اندازه ذره‌ها [۲۲]، خود حل شونده‌گی [۲۳]، تغییرهای pH [۲۴]، آریخت^۱ شونده‌گی [۲۵] انجام گرفته است. تغییر ساختار شیمیایی دارو و یا افزایش یک گروه قطبی به ساختار مولکول دارو در مرحله بهینه‌سازی دارو و همچنین، برقراری پیوند شیمیایی با یک بستر نانوحفره‌ای با یک حلال مناسب و انتقال و محافظت از دارو در طی رهایش، به‌صورت واپایش شده است.

در درمان یک بیماری، رساندن غلظت کافی از یک ماده مؤثره، به بافت و یا بافت‌هایی که به درمان نیازمندند، لازم و به‌طور معمول بروز فعالیت داروشناسی^۲ و اثرات درمانی به غلظت دارو در بافت هدف، وابسته است. از آنجا که سامانه‌های دارورسانی معمولی ماده مؤثره خود را به سرعت آزاد کنند، برای تثبیت غلظت دارو در هدف، تجویز مکرر آن‌ها توصیه می‌شود. در این راستا، اساس طراحی سامانه‌های آهسته‌رهش بر این است که دارو به‌تدریج و به مقدار معینی آزاد شود، به گونه‌ای که در ابتدا مقدار اولیه‌ای از دارو آزاد شود و در پلاسما غلظت معینی از دارو را فراهم کند. پس‌از آن، آزاد شدن دارو برپایه یک روند مشخص به نحوی انجام گیرد که سرعت داروی آزاد شده با سرعت حذف آن از بدن برابر باشد تا غلظت دارو در پلاسما ثابت بماند. سامانه‌های آهسته‌رهش افزون بر جلوگیری از ایجاد غلظت سرمی بالای دارو، می‌توانند غلظت ماده دارویی را در خون برای مدت طولانی در سطح درمانی نگه‌داشته و بدین ترتیب از تکرار مصرف دارو جلوگیری کنند [۲۶ و ۲۷]. با این توصیف، اکسیدهای فلزی و نافلزی به‌دلیل مزایای یادشده می‌توانند با افزایش حلالیت دارو در محیط‌های معده، روده و خون موجب کاهش چنده^۳ مصرفی دارو و به دنبال آن موجب افزایش اثربخشی دارو شوند. در این مقاله، برخی از گزارش‌ها در این حوزه معرفی می‌شوند.

1. Amorphous

2. Pharmacology

3. Dose

4. Micelle

5. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

در پژوهش آن‌ها، دو ماده سطح‌فعال به‌طور هم‌زمان استفاده شدند تا اثر سینرژی آن‌ها بر آلومینا سنتزی مشاهده شود. متغیرهای سنتز مانند استفاده از دو ماده سطح‌فعال و تغییر نسبت آن‌ها این امکان را می‌دهند که آلومینا متخلخل با انواع مساحت سطح، قطر و حجم حفره به‌دست آید و چنانچه به‌عنوان حامل داروی کم‌محلول استفاده شوند، تنوع زیادی در آزادسازی دارو به‌وجود می‌آید. در صورت تجاری‌سازی نانودارو نیز، امکان انتخاب بهترین فرمول از بین نانوحامل‌های سنتز شده وجود دارد. همچنین، اثر مقادیر متفاوت $Bu_4N^+Br^-$ بر ریخت‌شناسی، اندازه منافذ و سطح نمونه‌ها به دقت بررسی شد. نمونه‌های به‌دست‌آمده دارای مساحت سطح بالا (تا ۴۱۵ مترمربع بر گرم)، حجم حفره بزرگ (تا ۲ سانتی‌مترمکعب بر گرم) و قطر حفره بزرگ (تا ۲۳ نانومتر) هستند. نتیجه‌ها نشان داد که حجم منافذ بالاتر (۲ سانتی‌مترمکعب بر گرم) زمانی که فقط تترابوتیل‌آمونیم برومید (یعنی NPA-100) استفاده شود نسبت به زمانی که تنها P123 یعنی NPA-0 (۰/۵ سانتی‌مترمکعب بر گرم) به‌عنوان قالب استفاده شود، به‌دست می‌آید. این بسترهای جدید، برای نخستین بار، به‌عنوان یک میزبان معدنی برای مهمان با حلالیت ضعیف کورکومین (CUR^3) (با عصاره زردچوبه) استفاده شد. تجزیه و تحلیل XRD حالت آریخت CUR را پس از بارگیری در NPA ها تأیید کرد که نشان‌دهنده پراکندگی کامل دارو در منافذ بود. رفتار آزادسازی در شرایط آزمایشگاهی این ترکیب‌ها در مایع شبیه‌سازی شده معده ($SGF^pH=1.2$) و مایع شبیه‌سازی شده روده ($SIF^pH=6.8$)، مطالعه شد. نتیجه‌ها نشان داد که آزادسازی کورکومین نامحلول زمانی که بر آلومینا با حجم منافذ فوق‌العاده تثبیت شد به ۸۰٪ در SGF رسید. افزون‌بر آن، این حامل جذب دارویی بالایی را نشان داد. قابلیت $NPA-100@CUR$ در محافظت از سلول‌های SH-SY5Y در برابر فشار اکسایشی با

اسیدها و CTAB توده‌های نانوذره‌های آلومینا مزومتخلخل با ویژگی‌های منفذ قابل تنظیم و بی‌سابقه (مساحت سطح ۴۱۵ تا ۷۳۵ مترمربع بر گرم و حجم منافذ بی‌مانند ۱/۳۷ تا ۲/۵۷ سانتی‌مترمکعب بر گرم) تشکیل دادند که جزو بالاترین تخلخل‌ها برای آلومینا سنتز شده به روش سل-ژل است.

در سال ۲۰۰۹ شوپنها کاپور و همکارانش از بستر آلومینا تجاری برای ساخت نانوداروی ایبوپروفن استفاده کردند. آن‌ها تأثیر عامل‌دار کردن با گروه‌های عاملی متفاوت را در رهایش دارو بررسی کردند [۳۷]. در سال ۲۰۱۳ سیلویا ناستاس و همکارانش از بستر آلومینا برای ساخت نانوداروی آمیکسین استفاده کردند و تأثیر ترکیب آلومینا با سیلیکا و درصد‌های متفاوت آن در رهایش دارو را بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد که با بیشتر شدن درصد آلومینا، رهایش دارو افزایش پیدا کرد [۳۸]. در سال ۲۰۱۶ مارگاریتا دل آرکو و همکارانش از آلومینا برای ساخت نانوداروی کتوپروفن استفاده کردند و توانستند این دارو را آهسته‌رهش کنند. در این پژوهش آن‌ها آلومینا با روش‌های متفاوت سنتز شد. (پیش ماده‌ها، حلال‌ها و مواد سطح‌فعال متفاوت) داروی کتوپروفن بر این بسترها بارگذاری شد و رهایش این نانوداروها و داروی تنها با یکدیگر مقایسه شدند. آن‌ها مشاهده کردند داروی خالص در همان لحظه‌های اولیه ۱۰۰٪ آزاد و به اصطلاح آزادسازی دارو به صورت انفجاری انجام می‌شود. زمانی که از بستر آلومینا استفاده شد، رهایش دارو تا ۲۰ ساعت ادامه داشت و به صورت آهسته‌رهش در آمد که در دارورسانی اهمیت بسیار بالایی دارد [۳۹].

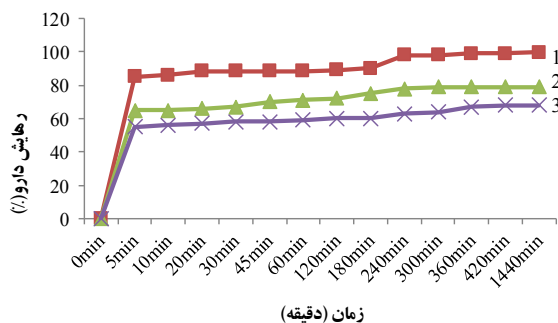
در یک روش جدید، عالم و همکارانش [۴۰] یک سری از مواد نانوحفره‌های آلومینا (NPA)^۱ را با روش خودآرایی ناشی از تبخیر^۲ در حضور درصد‌های وزنی متفاوت تترابوتیل‌آمونیم برومید ($Bu_4N^+Br^-$) و P123 (۰، ۲۴، ۳۰، ۵۶ و ۱۰۰) به‌عنوان عوامل هدایت‌کننده ساختار دوگانه، طراحی و توسعه داده شدند.

1. Nanoporous alumina
4. Simulated gastric fluid

2. Evaporation-induced self-assembly method
5. Simulated intestinal fluid

3. Curcumin

بهرتر از ۵۰٪ بارگیری دارویی بود. روند حلالیت در سه محلول شبیه‌سازی‌شده بدن به ترتیب به صورت $SIF > SBF > SGF$ بود. انتشار کمتر دارو در SGF یک مزیت است، زیرا می‌تواند عوارض جانبی زخم معده را کاهش دهد. همه نمونه‌های فرمول بندی‌شده حلالیت بیشتری در مایعات بدن نسبت به سلوکسیب خالص نشان دادند. آزمایش‌های درون‌تنی نشان داد که $GamAl-NH_2-16\%$ و $Gam-Al-CEL-50\%$ به‌طور موثری درد را در موش‌ها در مقایسه با سایر فرمول‌ها و سلوکسیب خالص کاهش می‌دهند. می‌توان نتیجه گرفت که آلومیناهای سنتزی در مقایسه با SBA و آلومینا تجاری دارای قابلیت توسعه بیشتر در آینده هستند. شکل ۲ مقایسه نمودار آزادسازی در SBF ، روش مرطوب^۲ مربوط به گاما-آلومینا-سلوکسیب، مزومتخلخل آلومینا چینش‌یافته-سلوکسیب و آلومینا تجاری-سلوکسیب را نشان می‌دهد.



شکل ۲ مقایسه نمودار آزادسازی در SBF ، روش مرطوب مربوط به گاما-آلومینا-سلوکسیب (1)، مزومتخلخل آلومینا چینش‌یافته-سلوکسیب (2) و آلومینا تجاری-سلوکسیب (3)

در گزارشی دیگر در زمینه آلومینا و دارورسانی، عابدی و همکارانش [۴۳] در یک روش جدید برای فرمول‌بندی و انتشار داروهای کم‌محلول، گاما-آلومینا با تنوع معماری منافذ از یک مسیر آسان و ارزان و بدون استفاده از هیچ افزودنی از جمله

سم $OHDA-6$ که موجب پارکینسون می‌شود، مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که فرمول، سمیت $OHDA-6$ را خنثی می‌کند و بقای سلولی را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد. این بدین معنی است که عصاره زردچوبه نامحلول که با فرمول جدید، حلالیت و فراهم‌زیستی آن به حدود ۱۰۰٪ رسیده باشد، می‌تواند با محافظت از سلول‌های بنیادی یادشده موجب تأخیر در ایجاد بیماری پارکینسون در افراد آماده به این بیماری شود.

خضایی و همکارانش [۴۱]، سلوکسیب (CEL) به‌عنوان داروی بسیار کم‌محلول در آب، ۱۶ و ۵۰ درصد (وزنی/وزنی) را با روش آغشته‌سازی بر انواع نانو ساختارهای آلومینا مانند گاما-آلومینا سنتز شده با سل-ژل ($Gam-Al$)، گاما-آلومینا سل-ژلی عامل‌دار شده ($Gam-Al-NH_2$)، آلومینا نانومتخلخل چینش‌یافته ($Onp-Al$) بارگیری کردند [۴۲]. سپس، نتیجه‌ها با آلومینایی تجاری ($Com-Al$) و $SBA-15$ (SBA) مقایسه شدند. مطالعه‌های آزمایشگاهی در مایع بدن شبیه‌سازی‌شده (SBF^1) مایع معده شبیه‌سازی‌شده (SGF) و مایع روده شبیه‌سازی‌شده (SIF) انجام شد. مطالعه درون‌تنی بر موش‌های صحرایی نر ویستار در شرایط استاندارد انجام شد. الگوهای XRD نشان داد که ۵۰٪ نمونه‌های بارگذاری‌شده حاوی سلوکسیب توده بوده و حلالیت آن در مایعات بدن کمتر از نمونه‌های بارگذاری شده ۱۶ درصدی است. در مورد نمونه‌های بارگذاری شده ۱۶ درصدی، حلالیت دارو در سه نوع مایعات شبیه‌سازی‌شده بدن به‌ترتیب زیر است:

$$CEL_{Gam-Al-CEL} > Onp-Al-CEL > Com-Al-CEL > SBA$$

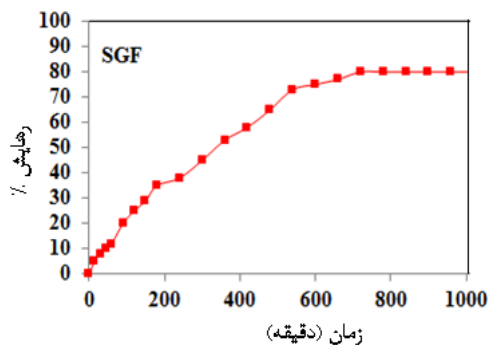
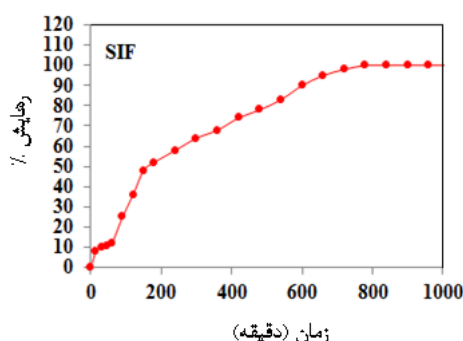
حلالیت سلوکسیب در SBF درحالتی که به‌عنوان $Gam-Al-CEL-16$ ، $Onp-Al-CEL-16$ و $Gam-Al-NH_2-CEL-16$ فرمول‌بندی شد، به‌ترتیب تا ۹۸، ۸۸ و ۹۰٪ به‌دست آمد که

1. Simulated body fluid

2. Wetness

نانوپودرهای ۵ تا ۱۰۰ نانومتر) شد. این تخلخل‌های پراکنده به‌عنوان بستر داروی نیفدیپین (نامحلول در محیط‌های بدن) برای افزایش آزادسازی و حلالیت این داروی نامحلول در مایع شبیه‌سازی‌شده معده و مایع روده استفاده شد. این شرایط منجر به هشت نمودار انتشار متفاوت برای این داروی قلبی شد. نانودارو AIN-Fa(500)@Nif به‌عنوان بهترین مورد، رهایش ۱۰۰٪ پایدار را پس از ۱۳ ساعت غوطه‌ورسازی در مایع شبیه‌سازی‌شده روده نشان داد (شکل ۳). در نهایت، پتانسیل فرمول مذکور در محافظت از سلول‌های SH-SY5Y در برابر فشار اکسایشی ناشی از سم پارکینسونی ۶-OHDA مورد آزمایش قرار گرفت و مشخص شد که داروی فرمول‌بندی‌شده، سمیت ۶-OHDA را خنثی می‌کند و بقای سلول بنیادی را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد.

ماده سطح‌فعال یا حلال آلی، تنها با تغییر متغیرهای سنتزی مانند نوع یون مخالف (نیترات و سولفات)، دمای کلسینه‌کردن (۵۰۰ °C و ۸۰۰ °C)، و سرعت افزودن عامل رسوب‌دهنده (۲ و ۷ ساعت یا سریع و آهسته) سنتز کردند. در این راستا، نمونه‌هایی با نام AIS-، AIS-Fa(500)، AIN-Si(500)، AIN-Fa(500) و AIS-Si(500)، AIN-Si(800)، AIN-Fa(800)، Si(500) و AIS-Si(800) سنتز شدند. در این پژوهش نیز با یک روش جدید و تغییر متغیرهای یادشده، انواع تخلخل آلومینا برای تولید انواع فرمول داروی قلبی نیفدیپین به‌دست آمد. عامل‌های سنتزی منجر به آلومینایی نانومتخلخل با مساحت سطح بین ۳۴ تا ۲۰۳ مترمربع بر گرم، اندازه منافذ در گستره ۴-۴۵ نانومتر، بار پتانسیل زتا مثبت و منفی (برای ماده اولیه آلومینیم نیترات و آلومینیم سولفات) و همچنین، ریخت‌های ساختاری متفاوت



شکل ۳ مقایسه نمودار رهایش نانوداروی AIN-Fa(500)@Nif در دو محیط SIF و SGF

برون‌تن در محیط شبیه‌سازی‌شده معده و روده بررسی کردند. نتیجه این بررسی بیانگر آن بود که بیشینه مقدار رهایش دارو در pH های اسیدی، ۹۰٪ است.

در کار دیگری ایثاری و همکارانش [۴۵] در یک روش جدید، به دنبال توسعه در شیمی اکسید فلز، ایوپروفن به‌عنوان داروی پادالتهاب غیراستروئیدی را برای واپایش رهایش دارو در نانومتخلخل گاما-آلومینا متخلخل مشتق‌شده از سنتز سل-ژل

در پژوهشی دیگر با نانوحامل آلومینا، عالم و همکارانش [۴۴] نانوساختارهای جدید آلومینا مزوحفره در محیط اسیدی و بازی به روش خودآرایی تبخیر القایی را سنتز کردند و اثر ماد فعال سطح PS-PVP غیر یونی و CTAB کاتیونی را بر ویژگی‌های فیزیکی آلومینا سنتزی بررسی کردند. آن‌ها سپس داروی کم‌محلول کورکومین را بر نانوساختارهای آلومینا جدید سنتزی بارگذاری کردند و مقدار رهایش آن را به صورت

راتیناوال و همکارانش [۴۹] با طراحی و ساخت SBA-15 آمین‌دار شده با الکتروریسی همراه با PVA (پلی‌وینیل الکل) و کورکومین، یک ترکیب فیتوشیمیایی مشتق شده از گیاه را برای بررسی ویژگی پادمیکروبی، پادالتهابی و ترمیم زخم‌های پوستی، تهیه کردند. SBA-15 آمین‌دار شده با تخلخل بالا و ویژگی‌های زیست‌سازگار، حلالیت داروی آب‌گریز کورکومین را افزایش می‌دهد و به آزادسازی آن به شیوه‌ای واپایش شده کمک می‌کند. نتیجه‌های فعالیت پادباکتریایی در برابر باکتری اشرشیاکلی گرم منفی و باسیلوس سوبتیلیس گرم مثبت، منطقه مهار مشخصی را نشان می‌دهد. داربست‌های نانوفیبری PVA با SBA-15 عامل‌دار شده با آمین، سازگاری سلولی را در شرایط آزمایشگاهی افزایش می‌دهند. مطالعه‌های سازگاری زیستی که از تجزیه و تحلیل دورن‌تنی با موش‌های صحرایی ماده و بیستار بررسی شد، ۹۸٪ انقباض زخم را با ترمیم زخم بدون اینکه جای زخم باقی بماند، برای نانوداربست‌های SBA-15 دارای عامل آمین در عرض ۱۸ روز نشان داد. نتیجه‌های تجزیه و تحلیل آسیب‌شناسی بافتی^۱ از راه رنگ‌آمیزی هماتوکسیلین-ئوزین و ماسون تری کروم، پوشش دوباره بافت، تشکیل بافت دانه‌بندی و کلاژن را تأیید می‌کند. بنابراین، داربست نانوالیافی PVA/NH₂-SBA-(5%)/Cur با بار مثبت و منفی بر سطح سلولی برهم‌کنش دارد و چسبندگی و تکثیر سلولی را افزایش می‌دهد که روند بهبود زخم را تسریع می‌کند.

در مطالعه دیگری الاگسان و همکارانش [۵۰] مواد سیلیکا مزومتخلخل عامل‌دار شده با آمیدوکسیم (AMI) (SBA-15 @ AMI NPs) را با روش‌های اصلاح سطح، سنتز کردند. این روش اجازه می‌دهد تا غلظت بالاتری از گروه‌های لیگاند آمیدوکسیم به سطح SBA-15 بدون تأثیر بر ریخت‌شناسی ایجاد شود. سپس بارگذاری دارو و رفتار آزادسازی پاسخگو به pH نانوذره‌های SBA-15@AMI را با داکسوروبین به‌عنوان داروی پادسرطان مدل بررسی کردند.

با روش انتشار در محیط کاراندام‌شناختی سیر شده، پخش کردند. نتیجه‌ها نشان داد که مولکول‌های دارو به خوبی در منافذ توزیع شده‌اند. ۲۵ و ۵۰٪ وزنی ایوپروفن برای آزمایش رهاسازی دارو تهیه شد که با روش UV-Vis بررسی شد. سینتیک انتشار در مایع شبیه‌سازی شده خون (SBF)، مایع شبیه‌سازی شده روده (SIF) و مایع شبیه‌سازی شده معده (SGF) به‌دست آمد. حلالیت دارو پس از ۴ ساعت زمان بارگذاری برای ۲۵٪ (γ-Al-IBU25) و ۸۴٪ (γ-Al-IBU50) به ترتیب به ۹۰ و ۸۴٪ رسید. این نتیجه‌ها با آلمینا تجاری گزارش شده با مقدار کم رهاسازی ۲۵٪ قابل مقایسه است. درصد آزادسازی دارو برای سه محیط به ترتیب بود SBF > SIF > SGF.

دارورسانی بر پایه نانوذره‌های سیلیکا

دو نوع ساختار متفاوت مزومتخلخل‌های سیلیکا شش گوشه‌ای و مکعبی شناخته شده و معروف وجود دارد. گونه اول مواد MCM-۴۱ به آسانی با مواد سطح‌فعال چهارتایی آمونیم دو خصلتی به‌عنوان قالب سنتز می‌شوند، ولی سنتز مواد ۴۸-MCM [۴۵] باید تحت شرایط مشخص مانند واکنش در فشار و دمای بالا و نیز غلظت بالای قالب صورت پذیرد. مکعب‌های MCM-۴۱ دارای منافذ قفس‌مانند با یک کانال سه بعدی هستند که واکنش مولکول‌ها و انتقال آن‌ها را آسان می‌کنند [۴۶ و ۴۷]. گونه دیگر ساختار مزومتخلخل سیلیکا SBA-۱۵ نام دارد که مانند MCM-۴۱ ساختارهای شش گوشه‌ای را با استوانه‌های موازی کنار هم ایجاد می‌کنند [۴۸]. SBA-۱۵ قطر حفره‌های بزرگتری (بزرگ‌تر از ۳ نانومتر) در مقایسه با MCM-۴۱ (کوچک‌تر از ۳ نانومتر) دارد و به همین نسبت حجم حفره‌های MCM-۴۱ کوچک‌تر است (MCM-۴۱ برابر با ۶۸۴/۰ سانتی‌متر مکعب بر گرم و برای SBA-۱۵ برابر با ۷۰۷/۰ سانتی‌متر مکعب بر گرم). MCM-۴۱ مساحت سطح بیشتری (۱۰۰۰ مترمربع بر گرم) نسبت به SBA-۱۵ (۵۷۰ مترمربع بر گرم) دارد [۴۹].

دارورسانی برپایه نانوذره‌های TiO_2

تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) در خانواده اکسیدهای فلزات انتقالی جای دارد. در آغاز قرن بیستم، تولید صنعتی رنگدانه‌های سفید به جای اکسیدهای سمی سرب، با تیتانیوم دی‌اکسید شروع شد. مصرف TiO_2 به‌عنوان رنگدانه در سال‌های اخیر در صنایعی چون منسوجات، تغذیه، چرم، داروسازی (پوشش قرص‌ها، جذب‌کننده‌های UV در کرم‌های پادآفتاب، حامل دارو و تولیدات آرایشی) افزایش یافته است. تیتانیا به دلیل پایداری شیمیایی، سمی نبودن، قیمت ارزان، زیست‌سازگاری و ویژگی فیزیکی، نوری و الکتریکی آن، جذابیت‌های بسیاری دارد [۱۰] تا [۱۳]. این ماده به دلیل ضریب شکست بالا به‌عنوان پوشش پادانعکاس در سلول‌های خورشیدی سیلیکونی و بسیاری از ادوات نوری لایه نازک کاربرد دارد. همچنین، به‌عنوان حسگر گاز استفاده شده است و در تعیین غلظت اکسیژن و CO در دماهای بالا به کار می‌رود [۱۱]. تیتانیا به دلیل زیست‌سازگاری با بدن انسان، یک ماده پزشکی (جایگزین استخوان و تقویت‌کننده مکانیکی) نیز به حساب می‌آید [۱۲ و ۱۳]. این ماده در واکنش‌های کاتالیستی به‌عنوان تسریع‌کننده، و نیز محل فعال کاتالیستی کاربرد دارد [۱۴ و ۱۵].

ام. سینیورتو و همکارانش در سال ۲۰۱۱ نانوپودرهای تجاری TiO_2 و یک نمونه مزومتخلخل از TiO_2 سنتزی را به‌عنوان حامل برای رهایش داروی ایبوپروفن در محیط شبیه‌سازی بدن بررسی کردند. نتیجه‌ها حاکی از آن بود که TiO_2 سنتزی به‌علت قطر حفره کوچکتر نسبت به نمونه‌های تجاری سرعت رهایش آهسته‌تری را نشان می‌دهد. مقدار دارو رهایش‌یافته در مدت ۵۰ ساعت، ۶۷ درصد گزارش شد [۶۰]. لویزا و همکارانش در سال ۲۰۱۱ نانولوله تیتانیا و مزومتخلخل سیلیکا را به‌عنوان حامل با داروی فنی‌توئین بارگذاری و رهایش دارو را در محیط شبیه‌سازی بدن بررسی کردند. نشان رهایش فنی‌توئین در طی ۱۰ ساعت اولیه از نمونه نانولوله ۲۰٪ بود ولی پس از آن و تا طی ۹۰ ساعت رهایش دارو با سرعت کمتری

زیست‌سازگاری و رفتار جذب سلولی با استفاده از رده سلولی MCF-7 مطالعه شد. بنابراین، آن‌ها گزارش کردند که نانوذره‌های SBA-15@AMI آماده شده را می‌توان به‌عنوان برنامه‌های کاربردی دارورسانی پاسخگو به pH در درمان سرطان استفاده کرد.

در کار دیگری گالمانو و همکارانش [۵۱] نانوحامل‌های مزومتخلخل مبتنی بر سیلیکا، MNs و MNs@EPI را سنتز کرده و تحت بارگذاری منفرد و/یا دوگانه پادزیست‌ها (افلوکساسین-OFLO) قرار دادند. داروهای پادسرطان (دوکسوروبیسین-DOX؛ اپی رویسین-EPI)، و فعالیت پادباکتریایی آن‌ها بر علیه باکتری‌های اشریشیا کلی، استافیلوکوکوس اورئوس، استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به متی‌سیلین (MRSA)، انتروکوکوس فکالیس و سودوموناس آئروژینوزا بررسی شدند. فرمول‌بندی‌های حاوی افلوکساسین مانند MNs-DOX + MNs-EPI + OFLO، MNs-OFLO + OFLO و MNs@EPI + OFLO، فعالیت پادباکتریایی را در همه سویه‌های باکتریایی آزمایش شده نشان دادند.

در پژوهش دیگری عطیاه و همکارانش [۵۲] نانوذره‌های سیلیکا مزومتخلخل (MSNs) از نوع MCM-41 را ساختند و با Fe_3O_4 برای بارگیری کورکومین (CUR) با $Fe_3O_4/MCM-41$ به‌عنوان یک حامل کارآمد در سامانه‌های دارورسانی، اصلاح کردند. آزمون‌های فرایند جذب برای تعیین تأثیر متغیرهای متفاوت بر بازده بار CUR انجام شدند. این متغیرها چنده حامل، pH، زمان تماس و غلظت اولیه CUR بودند. بالاترین بازده بارگذاری دارو (DL٪) به ترتیب ۱۵/۷۸ و ۲۲/۹۸٪ بود. برپایه پژوهش‌ها، بیشترین رهایش برای MCM-41 و $Fe_3O_4/MCM-41$ ممکن است به ترتیب ۷۴/۱ و ۲۵/۱۹٪ پس از ۷۲ ساعت باشد. در این بازه زمانی، داده‌های رهاسازی دارو با مدل سینتیکی ویبال با R^2 برابر ۰/۹۴۴ و ۰/۷۶۴ به ترتیب برای MCM-41 و $Fe_3O_4/MCM-41$ مناسب شدند.

در ادامه، حبیبی و همکارانش [۶۳] ذره‌های مزومتخلخل $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ را با روش خودآرایی تخییر القایی با دو هم بسپار متفاوت پلی‌وینیل پیریدین-پلی‌استایرن و پلی‌اتیلن گلیکول-پلی‌پروپیلن گلیکول-پلی‌اتیلن گلیکول به‌عنوان جهت‌دهنده ساختار سنتز کردند. سپس داروی سیمواستاتین بر نمونه سنتز شده بارگذاری و ره‌ایش آن در محلول شبیه‌سازی محیط روده و معده به مدت ۲۰ ساعت رسید و به ترتیب ۱۰۰ و ۷۰٪ ره‌ایش گزارش کردند.

دارورسانی برپایه نانوذره‌های MgO

منیزیم اکسید (MgO) یک باز ضعیف که بیشترین pH آن برابر ۱۰ است، در بسیاری از فرایندهای تصفیه آب که با ترکیب‌های قلیایی صورت می‌پذیرد به‌صورت بسیار کارآمد شرکت می‌کند [۱۶]. افزون‌براین، منیزیم اکسید دارای کمینه اثرات زیست‌محیطی است و برای زندگی گیاهان، حیوانات و انسان‌ها لازم است. به‌تازگی کارهای بسیاری بر سنتز ساختارهای جدید نمک‌های منیزی و منیزیم اکسید متمرکز شده‌اند و نانوذره‌ها [۱۷]، نانومیله‌ها [۱۸]، نانولوله‌ها [۱۹]، نانوصفحه‌ها [۲۰]، نانومکعب‌ها [۲۱]، نانوشبه‌گل‌ها [۲۲] و غیره را سنتز کرده‌اند. کاربردهای فراوانی برای نانوساختار منیزیم اکسید وجود دارد. برای مثال، می‌توان به ساختارهای منیزیم اکسید به‌عنوان کاتالیست [۲۳]، بستر کاتالیست، جاذب، حسگر [۲۴ تا ۲۶]، فوتولومینسانس [۲۷]، عامل پادباکتری [۲۸]، قالب برای سنتز سایر نانومواد، بهبوددهنده ویژگی چندسازه‌ها [۲۹] و [۳۰]، دارورسانی [۳۱ و ۳۲] و بهبوددهنده ویژگی الکتریکی تابلوهای نمایشگر پلاسمای جریان متناوب، اشاره کرد [۳۳].

در سال ۲۰۱۶ سامانتان و همکارانش از بستر منیزیم اکسید برای ساخت نانوداروی پادسرطان دوکسوروبیسین استفاده کردند و سینتیک آن نیز بررسی شد [۸۰]. در سال ۲۰۱۲ الکسا و همکارانش از بسترهای منیزیم اکسید و ۱۵-SBA به صورت ترکیبی برای ساخت نانوداروهای پادفشار استفاده کردند. در این تحقیق از دو داروی فشار خون

ادامه یافت، ولی ره‌ایش فنی‌توئین از مزومتخلخل سیلیکا طی ۹۰ ساعت به ۱۶٪ رسید که بیانگر کندترشدن ره‌ایش از مزومتخلخل سیلیکا است. دلیل این نتیجه را می‌توان مربوط به مساحت سطح بیشتر و بهتر پخش‌شدن دارو روی سطح سیلیکا نسبت به تیتانیا دانست [۶۱].

حبیبی و همکارانش [۶۲] در یک روش جدید، مجموعه‌ای از سامانه‌های نانومتخلخل ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (NTSn (n=1-5)) با نسبت‌های متفاوت Ti/Si از طریق فرایند آب‌گرمايي مرحله‌ای در حضور P123 و تتراپوتیل‌آمونیم برومید (TBAB^۱) به‌عنوان قالب دو عاملی سنتز کردند. سپس، سیمواستاتین (SV) به‌عنوان یک داروی مدل به بستر مزومتخلخل آماده‌شده (NTS@SV)، افزوده شد. مشخص شد که تغییر درصد Ti و حضور هر دو TBAB و P123 در شرایط سنتز منجر به حجم منافذ بالا (۰.۶ تا ۱.۲ سانتی‌مترمکعب بر گرم)، مساحت سطح بالا (۱۸۷ تا ۶۵۶ مترمربع بر گرم)، طیف گسترده‌ای از اندازه منافذ (۵ تا ۱۳ نانومتر) و بار پتانسیل سطح زتا در گستره (۱۶- تا ۲۴- میلی‌ولت) نمونه‌های تهیه‌شده می‌شود. این تنوع فرصت‌های گسترده‌ای را برای NTS@SV جدید ایجاد کرد تا نمودارهای آزادسازی داروی گسترده‌ای را در مایع معده شبیه‌سازی‌شده (SGF، pH = ۱.۲) و مایع روده شبیه‌سازی‌شده (SIF، pH = ۶.۸) در دمای ۳۷ °C نشان دهد. ره‌اسازی دارو در شرایط آزمایشگاهی نشان داد که نمونه تهیه‌شده در حضور هر دو TBAB و P123 با نسبت Ti/Si برابر با ۱، بیشینه آزادسازی SV (۱۸- = میلی‌ولت) را در محیط‌های SGF و SIF به ترتیب برابر با ۷۷ و ۱۰۰٪ نشان می‌دهد. زنده‌ماندن سلول SH-SY5Y در برابر پس‌زمینه سمی سم پارکینسونی OHDA-۶ پس از قرارگرفتن سلول در معرض NTS3@SV، آزمایش شد. نتیجه‌ها نشان داد قرارگرفتن سلول در معرض NTS3@SV سمی بودن OHDA-۶ را خنثی می‌کند و بقای سلولی را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد.

1. Tetrabutylammonium bromide (TBAB)

MgO₂ با ۱۰۰٪ رهایش در ۱۵ ساعت در محیط شبیه‌سازی معده و روده بود.

نتیجه‌گیری

ترکیب‌های معدنی از جمله اکسیدهای فلزی و نافلزی که در چند سال اخیر به‌طور جدی در حوزه دارورسانی مورد توجه قرار گرفته‌اند این قابلیت بزرگ را دارند تا جایگزین ترکیبات بسیار سستی باشند، زیرا این ترکیب‌ها مزایای زیادی مانند متخلخل‌بودن، ارزان‌بودن، پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا، زیست‌سازگاربودن و قابلیت تبدیل به مقیاس نانو را دارند. اکسیدهای متفاوتی مانند اکسیدهای آلومینیم، سیلیکون، تیتانیم، منیزیم و غیره و همچنین اکسیدهای مختلط آن‌ها به‌عنوان نانوحامل داروهای پادسرطان، پادالتهاب، داروهای قلبی و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند و نوید نسل جدیدی از نانوحامل‌ها بر پایه ترکیب‌های معدنی برای بهبود ویژگی‌های داروها را خواهند داد.

(کاپتوپریل و آلیسکرین) استفاده شد و رهایش آن در بستر تنها SBA-15، ترکیب دو بستر (منیزیم اکسید و SBA-15) و داروی تجاری بررسی شد. رهایش این داروها در محیط معده با هم مقایسه و مشخص شد که ترکیب دو بستر بسیار مناسب برای رهایش دارو است و رهایش دارو به ۹۰٪ رسیده است [۸۲]. الکسا و همکارانش در سال ۲۰۱۲، SBA-15 و MgO/SBA-15 به‌عنوان حامل برای رهایش دارو کاپتوپریل بررسی شدند. نتیجه‌ها نشان داد که سرعت رهایش در SBA-15 اصلاح‌شده با منیزیم اکسید نسبت به SBA-15 کاهش می‌یابد و مقدار رهایش آن به ۸۹٫۳٪ در مدت ۳۰ ساعت می‌رسد [۸۲].

در پژوهشی دیگر، عابدی و همکارانش [۸۳] نانو-ماکرو منیزیم اکسید را با نسبت‌های متفاوت اسید آمینه آرژنین و اوره با ساختارهای متفاوت مکعبی و کروی با روش آب‌گرمایی سنتز و کلسینه کردند و نانوذراتی بین ۴۲ تا ۸۰ نانومتر به‌دست آوردند. سپس دو نمونه از ۶ فراورده (MgO و MgO₂) به‌دست آمده را به‌عنوان حامل داروی نامحلول نیفیدیبین برای افزایش حلالیت آن به‌کار بردند. بهترین جواب به‌دست‌آمده برای حامل

مراجع

- [1] Ku, M.S.; AAPS J. 10, 208–212, 2008.
- [2] Ku, M.S.; Dulin, W.; Pharm. Dev. Technol. 17, 285–302, 2012.
- [3] Tarlani, A.; Najarzadeh, Z.; Mohammadian, N.; Darhkosh, F.; "Nanoparticles and Drug Delivery: Methods and Applications", Farmanesh, Tehran, 1395.
- [4] Gandhi, R.; Sharma, B.K.; Al-Mdallal, Q.M.; Mittal, H.V.R.; Int. J. Thermofluids. 18, 100336, 2023.
- [5] Vahabi, L.; Ranjbar, P.R.; Davar, F.; J. Drug Deliv. Sci. Technol. 80, 104144, 2023.
- [6] Uribe-Robles, M.; Ortiz-Islas, E.; Rodriguez-Perez, E.; Valverde, F.F.; T. Lim, T.; Martinez-Morales, A.A.; Biomater. Adv. 213442, 2023.
- [7] Li, J.; Yang, N.; Yang, M.; Lu, C.; Xie, M.; Colloids Surfaces B Biointerfaces. 213, 112389, 2022.
- [8] Amidon, G.L.; Lennernäs, H.; Shah, V.P.; Crison, J.R.; Pharm. Res. 12, 413–420, 1995.
- [9] Kawabata, Y.; Wada, K.; Nakatani, M.; Yamada, S.; S. Onoue, S.; Int. J. Pharm. 420, 1–10, 2011.
- [10] Fasano, A.; Trends Biotechnol. 16, 152–157, 1998.
- [11] Gu, S.H.; Nicolas, V.; Lalis, A.; Sathirapongsasuti, N.; R. Yanagihara, R.; Infect. Genet. Evol. 20, 118–123, 2013.
- [12] Rasmussen, J.W.; Martinez, E.; Louka, P.; Wingett, D.G.; Expert Opin. Drug Deliv. 7, 1063–1077, 2010.
- [13] T. López, T.; E. Ortiz, E.; Meza, D.;

- Basaldella, E.; X. Bokhimi, X.; A. Sepúlveda, A.; Rodríguez, F.; Ruiz, J.; Maga, C.; *Material chemistry and physics* 126, 922–929, 2011.
- [14] Carriazo, D.; Del Arco, M.; Martín, C.; Ramos, C.; Rives, V.; *Microporous Mesoporous Mater.* 130, 229–238, 2010.
- [15] Zhu, J.; Liao, L.; Bian, X.; Kong, J.; Yang, P.; Liu, B.; *Small* 8, 2715–2720, 2012.
- [16] Wang, T.; Jiang, H.; Wan, L.; Zhao, Q.; Jiang, T.; Wang, B.; Wang, S.; *Acta Biomater.* 13 354–363, 2015.
- [17] Swath, T.; Krishna M, V.; Kumar. D, S.; Krishnaveni, J.; *J. Pharm. Sci. Innov.* 2, 36–40, 2013.
- [18] Lipinski, C.A.; *J. Pharmacol. Toxicol. Methods* 44, 235–249, 2000.
- [19] Hörter, D.; Dressman, J.B.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* 46, 75–87, 2001.
- [20] Markovic, M.; Ben-Shabat, S.; Dahan, A.; *Pharmaceutics* 12, 1031, 2020.
- [21] Seedher, N.; Bhatia, S.; *Aaps Pharmscitech* 4, 36–44, 2003.
- [22] Xia, D.; Cui, F.; Piao, H.; Cun, D.; Piao, H.; Jiang, Y.; Ouyang, M.; Quan, P.; *Pharm. Res.* 27, 1965–1976, 2010.
- [23] Ren, Y.; Feng, Y.; Xu, K.; Yue, S.; Yang, T.; Nie, K.; Xu, M.; Xu, H.; Xiong, X.; Körte, F.; *Front. Pharmacol.* 12, 721988, 2021.
- [24] Tran, P.H.-L.; Tran, T.T.-D.; Lee, K.-H.; Kim, D.-J.; Lee, B.-J.; *Expert Opin. Drug Deliv.* 7, 647–661, 2010.
- [25] Singh, M.; Kongsted, J.; Zhan, P.; Banerjee, U.C.; Poongavanam, V.; Murugan, N.A.; "Differential Molecular Interactions of Telmisartan: Molecular-Level Insights from Spectral and Computational Studies", *ChemRxiv*, Cambridge, 2022.
- [26] Natarajan, J.V.; Nugraha, C.; J.; Ng, X.W.; Venkatraman, S.; *J. Control. Release* 193, 122–138, 2014.
- [27] Wan, M.M.; Yang, J.Y.; Qiu, Y.; Zhou, Y.; Guan, C.X.; Hou, Q.; Lin, W.G.; Zhu, J.H.; *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4, 4113–4122, 2012.
- [28] Busca G.; *Advances in catalysis* 57, 319-404, 2014.
- [29] Tarlani, A.; Abedini, M.; Nemati, A.; Khabaz, M.; Amini, M.M.; *J. Colloid and Interface Sci.* 303, 32–38, 2006.
- [30] Tarlani, A.; Abedini, M.; Khabaz, M.; Amini, M.M.; *J. Colloid and Interface Sci.* 292, 486–492, 2005.
- [31] Song, L.; Bin Park, S.; *Nanosci Nanotechnol.* 10, 122-129, 2010.
- [32] Meng, X.; Duan, L.; Qin, H.; Xie, X.; Umar A.; Wang, H.; Wang, Q.; *Journal of nanoscience and nanotechnology* 14, 7340–7344, 2014.
- [33] Farahmandjou, M.; olabiyan, N.; *Journal of ceramic Processing Research* 16, 237–240, 2015.
- [34] Sifontes, A.B.; Gutierrez, B.; Mónaco, A.; Yanez, A.; Diaz, Y.; Méndez, F.J.; Llovera, L.; Cañizales, E.; Brito, J.L.; *Biotechnol. Reports.* 4, 21–29, 2014.
- [35] Tarlani, A.; Joharian, M.; Narimani, K.; Muzart, J.; Fallah, M.; *J. Solid State Chem.* 203, 255–259, 2013.
- [36] Frozandehmehr, E.; Tarlani, A.; Farhadi, S.; *Langmuir* 35, 11188–11199, 2019.
- [37] Das, S.K.; Kapoor, S.; Yamada, H.; Bhattacharyya, A.J.; *Microporous Mesoporous Mater.* 118, 267–272, 2009.
- [38] S. Nastase, S.; Bajenaru, L.; Matei, C.; Mitran, R.A.; Berger, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* 182, 32–39, 2013.
- [39] San Roman, S.; Gullón, j.; Del Arco, M.; C. Martín, C.; *J. Pharm. Sci.* 105, 2146–2154, 2016.
- [40] Alem, M.; Tarlani, A.; Aghabozorg, H.R.; *RSC Adv.* 7, 38935–38944, 2017.
- [41] Khazraei, A.; Tarlani, A.; Naderi, N.; Muzart, J.; Abdulhameed, Z.; Eslami-Moghadam, M.; *Appl. Surf. Sci.* 422, 873–882, 2017.
- [42] Tarlani, A.; Zarabadi, M.P.; *Solid State Sci.* 16, 76–80, 2013.
- [43] Rad, B.A.; Tarlani, A.; Jameh-Bozorghi, S.; Niazi, A.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 83, 627–639, 2017.
- [44] Alem, A.; Tarlani, A.; Aghabozorg, H.R.; Khosravi, M.; *J. Applied Research in Chemistry* 13(1), 49-59, 2019.
- [45] A. Tarlani, A.; Isari, M.; Khazraei, A.;

- Nanomedicine Res. J. 2, 28–35, 2017.
- [46] Kaneda, M.; Tsubakiyama, T.; Carlsson, A.; Sakamoto, Y.; J. Phys. Chem. B 106, 1256–1266, 2002.
- [47] Jabbari-hichri, A.; Bennici, S.; Auroux, A.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 149, 232–241, 2016.
- [48] Rajabi, F.; Fayyaz, F.; Luque, R.; Microporous Mesoporous Mater. 253, 64–70, 2017.
- [49] Rathinavel, S.; Indrakumar, J.; Korrapati, P.S.; Dharmalingam, S.; Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 637, 128185, 2022.
- [50] Ulagesan, S.; Santhamoorthy, M.; Phan, T.T.V.; Alagumalai, K.; Thirupathi, K.; Kim, S.-C.; Nam, T.-J.; Choi, Y.-H.; Inorg. Chem. Commun. 146, 110132, 2022.
- [51] Galhano, J.; Marcelo, G.A.; Duarte, M.P.; Oliveira, E.; Bioorg. Chem. 118, 105470, 2022.
- [52] Atiyah, N.A.; Atiya, M.A.; Albayati, T.M.; Eng. Technol. J. 40, 472–483, 2022.
- [53] Jiang, H.; Wang, T.; Wang, L.; Sun, C.; Jiang, T.; Cheng, G.; Wang, S.; Microporous Mesoporous Mater. 153, 124–130, 2012.
- [54] Signoretto, M.; Ghedini, E.; Nichele, V.; Pinna, F.; Crocell, V.; Cerrato, G.; Microporous Mesoporous Mater. 139, 189–196, 2011.
- [55] Dinh, C.; Nguyen, T.; Kleitz, F.; Do, T.; ACS Nano. 3, 3737–3743, 2009.
- [56] Tiainen, H.; Wiedmer, D.; Haugen, H.J.; J. Eur. Ceram. Soc. 33, 15–24, 2013.
- [57] Wang, Z.; Xie, C.; Luo, F.; Li, P.; Xiao, X.; Appl. Surf. Sci. 324, 621–626, 2015.
- [58] Shin, H.S.; Jo, C.; Ko, S.H.; Ryoo, R.; Microporous Mesoporous Mater. 212, 117–124, 2015.
- [59] Hattori, M.; Kamata, K.; Hara, M.; Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 3688–3693, 2017.
- [60] Signoretto, M.; Ghedini, E.; Nichele, V.; Pinna, F.; Crocellà, V.; Cerrato, G.; Microporous Mesoporous Mater. 139, 189–196, 2011.
- [61] Lopez, T.; Ortiz, E.; Meza, D.; Basaldella, E.; Bokhimi, a.; Magana, C.; Sepulveda, A.; Rodriguez, F.; Ruiz, j.; Mater. Chem. Phys. 126, 922–929, 2011.
- [62] Habibi, M.; Aghabozorg, H.R.; Tarlani, A.; Mater. Chem. Phys. 212, 308–317, 2018.
- [63] Habibi, M.; Aghabozorg, H.R.; Tarlani, A.; Abedi, A.; J. Applied Research in Chemistry 12(2), 131-140, 2018.
- [64] Chimenos, J.; Fernández, A.; Villalba, G.; Segarra, M.; Urruticoechea, A.; B. Artaza, B.; F. Espiell, F.; Water Res. 37, 1601–1607, 2003.
- [65] Roggenbuck, J.; Tiemann, M.; Am. Chem. Soc. 127, 1096–1097, 2005.
- [66] Hadia, N.M.A.; Mohamed, H.A.H.; Mater. Sci. Semicond. Process 29, 238–244, 2015.
- [67] Bhagiyalakshmi, M.; Hemalatha, P.; Ganesh, M.; Mei, P.M.; Jang, H.T.; Fuel 90, 1662–1667, 2011.
- [68] Feng, J.; Zou, L.; Wang, Y.; Li, B.; He, X.; Fan, Z.; Ren, Y.; Lv, Y.; Zhang, M.; Chen, D.; J. Colloid Interface Sci. 438, 259–267, 2015.
- [69] Mortazavi, G.; Mobasherpour, I.; Rad, E.M.; J. Ceram. Process. Res. 15, 88–92, 2014.
- [70] Cao, C.Y.; Qu, J.; Wei, F.; Liu, H.; Song, W.G.; ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 4283–4287, 2012.
- [71] Antunes, W.M.; Veloso, C.D.; Henriques, C.A.; Catal. Today 133(135), 548–554, 2008.
- [72] Zhao, J.; Mu, F.; Qin, L.; Jia, X.; Yang, C.; Mater. Chem. Phys. 166, 176–181, 2015.
- [73] Wu, C.C.; Cao, X.; Wen, Q.; Wang, Z.; Gao, Q.; Zhu, H.; Talanta, 79, 1223–1227, 2009.
- [74] Umar, A.; Rahman, M.M.; Hahn, Y.; Electrochem. Commun. 11, 1353–1357, 2009.
- [75] Kim, H.W.; Shim, S.H.; Lee, J.W.; Kebede, M.A.; Yang, H.-H.; Kong, M.H.; Choi, S.M.; Yang, J.-H.; Bang, H.-J.; Kim, H.Y.; Surface and Coating Technology, 202(11), 2503–2508, 2008.
- [76] Stoimenov, P.K.; Klinger, R.L.; Marchin, G.L.; Klabunde, K.J.; Langmuir 18, 6679–6686, 2002.
- [77] Ariga, K.; Kawakami, K.; Ebara, M.; Kotsuchibashi, Y.; Ji, Q.; Hill, J.P.; New J. Chem. 38, 5149–5163, 2014.
- [78] Feinle, A.; Heugenhauser, A.; Hüsing, N.; J. Supercrit. Fluids. 106, 133–139, 2015.
- [79] Alexa, I.F.; Ignat, M.; Popovici, R.F.; Timpu, D.; Popovici, E.; Int. J. Pharm. 436, 111–119,

- 2012.
- [80] Somanathan, T.; Krishna, V.M.; Saravanan, V.; Kumar, Raj.; Kumar, Ran.; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 16(9), 9421–9431, 2016.
- [81] Choi, J.S.; Moon, S.H.; Kim, J.H. Kim, G.H.; Curr. Appl. Phys. 10, 1378–1382, 2010.
- [82] Florentina, I.; Ignat, M.; Florentina, R.; Timpu, D.; Popovici, E.; Int. J. Pharm. 436, 111–119, 2012.
- [83] Abedi, B.; Tarlani, A.; Jamebozorgi, S.; Niazi, A.; J. Applied Research in Chemistry 11(4), 29–37, 2018.

سنتر و شناسایی کمپلکس نقره (I) شامل ۴'-۴-کوبینولین-۲،۲':۶،۲''-تریپیریدین: رفتار گرمایی، مطالعه لومینسانس و ویژگی‌های سمی بودن سلولی

بدری زمان مؤمنی^{۱*}، ساناز کاظم‌زاده‌اناری^۲ و زهرا شهسواری^۳

۱. دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.
۲. دانشجوی دکتری شیمی معدنی، گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.
۳. استادیار بیوشیمی بالینی، گروه بیوشیمی بالینی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: اسفند ۱۴۰۱ پذیرش: فروردین ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1978483.2090



20.1001.1.27835324.2023.17.1.2.0

چکیده

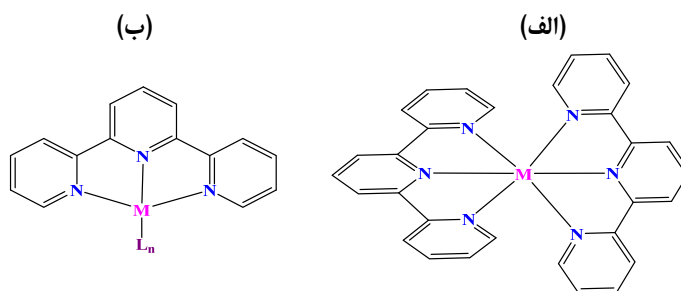
از واکنش نمک نترات نقره با ۴'-۴-کوبینولین-۲،۲':۶،۲''-تریپیریدین (qtpy) با نسبت ۱:۱ کمپلکس نقره (I) با عدد هم‌آرایی چهار و فرمول کلی (۱) $[Ag(qtpy)(NO_3)]$ سنتز شد. کمپلکس به‌دست‌آمده با تجزیه عنصری، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، رسانندگی مولی و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ($^1H, ^{13}C$ NMR) شناسایی شد. در طیف نشری کمپلکس ۱، جابه‌جایی نوار مربوط به انتقال درون لیگاند $\pi \rightarrow \pi^*$ به سمت طول موج‌های بلندتر نسبت به qtpy، نشان‌دهنده کوئوردینه‌شدن لیگاند به نقره است. بررسی پایداری گرمایی کمپلکس ۱ با TGA نشان داد که کمپلکس تا دمای $320^\circ C$ پایدار است. همچنین، سمی بودن سلولی کمپلکس ۱ به‌منظور ارزیابی فعالیت پادتکتیر آن روی رده‌های سلولی گلیوبلاستوما انسانی (U-87MG)، سرطان پستان انسانی (MCF-7)، سرطان تخمدان (SCOV-3)، سرطان کولون انسانی (HT-29) و فیروبولاست‌های پوستی انسانی (AGO1522) با آزمون سمی-بودن سلولی MTT بررسی شد که برای مقایسه از پاکلی تاکسول به‌عنوان مرجع استفاده شد. اثر پادسرطانی این کمپلکس بر رده سلولی گلیوبلاستوما اولیه انسانی با $IC_{50}: 6.93 \mu M$ بیشتر از داروی پاکلی تاکسول با $IC_{50}: 27.38 \mu M$ است و حتی استفاده از غلظت‌های پایین کمپلکس موجب مرگ سلولی شد.

واژه‌های کلیدی: نقره (I)، تریپیریدین، ویژگی‌های گرمایی، لومینسانس، سمی بودن سلولی.

مقدمه

هستند [۱ و ۲]. پیوند لیگندهای ترپیریدین به یون‌های فلزی موجب سنتز کمپلکس‌های متنوع و گسترده با خواص ویژه‌ای شده است [۳ تا ۶]. دو حالت اصلی هم‌آرایی کمپلکس‌های مونو و بیس‌ترپیریدین در شکل ۱ نشان داده شده است.

یکی از پژوهش‌های جدید موردعلاقه شیمیدانان، طراحی و سنتز کمپلکس‌های ترپیریدین در شیمی مدرن هم‌آرایی است. ترپیریدین‌ها ترکیب‌های ناجورحلقه شامل سه حلقه پیریدین



شکل ۱ کمپلکس بیس‌ترپیریدین (الف) و کمپلکس مونوترپیریدین (ب)

است [۱۹]. جالب توجه است که کمپلکس $[CrCl_3(tpyOH)]$ $\{tpyOH = 4'-H_2O-2,2',6''-terpyridine\}$ به عنوان پیش‌ماده برای تهیه نانوآکسید فلزی استفاده شده است [۲۰]. از کاربردهای دیگر کمپلکس‌های فلزی شامل لیگاند ترپیریدین، واکنش کاهش الکتروکاتالیستی پروتون است که برای مثال، از کمپلکس $[Ni(QCl-tpy)_2]Cl_2$ $\{QCl-tpy = 4'-Cl-2\}$ کلرو-۳-کوبنولین $2,2',6''-terpyridine$ استفاده شده است [۲۱ و ۲۲]. لازم به ذکر است که یون‌های فلزهای واسطه‌ای مانند Pt(II)، Au(III) و Ag(I) از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند، زیرا دارای هسته‌های با اسپین فعال در NMR هستند که به شناسایی کمپلکس‌های آن‌ها کمک می‌کنند [۲۳ و ۲۴]. نمک‌های Ag(I) اعداد هم‌آرایی متنوعی را نشان می‌دهند که منجر به شکل‌های هندسی هم‌آرایی متفاوتی می‌شود [۲۵ تا ۲۷]. بنابراین، طراحی ساختارهای بسپارهای هم‌آرا به دست آمده از نقره (I) و لیگندهای دهنده نیتروژن بسیار موردتوجه است [۲۳ و ۲۸]. در سال‌های اخیر، بررسی ویژگی‌های پادسرطانی بسیاری از داروهای جدید سنتز شده از عناصر فلزی توجه بسیاری از زیست‌شیمیدان‌های معدنی را به خود جذب کرده

$2,2',6''-terpyridine$ (tpy) به‌طور معمول به‌عنوان یک دهنده N_3 عمل می‌کند، با این حال مثال‌های کمی از رفتار این لیگاند به‌عنوان دهنده تک‌دندانه‌ای، دودندانه‌ای و یا لیگاند پل گزارش شده است. برای مثال، پیوند تک‌دندانه‌ای لیگاند $2,2',6''-terpyridine$ در کمپلکس $[Au(N_3)_3(tpy-\kappa^1-N^1)]$ گزارش شده است [۷]. کمپلکس‌های (M) $[M(C_6F_5)_2(tpy)]$ (M = Pd, Pt) نیز دارای پیوند دودندانه‌ای ترپیریدین هستند [۸] ترپیریدین‌ها همچنین، قادر به پیوند دو فلز به یکدیگر به وسیله پل هستند. برای مثال، نقره در کمپلکس دو هسته‌ای $[Ag_2(4'-pyridyl)_2](PF_6)_2$ به‌وسیله لیگاند $4'-2$ (پیریدیل) ترپیریدین با یکدیگر پیوند دارند [۹]. کمپلکس‌های ترپیریدین با انواع متنوعی از فلزها مانند Mn, Sn, Co, Ni, Cu, Zn و Cd گزارش شده است [۱۰ تا ۱۶]. به دلیل قابلیت تغییرپذیری ساختاری واحدهای ترپیریدین، کاربردهای زیادی مانند حسگرهای الکتروشیمیایی یا لومینسانس برای آن‌ها گزارش شده است [۱۷ و ۱۸]. به تازگی کمپلکس جدید $[Cr(qtpy)Cl_2]$ از واکنش نمک کروم و لیگاند $4'-4$ (کوبنولین) $2,2',6''-terpyridine$ در حضور فلز روی سنتز شده

خالص‌سازی بیشتر، استفاده شدند. طیف FTIR کمپلکس با ساخت قرص KBr و دستگاه ABB Bomem FT LA 2000 در گستره 400 تا 4000 cm^{-1} ثبت شد. رسانندگی محلول 0.01 مولار کمپلکس در حلال DMSO با دستگاه ZAG CHEMIE Co. ثبت شد. ثابت سل دستگاه با محلول پتاسیم کلرید 0.01 مولار محاسبه شد. تجزیه عنصری نمونه با دستگاه Thermo Finnigan Flash Ea 1112 انجام شد. طیف‌های ^1H و ^{13}C NMR Bruker Bio Spin GmbH 400 با دستگاه Bruker Analytik GmbH 300 ثبت شدند. تعیین بیشترین جذب UV-Vis با دستگاه PerkinElmer Lambda 2S فراهم شد. طیف فلوروسانس با طیف‌سنج لومینسانس Perkin-Elmer LS55 در دمای اتاق به دست آمد. عرض عبور نوارهای جذب و نشر (Slit)، 10 nm و سرعت عبور 400 nm.min^{-1} بود. تجزیه گرمایی با دستگاه Rheometric Scientific STA 1500 در هوا با سرعت $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ در گستره گرمایی 25 تا 800°C انجام شد. جذب نمونه‌ها در طول موج 570 nm با دستگاه خوانش میکروپلیت (Tecan, Austria) اندازه‌گیری شد. تعیین IC_{50} و بررسی بقای رده‌های سلولی، نتیجه‌های به دست آمده از آزمون MTT با به کارگیری نرم افزار (GraphPad Software, Inc., La Jolla, CA, USA) Graph Pad prism6 مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت.

تهیه لیگاند $4'-\text{C}$ (کونینولین) $2'$ ، $6'$ ، $2'$ -تریپیریدین

2 -استیل پیریدین (5 mmol ، 0.56 ml) به محلولی از 4 -کونینولین بنزالدئید (2.5 mmol ، 392 mg) در حلال اتانول (25 ml) افزوده شده و پس از چند دقیقه محلولی از آمونیاک (280 mg ، 0.5 mmol) و پتاسیم هیدروکسید (0.5 mmol) به آن افزوده شد. مخلوط واکنش تحت بازروانی در دمای 80°C به مدت 3 ساعت گرمادهی شد. پس از سرد کردن مخلوط واکنش در دمای صفر درجه سانتی‌گراد جامد سفید رنگی به دست آمد. جامد سفید با محلول 50 درصد حجمی آب مقطر و 50 درصد حجمی اتانول شسته شد. سپس، رسوب سفید در

است [۲۹ تا ۳۳]. در این میان، تریپیریدین‌ها و کمپلکس‌های آن‌ها به دلیل دامنه گسترده فعالیت خود در برابر سلول‌های سرطانی شناخته شده‌اند [۳۴].

کمپلکس‌های فلزی مبتنی بر لیگاندهای تریپیریدین شناخته شده‌اند که قابلیت فعالیت پادتوموری دارند و می‌توانند به DNA متصل شوند [۳۵]. برای مثال، کمپلکس پلاتین (II) با لیگاند $2'$ ، $6'$ ، $2'$ -تریپیریدین استخلاف شده با پیریدیل در موقعیت $4'$ ، اثر سمی بودن سلولی بالاتری نسبت به سیس پلاتین دارد [۳۶]. علاقه به فعالیت‌های کمپلکس‌های مبتنی بر نقره و تریپیریدین به‌ویژه به‌عنوان معرف‌های پادسرطان به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. اثرات پادسرطانی کمپلکس $6'$ -دی-متیل $2'$ ، $6'$ ، $2'$ -تریپیریدین نقره، کمپلکس‌های نقره تریپیریدین که در موقعیت $4'$ خود استخلاف فوریل و تاینیل دارند و یا لیگاند ناپروکسن دارند نیز ثابت شده است [۳۷ تا ۳۹]. همچنین، ویژگی‌های پادمالاریا، پادباکتریایی، پادسرطان و پادویروس‌ی خوبی پیش‌از این برای کونینولین‌ها و هم خانواده‌های آن ارائه شده است [۴۰ تا ۴۲]. کمپلکس‌های طلا، مس و پلاتین تریپیریدین که در موقعیت $4'$ خود استخلاف کونینولین دارند، اثرات پادسرطانی بالاتری را نسبت به سیس پلاتین نشان داده‌اند [۴۳]. همچنین، کمپلکس‌های مس با تریپیریدین و هم خانواده‌های آن از جمله تریپیریدین شامل لیگاند کونینولین و ویژگی‌های پادسرطانی روده بزرگ و تخمدان را نشان داده‌اند [۴۴ و ۴۵]. در این مقاله، کمپلکس جدید $[\text{Ag}(\text{qtpy})(\text{NO}_3)]$ با عدد هم‌آرایی چهار سنتز و شناسایی شد. همچنین، ویژگی‌های گرمایی، لومینسانس و پادتوموری آن بر پنج رده سلول سرطانی بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

تمامی حلال‌های تجارتي متانول، اتانول، دی‌متیل سولفوکسید، دی‌کلرومتان از شرکت مرک تهیه شدند و بدون

122.20 (C^{2,7}), 122.26 (C^{B3',5'}), 123.53 (C^{A3,3'}), 123.63 (C^{A5,5'}), 125.65 (C^{C8}), 126.12 (C^{C1}), 128.25 (C^{C2,7}), 130.17 (C^{C5}), 130.49 (C^{C6}), 139.14 (C^{A4,4'}), 144.94 (C^{B4'}), 148.43 (C^{C9}), 149.23 (C^{C4}), 150.95 (C^{C3}), 152.24 (C^{A6,6'}), 152.36 (C^{B2',6'}), 153.17 (C^{A2,2'}) ppm.

روش‌های آزمایشگاهی

کشت سلولی

رده سلولی U-87MG گلیوبلاستوما ی انسانی، رده سلولی MCF-7 سرطان پستان انسانی، رده سلولی SCOV-3 سرطان تخمدان، رده سلولی HT-29 سرطان کولون انسانی و رده سلولی AGO1522 فیروپلاست پوست انسان از بانک سلولی انستیتو پاستور ایران خریداری شدند. برای تهیه محیط کشت رده MCF-7، محیط کشت DMEM/Ham's-F12 حاوی گلوتامین و ۱۰۰ mg/ml استرپتومایسین (۱٪) صاف شده و FBS به میزان ۱۰٪ حجم کل، به آن، افزوده شد. برای کشت رده‌های سلولی U-87MG، AGO1522، HT-29 و SCOV-3، محیط کشت DMEM و ۱۰۰ واحد در میلی لیتر پنی سیلین و ۱۰۰ mg/ml استرپتومایسین (۱٪) صاف شده و FBS به میزان ۱۰٪ حجم کل، افزوده شد. سلول‌ها به گرم‌خانه ۵٪ گاز کربن دی‌اکسید، ۹۵٪ رطوبت و دمای ۳۷°C منتقل شدند. پس از خروج سلول‌ها از فریزر ۷۰°C- هر ۲۴ ساعت یک‌بار سلول‌ها از نظر رشد و تراکم سلولی، ریخت‌شناسی و عدم آلودگی باکتریایی و قارچی بررسی شدند. محیط کشت فلاسک‌ها هر دو الی سه روز یکبار تعویض شد و این فرایند تا زمان رسیدن تراکم سلول‌ها به ۸۰٪ انجام شد.

بررسی مرگ سلولی

برای اندازه‌گیری زیست‌پذیری و پاسخ سلول‌ها به کمپلکس تهیه‌شده، از روش MTT استفاده شد. MTT، نمک زرد رنگ تترازولیم محلول در آب است که با آنزیم سوکسینات دهیدروژناز موجود در میتوکندری‌های سلول‌های زنده و فعال، احیاء و به فورمازان نامحلول آبی- بنفش رنگ تبدیل می‌شود. این رنگ در حلال آلی دی‌متیل سولفوکسید حل شد که شدت

دمای محیط خشک شد. بازده واکنش ۷۸٪ و نقطه ذوب ۱۱۵°C بود [۴۶].

تهیه کمپلکس [Ag(qtpy)(NO₃)]

به محلول نمک نقره نیترات (۳۳ mg، ۰/۱۴mmol) در متانول (۱۰ ml)، ۴'-۴-(کوینولین)-۲،۳-دی‌تریپیریدین (۱۴mmol) در دی‌کلرومتان (۱۰ ml) در دمای محیط افزوده شد که بلافاصله جامد زرد کم‌رنگی تشکیل شد. سپس، محلول واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. جامد زرد رنگ با گریزانه جداسازی، با اتر شسته و در هوا خشک شد. بازده ۹۰٪ و نقطه ذوب در گستره ۳۲۴ تا ۳۲۸°C بود. نتیجه‌های تجزیه عنصری برای کمپلکس C₂₄H₁₆AgN₅O₃.1.5H₂O بر حسب درصد گزارش شده است (جدول ۱).

جدول ۱ درصد C، H و N در کمپلکس



N		H		C	
تجربی	نظری	تجربی	نظری	تجربی	نظری
۱۱/۷۶	۱۲/۵۷	۳/۲۵	۳/۴۴	۵۱/۹۳	۵۱/۷۲

طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) در حلال DMSO یک نوار جذبی در ۳۵۰ nm مربوط به انتقال درون لیگاند $\pi \rightarrow \pi^*$ را نشان می‌دهد که از این بالاترین جذب برای بررسی نشر فلورسانس استفاده شد.

برخی از داده‌های طیفی:

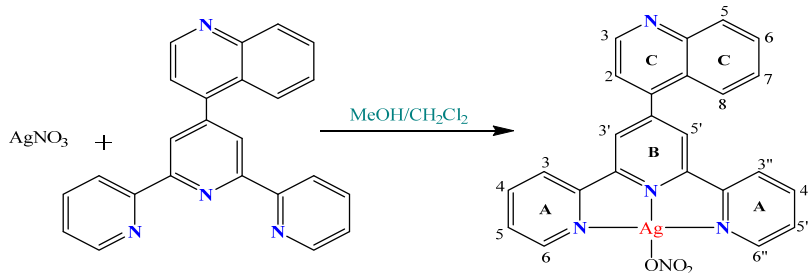
FTIR (KBr, cm⁻¹): 3449 (O-H), 3058 (=C-H), 1583 (C=N), 1472 (C=C), 1336 (N-O, NO₃), 498 (Ag-N); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 9.12 (d, ³J = 4.4 Hz, 1H, H^{C3}), 8.72 (s, 2H, H^{B3',5'}), 8.67 (d, ³J = 4.4 Hz, 2H, H^{A3,3'}), 8.62 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H^{A6,6'}), 8.23 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H^{C8}), 8.10 (td, ^{3,4}J = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H^{A4,4'}), 7.98 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, H^{C5}), 7.91 (t, ³J = 7.6, 1H, H^{C6}), 7.80 (d, ³J = 4.4 Hz, 1H, H^{C2}), 7.71 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, H^{C7}), 7.64-7.62 (dd, ³J = 6Hz, 2H, H^{A5,5'}) ppm; ¹³C NMR {¹H} (75 MHz, DMSO-d₆, δ):

تحت محافظت از نور افزوده شد که کمپلکس (۱) [Ag(qtpy)(NO₃)] تشکیل شد. بررسی حلالیت کمپلکس نشان داد که در حلال‌های متانول، اتانول، دی‌کلرومتان، استونیتریل و نیترومتان حل نمی‌شود، ولی در حلال آلی دی‌متیل‌سولفوکسید به خوبی حل می‌شود. شناسایی فرآورده با طیف‌سنجی فرورسرخ، تجزیه عنصری و طیف‌سنجی ¹H NMR و ¹³C NMR انجام گرفت. با اندازه‌گیری رسانندگی مولی کمپلکس در محلول می‌توان تعداد یون‌های موجود در محلول را تعیین کرد. بنابراین، ابتدا مقدار ثابت سل (C) با اندازه‌گیری رسانندگی محلولی از KCl (0.01 M) محاسبه شد که برابر با ۰.۰۰۱M رسانندگی محلول ۱/۳۸ Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ بود. رسانندگی مولی کمپلکس نیز اندازه‌گیری شد. سپس رسانندگی ویژه آن از رابطه $k = (1/C)$ محاسبه شد و در پایان رسانندگی مولی کمپلکس از رابطه $\lambda_M = (1000k/M)$ تعیین شد. رسانندگی مولی محلول کمپلکس ۱ در دی‌متیل‌سولفوکسید، ۶ Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ به‌دست آمد که در گستره محلول‌های غیر الکترولیت است و خنثی بودن کمپلکس در محلول را نشان می‌دهد [۴۷]. بنابراین، فرمول [Ag(qtpy)(NO₃)] برای کمپلکس ۱ پیشنهاد می‌شود. طرحواره ساختار پیشنهادی کمپلکس (۱) [Ag(qtpy)(NO₃)] در شکل ۲ ارائه شده است.

رنگ آن در طول موج ۵۷۰ nm متناسب با مقدار سلول‌های زنده است. ابتدا سلول‌های SCOV-، MCF-7، U-87MG و HT-29، 3 AGO1522 موجود در فلاسک‌ها، تریپسینه شده و پس از شمارش سلولی، سلول‌ها با تراکم مشخص (۷/۵×۱۰^۳) به پلیت ۹۶ تایی منتقل شدند. سلول‌ها به مدت ۲۴ ساعت در این شرایط انکوبه شدند تا به‌طور کامل به کف ظرف چسبیده و در فاز رشد لگاریتمی قرار گیرند. پس از آن، محیط کشت چاهک‌ها تخلیه شد و سپس، محیط کشت تازه به همراه غلظت‌های مورد نظر از ترکیب (۱۰۰، ۵۰، ۲۵، ۱۲.۵، ۶.۲۵، ۳) به آن‌ها افزوده شدند. پس از گذشت زمان مورد نظر (۲۴ ساعت)، به هر چاهک ۱۰ μl محلول MTT (غلظت ۵mg/ml در PBS) افزوده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۳۷ °C در گرم‌خانه قرار داده شدند. سپس، محیط رویی سلول‌ها حذف و به هر چاهک ۱۰۰ μl دی‌متیل‌سولفوکسید افزوده شد و پس از ۱۰ دقیقه قرارگرفتن در گرم‌خانه در تاریکی، جذب نمونه‌ها در طول موج ۵۷۰ نانومتر با دستگاه خوانش میکروپلیت اندازه‌گیری شد. مقدار جذب به‌طور مستقیم با تعداد سلول‌های زنده متناسب است.

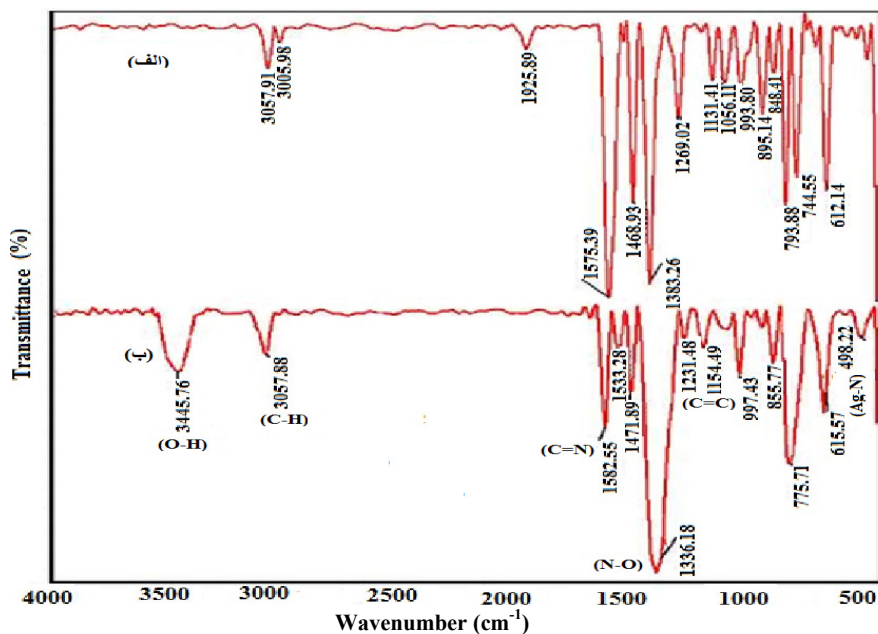
نتیجه‌ها و بحث

محلولی از ۴^۱-(۴-کوینولین)-۲،۳-دی‌تریپیریدین در دی‌کلرومتان به محلولی از نمک نقره (I) نیترات در متانول



شکل ۲ طرحواره تهیه کمپلکس ۱ همراه با برچسب گذاری ۴^۱-(۴-کوینولین)-۲،۳-دی‌تریپیریدین

طیف فروسرخ کمپلکس ۱ در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳ طیف‌های فروسرخ qtpy (الف) و کمپلکس ۱ (ب)

بررسی طیف رزنانس مغناطیسی هسته

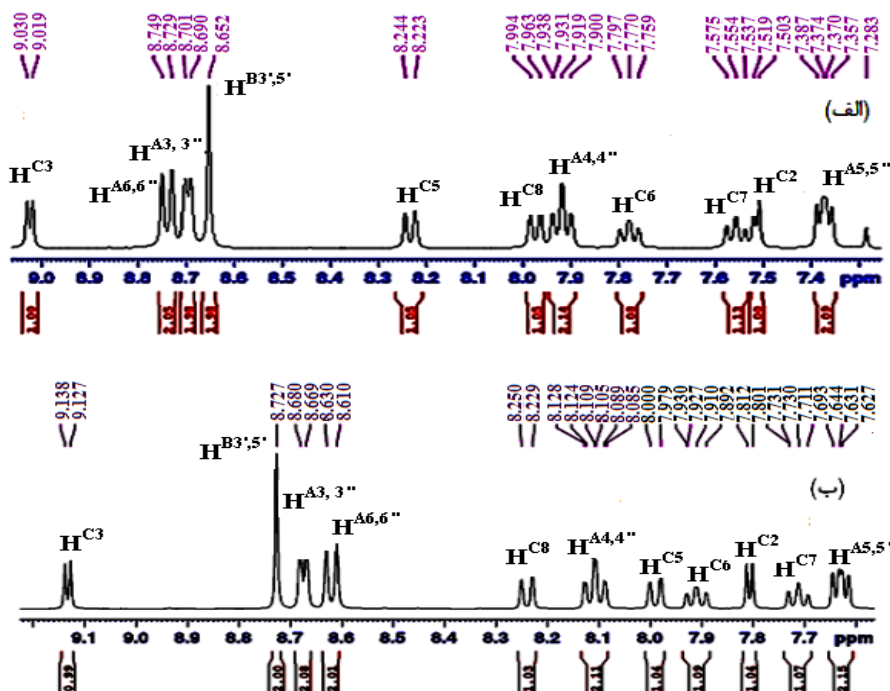
طیف ^1H NMR لیگاند آزاد qtpy در حلال CDCl_3 [۴۶] و $[\delta 0]$ و طیف کمپلکس ۱ در حلال $\text{DMSO}-d_6$ به دست آمد (شکل ۴). مقایسه داده‌های ^1H NMR کمپلکس ۱ با لیگاند آزاد qtpy نشان‌دهنده جابه‌جایی برخی مکان‌های شیمیایی هیدروژن‌های qtpy در اثر کوئوردینه شدن به فلز است. در این میان هیدروژن‌های موقعیت‌های "۶،۶" به دلیل نزدیکی به اتم فلز، تغییر قابل توجهی در جابه‌جایی شیمیایی نشان می‌دهند. $\text{H}^{A6,6''}$ با جابه‌جایی شیمیایی در گستره 8.61 تا 8.63 ppm در مقایسه با لیگاند آزاد، به سمت میدان قوی‌تر جابه‌جا شده است. پیک $\text{H}^{B3,5'}$ به صورت یک تک‌شاخه تیز از 8.45 ppm به 8.72 ppm به سمت میدان ضعیف جابه‌جا شده است. چنین جابه‌جایی شیمیایی، در سایر کمپلکس‌های تریپیریدین شامل

نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه 3449 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسی (O-H) و در 3058 cm^{-1} به پیوندهای کربن-هیدروژن حلقه آروماتیک نسبت داده می‌شود. حضور یک نوار جذبی قوی در ناحیه 1583 cm^{-1} را می‌توان به فرکانس کششی پیوند $\text{C}=\text{N}$ نسبت داد. نوارهای جذبی مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{N}-\text{O}$ (مربوط به NO_3) و $\text{Ag}-\text{N}$ به ترتیب در 1336 ، 1472 و 498 cm^{-1} ظاهر شده است [۴۸]. ارتعاش کششی نوارهای جذبی $\nu(\text{C}=\text{N})$ در کمپلکس نسبت به لیگاند qtpy (1575 cm^{-1}) به سمت انرژی پایین‌تر در حدود 8 cm^{-1} جابه‌جا شده است که به پیوند اتم نیتروژن به یون فلزی Ag(I) نسبت داده می‌شود [۱۱] و [۴۹].

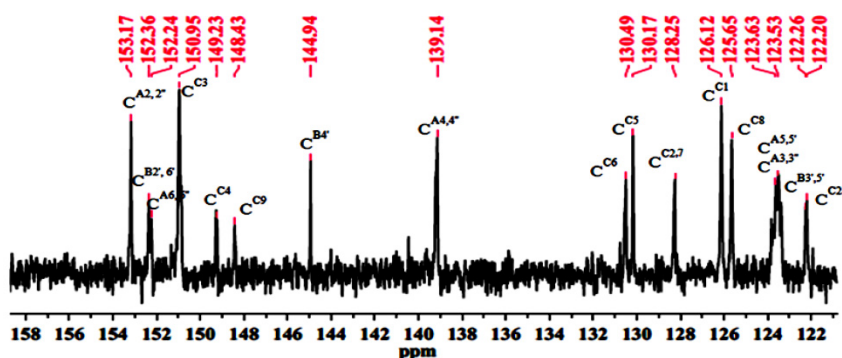
سنتز و شناسایی کمپلکس نقره (I) شامل 4^+ -کونینولین) ...

که به کربن‌های بخش‌های تریپیریدین و کونینولین نسبت داده می‌شوند (شکل ۵).

یون فلزی Ag(I) مشاهده شده است [۲۳]. همچنین، طیف ^{13}C NMR در $\text{DMSO}-d_6$ حضور هفده پیک را نشان می‌دهد



شکل ۴ طیف‌های ^1H NMR لیگاند qtpy در حلال CDCl_3 (الف) و کمپلکس ۱ در حلال $\text{DMSO}-d_6$ (ب)



شکل ۵ طیف ^{13}C NMR $\{^1\text{H}\}$ کمپلکس ۱ در حلال $\text{DMSO}-d_6$

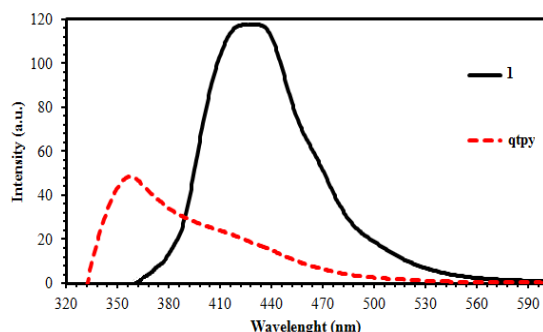
برانگیخته‌کردن کمپلکس در طول موج ۳۵۰ nm یک نوار نشری پهن در ۴۳۲ nm مشاهده شد. مطابق با طیف نشری کمپلکس‌های تریپیریدین، نوار نشری در ناحیه پراثری می‌تواند

بررسی طیف نشری

ویژگی فلورسانس کمپلکس ۱ با تهیه محلولی از کمپلکس با غلظت 1×10^{-5} M در DMSO و در دمای اتاق بررسی شد. با

سال هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

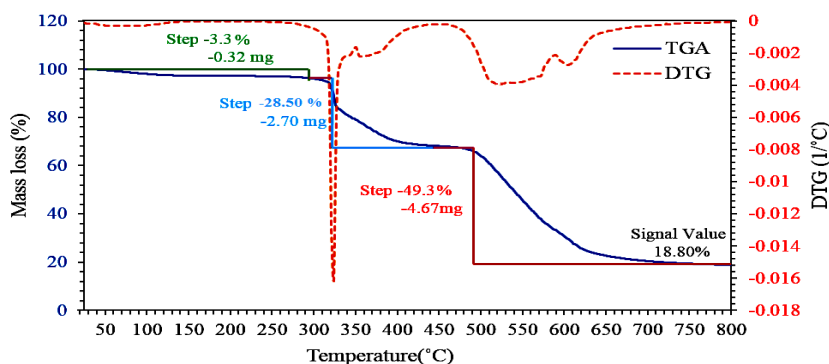
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۶ طیف‌های نشری qtpy و کمپلکس ۱ در حلال DMSO

بررسی تجزیه گرمایی

بررسی تجزیه گرمایی کمپلکس ۱ تا دمای 800°C تحت جو هوا انجام شد که نمودار آن در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷ نمودارهای تجزیه گرمایی کمپلکس ۱

می‌توان به از دست رفتن قسمت کوبنولین نسبت داد. مرحله آخر با بیشترین جرم از دست رفته 49.3% را می‌توان مربوط به تجزیه باقی‌مانده لیگاند سه دندانه‌ای تریپیریدین و آنیون نیترات با مقدار محاسبه شده 52.8% نسبت داد. جرم باقی‌مانده در گستره دمایی 750°C تا 800°C با درصد وزنی 18.8% را می‌توان به نقره (مقدار محاسبه شده 19.2%) نسبت داد.

مربوط به انتقال درون لیگاند $\pi \rightarrow \pi^*$ باشد [۵۱]. بررسی طیف نشری qtpy در غلظت $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ در DMSO و در دمای اتاق حضور یک نوار نشری در ناحیه 357 nm را با برانگیختگی محلول لیگاند در 325 nm نشان می‌دهد (شکل ۶). مقایسه طیف نشری لیگاند و کمپلکس ۱ نشان می‌دهد که نشر کمپلکس به سمت طول موج‌های بلندتر (انرژی و فرکانس‌های کمتر) انتقال پیدا کرده و این انتقال قرمز به کوئوردینه شدن لیگاند به یون فلزی نسبت داده می‌شود. این ویژگی موجب شده که از لیگاند تریپیریدین و مشتق‌های استخلاف‌دار آن برای طراحی شناساگرهای متفاوت برای تشخیص انواع یون‌های فلزی استفاده شود [۵۲].

نخستین مرحله از کاهش جرم در گستره دمایی 25°C تا 280°C صورت گرفت که کاهش جرم آن 3.3% از جرم نمونه است. این کاهش جرم را می‌توان به تیخیر مولکول آب تبلور نسبت داد که درصد کاهش جرم محاسبه شده برای این مرحله 3.3% است. کمپلکس بی‌آب تا دمای 320°C پایدار بود و با افزایش دما، تجزیه گرمایی کمپلکس در دو مرحله اصلی صورت گرفت که تا دمای 730°C ادامه یافت. کاهش وزن در گستره دمایی 320°C تا 450°C برابر با 28.5% بود که این کاهش را

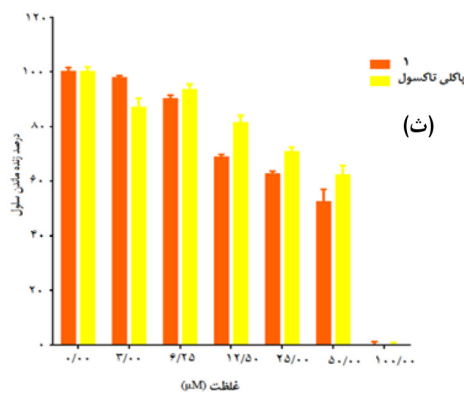
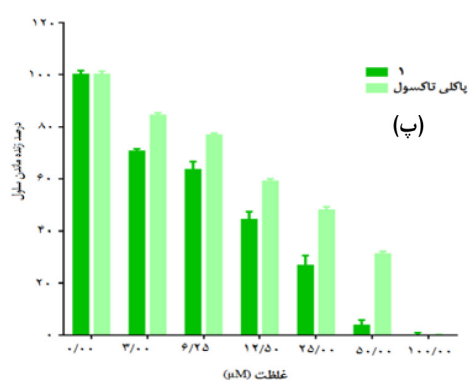
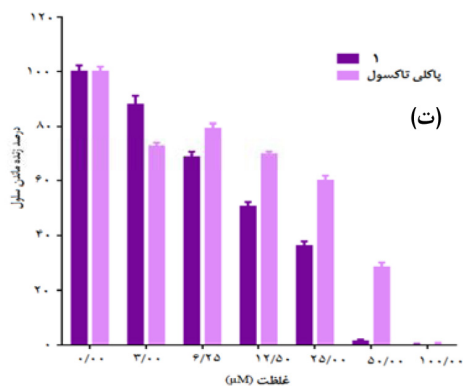
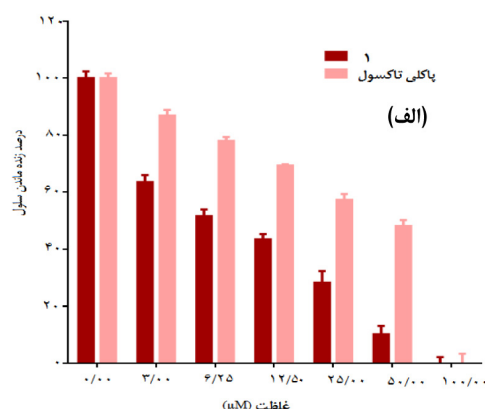
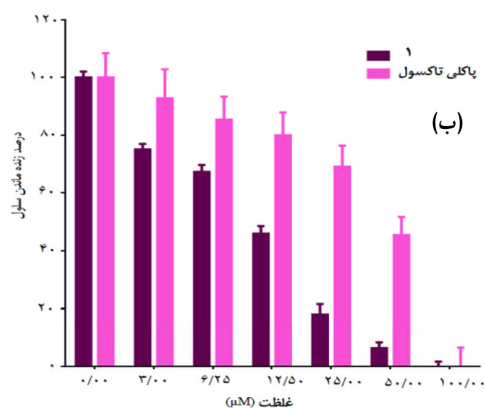
نتیجه آزمون MTT

تأثیر غلظت‌های متفاوت کمپلکس $[Ag(qtpy)(NO_3)]$ بر مرگ سلولی پنج رده سلولی در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش غلظت کمپلکس ۱، میزان سمی بودن سلولی آن بر رده‌های سلولی سرطانی نسبت به کنترل تیمارنشده و رده نرمال AGO1522، افزایش یافت. مقایسه غلظت‌های متفاوت دارو با داروی شیمی درمانی پاکلی تاکسول هم نشان‌دهنده پاسخ مؤثرتر سلول‌ها به کمپلکس ۱ در غلظت‌های پایین‌تر نسبت به پاکلی تاکسول در ۲۴ ساعت، است. در میان رده‌های سلولی سرطانی، رده U-87MG گلیوبلاستوما اولیه انسانی بیشترین حساسیت نسبت به کمپلکس را داشت و میزان IC_{50} آن کمترین در مقایسه با رده‌های سلولی سرطانی دیگر و رده نرمال AGO1522، بود. این نتیجه‌ها نشان‌دهنده عملکرد مناسب کمپلکس ۱ در مقایسه با پاکلی تاکسول در مهار رشد سلولی رده‌های سرطانی گلیوبلاستوما، پستان، تخمدان و کولون است.

برخی از لیگاندها به‌عنوان داروی پادسرطان به کار می‌روند و فعالیت پادسرطانی آن‌ها در نتیجه تشکیل کمپلکس با فلزها افزایش می‌یابد. سازوکار دقیق فعالیت پادسرطانی یک لیگاند به‌طور دقیق مشخص نیست. به‌طور کلی، فرض بر این است که این لیگاندها با غیرفعال کردن فلزهای سرطان‌زا و یا غیرفعال کردن آنزیم‌های لازم برای رشد سریع، منجر به ویژگی پادسرطانی می‌شوند [۵۳]. به نظر می‌رسد که تریپیریدین به‌عنوان لیگاند نیتروژن‌دهنده، سازوکار مشابه در مهار سلول‌های سرطانی داشته باشند. نتیجه مطالعه سمی بودن سلولی با کمیت IC_{50} نمایش داده می‌شود. این کمیت غلظت ماده سمی (دارو) موردنیاز برای کاهش رشد جمعیتی از سلول‌ها تا به حد ۵۰ درصد نسبت به همان جمعیت در محیط کشت بدون ماده سمی تعریف شده است. مقدار IC_{50} وابسته به تغییر غلظت ماده سمی در محیط کشت و مدت زمان تماس سلول با ماده سمی است. نتیجه سمی بودن سلولی با کمیت IC_{50} برای کمپلکس مورد نظر بر پنج رده سلولی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ فعالیت پادسرطان کمپلکس ۱ در مقابل رده‌های سلولی سرطانی انسان و سلول‌های فیروبللاست پوست انسان پس از ۲۴ ساعت تیمار پیوسته

رده‌های سلولی	IC_{50} (μM)	
	پاکلی تاکسول	کمپلکس ۱
گلیوبلاستوما اولیه انسانی (U-87MG)	۶,۹۳	۲۷,۳۸
سرطان سینه انسان (MCF-7)	۹,۵۰	۳۵,۷۱
سرطان تخمدان (SCOV-3)	۸,۹۱	۱۸,۷۸
سرطان کولون انسانی (HT-29)	۱۲,۳۲	۲۲,۵۰
فیروبللاست‌های پوستی انسانی (AGO1522)	۳۳,۰۵	۴۴,۱۰



شکل ۸ نمودارهای تأثیر غلظت‌های متفاوت کمپلکس ۱ بر مرگ سلولی پنج رده سلولی U87-MG (الف) MCF-7 (ب)، SCOV-3 (پ)، HT-29 (ت) و AGO1522 (ث)

نتیجه گیری

موج‌های بلندتر جابه‌جا شده و این انتقال قرمز به کوئوردینه- شدن لیگاند به یون فلزی نسبت داده می‌شود. نتیجه‌های درصد سمی بودن سلولی بر حسب غلظت کمپلکس (۰ تا ۱۰۰ میکرو مولار) نشان می‌دهد که تعداد سلول‌های زنده سرطانی با افزایش غلظت کمپلکس به شدت کاهش می‌یابد.

کمپلکس ۱ بیشترین اثر سمی بودن را بر رده سلولی گلیوبلاستوما انسانی دارد که نشان‌دهنده بالابودن ویژگی پادسرطانی کمپلکس ۱ نسبت به پاکلی تاکسول است.

سپاسگزاری

نویسندگان تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی بابت حمایت مالی این پژوهش اعلام می‌کنند.

از واکنش نمک نقره نیترات با $4'-4''$ -کوینولین- $2,2'$ -تریپیریدین، کمپلکس مونو-تریپیریدین (۱) $[Ag(qtpy)(NO_3)]$ سنتز شد. فرآورده واکنش با تجزیه عنصری، طیف‌سنجی فرورسرخ و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته 1H و ^{13}C NMR شناسایی شد.

بررسی پایداری گرمایی این کمپلکس نشان می‌دهد که لیگاند تریپیریدین در مراحل پایانی تجزیه گرمایی از کمپلکس جدا شده که به انرژی بالای تفکیک پیوند فلز-نیتروژن نسبت داده می‌شود. بررسی ویژگی‌های فلورسانس کمپلکس نشان می‌دهد که با برانگیخته‌شدن این مولکول، پیک نشری در ناحیه‌ای با انرژی بالا ظاهر می‌شود که مربوط به انتقال‌های $\pi-\pi^*$ است. نشر کمپلکس نسبت به لیگاند آزاد به سمت طول

مراجع

- [1] Yu, X.; Guo, C.; Lu, S.; Chen, Z.; Wang, H.; Li, X.; Macromol. Rapid Commun. 43(14), 220004, 2022.
- [2] Shi, J.; Wang, M.; Chem. Asian J. 16, 4037-4048, 2021.
- [3] Panicker, R.R.; Sivaramkrishna, A.; Coord. Chem. Rev. 459, 214426, 2022.
- [4] Uflyand, I.E.; Tkachev, V.V.; Zhinzhiro, V.A.; Drogan, E.G.; Burlakova, V.E.; Sokolov, M.E.; Panyushkin, V.T.; Baimuratova, R.K.; Dzhardimalieva, G.I.; J. Mol. Struct. 1250, 131909, 2022.
- [5] Yu, X.; Gao, F.; Zhao, W.; Lai, H.; Wei, L.; Yang, C.; Wu, W.; Dalton Trans. 51, 9314-9322, 2022.
- [6] McGhie, B.S.; Aldrich-Wright, J.R.; Biomedicine 10(3), 578, 2022.
- [7] Peng, K.; Friedrich, A.; Schatzschneider, U.; Chem. Commun. 55, 8142-8145, 2019.
- [8] Abel, E.W.; Orrell, K.G.; Osborne, A.G.; Pain, H.M.; Šik, V.; Hursthouse, M.B.; Malik, K.A.; J. Chem. Soc., Dalton Trans. 23, 3441-3449, 1994.
- [9] Hou, L.; Li, D.; Ng, S.W.; Acta Cryst. E61, m404-m406, 2005.
- [10] Momeni, B.Z.; Kazemzade Anari, S.; Janczak, J.; Fallahpour, R.; J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 32, 2279-2297, 2022.
- [11] Momeni, B.Z.; Kazemzade Anari, S.; Torrei, M.; Janczak, J.; Appl. Organomet. Chem. 35, e6179, 2021.
- [12] Momeni, B.Z.; Jebraeil, S.M.; Patrick, B.O.; Abd-El-Aziz, A.S.; Polyhedron, 55, 184-191, 2013.
- [13] Momeni, B.Z.; Rahimi, F.; Jebraeil, S.M.; Janczak, J.; J. Mol. Struct. 1150, 196-205, 2017.
- [14] Momeni, B.Z.; Rahimi, F.; Torrei, M.; Rominger, F.; Appl. Organomet. Chem. 34, e5613, 2020.
- [15] Momeni, B.Z.; Rahimi, F.; Rominger, F.; J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 28, 235-250, 2018.
- [16] Huang, T.-H.; Zhang, M.-H.; Gao, C.-Y.; Wang, L.-T.; Inorg. Chim. Acta 408, 91-95, 2013.

- [17] Deb, S.; Sahoo, A.; Pal, P.; Baitalik, S.; Inorg. Chem. 60, 6836-6851, 2021.
- [18] Liu, P.; Chi, Z.; Shi, G.; Dong, H.; Ma, C.; Chen, X.A.; Eur. Polym. 159, 110716, 2021.
- [19] Momeni, B. Z.; Karimi, S.; Janczak, J.; J. Mol. Struct. 1273, 134245, 2023.
- [20] Momeni, B.Z.; Rahimi, F.; J. Nanostruct. 8, 242, 2018.
- [21] Ahmad, E.; Rai, S.; Padhi, S.K.; Inter. J. Hydrog. Energy. 44, 16467-16477, 2019.
- [22] Majee K.; Padhi, S. K.; New. J. Chem. 43, 3856-3865, 2019.
- [23] Momeni, B.Z.; Doustkhahvajari, F; Inorg. Chim. Acta 487, 145-152, 2019.
- [24] Maroń, A.; Czerwińska, K.; Machura, B.; Raposo, L.; Roma-Rodrigues, C.; Fernandes, A.R.; Malecki, J.G.; Szlapa-Kula, A.; Kula, S.; Krompiec, S.; Dalton Trans. 47, 6444-6463, 2018.
- [25] Keller, S.; Camenzind, T.N.; Abraham, J.; Prescimone, A.; Häussinger, D.; Constable, E.C.; Housecroft, C.E.; Dalton Trans. 47, 946-957, 2018.
- [26] Hannon, M.J.; Painting, C.L.; Plummer, E.A.; Childs, L.J.; Alcock, N.W.; Chem. Eur. J. 8, 2225-2238, 2002.
- [27] Luong, L.M.; Lowe, C.D.; Olmstead, M.M.; Balch, A.L.; Polyhedron, 226, 116051, 2022.
- [28] Heine, J.; Westemeier, H.; Dehnen, S.; Z. Anorg. Allg. Chem. 636, 996-1001, 2010.
- [29] Bruijninx, P.C.; Sadler, P.J.; Curr. Opin. Chem. Biol. 12, 197-206, 2008.
- [30] Raju, S.K.; Karunakaran, A.; Kumar, S.; Sekar, P.; Murugesan, M.; Karthikeyan, M.; Ger. J. Pharm. Biomater. 1, 6-28, 2022.
- [31] Gu, Y.-Q.; Zhong, Y.-J.; Hu, M.-Q.; Li, H.-Q.; Yang, K.; Dong, Q.; Liang, H.; Chen, Z.-F.; Dalton Trans. 51, 1968-1978, 2022.
- [32] Fnfoon, D.Y.; Al-Adilee, K.J.; J. Mol. Struct. 1271, 134089, 2023.
- [33] Elkanzi, N.A.A.; Hrichi, H.; Salah, H.; Albqmi, M.; Ali, A.M.; Abdou, A.; Polyhedron 230, 116219, 2023.
- [34] Malarz, K.; Zych, D.; Gawrecki, R.; Kuczak, M.; Musiol, R.; Mrozek-Wilczkiewicz, A.; Eur. J. Med. Chem. 212, 113032, 2021.
- [35] Cummings, S.D.; Coord. Chem. Rev. 253, 1495-1516, 2009.
- [36] Altmann, S.; Choroba, K.; Skonieczna, M.; Zygadlo, D.; Raczynska-Szajgin, M.; Maroń, A.; Malecki, J.G.; Szlapa-Kula, A.; Tomczyk, M.; Ratuszna, A.; Machura, B.; Szurko, A.; J. Inorg. Biochem. 201, 110809, 2019.
- [37] Fik, M.A.; Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Hnatejko, Z.; Fedoruk-Wyszomirska, A.; Wyszko, E.; Giel-Pietraszuk, M.; Patroniak, V.; Eur. J. Med. Chem. 86, 456-468, 2014.
- [38] Njogu, E.M.; Martincigh, B.S.; Omondi, B.; Nyamori, V.O.; Appl. Organomet. Chem. 32, e4554, 2018.
- [39] Mahendiran, D.; Kumar, R.S.; Rahiman, A.K.; Mater. Sci. Eng. C, 76, 601-615, 2017.
- [40] Panebianco, R.; Viale, M.; Bertola, N.; Bellia, F.; Vecchio, G.; Dalton Trans. 51, 5000-5003, 2022.
- [41] Matada, B.S.; Pattanashettar, R.; Yernale, N.G.; Bioorg. Med. Chem. 32, 115973, 2021.
- [42] Yadav, P.; Shah, K.; Bioorganic Chem. 109, 104639, 2021.
- [43] Choroba, K.; Machura, B.; Szlapa-Kula, A.; Malecki, J.G.; Raposo, L.; Roma-Rodrigues, C.; Cordeiro, S.; Baptista, P.V.; Fernandes, A.R.; Eur. J. Med. Chem. 218, 113404, 2021.
- [44] Grau, J.; Caubet, A.; Roubeau, O.; Montpeyo, D.; Lorenzo, J.; Gamez, P.; Chem. Bio. Chem. 21, 2348-2355, 2020.
- [45] Choroba, K.; Machura, B.; Kula, S.; Raposo, L.R.; Fernandes, A.R.; Kruszynski, R.; Erfurt, K.; Shulpina, L.S.; Kozlov, Y.N.; Shulpin, G.B.; Dalton. Trans. 48, 12656-12673, 2019.
- [46] Njogu, E.M.; Nyamori, V.O.; Omondi, B.; J. Mol. Struct. 1153, 202-211, 2018.
- [47] Geary, W.J.; Coord. Chem. Rev. 7, 81-122, 1971.
- [48] Santos, A.F.; Ferreira, I.P.; Pinheiro, C.B.; Santos, V.G.; Lopes, M.T.; Teixeira, L.R.; Rocha, W.R.; Rodrigues, G.L.; Beraldo, H.; ACS Omega 3, 7027-7035, 2018.
- [49] Mughal, E.U.; Mirzaei, M.; Sadiq, A.; Fatima, S.; Naseem, A.; Naem, N.; Fatima, N.; Kausar, S.; Altaf, A.A.; Zafar, M.N.; Khan, B.A.; R.; Soc. Open Sci. 7, 201208, 2020.

- [50] Toledo, D.; Brovelli, F.; Soto-Delgado, J.; Peña, O.; Pivan, J.Y.; Moreno, Y.; J. Mol. Struct. 1153, 282-291, 2018.
- [51] Hau, F.K.-W.; Lo, H.-S.; Yam, V.W.-W.; Chem. Eur. J. 22, 3738-3749, 2016.
- [52] Sil, A.; Maity, A.; Giri, D.; Patra, S.K.; Sens. Actuators B Chem. 226, 403-411, 2016.
- [53] Taghavi, F.; Gholizadeh, M.; Saljooghi, A.S.; New J. Chem. 40, 2696-2703, 2016.

زیست‌سنتز نانوذره‌های آهن اکسید با عصاره آبی کاکتوس اپونتیا و کاربرد آن در سنتز مشتق‌های پیریمیدین

مریم جهاندار لاشکی^۱، رحیمه حاجی نصیری^{۲*}، زینت السادات حسینی^۲ و نوابه نامی^۲

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران.

۲. دانشیار گروه شیمی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۱ بازنگری: مهر ۱۴۰۱ پذیرش: آبان ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1956128.2029



20.1001.1.27835324.2023.17.1.3.1

چکیده

در سال‌های اخیر، روش‌های سبز به ویژه استفاده از عصاره‌های گیاهی در سنتز نانوذره‌های فلزی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پژوهش، زیست‌سنتز نانوذره‌های آهن اکسید (Fe_3O_4 -NPs) مغناطیسی با استفاده از عصاره آبی کاکتوس اپونتیا انجام شد. عصاره گیاهی در فرایند سنتز نانوذره‌ها نقش کاهنده و پایدارکننده را داشت. ساختار و ریخت نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (DRS) و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) تأیید شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، استفاده از روش ارائه شده منجر به سنتز نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید کروی‌شکل با میانگین اندازه ۹/۷ نانومتر شد. همچنین، مشتقات پیریمیدین از یک واکنش سه‌جزئی و تک‌ظرفی بین آلدهیدهای آروماتیک، استواستانیلید و اوره یا تیواوره در حضور آهن اکسید مغناطیسی سنتز شده به‌عنوان کاتالیست، در حلال اتانول و در دمای اتاق سنتز شدند. زمان کوتاه واکنش، مراحل خالص‌سازی آسان و بازده بالا از مزایای این روش هستند.

واژه‌های کلیدی: اپونتیا، زیست‌سنتز، نانوذره‌های آهن اکسید، پیریمیدین، مگنتیت.

مقدمه

نانوذره‌های اکسیدی فلزهای واسطه به دلیل ویژگی‌های الکترونیکی، مغناطیسی، کاتالیستی و دارویی از اهمیت زیادی برخوردار هستند [۱ تا ۵]. امروزه استفاده از نانوذره‌های فلزی به-عنوان کاتالیست‌های ناهمگن در واکنش‌های متفاوت آلی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فلزهای واسطه جدول تناوبی عناصر، رایج‌ترین کاتالیست‌ها هستند. از نانوذرات فلزی به‌عنوان کاتالیست، در صنایع دارویی استفاده می‌شود. همچنین، این نانوذرات به دلیل داشتن ویژگی مغناطیسی در دستگاه‌های الکترونیکی و حسگرهای با حساسیت بالا به کارگرفته می‌شود [۶]. مگنتیت (Fe_3O_4) از پرکاربردترین اکسیدهای فلزی است و کاربردهای متنوعی دارد. مگنتیت، در دمای اتاق، ویژگی فرومغناطیس نشان می‌دهد و ساختار آن به‌صورت بلوری اسپینل معکوس و دربرگیرنده آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی است [۷]. آهن اکسید زیست‌سازگاری بالایی دارد و برای انسان غیرسمی است و می‌تواند به‌عنوان دارو مورد استفاده قرارگیرد. نانوذرات سوپرپارا مغناطیسی آهن اکسید به دلیل ویژگی فیزیکی، شیمیایی، حرارتی و مکانیکی منحصر به فرد و همچنین، به دلیل داشتن ویژگی‌های سطحی مناسب، کاربردهای مهمی مانند کاربردهای زیست پزشکی مانند سلول درمانی، ترمیم بافت، دارورسانی و رزونانس مغناطیسی تصویربرداری (MRI) دارند [۸ و ۹]. تاکنون روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی بسیاری برای سنتز نانوذرات ارائه شده است [۱۰]. نانوذره‌های تشکیل‌شده با هر روش ویژگی خاصی نشان می‌دهد. زیست‌سنتز نانوذره‌های فلزی با گیاهان، در حال حاضر یکی از روش‌های موردتوجه پژوهشگران است که دلیل آن حذف یا کاهش مواد سمی و همچنین سازگاری این روش‌ها با محیط زیست است. سنتز نانوذره‌های فلزی با استفاده از بافت‌های غیرفعال گیاهی، عصاره‌های گیاهی و سایر بخش‌های گیاهان زنده، یک روش جایگزین مدرن برای تولید آن‌ها است [۱۱ تا ۱۵].

کاکتوس اپونتیا به نام‌های انجیر تیغی، انجیر هندی و گلابی خاردار نیز شناخته می‌شود. البته به کاکتوس اپونتیا، کاکتوس راکتی نیز گفته می‌شود. این نام‌گذاری‌ها برپایه ظاهر راکت مانند این کاکتوس است. این گیاه از کاکتوسیان با ساقه خزنده و بندبند و گوشتی و مسطح با ساقه‌های کوتاه سیخک‌دار و بندرت با تیغ‌های دراز حدود سه سانتی‌متر است. ارتفاع آن‌ها گاهی به ۱ تا ۲/۵ متر نیز می‌رسد. گل‌های این نوع کاکتوس تابستان پدیدار می‌شوند و رنگ زرد روشن دارند. این کاکتوس میوه‌هایی به رنگ زرد یا قرمز دارد که خوراکی است. به دلیل سازگاری این گیاه، رویش آن در مناطق متفاوت جغرافیایی ممکن، ولی خانه اصلی آن کویر و بیابان است. میوه این گیاه، در درمان دیابت نوع دوم و کنترل فشارخون و سلامت قلب مؤثر است و پژوهش‌ها در مورد آن ادامه دارد [۱۶]. ترکیب‌های ناجورحلقه دارای اتم نیتروژن، ترکیب‌های بسیار مهمی هستند. به‌طورویژه، مشتقات پیریمیدین در بسیاری از فرآورده‌های طبیعی و دارویی یافت می‌شوند. تریوپیریم، سولفادیازین و کپسیتابین از داروهای دارای حلقه پیریمیدین هستند. همچنین، پیریمیدین در ساختار بسیاری از داروهای طبیعی وجود دارد. به دلیل اهمیت این ترکیب‌ها روش‌های زیادی برای سنتز آنها ارائه شده است [۱۷ تا ۲۳]. در پژوهش حاضر، زیست‌سنتز نانوذره‌های آهن اکسید با خاصیت مغناطیسی با استفاده از عصاره آبی کاکتوس اپونتیا ارائه شده است. همچنین، نانو ذره‌های تهیه‌شده به‌عنوان کاتالیست کارآمد برای سنتز مشتقات پیریمیدین استفاده شده‌اند.

بخش تجربی

حلال، مواد و دستگاه‌ها

حلال‌ها و واکنشگرها و مواد شیمیایی، از شرکت مواد شیمیایی مرک آلمان تهیه شدند و خالص‌سازی بیشتر بر آن‌ها صورت نگرفت. نقطه ذوب فرآورده‌ها با دستگاه الکتروترمال

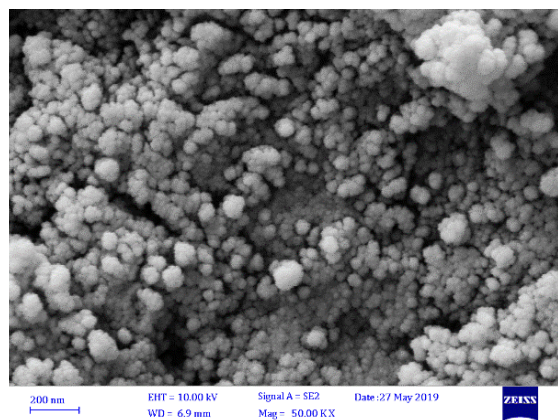
روش کار عمومی سنتز پیریمیدین با کاتالیست نانوذره‌های آهن اکسید مغناطیسی

مخلوط استوانتانیلید ۱ (۱ میلی‌مول)، آلدئید ۲ (۱ میلی‌مول)، اوره یا تیواوره ۳ (۱ میلی‌مول) و ۱۰ مول درصد آهن اکسید مغناطیسی در دمای اتاق و حلال اتانول هم‌زده شد و مقدار پیشرفت واکنش با سوانگاری لایه نازک (TLC) بررسی شد. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش در دمای محیط سرد و رسوب به دست آمده صاف و با آب و اتانول شسته شد و فراورده خالص پیریمیدین به دست آمد و با روش‌های طیف‌سنجی شناسایی شدند.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی نانوذره‌های آهن اکسید تهیه شده

برای ریخت‌شناسی نانوذرات تهیه شده، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کار گرفته شد. تصویر SEM نانوذره‌های آهن اکسید تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ تصویر SEM نانوذره‌های آهن اکسید تهیه شده

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذره‌های به دست آمده از این روش کروی شکل هستند. ساختار نانوذره‌های سنتز شده با

۹۱۰۰ اندازه‌گیری شد. طیف‌های NMR نمونه‌ها با دستگاه NMR BRUKER DEX-100, 162,300 AVANCE مدل در حلال $CDCl_3$ به دست آمدند. دیگر دستگاه‌های به کار گرفته شده برای شناسایی نمونه، پراش سنج PHILIPS ساخت هلند، طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه ساخت شرکت Thermo آمریکا و دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مربوط به شرکت MDKB مغناطیس کویر کاشان، بودند. همچنین، میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت TESCAN جمهوری چک برای ریخت‌شناسی نمونه به کار گرفته شد.

تهیه عصاره آبی کاکتوس اپونتیا

مقدار ۱۰ گرم از کاکتوس اپونتیا قطعه قطعه و در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت سه روز قرار داده شد. عصاره آبی با کاغذ صافی جدا و برای مصارف بعدی در دمای صفر تا $4^{\circ}C$ نگهداری شد.

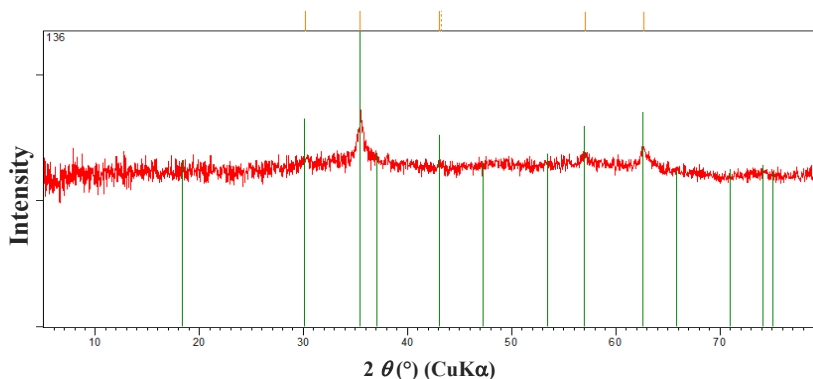
تهیه نانوذره‌های آهن اکسید با عصاره آبی اپونتیا

به ۲۰ میلی‌لیتر از عصاره آبی کاکتوس اپونتیا، ۳ گرم از نمک کلرید آهن کلرید افزوده شد و به مدت ۱ ساعت در دمای $50^{\circ}C$ تا $60^{\circ}C$ گرمادهی شد. نانوذره‌های آهن اکسید به دست آمده با کمک آهنربا جمع‌آوری و ۲ بار با آب مقطر شسته و در دمای $70^{\circ}C$ در آون خشک شد.

رسوب سیاه ایجاد شده به مدت ۲ ساعت در دمای $500^{\circ}C$ برای حذف ترکیب‌های آلی در کوره قرار داده شد. نانوذره‌های پایدار آهن اکسید تهیه شده با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و آزمون مغناطیس‌سنجی (VSM^1)، طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (DRS^2) و تابع کوبلکا-مانک^۳ شناسایی شدند [۲۴].

آهن اکسید سنتز شده در الگو قابل مشاهده است. میانگین اندازه دانه‌های بلوری نانوذره‌های تهیه شده با معادله شرر محاسبه شد. با توجه به پهنای میانه بلندترین قله ($2\theta = 35/46^\circ$)، میانگین اندازه دانه‌های بلوری برابر ۹٫۷ نانومتر به دست آمد.

توجه به الگوی پراش پرتو ایکس مربوط شناسایی شد. این الگو در شکل ۲ نشان داده شده است. ساختار بلوری مکعبی نانوذره-ها با داده‌های گزارش شده همخوانی خوبی دارد (JCPDS (No.: 19-629). قله‌های شاخص در 2θ های $35/46^\circ$ ، $44/0^\circ$ ، $54/2^\circ$ و $63/0^\circ$ مربوط به ساختار مکعبی نانوذره‌های



شکل ۲ الگوی XRD نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده

نانوذره‌ها برابر ۲۰ emu/g است. طیف بازتاب نفوذی نانوذره‌های آهن اکسید در گستره ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، دو جذب بیشینه در ۲۶۲ و ۳۰۴nm را نشان می‌دهد که همخوانی خوبی با مقادیر جذب نانوذره‌های آهن اکسید در گزارش‌های پیشین دارد (شکل ۵) [۲۵]. تابع کوپلکا-مانک نانوذره‌های سنتز شده در ناحیه فرابنفش در شکل ۶ آورده شده است. تابع کوپلا-مانک با معادله ۱ به دست می‌آید.

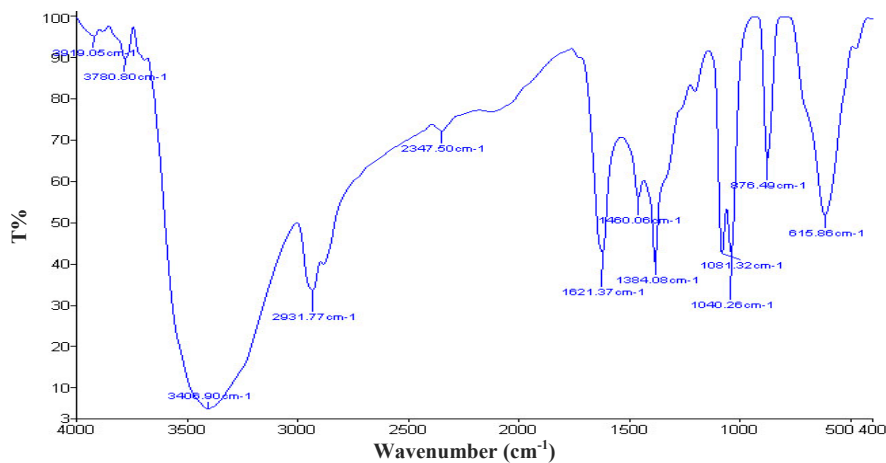
$$F(R) = (1 - R)^2 / R \quad (1)$$

که در آن، R بازتابش نمونه با ضخامت کم است. برای مواد نیم‌رسانا نمودار $(F(R).hv)^{1/2}$ در مقابل hv یک ناحیه خطی به نام تایو نشان می‌دهد که می‌توان انرژی پهنای نوار را با استفاده از برون‌یابی این ناحیه خطی پیش‌بینی کرد. در نانوذره‌های مگنتیت سنتز شده با گیاه اپونتیا، مقدار انرژی پهنای نوار با تابع کوپلکا-مانک، $3/3$ eV اندازه‌گیری شد. انرژی پهنای

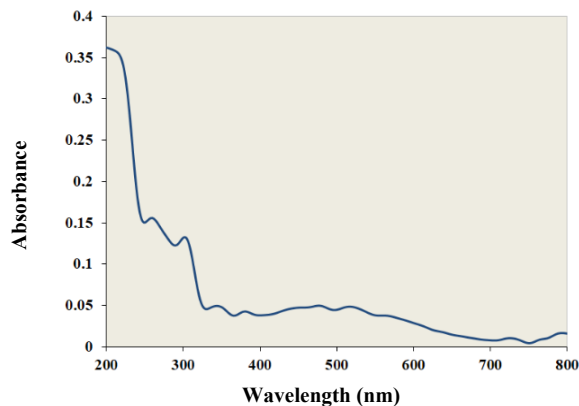
در طیف فروسرخ تبدیل فوریه، نانوذره‌های آهن اکسید (شکل ۳)، یک جذب کششی قوی در 3406 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به پیوندهای هیدروژنی ترکیبات فنلی و الکلی گیاه است. جذب در 2931 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H است. جذب مشاهده شده در cm^{-1} 1621 ممکن است مربوط به جذب آمیدی پروتئین‌ها باشد. نوارهای موجود در 1081 و 1384 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی پیوندهای C-H است. نوارهای مشاهده شده در 410 و 475 cm^{-1} نیز وجود پیوندهای Fe-O را تأیید می‌کند. نوار مشاهده شده در 616 cm^{-1} می‌تواند مربوط به آهن اکسید شده بر سطح باشد.

نانوذره‌های به دست آمده از این روش ویژگی مغناطیسی قابل توجهی دارند و به راحتی جذب آهن‌ریا می‌شوند (شکل ۴). طیف VSM این ذره‌ها نیز وجود ویژگی مغناطیسی این نانوذره‌ها را تأیید می‌کند [۲۴]. مغناطیس‌پذیری سیر شده

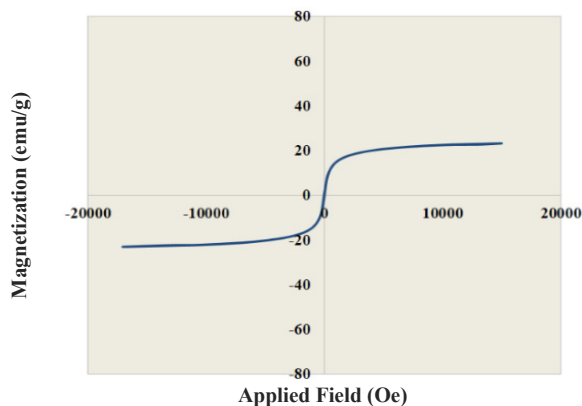
نوار برای آهن اکسید، برابر با ۲ eV بود. افزایش در مقدار این انرژی نشان‌دهنده وجود نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید است [۲۴].



شکل ۳ طیف FTIR نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده



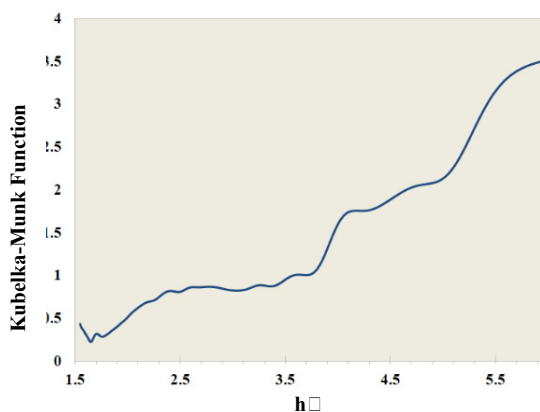
شکل ۵ طیف DRS نانوذره‌های سنتز شده



شکل ۴ نمودار VSM نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده

برای بهینه‌سازی شرایط واکنش، واکنش استواستانیلید، ۴-متوکسی‌بنزآلدهید و تیواوره به‌عنوان واکنش نمونه انتخاب و بررسی شد. ابتدا بهینه‌سازی مقدار کاتالیست آهن اکسید مغناطیسی و حلال در دمای اتاق برای واکنش نمونه بررسی شد و بهترین نتیجه با مقدار کاتالیست ۱۰ مول درصد (۱/۰ میلی‌مول) به‌دست آمد. افزایش مقدار کاتالیست تا ۲۰ مول درصد، بازده واکنش را کاهش می‌دهد. همچنین، بهینه‌سازی حلال نیز برای واکنش نمونه انجام شد و بهترین نتیجه در حلال اتانول مشاهده شد (جدول ۱). سپس، این واکنش در حضور کاتالیست آهن اکسید مغناطیسی به مقدار ۱۰ mol% و حلال اتانول در دماهای متفاوت بررسی شد. برپایه جدول ۲، بهترین نتیجه‌ها در دمای اتاق به‌دست آمد.

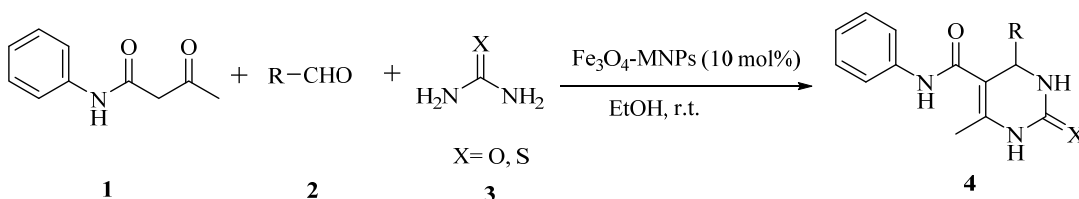
چهار مشتق از ترکیبات تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید با این روش سنتز شد (شکل ۸).



شکل ۶ تابع کوبلکا-مانک نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده

سنتز مشتقات تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید

نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید به‌دست آمده به‌عنوان کاتالیست برای سنتز مشتقات تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید (۴) از راه واکنش سه‌جزئی استواستانیلید (۱)، مشتقات بنزآلدهید (۲) و تیواوره یا اوره (۳) به کار برده شد (شکل ۷).



شکل ۷ طرحواره سنتز مشتقات تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید

جدول ۲ بهینه‌سازی دما برای سنتز مشتقات

تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید

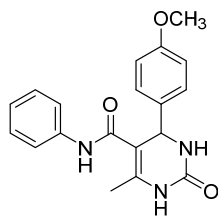
بازده* (%)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	حلال	کاتالیست (مول%)	ردیف
۱۵	۱۸۰	دمای محیط	اتانول	---	۱
۷۵	۱۲۰	دمای محیط	اتانول	۱۰	۲
۷۵	۱۲۰	دمای محیط	اتانول	۱۵	۳
۷۸	۱۰۰	بازروانی	اتانول	۱۰	۴
۷۸	۱۰۰	بازروانی	اتانول	۱۵	۵

* بازده محصول خالص شده

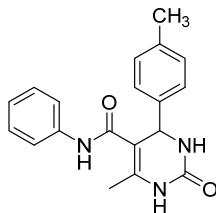
جدول ۱ بهینه‌سازی حلال برای سنتز مشتقات

تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید

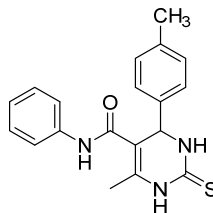
بازده (%)	حلال	کاتالیست (مول%)	ردیف
۴۵	بدون حلال	۱۰	۱
۷۵	اتانول	۱۰	۲
ناچیز	آب	۱۰	۳
۶۵	آب/اتانول (۱:۱)	۱۰	۴



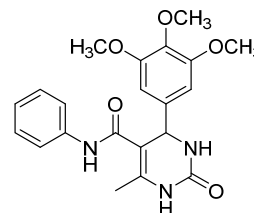
4a



4b



4c



4d

شکل ۸ طرحواره مشتقات تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید سنتز شده

7.17(4H, dd, $J = 13.5, 5.4\text{Hz}$), 7.27(2H, t, $J = 7.5, 1.8\text{Hz}$), 7.54(1H, s), 7.57(2H, t, $J = 3.3, 1.2\text{Hz}$), 8.70(1H, d, $J = 1.5\text{Hz}$), 9.54(1H, s).

۶-متیل-N-فنیل-۲-تیو-۴-(p-تولیل)-۴,۳,۲,۱-

تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید (4c)

White solid; m.p. = 179-182 °C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO), δ_{ppm} : 2.07(3H, s), 2.27(3H, s), 5.38(1H, d, $J = 2.4\text{Hz}$), 7.03(1H, t, $J = 14.7, 7.2\text{Hz}$), 7.16(4H, s), 7.27(2H, t, $J = 15.9, 7.5\text{Hz}$), 7.56(2H, d, $J = 7.5\text{Hz}$), 9.42(1H, s), 9.73(1H, s), 9.98(1H, s).

۶-متیل-۲-کسو-N-فنیل-۴-(۳,۴,۵-تری متوکسی فنیل)-

تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید (4d)

White solid; m.p. = 255-257 °C; $^1\text{H NMR}$ (300

داده‌های فیزیکی و طیف‌سنجی ترکیب‌های سنتز شده

۴-(۴-متوکسی فنیل)-۶-متیل-۲-کسو-N-فنیل-

۴,۳,۲,۱-تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید (4a)

White solid; m.p. = 231-234 °C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO), δ_{ppm} : 2.06(3H, s), 3.71(3H, s), 5.38(1H, d, $J = 1.8\text{Hz}$), 6.88(2H, d, $J = 8.7\text{Hz}$), 7.00(1H, t, $J = 14.7, 7.2\text{Hz}$), 7.24(4H, dd, $J = 15.6, 7.8\text{Hz}$), 7.56(3H, d, $J = 14.7, 7.2\text{Hz}$), 8.72(1H, d, $J = 0.9\text{Hz}$), 9.54(1H, s).

۶-متیل-۲-کسو-N-فنیل-۴-(p-تولیل)-۴,۳,۲,۱-

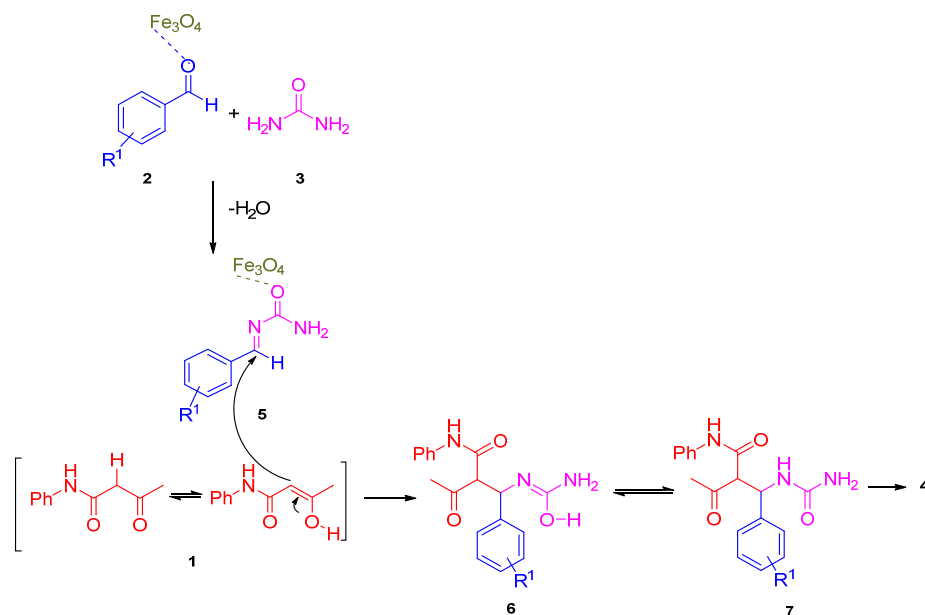
تتراهیدروپیریمیدین-۵-کربوکسامید (4b)

White solid; m.p. = 249-252 °C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO), δ_{ppm} : 2.04(3H, s), 2.26(3H, s), 5.38(1H, d, $J = 2.4\text{Hz}$), 7(1H, t, $J = 14.4, 7.2\text{Hz}$),

راه کوردینه‌شدن زوج الکترون‌های اتم اکسیژن فعال می‌کند و به راحتی مورد حمله هسته‌دوست 3 (اوره یا تیواوره) قرار می‌گیرد و با حذف آب، حدواسط 5 ایجاد می‌شود که به عنوان یک الکترون‌دوست برای افزایش نوکلئوفیل فرم انول β -کتواستر 1 عمل می‌کند. از افزایش فرم انولی کتواستر به حدواسط 5، ترکیب 6 به وجود می‌آید. فرم کتوی ترکیب 6 در یک تراکم درون مولکولی و به دنبال آن حذف یک مولکول آب، برای سنتز مشتقات پیریمیدین 4 شرکت می‌کند.

MHz, DMSO), δ_{ppm} : 2.03(3H, s), 3.75 (3H, s), 3.78(3H, s), 3.83 (3H, s), 5.39 (1H, d, $J= 2.3\text{Hz}$), 6.92 (1H, s), 6.96 (1H, s), 7.15(4H, dd, $J= 13.5, 5.4\text{Hz}$), 7.26 (2H, t, $J= 7.5, 1.8\text{Hz}$), 7.53 (1H, s), 7.57(2H, t, $J= 3.3, 1.2\text{Hz}$), 8.71 (1H, d, $J= 1.5\text{Hz}$), 9.53(1H, s).

سازوکار پیشنهادی برای تشکیل مشتقات پیریمیدین در حضور کاتالیست آهن اکسید در شکل 9 آورده شده است. کاتالیست آهن اکسید مغناطیسی گروه کربونیل آلدهید 2 را از



شکل 9 طرحواره سازوکار پیشنهادی سنتز مشتقات پیریمیدین

شدند. برپایه نتیجه‌های به دست آمده نانوذره‌های آهن اکسید کروی با اندازه ۹۷ نانومتر و ویژگی مغناطیسی قابل قبول به دست آمد. همچنین، از نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده به عنوان کاتالیست در سنتز مشتقات جدید پیریمیدین با استفاده از واکنش سه‌جزئی تک‌طرفی بین آلدهیدهای آروماتیک،

نتیجه‌گیری

در راستای ارائه یک روش جدید برای تهیه نانوذره‌های اکسید فلزی و اهمیت آن‌ها، در این پژوهش، یک روش سبز برای سنتز نانواکسیدهای پایدار آهن اکسید مغناطیسی با استفاده از عصاره آبی کاکتوس اپونتیا ارائه شده است. نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده با روش‌های متداول شناسایی

نویسندگان از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم شهر کمال قدردانی و تشکر را دارند.

استواستانیلید و اوره یا تیواوره در حلال اتانول و در دمای اتاق استفاده شد و مشتقات پیریمیدین با بازده بالا به دست آمدند.

سپاسگزاری

مراجع

- [1] Sun, S.H.; Murray, C.B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A.; *Science* 287, 1989–1992, 2000.
- [2] Jeyadevan, B.; Chinnasamy, C.N.; Shinoda, K.; Tohji, K.; Oka, H.; *J. Appl. Phys.* 93, 8450–8452, 2003.
- [3] Miller, M.M.; Prinz, G.A.; Cheng, S.F.; Bounnak, S.; *Appl. Phys. Lett.* 81, 2211–2213, 2002.
- [4] Zhang, J.L.; Wang, Y.; Ji, H.; Wei, Y.G.; Wu, N.Z.; Zuo, B.J.; Wang, Q.L.; *J. Catal.* 229, 114–118, 2005.
- [5] Ettadili, F.E.; Aghris, S.; Laghri, F.; Farahi, A.; Saqrane, S.; Bakasse, M.; Lahrich, S.; El Mhammedi, M.A.; *J. Mol. Struct.* 1248, 131538, 2022.
- [6] Baghi, J.; Bhattacharya S.K.; *Transition Met. Chem.* 32, 47–55, 2007.
- [7] Abhilash, Revati, K.; Pandey, B.D.; *Bull. Mater. Sci.* 34, 191–198, 2011.
- [8] Dehghan, Z.; Ranjbar, M.; Govahi, M.; Khakdan, F.; *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 67, 102941, 2022.
- [9] Nezafat, Z.; Nasrollahzadeh, M.; *J. Mol. Struct.* 1228, 129731, 2021.
- [10] Hajinasiri, R.; Norozi, B.; Ebrahimzadeh, H. *Chem. Lett.* 45, 1238–1240, 2016.
- [11] Dadashi, H.; Hajinasiri, R.; *Int. J. Nano Dimens.* 11, 405–411, 2020.
- [12] Usman, U.L.; Singh, N.B.; Allamd, B.K.; Banerjee, S.; *Mater. Today* 60, 1140–1149, 2022.
- [13] Lukman, A.I.; Gong, B.; Marjo, C.E.; Roessner, U.; Harris, A.T.; *J. Colloid Interface Sci.* 353, 433–444, 2011.
- [14] Nnadozie, E.C.; Ajibade, P.A.; *Mater. Lett.* 263, 127145, 2020.
- [15] Salam, H.A.; Rajiv, P.; Kamaraj, M.; Jagadeeswaran, P.; Gunalan, S.; Sivaraj, R.; *Plants: Int. J. Biol. Sci.* 1, 85–90, 2012.
- [16] Majure, L.C.; Puente, R.; Griffith, M.P.; Judd, W. S.; Soltis, P.S.; Soltis, D.E.; *Am. J. Bot.* 99, 847–864, 2012.
- [17] Michael, J.P.; *Nat. Prod. Rep.* 22, 627– 646, 2005.
- [18] Shaitanova, E.N.; Balabon, O.A.; Rybakova, A.N.; Khlebnicova, T.S.; Lakhvich, F.A.; Gherusa, I.I.; *J. Fluor. Chem.* 252, 109905, 2021.
- [19] Bahramia, Gh.; Batooei, N.; Mousavi, S.R.; Miraghaee, Sh.; Hosseinzadeh, N.; Hoshyari, A.; Mousavian, S. M.; Sajadimajd, S.; Mohammadi, B.; Hatami, R.; Mahdavi, M.; *Polycycl. Aromat. Compd.* 43, 1566–1574, 2022.
- [20] Nadal, E.; Olavarria, E.; *Int. J. Clin. Pract.* 58, 511 – 516, 2004.
- [21] Kuma, K.; *J. Heterocycl. Chem.* 59, 205–238, 2022.
- [22] Ghasemzadeh, M.A.; Mirhosseini-Eshkevari, B.; *Heliyon* 8, e10022, 2022.
- [23] Hill, M.D.; Movassaghi, M.; *Chem. Eur. J.* 14, 6836 – 6844, 2008.
- [24] Rajendran, S.P.; Sengodan, K.; *Journal of Nanoscience*, 2017, 1–7, 2017.
- [25] Cariou, C.C.A.; Clarkson, G.J.; Shipman, M.; *J. Org. Chem.* 73, 9762–9764, 2008.
- [26] Armstrong, R.W.; Combs, A.P.; Tempest, P.A.; Brown, S.D.; Keating, T.A.; *Acc. Chem. Res.* 29, 123–131, 1996.

بررسی تأثیر آفت کش به دست آمده از کاه با فرایند تف کافت بر ریزاندامگان های سودوموناز آئروژینوزا و پکتوباکتریوم کاروتووروم و قارچ ماکروفومینا فازئولینا

فاطمه خجسته راد^۱، مرتضی قلی زاده^{۱*} و رضا خاکور^۳

۱. دانشجوی دکترا مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۲. دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۳. دانشیار گیاه پزشکی، گروه گیاه پزشکی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۱ بازنگری: اسفند ۱۴۰۱ پذیرش: اسفند ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2023.1972549.2065



20.1001.1.27835324.2023.17.1.4.2

چکیده

در این پژوهش امکان تولید آفت کش از کاه با فرایند تف کافت در دمای ۵۰۰ °C بررسی شد. در فرآورده تف کافت ترکیب هایی مانند فنل و کربوکسیلیک اسید و نیز اسیدهای چرب بسیار قطبی مثل هگزادکانوئید و اکتادکانوئید با سوانگاری گازی-طیف سنجی جرمی شناسایی شدند. جداسازی این ترکیب ها در زمان تولید روغن زیستی می تواند منبعی از ترکیب های آفت کش مؤثر را فراهم کند. از این رو، فازهای قابل انحلال در آب روغن زیستی به دست آمده از تف کافت، جدا شدند. پس از بهینه سازی استخراج آفت کش درون آب، فعالیت آفت کشی آن بر میکروارگانیسم های سودوموناز آئروژینوزا و پکتوباکتریوم کاروتووروم و قارچ ماکروفومینا فازئولینا با روش دیسک مستقیم آگار بررسی شد. بر پکتوباکتریوم کاروتووروم شعاع هاله های بزرگتری با آفت کش ۰/۵۷ درصد وزنی به وجود آمد که نشان دهنده ویژگی مهارکنندگی بیشتر این درصد وزنی از آفت کش تولید شده بود. با سوانگاری مایع با کارایی بالا مشخص شد که بخش های آبی حاوی بسیاری از ترکیب ها فنلی هستند. بنابراین، می توان نتیجه گرفت عصاره آبی مستخرج از روغن زیستی کاه می تواند به عنوان یک آفت کش جایگزین آفت کش های مصنوعی و سنتزی شود.

واژه های کلیدی: آفت کش، تف کافت، ترکیب های فنلی، روغن زیستی.

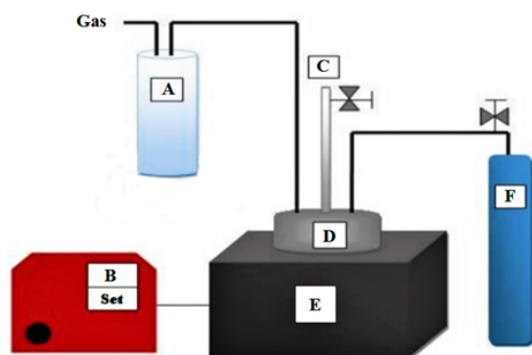
اطلاعاتی می‌دهد. اطلاعات مربوط به ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی سم‌های دفع آفت‌ها در تعیین چگونگی کاربرد، اقدامات احتیاطی که باید در حین کاربرد دقت شوند و مشخص کردن مقدار استفاده از آن‌ها، بسیار مفید است. برپایه ترکیب شیمیایی، آفت‌کش‌ها به چهار گروه اصلی ارگانوکلرین، ارگانوفسفر، کاربامات و پایرتترین و پایرتروئیدها طبقه‌بندی می‌شوند [۲]. با وجود گستردگی و تعدد آفت‌کش‌های گیاهی، به نظر می‌رسد عوامل بسیاری تجاری‌سازی آفت‌کش‌های گیاهی را محدود می‌کند. برای مثال، می‌توان به مشکلات تولید در مقیاس بزرگ، عدم دسترسی به واکنشگرها، ماندگاری ضعیف، کاهش سمی بودن باقی‌مانده در شرایط مزرعه، محدودیت‌های استانداردسازی و پالایش فراورده نهایی اشاره کرد.

به‌طور خلاصه، سم‌های دفع آفت‌های گیاهی قابلیت خود را به‌عنوان یک جایگزین عالی برای آفت‌کش‌های شیمیایی نشان داده‌اند. به این دلیل که ارزان، هدفمند، کم‌خطرتر برای سلامتی انسان، زیست‌تخریب‌پذیر و سازگار با محیط‌زیست هستند. حشره‌کش‌های گیاهی تهیه‌شده، برگرفته از انواع مواد مؤثره گیاهی هستند که با شیوه‌های متفاوت می‌توانند از قسمت‌های متفاوت یک گیاه استخراج شوند، یکی از راه‌های به‌دست‌آوردن مواد مؤثره گیاهی با ویژگی آفت‌کشی، به‌کارگیری روش تف‌کافت است. تف‌کافت یک فرایند تجزیه گرمایی است که در غیاب اکسیژن به‌طور معمول در دمای ۳۰۰ تا ۶۵۰ °C رخ می‌دهد [۳]. تف‌کافت مواد آلی منجر به تولید چار (پسماند جامد)، گاز و فراورده‌های مایع (تار) می‌شود که ارزش گرمایی بالایی دارند [۴]. در این پژوهش، از روغن زیستی کاه برای تهیه آفت‌کش با روش تف‌کافت استفاده شد، زیرا کاه به‌عنوان ماده گیاهی غیرچوبی حاوی سلولز به‌تقریب مشابه با چوب، مقدار کمتری لیگنین و مقدار بیشتری خاکستر و حلال استخراج‌کننده دارد و یکی از بقایای کشاورزی ارزان قیمت و در دسترس است. از این‌رو، امکان استفاده از عصاره آبی روغن‌زیستی به‌دست‌آمده از تف‌کافت کاه، به‌عنوان واکنشگر

انسان‌ها در زندگی خود پیوسته در برابر مواد شیمیایی طبیعی و مصنوعی هستند. بسیاری از این مواد مفید و تعدادی نیز می‌تواند تهدیدکننده زندگی انسان باشد. یکی از این عوامل تهدیدکننده، سم‌ها و آفت‌ها شیمیایی هستند. سم‌هادر چربی بدن ماهی و حیوانات ذخیره و بیش از آنچه که در طبیعت موجود است تغلیظ و به زنجیره غذایی وارد می‌شوند. صنعتی‌شدن و ایجاد مراکز شهری بزرگ منجر به آلودگی هوا، آلودگی آب و خاک شده است. علل اصلی آلودگی مربوط به تولید و مصرف انرژی، مواد شیمیایی و صنعتی و افزایش فعالیت کشاورزی است که انسان را در برابر این مواد شیمیایی قرار می‌دهد. سم‌های کشاورزی متداول که به فراوانی برای مبارزه با آفت‌ها تجویز و استفاده می‌شوند، ترکیب‌های آلی کلره و فسفره هستند. بیشتر این سم‌ها از مقدار سمی بودن بالایی برای همه موجودات زنده برخوردار هستند. نگهداری و مصرف این سم‌ها و آزادشدن تدریجی آنان در محیط زندگی ما، در درازمدت خطر ابتلا به انواع بیماری‌ها را به‌شدت افزایش می‌دهد. با این دیدگاه با سم‌های ساده‌تر و تا حد امکان طبیعی می‌توان تا حدودی از آلودگی بیشتر محیط‌زیست و زنجیره غذایی جلوگیری کرد. آفت‌کش‌ها ترکیب‌هایی هستند که یک موجود نامطلوب را از بین می‌برند و یا با مداخله در فرایند تکثیر آن‌ها، جمعیتشان را مهار می‌کنند. از آفت‌کش‌ها به‌طور گسترده در مهار آفت‌های کشاورزی مانند علف‌های هرز و همچنین، حشرات استفاده می‌شود. آفت‌کش‌های سنتزی از همان اوایل مصرف به علت تأثیری که در سلامت انسان در اثر مصرف مواد غذایی آغشته به این مواد شیمیایی داشتند، موجب نگرانی بوده‌اند [۱]. آفت‌کش‌ها از نظر ویژگی فیزیکی و شیمیایی از یکدیگر متفاوت هستند. متداول‌ترین و مفیدترین روش طبقه‌بندی سم‌ها دفع آفت‌ها برپایه ترکیب شیمیایی آن‌ها و ماهیت مواد فعال است. این نوع طبقه‌بندی است که در مورد اثربخشی، ویژگی فیزیکی و شیمیایی آفت‌کش‌های مربوط

بررسی تأثیر آفت کش به دست آمده از گاه با فرآیند تف-کات ...

در داخل واکنشگاه ۲۰ دقیقه است. بخارهای به دست آمده از راه اتصال‌ها به داخل چگالنده حاوی مخلوط کلروفرم و متانول وارد و در داخل چگالنده متراکم شدند.



A: چگالنده
B: تنظیم کننده دما
C: خوراک
D: واکنشگاه
E: گرم کن
F: نیروژن (گاز حامل)
شکل ۱ طرحواره سامانه استفاده شده در فرایند تف کافت

گازهای تراکم پذیر به صورت فراورده مایع (تار) تولیدی و گازهای سبک تر و غیر قابل تراکم به صورت فراورده گاز از چگالنده خارج شدند. در این فرایند دبی گاز نیتروژن و سرعت گرمادهی ثابت در نظر گرفته شد. از مخلوط کلروفرم و متانول با نسبت ۴ به ۱ برای شستن اتصال‌ها و به عنوان حلال آلی در داخل چگالنده استفاده شد. پس از پایان فرایند تف کافت، فراورده مایع تولیدی از کاغذ صافی با قطر ۱۱ سانتی متر (واتمن، انگلستان) عبور داده شد و ۳۶ ساعت در داخل آن در دمای 45°C قرار داده شد تا حلال‌های آلی و مواد سبک این مایع تبخیر شود. مایع غلیظ تر به دست آمده تار نامیده می شود. وزن مایع برای محاسبه بازده تولیدی اندازه گیری شد. تار جمع آوری شده از چگالنده، حاوی ترکیب‌های قطبی و غیر قطبی بود. همچنین، این فراورده‌ها برای تجزیه جمع آوری شدند. ماده جامدی که پس عمل تف کافت در واکنشگاه باقی ماند خوراک نامیده می شود.

برای تولید آفت کش غیر سنتزی، بررسی شد. همچنین، مقدار آب در روغن زیستی به طور معمول بین ۲۰ تا ۳۰ درصد وزنی است. مقادیر بالایی از ترکیب‌های فنلی در روغن زیستی به دست آمده از گاه وجود دارد. آفت کش به دست آمده از روغن زیستی گاه بر ریزاندامگان‌های سودوموناز *آئروژینوزا*^۱ و پکتوباکتریوم *کاروتووروم*^۲ و قارچ *ماکروفومینا فازئولینا*^۳ با روش انتشار دیسک مستقیم آگار آزمایش شد و نتیجه‌ها نشان داد که فراورده به دست آمده دارای ویژگی مهارکنندگی در برابر ریزاندامگان‌های به کار گرفته شده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

گاه گندم از مزارع روستاهای اطراف بخش خداآفرین آذربایجان شرقی در سال ۱۴۰۰ جمع آوری شد. گاه خشک شده در مزرعه به اندازه‌های ۳ تا ۵ میلی متر خرد شد. باکتری‌های *سودوموناز آئروژینوزا*، *پکتوباکتریوم کاروتووروم* و قارچ *ماکروفومینا فازئولینا* به عنوان ریزاندامگان‌های مدل از دانشکده کشاورزی گروه گیاه پزشکی دانشگاه تبریز تهیه شد. مواد شیمیایی و بخش مورد استفاده در طول پژوهش در جدول ۱ ذکر شده است.

سامانه به کار گرفته شده در فرایند تف کافت

طرحواره فرایند تف کافت همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، شامل استوانه نیتروژن به عنوان گاز حامل عاری کننده محیط از اکسیژن و واکنشگاه با حجم تقریبی ۱ لیتر است. در ابتدا دمای واکنشگاه با گرم کن به دمای مورد نظر رسانده و سپس خوراک به داخل واکنشگاه منتقل شد. در حین این عمل جریان نیتروژن برقرار بود. پیش از ورود خوراک نیز، گاز نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه به داخل واکنشگاه تزریق شد تا از عدم حضور اکسیژن اطمینان حاصل شود. زمان ماند خوراک

1. *Pseudomonas aeruginosa*

2. *Pectobacterium carotovorum*

3. *Macrophomina phaseolina*

اینچی و برای خروجی آن لوله‌های ۰/۵ و ۰/۲۵ اینچ تعبیه شده بود. همچنین، واکنشگاه مجهز به یک فشارسنج (تا بازه ۱۰ بار) بود.

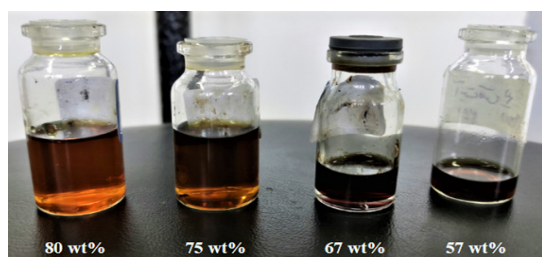
در این پژوهش تفکافت با یک دستگاه نیم‌پیوسته بستر سیال به قطر ۱۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۹ سانتی‌متر انجام شد. واکنشگاه شامل ۲ عدد شیر سوزنی فولاد ضدزنگ ۳۱۶ و یک عدد شیر ورودی (تویی) ۳۱۶ بود. برای ورودی گاز لوله ۰/۲۵

جدول ۱ مواد شیمیایی مورد استفاده در طول پژوهش

نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	بخش مورد استفاده	محل تهیه شده
کلروفرم	CHCl ₃	حلال آلی	دانشکده شیمی دانشگاه تبریز
متانول	CH ₃ OH	حلال آلی	دانشکده شیمی دانشگاه تبریز
آب مقطر	H ₂ O	حلال آبی و تهیه محیط کشت	دانشکده شیمی دانشگاه تبریز
پودر آگار	C ₁₂ H ₁₈ O ₉	تهیه محیط کشت	شهر تبریز
نوترینت برات (NB)	-	تهیه محیط کشت	دانشکده کشاورزی گروه گیاه‌پزشکی دانشگاه تبریز
پودر قند	C ₆ H ₁₂ O ₆	تهیه محیط کشت	شهر تبریز
سیب زمینی	-	تهیه محیط کشت	شهر تبریز

(HPLC) بررسی شد. درصدهای وزنی در شکل ۲، بیانگر مقدار آب موجود در هر ظرف نمونه است.

استخراج عصاره آبی از روغن‌زیستی به‌دست‌آمده از تفکافت کاه



شکل ۲ آفت‌کش‌های تولیدشده با روش تفکافت در چهار درصد وزنی متفاوت

هدف اصلی این پژوهش تولید عصاره آبی مستخرج از روغن‌زیستی به‌دست‌آمده از تفکافت کاه است. به این منظور فراورده‌های جامد و مایع به‌دست آمده از تفکافت در مرحله پیش به‌طور کامل از هم جدا شد و کار بر بخش مایع ادامه یافت. در ۴ ظرف نمونه، به‌طور جداگانه حدود ۳ گرم از روغن‌زیستی به‌دست آمده ریخته و به‌ترتیب ۱۲، ۹، ۶ و ۴ گرم آب افزوده شد (برپایه تجربه افزودن آب مقطر کم‌تر از ۴ گرم موجب استخراج مواد محلول در آب روغن‌زیستی نمی‌شد). مخلوط درون این چهار ظرف به‌مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد تا مواد محلول در آب آن استخراج شود. سپس مخلوط آب و روغن دوباره از صافی رد شد و به این ترتیب آفت‌کش‌هایی با چهار درصد وزنی متفاوت به‌دست آمد (شکل ۲) و عصاره آبی برای آزمون آفت‌کشی و بررسی فعالیت زیستی با روش انتشار دیسک مستقیم و به‌کارگیری روش سوانگاری مایع با کارایی بالا

آماده‌سازی محیط کشت و میکروارگانیزم‌ها محیط کشت نوترینت آگار^۲

برای به‌دست آوردن غلظت مناسب از تعلیق باکتری‌ها از این محیط کشت استفاده شد. برای تهیه این محیط ۲ گرم از

1. High performance liquid chromatography

2. Nutrient Broth Agar (NA)

پس از ۲۴ ساعت، پلیت‌ها از گرم‌خانه خارج و شعاع هاله‌های ایجاد شده بدون باز کردن در پلیت‌ها، با خط کش اندازه‌گیری شد. شعاع هاله‌های به دست آمده برای هر سه دیسک بلانک در هر سه پلیت در ۱۲ آزمون، با خط کش اندازه‌گیری و میانگین گرفته شد. برای کشت قارچ هم ابتدا محیط PDA در پلیت ۸ سانتی‌متری زیر هود زیستی ریخته شد و پس از ۵ دقیقه و خروج بخارهای محیط کشت، یک قرص ۵ میلی‌متری از پرگنه تازه قارچ در فاصله یک سانتی‌متری از لبه پلیت‌ها کشت داده شد و به فاصله ۴/۵ سانتی‌متری از آن، دیسک بلانک آغشته شده به آفت کش در روبه‌روی پرگنه قارچ قرار داده شد. البته در نمونه‌های شاهد دیسک‌های بلانک به آفت کش آغشته نشدند. در این قسمت نیز برای هر چهار درصد وزنی آفت کش سه تکرار انجام شد. پلیت‌های حاوی قارچ کشت داده شده و دیسک بلانک در گرم‌خانه 30°C قرار داده شدند و پس از چهار روز، درصد مهار به دست آمد.

روش‌های شناسایی نمونه‌ها

طیف‌های FTIR نمونه‌ها با دستگاه Nicolet iS50 به دست آمدند. در ابتدا، نمونه‌ها در دمای 35°C و در یک آون خالص به مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. گستره روبش در بازه 4000 تا 400 cm^{-1} قرار داشت. تجزیه فرآورده مایع با دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موئین (DB-Wax) و با طول ۳۰ متر، قطر داخلی 0.25 میلی‌متر و ضخامت فیلم 0.25 میلی‌متر، انجام گرفت. 0.5 میکرولیتر از نمونه با نسبت انشعاب $50:1$ ، به درگاه تزریق شد. در ابتدا دمای ستون برای ۳ دقیقه در دمای 35°C حفظ شد و سپس دما با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از 35°C تا 250°C افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای 250°C نگه داشته شد. هلیوم با دبی ml/min ۴ به عنوان گاز حامل استفاده شد. شناسایی قله‌ها در طیف‌سنجی جرمی (MS^2) بر پایه مقایسه با طیف استاندارد ترکیب‌های موجود در مرکز داده GC-MS یا با توجه به نسبت

پودر نوترینت براث و 4 گرم از پودر آگار در 250 میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مدت ۲۰ دقیقه در دم‌فشار با دمای 121°C و فشار یک اتمسفر، قرار داده شد.

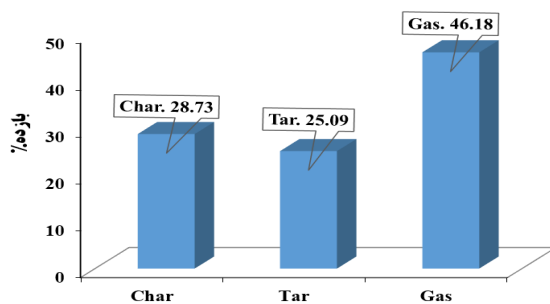
محیط کشت سیب زمینی دکستروز آگار^۱

برای تهیه این محیط کشت، 50 گرم سیب زمینی پوست کنده داخل بشر ریخته شد. سپس، مقداری آب مقطر به آن افزوده و پس از گرم شدن (حدود 40°C) از صافی عبور داده شد تا عصاره سیب زمینی استخراج شود. پس از آن، به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 121°C و فشار یک اتمسفر در دم‌فشار قرار داده شد. عصاره به دست آمده به همراه 5 گرم پودر قند به عنوان دکستروز و 5 گرم پودر آگار در داخل ارلن مایر ریخته و با آب مقطر به حجم 250 میلی‌لیتر رسانده شد. سپس، دوباره به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 121°C و فشار یک اتمسفر در دم-فشار قرار داده شد.

روش انتشار دیسک مستقیم برای بررسی اثر آفت کش

محیط کشت نوترینت آگار در پلیت‌های پلاستیکی ۸ سانتی‌متری زیر هود زیستی در شرایط سترون ریخته شد. پس از ۵ دقیقه و خروج بخارهای محیط کشت، باکتری‌های سودوموناز آئروژینوزا و پکتوباکتریوم کاروتووروم ایزوله شده با نمونه بردار به اندازه 70 میکرولیتر روی محیط کشت‌ها ریخته شد. سپس، با یک پیپت شیشه‌ای سترون شده با چراغ الکلی روی محیط کشت کشیده شدند. 10 میکرولیتر از آفت‌کش‌های تهیه شده با یک نمونه بردار دیگر بر روی دیسک‌های بلانک ریخته شد و سپس، در هر پلیت سه عدد دیسک بلانک زیر هود زیستی با فاصله 20 میلی‌متر از لبه پلیت و 25 میلی‌متر از یکدیگر در سطح پلیت قرار داده شدند. در نمونه‌های شاهد دیسک‌های بلانک به آفت کش آغشته نشده بودند. برای هر چهار درصد وزنی از آفت‌کش‌ها (0.67 ، 0.75 و 0.8 درصد وزنی) سه تکرار و سه نمونه شاهد در نظر گرفته شد (15 آزمون). در پلیت‌ها بسته و در گرم‌خانه 30°C قرار داده شدند.

تفکافت جمع‌آوری و برای تبخیر فاز سبک آن به مدت ۳۶ ساعت در آن قرار داده شد و سپس، بازده تار تولیدی به دست آمده که ۲۵/۰۹٪ بود. می‌توان گفت که به دلیل بالا بودن محتوای آب و کم بودن مقدار لیگین کاه، بازده تار تولیدی پایین بود. بازده فراورده جامد باقی‌مانده در داخل واکنشگاه که چار نامیده می‌شود ۲۸/۷۳٪ و بازده گاز به دست آمده از تفکافت کاه نیز ۴۶/۱۸٪ بود.



شکل ۳ مقدار فراورده‌های گاز، چار و تار تولید شده

بررسی اثر آفت‌کش‌های تولید شده بر دو سویه باکتری شکل ۴ مقدار تأثیر چهار درصد وزنی آفت‌کش (۰/۵۷، ۰/۶۷، ۰/۷۵ و ۰/۸) را نشان می‌دهد. آفت‌کش با ۰/۵۷ درصد وزنی، بیشترین اثر بازدارندگی بر دو سویه باکتری را نشان داده است که شعاع هاله ایجاد شده برای پکتوباکتریوم کاروتووروم برابر ۱/۰۶ سانتی‌متر و برای سودوموناز آئروژینوزا برابر ۰/۸ سانتی‌متر است. شعاع هاله‌های ایجاد شده در اثر آفت‌کش ۰/۶۷ درصد وزنی برای پکتوباکتریوم کاروتووروم برابر ۰/۸۴ سانتی‌متر و برای سودوموناز آئروژینوزا برابر ۰/۶۷ سانتی‌متر است. هاله‌های ایجاد شده در پکتوباکتریوم کاروتووروم و سودوموناز آئروژینوزا در اثر آفت‌کش ۰/۷۵ درصد وزنی به ترتیب برابر ۰/۷ و ۰/۴۸ سانتی‌متر و در اثر آفت‌کش ۰/۸ درصد وزنی نیز به ترتیب برابر ۰/۷۷ و ۰/۵۷ سانتی‌متر است. نتیجه‌های به دست آمده از این داده‌ها نشان می‌دهد که بیشترین تأثیر مربوط به آفت‌کش ۰/۵۷ درصد وزنی برای باکتری پکتوباکتریوم کاروتووروم است که دلیل

طیف/ زمان ماند برای گونه‌های مشخص تزریق شده، انجام شد [۵ و ۶]. تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) برای اندازه‌گیری مقدار فراریت ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. نمودارهای مربوط به کاهش وزن و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTG) با دستگاه TGA Henven, HCT-1 به دست آمد. برای این بررسی در ابتدا نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۱۰۵ °C گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای ۸۵۰ °C با نرخ گرمایی ۲۰ °C/min و در حضور جریان نیتروژن، گرمادهی شدند. برای تشخیص عنصرهای S, N, C و H در نمونه‌های روغن‌زیستی و خوراک اولیه، دستگاه Elemental Analysis EuroEA3000-Single به کار گرفته شد. نمونه‌ها در لوله احتراق و دمای ۹۵۰ °C سوزانده شدند. هلیوم به عنوان گاز حامل به لوله‌های متفاوت جذب دمیده شد. درصد عناصر مربوط به ترکیب‌ها با آشکارساز (TCD) تعیین شد. برای تجزیه عصاره آبی مستخرج از روغن‌زیستی دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا (HPLC, Varian, Prostar) مجهز به پمپ چهارتایی، آشکارساز UV و متصل به سامانه تزریق Rheodyne با به کارگیری ستون فولاد پادزنگ Lichrospher C-18 (۲۵۰ میلی‌متر × ۴ میلی‌متر) به کار گرفته شد. این کار با استفاده استونیتریل ۰/۱٪ فسفریک اسید آبی (۷۰:۳۰) به عنوان یک فاز متحرک با سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه و در طول موج‌های ۲۲۲ نانومتر و ۲۷۰ نانومتر انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

بازده فراورده

شکل ۳ درصد بازده فراورده‌های تار، چار و گاز تولیدی را در طی فرایند تفکافت نشان می‌دهد. مایع به دست آمده از

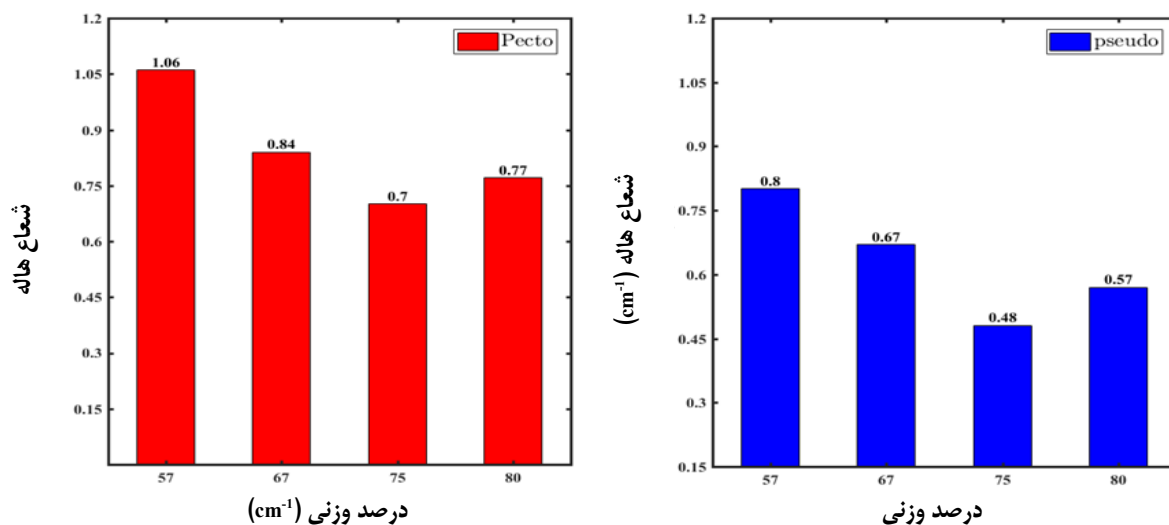
1. Thermogravimetric analysis (TGA)

2. Differential thermal analysis (DTA)

3. Thermal conductivity detector (TCD)

بیشتر و شعاع هاله‌های ایجاد شده بزرگ‌تر و ویژگی بازدارندگی بیشتر است. تصویر هاله‌های ایجاد شده در شکل ۵ ارائه شده است.

آن وجود ترکیب‌ها با ویژگی آفت‌کشی بیشتر در این درصد وزنی است و با نتیجه‌های به دست آمده از HPLC همخوانی دارد. یعنی هر چه درصد وزنی آب موجود در نمونه‌ها کمتر باشد، فنل موجود

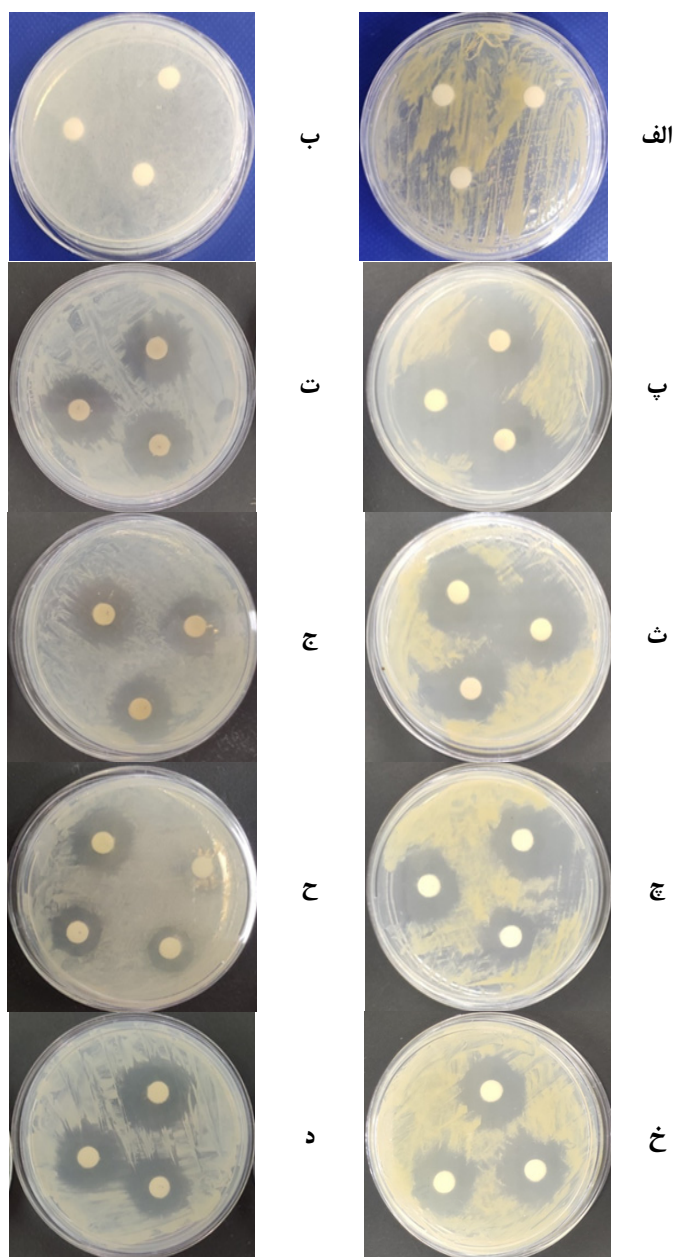


شکل ۴ مقدار تأثیر چهار درصد وزنی متفاوت آفت‌کش‌های تولید شده

بند شرقی^۸ بر روی شش باکتری بیماری‌زا گیاهی در غلظت‌های متفاوت را بررسی کردند و مشاهده کردند که در کمترین غلظت (۲۵ میلی‌گرم / میلی‌لیتر) قطر هاله ایجاد شده برای پکتویاکتریوم کاروتووروم برابر ۱۱ میلی‌متر و در غلظت ۵۰ میلی‌گرم / میلی‌لیتر برابر ۱۴ میلی‌متر بود. در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم / میلی‌لیتر، کمترین میانگین قطر پهنه‌های بازدارندگی برای پکتویاکتریوم کاروتووروم ۱۵ میلی‌متر به دست آمد.

احمد و همکارانش [۷] به بررسی اثر آفت‌کش‌های منتخب (متریبوزین^۱، گلیفوسیت^۲، ایمیداکلوپرید^۳، تیامتوکسام^۴، هگزاکونازول^۵، متالاکسیل^۶ و کیتازین^۷) بر سودوموناز آئرورینوزا پرداخته‌اند و مشاهده کردند که رشد سویه در ابتدا کند بود و سپس با افزایش فواصل گرمادهی به صورت خطی افزایش یافت و پس از آن به شدت کاهش یافت. به طور کلی، بالاترین دوز آزمایش شده از هر آفت‌کش، اثر مضر بیشتری بر رشد باکتری نسبت به مقدار توصیه شده داشت. عمر و همکارانش [۸] فعالیت پادباکتریایی عصاره متانولی به دست آمده از برگ هفت

- | | | |
|-----------------|------------------------|-----------------|
| 1. Metribuzin | 2. Gglyphosate | 3. Imidacloprid |
| 4. Thiamethoxam | 5. Hexaconazole | 6. Metalaxyl |
| 7. Kitazin | 8. Polygonum orientale | |

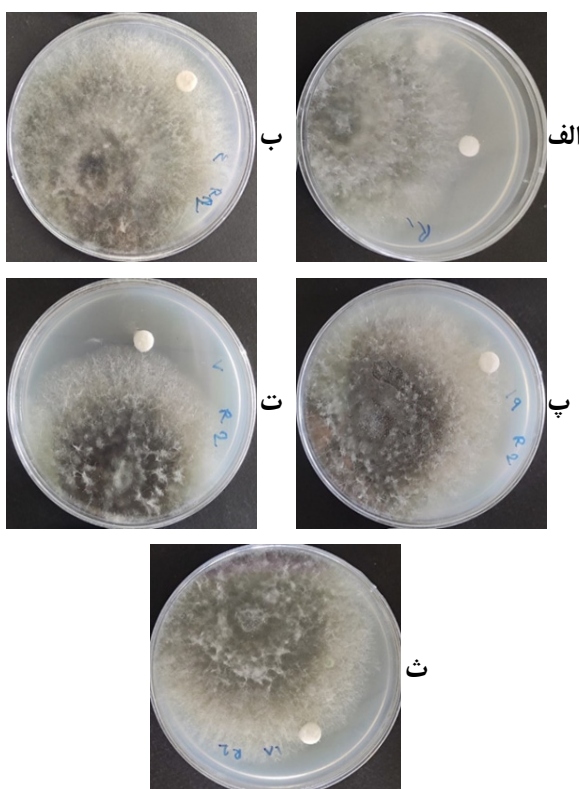


شکل ۵ تصویر نمونه شاهد برای پکتوباکتریوم کاروتنووروم (الف) و سودوموناز آئروژینوزا (ب)؛ هاله‌های ایجادشده با آفت کش ۵۷ درصد وزنی برای پکتوباکتریوم کاروتنووروم (پ) و سودوموناز آئروژینوزا (ت) هاله‌های ایجادشده با آفت کش ۶۷ درصد وزنی برای پکتوباکتریوم کاروتنووروم (ث) و سودوموناز آئروژینوزا (ج)؛ هاله‌های ایجادشده با آفت کش ۷۵ درصد وزنی برای پکتوباکتریوم کاروتنووروم (ج) و سودوموناز آئروژینوزا (ح) و هاله‌های ایجادشده با آفت کش ۸۰ درصد وزنی برای پکتوباکتریوم کاروتنووروم (خ) و سودوموناز آئروژینوزا (د)

بررسی تأثیر آفت‌کش به دست آمده از گاه با فرآیند تف-کات ...

آفت‌کش‌های تولیدی دارای ماندگاری ضعیفی هستند که در طول ۴ روز از خاصیت بازدارندگی آفت‌کش‌های تولیدی کم شده و در برابر رشد قارچ مؤثر واقع نشده‌اند. که این امر نشان می‌دهد که شاید بتوان با انجام یک سری اصلاحات در فرایند آزمایش یا با افزودن یک سری مواد آلی، مقدار اثرگذاری و ماندگاری آفت‌کش‌های تولیدی را بیشتر کرد.

بررسی اثر آفت‌کش‌های تولیدشده بر قارچ *ماکروفومینا فازولینا* همانند شکل ۶ هر چهار درصد وزنی از آفت‌کش‌های تولیدی اثر بازدارندگی بر این نوع از قارچ خود نشان ندادند. دلیل این امر مقاومت این نوع قارچ به آفت‌کش‌های تولیدی و ترکیب‌های موجود در داخل آن‌ها است. باتوجه به اینکه زمان لازم برای رشد این نوع قارچ ۴ روز است، می‌توان گفت که



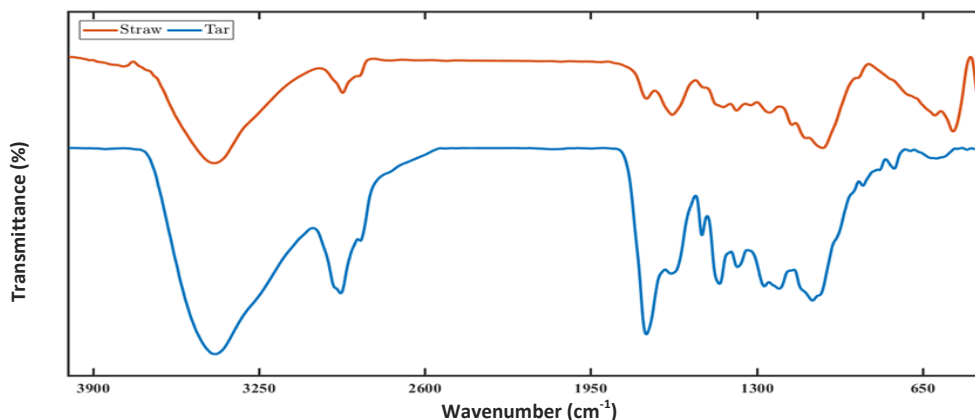
شکل ۶ تصویر نمونه شاهد قارچ کشت داده‌شده (الف) و استفاده از آفت‌کش‌های تولیدشده در چهار درصد وزنی متفاوت شامل ۵۷ (ب)، ۶۷ (پ)، ۷۵ (ت) و ۸۰ درصد وزنی (ث)

شکل ۷ طیف‌های FTIR مربوط به گاه و تار را نشان می‌دهد. طیف هر دو نمونه، گروه‌های عاملی مشابهی را نشان می‌دهد. در گستره ۳۱۰۰ تا 3650 cm^{-1} نوار گسترده، مربوط به گروه عاملی O-H است. در واقع نوار مشاهده‌شده به الکل‌ها

بررسی خوراک اولیه و فراورده‌های به دست آمده از تف‌کافت گرمایی طیف FTIR خوراک اولیه و تار

به طور عمده در گستره 2750 تا 3100 cm^{-1} دیده می شود که پس از انجام فرایند تفکافت مقدار آن در تار به مقدار کمی افزایش یافته است.

(O-H) و فنلها اختصاص دارد [9]. با توجه به طیف مربوط به تار که شدت نوار زیادتری در این طول موج است پس تار تولیدی ترکیبهای فنلی بیشتری دارد. گروه عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن کشش آلیفاتیک



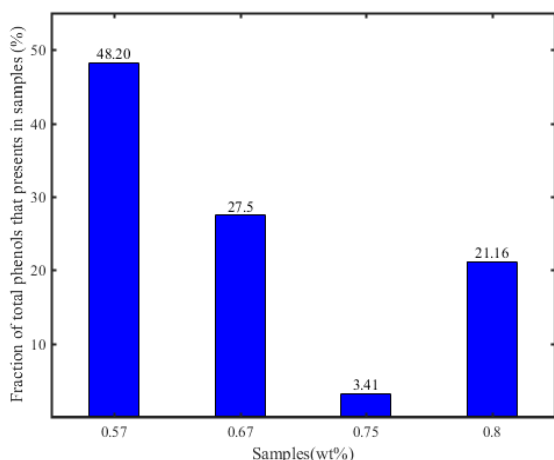
شکل ۷ طیفهای FTIR مربوط به کاه و تار

است که مقدار آن در تار بیشتر از خوراک اولیه است و دلیل آن افزایش تبدیل ترکیبهای خطی به آروماتیکها است [۱۵]. نوار ناحیه 600 cm^{-1} در طیف مربوط به کاه به دلیل وجود اترها است. کشیدگی C-C به طور عمده در عدد موج حدود 800 cm^{-1} رخ می دهد. نوار پدیدار شده در 760 cm^{-1} نیز مربوط به گروه عاملی C-C-C است [۱۳]. نوارهای مشاهده شده در بازه 500 تا 750 cm^{-1} نیز نشان دهنده فنلها و ترکیبهای آروماتیک با حلقه کمتر از ده اتم کربن است [۱۶]. برپایه شدت این نوارها مقدار ترکیبهای آروماتیک در خوراک اولیه زیادتر است که می توان گفت دمای تفکافت موجب کاهش آنها شده است. حضور C-C-C به دلیل نوار موجود در 434 cm^{-1} است [۱۳]. در کل تفاوت زیادی بین گروههای عاملی نبوده و فقط در شدت نوارهای ایجاد شده یک مقدار جزئی تفاوت وجود دارد که فرایند تفکافت موجب افزایش گروه عاملی الکلها، فنلها و کربونیل شده است.

نوار پدیدار شده در عدد موج 1630 cm^{-1} ~ نشان دهنده گروه عاملی C=C است [۱۰]. نوار 1730 cm^{-1} که به ارتعاشهای C=O در گروههای کربونیل نسبت داده می شود، حضور گروههای مشتق استیل، گروههای آلدیدی و غیره را نشان می دهد [۱۱]. وجود نواری در 1430 تا 1440 cm^{-1} نشان دهنده حضور متیل یا متیل آلیفاتیک و یا آروماتیک است که می توان گفت فرایند تفکافت موجب افزایش این عوامل شده است. وجود نوار در عدد موج 1370 cm^{-1} را می توان قابل انتساب به ارتعاشهای خمشی برای گروه CH_3 دانست [۱۲]. وقتی که نوار خمش متقارن CH_3 مربوط به کربونیل یا آروماتیک باشد، شدت آن قوی تر و یا رو به متوسط است [۱۳]. نوار مشاهده شده در گستره 1240 تا 1270 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-O است [۱۴]. این گروه عاملی شامل اترها و استرها است. وجود نوارهای ضعیف در گستره 1000 تا 1250 cm^{-1} مربوط به کشش پیوند C-N است [۱۳]. نوار گستره 1000 تا 1200 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنلی

تجزیه عنصری کاه و تار

حالت کلی، قله‌هایی که در طول زمان در یک سوانگاشت وجود دارد، مربوط به یک یا چند ماده متفاوت است و با محاسبه مساحت سطح زیرین آن‌ها، در هر فاصله زمانی مشخص، غلظت آن ماده محاسبه شد. به این ترتیب مجموع غلظت‌های ترکیب‌های فنلی به دست آمد. شکل ۸ نشان‌دهنده درصدی از کل ترکیب‌های فنلی هست که در هر نمونه وجود دارد.



شکل ۸ درصدی از کل ترکیب‌های فنلی موجود در هر نمونه

برپایه اطلاعات موجود در شکل، می‌توان نتیجه گرفت که آفت کش با ۰/۵۷ درصد وزنی بیشترین مقدار فنل از کل فنل‌های موجود را دارد. در نتیجه این آفت کش باید بازدارندگی بیشتری در برابر دوسویه باکتری آزمایش شده داشته باشد. باتوجه به شکل ۴ که در آن شعاع هاله‌های ایجاد شده با این درصد وزنی از آفت کش، بزرگ‌تر از بقیه درصد‌های وزنی است، تأیید می‌شود. از طرفی، درصد فنل موجود برای آفت کش با درصد وزنی ۰/۷۵، از بقیه آفت کش‌ها کم‌تر است که با توجه به شکل ۴ مشخص است که شعاع هاله‌های ایجاد شده با این نوع آفت کش کوچک‌تر و در نتیجه از ویژگی بازدارندگی کمتری نیز برخوردار است.

جدول ۲ داده‌های مربوط به تجزیه عنصری کاه و تار را نشان می‌دهد. برپایه نتیجه‌های به دست آمده درصد وزنی کربن در تار بیشتر از کاه و درصد وزنی اکسیژن در کاه بیشتر است که دلیل این امر اکسیژن‌زدایی و تبدیل این عنصر به CO₂ و CO است. درصد وزنی هیدروژن پس از فرایند تف‌کافت به دلیل واکنش با O و تبدیل به آب کاهش یافته است. دلیل دیگر کاهش اکسیژن و هیدروژن واکنش‌های کربوکسیل‌زدایی است. کاهش اکسیژن پس از فرایند تف‌کافت ممکن است موجب افزایش ارزش گرمایی، کاهش اسیدها و بهبود کیفیت روغن زیستی در طی فرایند تف‌کافت شود. تغییرهای ویژه‌ای در درصد وزنی نیتروژن و گوگرد پس از فرایند تف‌کافت رخ نداده است.

جدول ۲ درصد وزنی تجزیه عنصری کاه و تار

نمونه	اکسیژن	گوگرد	نیتروژن	هیدروژن	کربن
کاه	۵۸/۷۰۸	۰/۴۰۵	۰/۳۶۵	۳/۹۴۲	۳۶/۵۸
تار	۵۵/۲۲	۰/۶۸۸	۰/۱۶۸	۰/۲۰۸	۹۳/۴۱

تجزیه HPLC آفت کش‌های تولید شده

برای مشخص شدن ترکیب‌های موجود در هر کدام از آفت کش‌های تولید شده، از HPLC در دو طول موج ۲۲۲ و ۲۷۰ نانومتر استفاده شد. تفاوت میان این دو طول موج فقط در مقدار مشخص بودن قله‌های هر نمونه است. بر همین پایه، آفت کش با درصد‌های وزنی ۰/۶۷ و ۰/۸ در طول موج ۲۲۲ نانومتر و آفت کش با درصد‌های وزنی ۰/۵۷ و ۰/۷۵ در طول موج ۲۷۰ نانومتر که دارای قله‌های مشخص‌تری بودند، انتخاب شدند. باتوجه به سوانگاشت‌های^۱ استاندارد برای گروه‌های فنلی [۱۷ و ۱۸] و مقایسه آن‌ها با نتیجه‌های به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که وجود فنل در آفت کش‌ها موجب ایجاد ویژگی بازدارندگی در برابر دو سویه باکتری آزمایش شده است. در

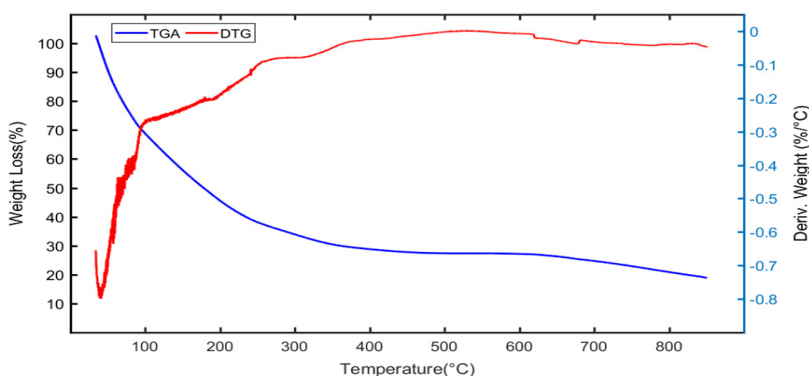
دمای اتاق تا حدود 200°C مربوط به تبخیر رطوبت و مواد آلی سبک است.

مرحله دوم تجزیه سلولز، همی سلولز و لیگنین از حدود 200°C تا 480°C است. مرحله سوم از 480°C تا 700°C فرایند کربن شدن است و در این مرحله کاهش وزن به آرامی تا دمای نهایی، کاهش می یابد [۱۹].

با توجه به نمودار DTG می توان به وجود مواد متفاوت در ساختار تار پی برد. قله موجود در حدود دمای 100°C مربوط به ترکیب های سبک و آب است که شدت قله متناسب با شیب تغییرهای وزنی در نمودار TGA است. در دماهای بالاتر تغییرها به تقریب یکسان و مربوط به ترکیب های سنگین هستند.

تجزیه تار با TGA-DTG

شکل ۹ نمودارهای به دست آمده از تجزیه گرمایی تار را نشان می دهد. برپایه این شکل، در بازه دمایی 105°C تا 300°C نمودار شیب زیادتری از سایر بازه های دمایی دارد. یعنی با افزایش دمای کم، کاهش وزن زیادی را شاهد هستیم که به طور عمده به دلیل وجود آب و ترکیب های سبک است. همچنین، مشاهده می شود که در بازه دمایی 350°C تا 650°C شیب نمودار، کمتر از حالت پیشین است. یعنی با افزایش دما، کاهش وزن زیادی را مشاهده نمی کنیم، به دلیل اینکه ترکیب های سنگین یا مواد با نقطه جوش بالا در نمونه وجود دارد. همان طور که مشخص است بقایای تجزیه نمونه در 800°C به مقدار ۱۸ تا ۲۰ درصد باقی مانده است. نمودار TGA را می توان به سه بخش تقسیم بندی کرد. بخش اول از



شکل ۹ نمودارهای TGA-DTG تار

آب است. روغن زیستی به طور معمول حاوی قطعه های مولکولی سلولز، همی سلولز و بسپارهای لیگنین است که از محیط تفکافت خارج شده اند. ترکیب های موجود در روغن زیستی به پنج گروه کلی هیدروکسی آلدهیدها، هیدروکسی کتن ها، قندها و قندهای بی آب، کربوکسیلیک اسیدها و ترکیب های فنلی تقسیم می شوند [۲۰]. اجزای اصلی فرآورده مایع تفکافت شامل اسیدها، فنل ها، کتن ها، آلدهیدها، اترها و برخی از گونه های آروماتیک هستند که وجود این ترکیب های معطر و اکسیژن دار

تجزیه تار با GC-MS

GC-MS برای پی بردن به نوع ترکیب های آلی موجود در تار به دست آمده از فرایند تفکافت گاه انجام شد که برخی از ترکیب های موجود با درصد وزنی مربوط در جدول ۳ آورده شده است. فرآورده مایع به دست آمده از فرایند تفکافت مخلوط پیچیده ای از ترکیب های آلی متفاوت بود که به طور عمده از ترکیب های فنلی هم رده تشکیل شده است. روغن زیستی مخلوطی از هیدروکربن های پیچیده با مقادیر زیادی اکسیژن و

هگزادکانوئیک اسید، هگزادسیل استر و اولئیک اسید، ایکوزیل استر و هگزادکانوئیک اسید، اوکتادسیل استر در تار به دست آمده از فرایند تف کافت زیاد است. در نتیجه موقع استخراج بخش محلول در آب روغن زیستی این ترکیبها به فاز آبی منتقل و موجب ایجاد ویژگی آفت کشی فرآورده های تولیدی می شود. مقایسه ترکیب های خطی و آروماتیکی نشان می دهد که مقدار ترکیب های آروماتیکی (هگزادکانوئیک اسید، هگزادسیل استر) در تار بیشتر است.

به بافت های بسیار زیستی گاه مانند سلولز و همی سلولز و لیگنین نسبت داده می شود. ترکیب های فنلی موجود در روغن های پیرولیتیک یک فرآورده معمولی از زیست توده لیگنوسلولزی هستند که به طور عمده از تجزیه لیگنین تولید می شوند [۲۱]. اسیدها و الکل ها به طور عمده از ترکیب های کراکینگ سلولز و همی سلولز در ساختار گاه و همچنین، کراکینگ زنجیره های گروه عامل دار تولید شدند. با توجه به نتیجه های به دست آمده از این تجزیه مشخص است که مقدار ترکیب های استری، کربوکسیک اسیدی و ترکیبات اکسیژن دار دیگر مانند

جدول ۳ درصد وزنی برخی از ترکیب های موجود در نمونه تار بر پایه تجزیه GC-MS

درصد وزنی	ترکیبها
۰٫۸۱	هگزان، ۳- متیل
۰٫۶۷	هگزانال دی متیل استال
۰٫۵۷	سیلانول، تری متیل
۰٫۷۰	فوران، تتراهیدرو-۵،۲- دی متوکسی
۰٫۴۷	$(H_2)_2$ فورانون، دی هیدرو-۴،۴- دی متیل
۱٫۷۴	متانامینیم، ۱- کربوکسی- N،N،N- تری متیل-، هیدروکسید، نمک داخلی
۰٫۸۵	پوتاندیوئیک اسید، دی متیل استر
۰٫۶۷	فنل، ۲ متوکسی
۰٫۴۵	فنل، ۴- اتیل- ۲- متوکسی
۰٫۹۹	۳،۱- دیوکسولان، ۴- متیل- ۲- پنتادسیل
۲٫۴۱	اتیل ایزوالوکولات
۱٫۶۸	هگزادکانوئیک اسید، متیل استر
۱۴٫۹۸	اسید اولئیک، ایکوزیل استر
۱۵٫۲۴	هگزادکانوئیک اسید، اوکتادسیل استر
۳۸٫۵۷	هگزادکانوئیک اسید، هگزادسیل استر
۴٫۳۹	۲،۱- بنزن دی کربوکسیلیک اسید، دی ایزواکتیل استر
۱۰٫۲۳	۱۷- پنتا تریاکوتن
۲٫۵۵	۹- (۲،۲- دی متیل پروپانوئیل هیدرازونو)- ۶،۳- دی کلرو- ۷،۲- به یس- [۲- (دی اتیل آمین)- اتوکسی] فلورن
۰٫۴۸	استیک اسید، ۳- هیدروکسی- ۵،۵- دی متوکسی- ۳- متیل پنتیل استر

دارد. نتیجه‌ها نشان داد که عصاره آبی مستخرج از روغن زیستی با ۰/۵۷ درصد وزنی نسبت به پکتوباکتریوم کاروتنوروم اثر بازدارندگی بیشتری دارد. با توجه به آزمون دیسک مستقیم آگار آفت‌کش‌های تولیدی اثر بازدارندگی بر قارچ *ماکروفومینا فازئولینا* نداشتند. پس در حالت کلی هرچه مقدار فنل موجود در آفت‌کش‌های تولیدشده بیشتر باشد، ویژگی بازدارندگی بیشتری دارند. تجزیه و تحلیل‌های GC-MS نشان داده است که کربوکسیلیک اسیدها، فنل‌ها، الکل‌ها و هیدروکربن‌های اکسیژن‌دار شاخه‌دار ترکیب‌های اصلی روغن زیستی هستند.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های آزمون‌های سوانگاری مایع با کارایی بالا نشان داد که عصاره آبی مستخرج از روغن زیستی شامل گروهی از فنل‌ها است که ویژگی آفت‌کشی دارند. نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی طیف‌های FTIR نشان داد که خوراک اولیه و تار به‌دست‌آمده از آن گروه‌های عاملی مشابهی دارند و فقط در شدت نوارهای مشخصه، تفاوت دارند. همچنین، تجزیه TGA نشان داد که به‌دلیل وجود آب و ترکیب‌های سبک در داخل تار، تا دمای ۳۰۰ °C کاهش وزن بیشتری نسبت به بقیه دماها

مراجع

- [1] Al-Saleh, I. A; Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology 13(3), 151-161, 1994.
- [2] Kaur, R.; Mavi, G.K.; Raghav, S.; Khan, I; Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci. 8(3), 1889-1897, 2019.
- [3] Bhoi, P.R.; Ouedraogo, A.S.; Soloiu, V., Quirino, R; Renewable and Sustainable Energy Reviews 121, 109676, 2020.
- [4] Booker, C.J.; Bedmutha, R., Vogel, T.; Gloor, A.; Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C; Industrial & Engineering Chemistry Research 49(20), 10074-10079, 2010.
- [5] Fagbemi, L.; Khezami, L.; Capart, R; Applied energy 69(4), 293-306, 2001.
- [6] Onay, O.; Kockar, O.M; Renewable energy 28(15), 2417-2433, 2003.
- [7] Ahemad, M.; Khan, M.; Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica 58(3), 169-187, 2011.
- [8] Sarah, S.N.; Sijam, K.; Omar, D; Int J Appl Biol Pharmac Technol 3, 246-252, 2012.
- [9] Laresgoiti, M.F.; Caballero, B.M.; de Marco, I.; Torres, A.; Cabrero, M.A., Chomón, M.J.; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71(2), 917-934, 2004.
- [10] Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, D.Y; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 76(1-2), 230-237, 2006.
- [11] Fu, P.; Hu, S.; Xiang, J.; Li, P.; Huang, D.; Jiang, L.; Zhang, J.; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88(2), 117-123, 2010.
- [12] Pütün, A.E.; Apaydın, E.; Pütün, E; Energy 29(12-15), 2171-2180, 2004.
- [13] Lin-Vien, D.; Colthup, N.B.; Fateley, W.G.; Grasselli, J.G.; "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, New York, 1991.
- [14] Salavati, S.; Zhang, C.; Zhang, S.; Liu, Q.; Gholizadeh, M.; Hu, X.; Journal of Environmental Management 250, 109467, 2019.
- [15] Iglesias, M.J.; Jimenez, A.; Laggoun-Defarge, F.; Suarez-Ruiz, I.; Energy and Fuels 9(3), 458-466, 1995.
- [16] Christensen, T. (Ed.); "Solid Waste Technology and Management", John Wiley & Sons, UK, 2011.
- [17] Altay, A.; Degirmenci, S.; Korkmaz, M.; Cankaya, M.; Koksak, E; Journal of Food Measurement and Characterization 12(4), 2936-2945, 2018.
- [18] Sochor, J.; Zitka, O.; Skutkova, H.; Pavlik, D.; Babula, P.; Krska, B.; Kizek, R; Molecules 15(9), 6285-6305, 2010.
- [19] Zhang, S.; Dong, Q.; Zhang, L.; Xiong, Y; Bioresource technology 199, 352-361, 2016.
- [20] Basu, P.; "Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory", Academic Press, Elsevier, UK, 2018.
- [21] Khuenkao, N.; Phromphithak, S.; Onsree, T.; Naqvi, S.R.; Tippayawong, N.; PLOS ONE, 16(7), e0254485, 2021.

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و نقش امواج فراصوت در سنتز سبز نانوذره‌های نقره با عصاره برگ درخت سیب

سرورین محمدی اقدم^{۱*} و امید احمدی^۲

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

۲. دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: اسفند ۱۴۰۱ پذیرش: فروردین ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1979194.2096



20.1001.1.27835324.2023.17.1.5.3

چکیده

عصاره برگ درخت سیب از مواد مؤثر در سنتز نانوذره‌های نقره بوده که نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز FTIR نشان از وجود چندین عامل کاهنده داشت. سنتز نانوذره‌ها از اختلاط ۲ میلی‌لیتر عصاره به همراه ۸ میلی‌لیتر محلول نقره نیترات طبق طراحی آزمایش انجام گرفته با روش پاسخ سطح در بازه دمایی گرمادهی ۳۰ تا ۷۰ °C و زمان فراصوت ۵ تا ۲۵ دقیقه سنتز شد. پس از بهینه‌سازی انجام گرفته نتیجه‌ها نشان داد دمای ۵۲°C و مدت زمان ۱۵ دقیقه مناسب‌ترین حالت برای سنتز نانوذره‌ها بوده که در این حالت بیشترین غلظت ۲۷/۱۰ ppm، کمترین میانگین اندازه ذره‌ها ۶۶ نانومتر و بالاترین ویژگی پاداکسندگی ۳۱/۴۸٪ به‌دست خواهد آمد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه‌های UV-Vis و DLS در نقطه بهینه با اختلاف جزئی تأیید شد. شاخص پراکندگی و پتانسیل زتا به ترتیب ۰/۳۹۷ و ۲۱/۲ mV به‌دست آمد. نانوذره‌های نقره ویژگی مناسب پادباکتریایی در مقابل باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشرشیا کولی* به ترتیب با قطر هاله ۵۶ و ۴۸ میلی‌متر از خود نشان داد. ویژگی پادقارچی نانوذره‌ها ۷۲٪ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: فراصوت، سنتز سبز، عصاره برگ درخت سیب، طراحی آزمایش، نانوذره‌های نقره.

مقدمه

ریزاندامگان‌ها است، استفاده می‌شود. اتم‌های کاهش‌یافته کم‌کم به هم چسبیده و نانوذره‌ها شکل می‌گیرند [۸ و ۹].

درخت سیب با نام علمی *M. pumila* به خاطر میوه شیرین و گوشتی‌اش شناخته شده است. در سرتاسر دنیا، این درخت برای میوه‌اش کشت می‌شود. برگ‌های درخت سیب مواد و ویتامین‌های مهمی دارند که ارزش غذایی و دارویی آن‌ها را بالا می‌برد، از جمله این مواد می‌توان به آهن، روی، آلومینیم، فسفر و مس اشاره کرد. افزون بر این در برگ درخت سیب ساپونین و کومارین، فرار، فلاونوئیدها و تانن هم وجود دارد. از فواید این برگ می‌توان به ویژگی پادالتهابی و درمان سرفه یا مشکل‌های دستگاه تنفسی اشاره کرد. برگ سیب غشاهای مخاطی را نرم می‌کند و می‌تواند اختلالات دستگاه گوارش را هم برطرف کند. با توجه به مواد موجود در این برگ پتانسیل کاهندگی بالایی برای سنتز سبز نانوذره‌ها می‌تواند داشته باشد [۱۰]. با استفاده از مواد کاهنده موجود در برگ درختان متفاوت و در کنار هم قراردادن آن‌ها با نمک‌های فلزی، امکان وجود سنتز نانوذره‌ها وجود دارد، ولی در برخی موارد برای تسریع سنتز نانوذره‌ها از روش‌های متفاوت گرمایی با به‌کارگیری دم‌فشار، مایکروویو، گرمکن، حمام بن ماری و سایر دستگاه‌های گرمایی استفاده می‌شود [۹، ۱۱ و ۱۲].

به‌کارگیری امواج فراصوت این روند را تسریع و نقش بهتر و مهم‌تری در سنتز نانوذره‌ها ایفا می‌کند. کاهش نمک‌های فلزی با امواج فراصوت مزایای قابل توجه و زیادی نسبت به سایر روش‌های متعارف دارد. برای مثال، در شرایطی ویژه و برای برخی واکنش‌ها هیچ عامل کاهنده شیمیایی مورد نیاز نیست، زمان واکنش‌ها به‌نسبت کوتاه هستند و تولید ذره‌های بسیار کوچک نیز امکان‌پذیر است. در این مورد، صوت کافت^۱ مایع‌های آبی منجر به تولید رادیکال‌های آزاد H و OH می‌شود و رادیکال‌های H تولیدشده با امواج فراصوت به‌عنوان عامل کاهنده عمل می‌کنند [۱۳]. برای بهتر انجام‌شدن آزمایش‌ها و کاهش دفعات تکرار آزمایش‌ها، طراحی آزمایش روش مناسبی

از دیرباز تاکنون نقره به‌علت ویژگی پادباکتریایی خود شهرت یافته است. در واقع نانوذره‌های نقره به دلیل رهایش یون نقره چنین ویژگی را علیه باکتری‌های هوازی و بی‌هوازی از خود نشان می‌دهند و موجب ایجاد ویژگی پادباکتریایی و پادمیکروبی می‌شوند [۱ و ۲]. در میان فلزها، نانوذره‌های نقره یکی از کاربردی‌ترین نانوذره‌ها نسبت به سایر نانوذره‌های فلزی است. نانوذره‌های نقره به‌طور گسترده‌ای در فرایندهای کاربردی بزرگ و برای سال‌های زیاد نقره کلوئیدی به‌عنوان یک ماده مفید برای ویژگی پادمیکروبی آن استفاده شده است. دارورسانی، زیست‌حسگرها، نانوپزشکی، تصویر برداری از کاربردهای متداول نانوذره‌های نقره است. همچنین، در حال حاضر ویژگی پادباکتریایی آن بسیار موردتوجه قرار دارد [۳]. نانوذره‌ها با روش‌های متفاوتی تهیه می‌شوند که برای مثال، می‌توان به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و سنتز سبز اشاره کرد [۴]. سنتز نانوذره با استفاده از ریزاندامگان‌ها و گیاهان (سنتز سبز) می‌تواند در افزایش ویژگی پادباکتریایی و پادمیکروبی یاری‌دهنده باشد [۵]. استفاده از گیاهان برای سنتز نانوذره با حذف خیلی از فرایندهای پیچیده کشت سلول می‌تواند فرایندی سودمند و بی‌خطر باشد. روش‌های سنتز سبز ساده‌ترین، کم هزینه، غیرسمی، سازگار با محیط‌زیست و کارآمد برای بهره‌برداری هستند. مواد ارگانیک متفاوتی در سامانه‌های زیستی استفاده می‌شوند همچون گیاه، قارچ، باکتری که موفقیت‌های خوبی در سنتز نانوذره‌های فلزی داشته‌اند [۶ و ۷].

در سال‌های اخیر، از بخش‌های متفاوت مواد گیاهی برای سنتز نانوذره‌ها استفاده شده است. سنتز نانوذره‌های فلزی با گیاهان به‌دلیل سادگی فرایند، سرعت سریع سنتز، تولید شکل‌های گوناگون و سازگار بودن با محیط‌زیست از اهمیت بالایی برخوردار است. سازوکار سنتز نانوذره‌ها با ریزاندامگان‌ها و گیاهان مشابه است و در هر دو، نمک فلزی متشکل از یون فلزی و یک عامل کاهنده که منبع آن مواد موجود در گیاهان و

بررسی ویژگی پادمیکروبی (پادباکتریایی و پادقارچی) PCA^۲ و PDA^۳ بودند که از شرکت اوکسوید^۴ (انگلستان) خریداری شدند. برای بررسی ویژگی پاداکسندگی، ماده ۲ و ۲ دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل (DPPH^۵) از شرکت سیگما خریداری و استفاده شد.

تهیه عصاره برگ درخت سیب

برگ درخت سیب جمع آوری شده با آب مقطر شسته شد و چون در برگ درخت سیب آب زیادی وجود دارد، به مدت ۵ روز در دمای محیط قرار داده شد. پس از خشک شدن کامل آن، ۲ گرم از برگ پودر شده به ۱۰۰ میلی لیتر آب در حال جوش افزوده و ۱۰ دقیقه فرصت داده شد تا عصاره گیری کامل انجام شود. سپس، با صاف کردن آن با کاغذ واتمن شماره ۱، عصاره به دست آمد و در دمای یخچال (۴ °C) نگهداری شد.

طراحی آزمایش و تحلیل آماری داده‌ها برای سنتز سبز نانوذره‌های نقره با امواج فراصوت

بخش مهم و در واقع مهم‌ترین مسئله پژوهش حاضر، بررسی آثار اصلی و اثر متقابل متغیرهای انتخاب شده برای بهینه‌سازی شرایط سنتز نانوذره‌های نقره است. از این رو، طرح آماری سطح پاسخ برای بخش حاضر انتخاب شد. این روش مجموعه‌ای از روش‌های آماری است که در بهبود فرایندهایی به کار می‌رود که پاسخ مورد نظر با تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل وایزش درجه دوم و اثر متقابل عامل‌ها، قابل برآورد هستند. در سنتز سبز نانوذره‌های فلزی با امواج فراصوت، متغیرهای عملیاتی متفاوتی می‌توانند اثرگذار باشند که شامل: دمای دستگاه فراصوت، مدت به کارگیری امواج فراصوت و شدت موج به کار گرفته شده هستند. در پژوهش حاضر، بهینه‌سازی و طراحی آزمایش برای

است که اثرات انواع متغیرهای در نظر گرفته شده را بررسی می‌کند و بهترین نتیجه را برای سنتز ارائه می‌دهد [۱۴]. در این میان روش پاسخ سطح^۱ برای بهینه‌سازی و برابند متغیرهای در نظر گرفته شده مناسب‌ترین روش طراحی آزمایش است. با این روش، تعدادی متغیر مستقل تعریف و متغیرهای وابسته آن اندازه‌گیری و با به کارگیری نرم افزار مینی‌تب مدل ریاضی ارائه می‌شود که با آن می‌توان مقادیر متغیر وابسته را بدون انجام آزمایش برای بازه مشخص شده، تعیین کرد [۱۵]. در پژوهش حاضر پس از مطالعه منابع مشابه و پیشینه پژوهش، در سه بخش اصلی کار انجام شد که شامل، تهیه عصاره برگ درخت سیب با روش غوطه‌وری، بهینه‌سازی اثر متغیرهای متفاوت تعریف شده شامل دمای اعمال شده و زمان فراصوت برای سنتز سبز نانوذره‌های نقره و بررسی ویژگی‌های پادمیکروبی و پاداکسندگی نانوذره‌های سنتز شده، است. همچنین، برای پی بردن به گروه‌های عاملی کاهنده در عصاره استخراج شده، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) به کار گرفته شد.

بخش تجربی

مواد

برگ درخت سیب از باغ‌های محلی مهاباد تهیه شد. یکی از اصلی‌ترین معیارهای انتخاب این ماده، افزون بر داشتن ویژگی مناسب، در دسترس بودن و داشتن ویژگی متفاوت و متنوع آن است. از آب مقطر (شرکت مروارید پارس)، به عنوان حلال بخش عصاره‌گیری استفاده شد. نمک پایه و اصلی در سنتز نانوذره‌های نقره، نمک نقره نیترات (AgNO₃) بود که از شرکت مرک خریداری شد. برای بررسی ویژگی پادباکتریایی، دو باکتری استافیلوکوکوس اورئوس (PTCC 1112) و اشرشیا کولی (PTCC 1270) و برای بررسی ویژگی پادقارچی، قارچ پنی‌سیلینیوم دیجیتالوم (PTCC 5251) از بانک میکروبی ایران خریداری و استفاده شدند. محیط کشت‌های مورد استفاده در

1. Response surface methodology (RSM)

3. Potato dextrose agar (PDA)

سال هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

2. Plate count agar (PCA)

4. Oxoid

5. 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

در این معادله، β_0 ضریب ثابت، ضرایب β_1 و β_2 اثرات خطی (درجه اول)، β_{11} و β_{22} اثرات مربعی (درجه دوم) و β_{12} اثرات متقابل یا برهم‌کنش دما و زمان انتخاب شده است. برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از روش تحلیل وردایی (ANOVA) و از روش آماری آزمون t برای مقایسه داده‌ها استفاده شد. در این مدل $P < 0.05$ به عنوان مقادیر آماری معنی‌دار در نظر گرفته شد و جملاتی که دارای $P > 0.05$ بودند به عنوان نتیجه‌های بی‌معنی و غیر اثرگذار تلقی شدند. مقدار $P < 0.05$ بدین معناست که مدل ارائه شده و استخراج شده با احتمال ۹۵٪ پذیرفته می‌شود. مقدار R^2 نیز معیار خوبی برای ارزیابی مناسب بودن یک مدل است که هرچه مقدار این عدد به یک نزدیک‌تر باشد، دلالت بر دقیق بودن مدل در پیش‌بینی رفتار متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته دارد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از هرکدام از آزمایش‌ها، تحلیل و همچنین، اثر عامل‌ها و متغیرهای انتخاب شده بر ویژگی نانوذرهای نقره سنتز شده در بخش بحث و نتیجه‌ها گزارش شده است.

شناسایی نمونه‌ها

پس از استخراج عصاره برگ درخت سیب با روش بیان شده، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) برای مشخص کردن گروه‌های عاملی عصاره استخراج شده با دستگاه UNICAM مدل Shimadzu با به‌کارگیری ماده بی اثر KBr در گستره عدد موجی 400 تا 4000 cm^{-1} انجام گرفت. برای شناسایی و ارزیابی تشکیل و سنتز نانوذرهای نقره برای ۱۳ نمونه آماده‌شده، مقدار جذب آن‌ها در گستره گزارش شده در پژوهش‌های پیشین (گستره 400 الی 450 نانومتر) با روش UV-Vis با دستگاه Jenway مدل 6705 ارزیابی شد و برای تعیین میانگین اندازه ذره‌ها، تجزیه پراکندگی نور پویا (DLS) که روشی غیرمخرب و فیزیکی است، با دستگاه Malvern ساخت انگلستان، به‌کار گرفته شد. همچنین، ویژگی پاداکسندگی با روش DPPH به‌گونه‌ای که در پژوهش احمدی و همکارانش

بهینه‌سازی زمان و دمای عملیاتی برای سنتز نانوذرهای نقره با ویژگی پاداکسندگی بالا، میانگین اندازه ذره‌های پایین و غلظت بالا با شرایط زیر انجام گرفت. با توجه به غلظت‌های متفاوت مورد استفاده نمک نقره نیترات در مراجع متفاوت، از جمله پژوهش‌های بسیار احمدی و همکارانش [۱۶]، بیشترین و متداول‌ترین غلظت برای نمک نیترات نقره 1 میلی‌مولار بوده که در پژوهش حاضر، مقدار 100 میلی‌لیتر محلول 1 میلی‌مولار نمک نیترات نقره تهیه شد. با توجه به در نظر گرفتن دو متغیر عملیاتی دمای گرمادهی (گستره 30 تا 70 °C) و مدت به-کارگیری امواج فراصوت (گستره 5 تا 25 دقیقه)، تعداد 13 آزمایش انجام گرفت. در هر ظرف به مقدار یکسان 2 میلی‌لیتر عصاره برگ درخت سیب و 8 میلی‌لیتر محلول نمک نیترات نقره مخلوط شده و در گستره‌های طراحی شده با نرم افزار مینی‌تب سنتز نانوذرهای نقره انجام گرفت. برای تعیین ویژگی‌های نهایی نانوذرهای نقره سنتز شده، اثر دما و مدت به‌کارگیری فراصوت بر میانگین اندازه ذره‌ها، غلظت و ویژگی پاداکسندگی آن‌ها بررسی شد. برای دو متغیر (زمان و دما)، 13 آزمایش برای بهینه‌سازی انجام و نقطه مرکزی برای تخمین خطای آزمایش به‌کار گرفته شده، 5 بار تکرار شد و برای طراحی آزمایش از سامانه غیرکد استفاده شد. مزیت 5 بار تکرار آزمایش نقطه مرکزی، برای تکرارپذیری و دست‌یافتن به نتیجه قطعی در آزمایش است. برای طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ از روش طرح مرکب مرکزی^۱ (CCD) استفاده شد که در این روش ضرایب به صورت یک رابطه ریاضی نوشته و پاسخ پیش‌بینی می‌شود. معادله 1 بیانگر ارتباط بین Y ، پاسخ یا خروجی همان متغیر وابسته (غلظت نانوذر، میانگین اندازه ذره‌ها و ویژگی پاداکسندگی آن) و مقادیر X مربوط به متغیرهای مستقل (X_1 ، زمان استخراج و X_2 ، دمای گرمادهی) است.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (1)$$

1. Central composite design

2. Analysis of variance

ویژگی نانوذره‌های سنتز شده نیز بررسی شد. در این بخش نتیجه‌های به دست آمده از طراحی آزمایش، پاسخ‌های مربوط به هر کدام و تاثیرگذاری متغیرهای انتخاب شده، گزارش شده است.

مدل پاسخ سطح

در طراحی آزمایش انجام گرفته، دو متغیر مستقل در نظر گرفته شد که شامل زمان فراصوت و دمای گرمادهی بود و بر پایه طرح مرکب مرکزی و پاسخ سطح، ۱۳ آزمایش انجام شد. شرایط این آزمایش‌ها و نتیجه‌های به دست آمده از مدل در جدول ۱ گزارش شده است.

شرح داده شده است، بررسی شد [۱۷]. پایداری نمونه بهینه به دست آمده با روش پتانسیل زتا با دستگاه DLS بررسی شد. همچنین، کاربرد نانوذره‌های نقره سنتز شده مربوط به نقطه بهینه در مهار رشد میکروبی‌های متفاوت (باکتری و قارچ) بررسی شد. ویژگی پادباکتریایی با روش انتشار چاهک و ویژگی پادقارچی به روش نفوذ به گونه‌ای که در پژوهش‌های احمدی و همکارانش شرح داده شده است [۱۸ و ۱۹]، بررسی شد.

نتیجه‌ها و بحث

در پژوهش حاضر، هدف اصلی بهینه‌سازی شرایط عملیاتی سنتز نانوذره‌های نقره بود و پس از به دست آوردن نقطه بهینه،

جدول ۱ طراحی آزمایش انجام گرفته و نتیجه‌های مربوط به هر کدام از متغیرهای مستقل به همراه نتیجه‌های پیش‌بینی شده با مدل

شماره آزمایش	متغیرهای وابسته						متغیرهای مستقل	
	ویژگی پاداکسندگی (%)		میانگین اندازه ذره‌ها (نانومتر)		غلظت نانوذره‌ها (ppm)		زمان فراصوت (دقیقه)	دمای گرمادهی (درجه سانتیگراد)
	مدل	آزمایشگاهی	مدل	آزمایشگاهی	مدل	آزمایشگاهی		
۱	۱۸	۱۸,۲۱	۶۷	۶۷,۵۷	۳۳,۲۲	۳۱,۹۸	۱۵	۷۰
۲	۲۴	۲۳,۶۸	۶۵	۶۵,۲۸	۲۲,۲۹	۲۲,۷۵	۸	۶۴
۳	۱۹	۱۸,۷۹	۸۱	۷۹,۳۱	۳۷,۵۹	۳۸,۹۳	۲۲	۶۴
۴	۳۲	۳۱,۵۶	۹۷	۹۴,۷۱	۲۴,۲۴	۲۳,۸۹	۲۲	۳۵
۵	۲۳	۲۳,۲۹	۸۷	۸۹,۳۸	۳۱,۷۰	۳۱,۱۴	۲۵	۵۰
۶	۲۸	۲۹,۰۰	۶۹	۶۸,۸۰	۲۶,۰۲	۲۵,۸۷	۱۵	۵۰
۷	۲۹	۲۹,۰۰	۶۸	۶۸,۸۰	۲۶,۰۲	۲۶,۴۱	۱۵	۵۰
۸	۴۰	۴۰,۵۳	۹۵	۹۶,۴۲	۲۰,۷۲	۲۱,۸۶	۱۵	۳۰
۹	۴۳	۴۲,۴۵	۹۱	۹۰,۶۸	۱۷,۶۹	۱۶,۷۴	۸	۳۵
۱۰	۳۴	۳۴,۴۵	۷۷	۷۶,۶۱	۱۶,۴۴	۱۷,۰۱	۵	۵۰
۱۱	۲۹	۲۹,۰۰	۶۹	۶۸,۸۰	۲۶,۰۲	۲۵,۸۴	۱۵	۵۰
۱۲	۲۹	۲۹,۰۰	۷۰	۶۸,۸۰	۲۶,۰۲	۲۶,۰۴	۱۵	۵۰
۱۳	۳۰	۲۹,۰۰	۶۸	۶۸,۸۰	۲۶,۰۲	۲۵,۹۶	۱۵	۵۰

نانوذرها و میانگین اندازه ذره‌ها به ترتیب با مقادیر ۰/۰۴۱ و ۰/۰۰۰ معنی‌دار بوده و بر روی ویژگی پاداکسندگی اثر آنچنانی نداشته است. در نهایت اثرات متقابل دو متغیر مستقل در نظر گرفته شده بر روی تمامی متغیرهای مستقل اثرگذار معنی‌دار بوده و به ترتیب با اعداد ۰/۰۰۳، ۰/۰۱۹ و ۰/۰۰۳ برای غلظت نانوذرها، میانگین اندازه ذره‌ها و ویژگی پاداکسندگی به دست آمد. اثرات متغیرهای مستقل بر روی متغیرهای وابسته در نمودارهای متفاوت دو بعدی و سه بعدی پاسخ سطح به تفصیل توضیح داده شده که در ادامه پژوهش حاضر گزارش شده است.

نتیجه اعتبارسنجی متغیرهای مستقل در نظر گرفته شده در طراحی آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. برای متغیرهای مستقل اثرات درجه اول برای همه متغیرهای وابسته (غلظت، میانگین اندازه ذره‌ها و ویژگی پاداکسندگی) معنی‌دار بوده و برابر با ۰/۰۰۰ است که نشان می‌دهد، متغیرهای در نظر گرفته شده به درستی انتخاب شده‌اند، اما اثرات درجه دوم متغیرهای درجه دوم متفاوت است، به طوری که اثرات درجه دوم متغیر مستقل دمای گرمادهی فقط بر میانگین اندازه ذره‌ها معنی‌دار بود و مقدار p در آن ۰/۰۰۰ به دست آمد. همچنین، اثرات درجه دوم زمان فراصوت بر روی دو متغیر وابسته غلظت

جدول ۲ مقدار p مربوط به نانوذره‌های نقره سنتز شده (اثرات خطی، درجه دوم و برهم‌کنش)

غلظت نانوذرها			ضرایب	
Y_1	Y_2	Y_3		
۲۶,۰۲	۶۸,۸۰	۲۹,۰۰	ثابت (β_0)	
۴,۴۲	- ۱۰,۲۰	- ۷,۸۸	(β_1)	اثرهای خطی (درجه اول)
۵,۳۹	۴,۵۱	- ۳,۹۴	(β_2)	
۰,۴۷	۶,۶۰	۰,۱۸	(β_{11})	اثرهای مربعی (درجه دوم)
- ۰,۹۷	۷,۱۰	- ۰,۰۶	(β_{22})	
۲,۲۵	۲,۵۰	۱,۵۰	اثرهای متقابل (برهم‌کنش) (β_{12})	
R-square			%	
۹۸,۲۶%	۹۸,۸۱%	۹۹,۴۹%		

وابسته دست یافت، اما اطمینان از نتیجه‌های به دست آمده وابسته به عبارت R^2 است که هرچقدر این عبارت نزدیک به ۱ و یا به بیانی دیگر نزدیک به ۱۰۰٪ باشد، اطمینان به نتیجه به دست آمده بیشتر است. عبارت مربوط به R^2 نیز در جدول ۴ گزارش شده است که برای هر سه مدل به دست آمده غلظت نانوذرها، میانگین اندازه ذره‌ها و ویژگی پاداکسندگی، به ترتیب ۹۸,۲۶٪، ۹۸,۸۱٪ و ۹۹,۴۹٪ به دست آمده است که نشان می‌دهد مدل‌های به دست آمده پیش‌بینی به نسبت دقیقی از خروجی خواهند داشت.

یکی از اهداف کلی در بهینه‌سازی انجام گرفته، به دست آوردن رابطه کلی برای ارتباط پاسخ در نظر گرفته شده (متغیر وابسته) با متغیرهای مستقل در نظر گرفته است که تحت ثابت‌های معادله کلی درجه دوم به دست خواهد آمد. نتیجه‌ها در جدول ۳ گزارش شده است. پس از به دست آمدن ضرایب به دست آمده β (ضرایب ثابت، درجه اول، دوم و اثرات متقابل) و قرار دادن آن‌ها در معادله ۱، به راحتی می‌توان ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته را ایجاد کرد و از طریق معادله‌های به دست آمده به پیش‌بینی خروجی و اعداد مربوط به متغیر

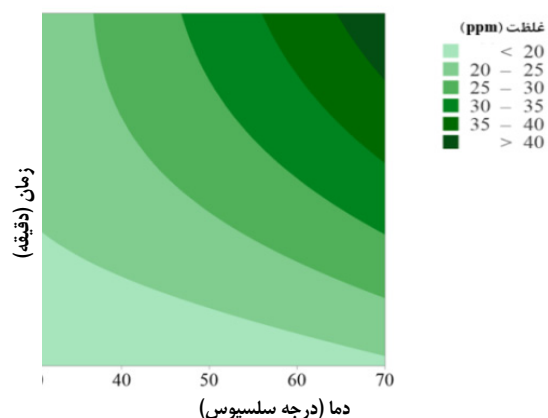
جدول ۳ ضرایب چندجمله‌ای درجه دوم همراه با ضرایب برازشی برای هر متغیر وابسته در سنتز نانوذره‌های نقره

اثرها	متغیرهای مستقل		
	غلظت نانوذره‌ها	میانگین اندازه ذره‌ها	ویژگی پاداکسندگی
	Y_1	Y_2	Y_3
p-value			
خطی (درجه اول)	دمای گرمادهی (X_1)	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
	زمان فراصوت (X_2)	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
مربعی (درجه دوم)	X_1^2	۰/۲۶۴	۰/۴۹۱
	X_2^2	۰/۰۴۱	۰/۸۱۶
متقابل (برهم‌کنش)	X_1X_2	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳

نانوذره‌ها افزایش چشم‌گیری پیدا کرده اما در دماهای ثابت و پایین این متغیر، با افزایش زمان فراصوت، غلظت نانوذره‌های سنتز شده تغییر آنچنانی پیدا نکرده است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در بررسی متغیرهای حاضر نشان می‌دهد که دمای گرمادهی و زمان فراصوت در سنتز نانوذره‌های نقره اثرات متقابلی دارند، به عبارتی بر هم‌کنش بین این متغیرها معنی‌دار است که نتیجه‌های به‌دست‌آمده مربوط به مقدارهای p در جدول ۲ نیز با توجه به اینکه کمتر از ۰/۰۵ است، تأییدی در این مورد است. همچنین، در مقادیر ثابت و پایین زمان فراصوت با افزایش دمای گرمادهی تغییر نامحسوسی در غلظت نانوذره‌های سنتز شده مشاهده می‌شود که این تغییرها در مقادیر ثابت و بالای زمان فراصوت، محسوس‌تر است، به عبارتی با افزایش دمای گرمادهی در مقادیر بالا و ثابت زمان فراصوت، غلظت رفته‌رفته افزایش پیدا کرده و به بیشینه مقدار خود می‌رسد. در شکل ۱، نقاط بیشینه با غلظت بیشتر از ۴۰ ppm که با رنگ سبز پررنگ نشان داده شده است، مربوط به زمان‌های بالای فراصوت و دماهای بالای اعمال شده است. همچنین، کمترین غلظت با مقادیر کمتر از ۲۰ ppm مربوط به زمان‌ها و دماهای پایین است. به نظر می‌رسد در مقادیر پایین زمان فراصوت، فرصت کافی برای واکنش کامل بین همه مولکول‌های کاهنده موجود در عصاره استخراج‌شده و مولکول‌های یون نقره با بار مثبت موجود در محلول نمک نقره نیترات وجود نداشته و

اثرات دمای گرمادهی و زمان فراصوت بر غلظت نانوذره‌های نقره سنتز شده

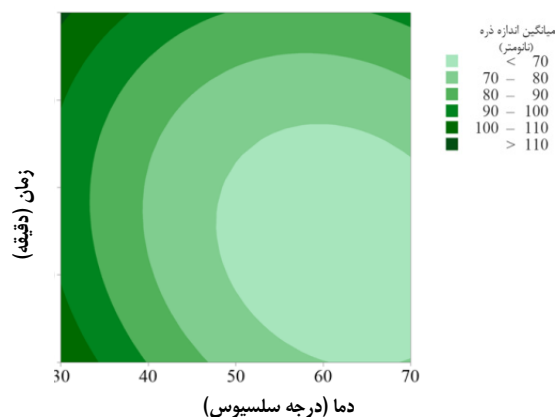
یکی از موارد مهم در سنتز نانوذره‌ها، غلظت این مواد است. هر چقدر فرآورده سنتز شده غلظت بیشتری داشته باشد، نشان‌دهنده کاهش یون‌های فلزی و تبدیل آن‌ها به نانوذره‌ها است. اثر متغیرهای مستقل زمان فراصوت و دمای گرمادهی بر غلظت نانوذره‌های نقره سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ نمودار دوبعدی سطح پاسخ برای تغییرهای مقدار غلظت نانوذره‌های نقره سنتز شده با دمای گرمادهی و زمان فراصوت

با توجه به نتیجه‌های نشان داده‌شده در شکل ۱، در مقادیر ثابت و بالای دمای گرمادهی، با افزایش زمان فراصوت، غلظت

زمان کوتاه فراصوت نیز نمی‌تواند از این رشد جلوگیری کند. از این رو، میانگین اندازه نانوذره‌های به‌دست‌آمده بالا است. هرچند که با افزایش زمان فراصوت تا حدودی رشد نانوذره‌های نقره کاهش یافته است. به نظر می‌رسد افزایش دمای اعمال شده موجب حرکت بیشتر مولکول‌های یون نقره و عوامل کاهنده می‌شود و با توجه به اینکه در این حالت، احتمال برخوردی اولیه ممکنه افزایش پیدا می‌کند، سرعت تشکیل هسته‌های اولیه نانوذره‌ها بیشتر و در نهایت میانگین اندازه ذره‌های به‌دست‌آمده پایین است.



شکل ۲ نمودار دوبعدی سطح پاسخ برای تغییرهای میانگین اندازه نانوذره‌های نقره سنتز شده با دمای گرمادهی و زمان فراصوت

اثرهای دمای گرمادهی و زمان استخراج بر ویژگی پاد اکسندگی نانوذره‌های نقره سنتز شده

نتیجه‌های مربوط به این متغیر در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، در مقادیر ثابت و پایین دمای گرمادهی، با افزایش زمان فراصوت از بیشترین مقدار ویژگی پاداکسندگی شروع شده است و رفته‌رفته کاهش پیدا می‌کند، ولی در مقادیر ثابت و بالای دمای گرمادهی، افزایش زمان فراصوت، این اثر روند به‌تقریب ثابتی خواهد داشت. در مقادیر ثابت بالا یا پایین زمان فراصوت با افزایش دمای گرمادهی، ویژگی پاداکسندگی روندی کاهشی دارد. این شکل همچنین،

هرچقدر دمای فرایند افزایش پیدا کند، تاثیری در شدت سنتز نداشته و در نهایت منجر به نانوذره‌های سنتز شده با غلظت پایین شده است.

اثرهای دمای گرمادهی و زمان استخراج بر میانگین اندازه نانوذره‌های نقره سنتز شده

متغیر وابسته در نظر گرفته شده دیگر میانگین اندازه ذره‌ها بوده که در میان متغیرهای متفاوت در نظر گرفته شده در پژوهش حاضر مهم‌ترین عامل است، چراکه با توجه تعاریف موجود در مراجع، میانگین اندازه ذره‌های فلزی بایستی کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد تا بتوان فرآورده تولید شده را در گروه نانوذره‌ها به حساب آورد. اثر متغیرهای مستقل زمان فراصوت و دمای گرمادهی بر میانگین اندازه نانوذره‌های نقره در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در مقادیر ثابت و پایین دمای گرمادهی با افزایش زمان فراصوت، میانگین اندازه ذره‌ها در ابتدا کاهش نسبی داشته و سپس دوباره افزایش پیدا کرده است، ولی تغییرهای ایجاد شده بسیار کم و به‌تقریب ثابت است. در مقادیر ثابت و بالای دمای گرمادهی، با افزایش زمان فراصوت، میانگین اندازه ذره‌ها رفته‌رفته افزایش پیدا کرده است. رفتارهای دوگانه مربوط به مقادیر پایین و بالای متغیرهای مستقل در نظر گرفته شده با توجه به مقدار $p < 0.05$ برای اثرات متقابل در جدول ۲، درستی نتیجه‌های گزارش شده را نشان می‌دهد. گستره ویژه‌ای از دمای گرمادهی (۵۰ تا ۷۰ °C) و زمان فراصوت (۱۰ تا حدود ۱۸ دقیقه)، گستره بهینه شرایط عملیاتی سنتز نانوذره‌های نقره است که کمترین میانگین اندازه ذره‌ها در این ناحیه به دست می‌آید و در شکل حاضر با ناحیه سبز کم‌رنگ نشان داده شده است. به نظر می‌رسد در مقادیر پایین گرمادهی، نانوذره‌های سنتز شده با توجه به اینکه انرژی فعال‌سازی و دمای اعمال شده مقادیر پایینی داشته، هر کدام از مولکول‌های یون نقره که با گروه‌های عاملی کاهنده موجود در عصاره برگ درخت سیب تبدیل به نانوذره نقره شده‌اند، منجر به رشد هسته‌های بلوری اولیه تشکیل شده، می‌شوند. از طرفی

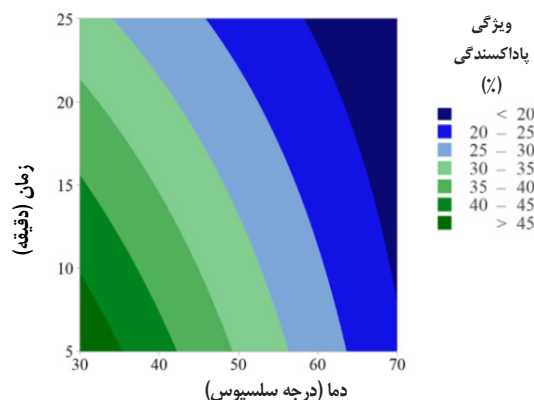
مشاهده می‌شود که تخریب عوامل مهارکننده رادیکال‌های آزاد تحت اثر دما و زمان بالا رخ خواهد داد.

بهینه‌سازی عامل‌های انتخاب‌شده برای سنتز نانوذره‌های نقره پس از انجام طراحی آزمایش، بررسی آماری و تحلیل‌های انجام‌گرفته از اثرات متغیرهای مستقل (دمای گرمادهی و زمان فراصوت) بر متغیرهای وابسته (غلظت، میانگین اندازه و ویژگی پاداکسندگی نانوذره‌های نقره سنتز شده)، بهینه‌سازی در دو حالت گرافیکی و عددی انجام گرفت که به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. در شکل ۴ گستره بهینه برای سنتز نانوذره‌های نقره با بیشترین غلظت، کمترین میانگین اندازه ذره‌ها و بیشترین ویژگی پاداکسندگی نشان داده شده است که با رنگ سفید مشخص شده است.

همچنین، گستره‌هایی که یکی از پاسخ‌های در نظر گرفته شده کمترین مقدار را خواهند داشت نیز مشخص و با رنگ خاکستری مشخص شده است. با توجه به اینکه گستره مشخص شده بازه بسیار زیادی را در بر گرفته است، بایستی بهینه‌سازی به صورت دقیق‌تر بررسی و منجر به نقطه ویژه‌ای شود. در آن نقطه، غلظت نانوذره‌های سنتز شده باید بیشترین، میانگین اندازه ذره‌ها کمترین و ویژگی پاداکسندگی بیشترین مقدار را داشته باشند که در این صورت بایستی از بهینه‌سازی عددی استفاده کرد.

در شکل ۵ این بهینه‌سازی گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نقطه بهینه به دست آمده از طراحی آزمایش مذکور مربوط به زمان گرمادهی ۱۵ دقیقه و دمای گرمادهی 70°C است که در این حالت اگر نانوذره‌های نقره سنتز شوند منجر به غلظت $31/48$ ppm میلی‌لیتر، میانگین اندازه ذره‌های 66 نانومتر با ویژگی پاداکسندگی $27/1\%$ خواهد شد که بایستی این نتیجه‌ها راستی آزمایی و راستی‌آزمایی شوند.

گستره‌های متفاوتی را در بازه 20% تا 45% نشان می‌دهد که کمینه بازه ویژگی پاداکسندگی در گستره دمایی 60°C تا 70°C و زمان فراصوت بیشتر از 10 دقیقه به دست خواهد آمد و در شکل حاضر با رنگ آبی نشان داده شده است.



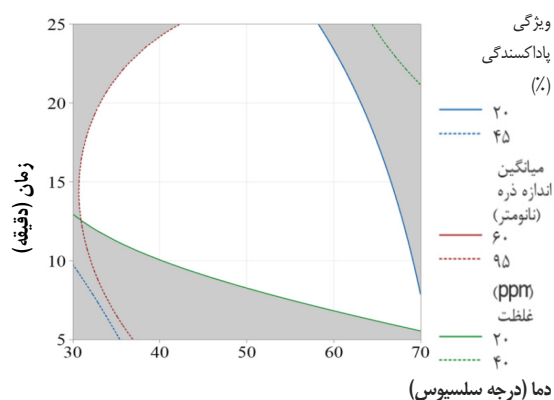
شکل ۳ نمودار دوبعدی سطح پاسخ برای تغییرهای ویژگی پاداکسندگی نانوذره‌های نقره سنتز شده با دمای گرمادهی و زمان فراصوت

بیشترین ویژگی پاداکسندگی نیز در گستره دمایی کمتر از 30°C و گستره زمانی 5 تا 10 دقیقه فراصوت که در شکل با رنگ سبز پررنگ نشان داده شده است به دست خواهد آمد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده و مقایسه آن با دیگر متغیرهای وابسته، در گستره‌های دمایی بالا، گرما و دمای اعمال شده اثرگذاری مناسبی بر غلظت و یا میانگین اندازه ذره‌ها داشته، ولی این اثرگذاری بر ویژگی پاداکسندگی عکس بوده و نامناسب است. به نظر می‌رسد دمای بالای اعمال شده موجب تخریب بخش‌هایی از ساختار نانوذره‌های سنتز شده و کاهش ویژگی پاداکسندگی می‌شود، همچنین، در گستره‌های بالای زمان فراصوت نیز این اثر مشاهده می‌شود که طولانی‌بودن این اثر نتیجه نامناسبی را بر ویژگی پاداکسندگی برجای می‌گذارد. زمانی که این دو اثر هم‌زمان اتفاق بیافتد، به عبارتی زمان بالا و دمای بالا هم‌زمان اعمال شود، اثر هم‌افزایی برای کاهش ویژگی پاداکسندگی

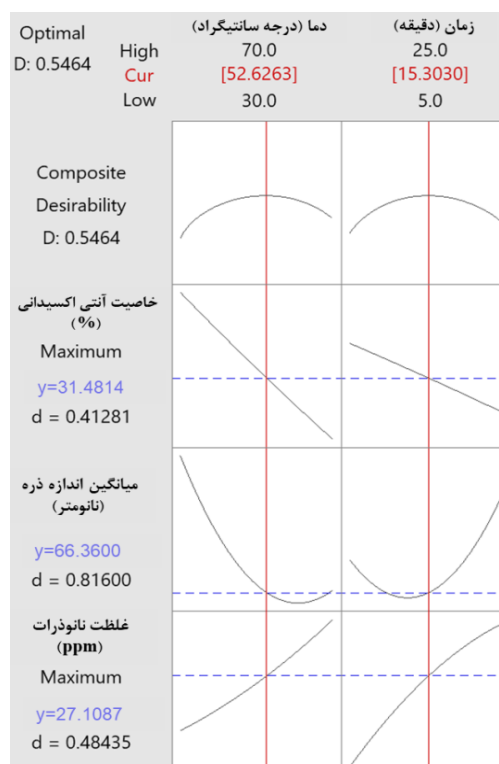
بررسی ویژگی‌های نانوذره‌های سنتز شده در شرایط بهینه با یافتن نقاط بهینه به دست آمده از بهینه‌سازی عددی، در شرایط به دست آمده از طراحی آزمایش، بایستی راستی‌آزمایی نتیجه‌های به دست آمده انجام می‌شد که در بخش حاضر، سنتز نانوذره‌های نقره انجام و مقادیر مربوط به متغیرهای وابسته (غلظت، میانگین اندازه و ویژگی پاداکسندگی) ارزیابی شد. پس از انجام آزمایش‌های مربوط به راستی‌آزمایی طراحی آزمایش، نتیجه‌ها حاکی از آن بود که با مقایسه نتیجه‌های پیش‌بینی شده و نتیجه‌های به دست آمده از انجام آزمایش‌ها، تفاوت معناداری بین داده‌های مدل پیش‌بینی با نتیجه‌های آزمایشگاهی وجود نداشت (غلظت ppm ۳۰/۸۷، میانگین اندازه ذره‌ها برابر با ۶۸ نانومتر و ویژگی پاداکسندگی برابر با ۲۵/۶٪). بنابراین، مدل‌های به دست آمده تأیید شدند و به درستی توانستند اثر متغیرهای مستقل را بر متغیرهای وابسته در گستره مورد نظر را مشخص کنند.

طیف‌سنجی فروسخ تبدیل فوریه FTIR عصاره برگ درخت سیب

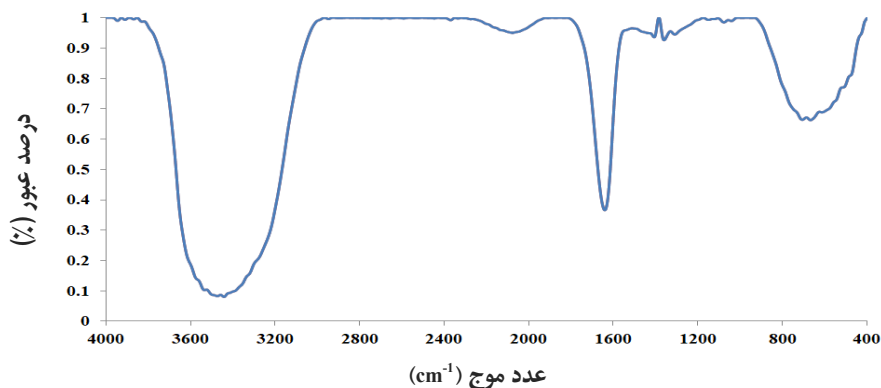
با توجه به اینکه وجود عوامل با ویژگی کاهش یون‌های فلزی بسیار حائز اهمیت است برای مشخص کردن گروه‌های عاملی کاهنده موجود در عصاره برگ درخت سیب از تجزیه طیف عبوری FTIR استفاده شد که نتیجه‌های آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل حاضر نشان داده شده است، چهار نوار شاخص در آن قابل تشخیص است که با اعداد موجی 3441.72 ، 2076.99 ، 1359.64 و 666.67 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH-)، آلدهیدی، آمینی و آلکینی هستند. عامل هیدروکسیل مربوط به حلال استخراج کننده (آب) عصاره است که مربوط به ویژگی کاهندگی آن است.



شکل ۴ بهینه‌سازی گرافیکی نانوذره‌های نقره سنتز شده



شکل ۵ مقادیر بهینه (بهینه‌سازی عددی) نانوذره‌های نقره سنتز شده



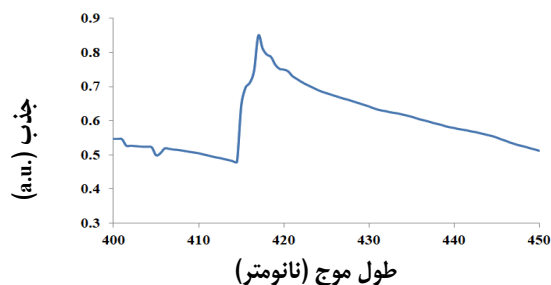
شکل ۶ طیف فروسرخ تبدیل فوریه FTIR عصاره برگ درخت سیب

واحد جذب است. با تبدیل میزان جذب به غلظت، با استفاده از رابطه تعریف شده توسط احمدی و همکارانش، غلظت به دست آمده ۲۶/۴۸ ppm به دست آمد که تفاوت جزئی با نتیجه‌های به دست آمده از بهینه‌سازی داشته و به نظر می‌رسد، مدل‌های ارائه شده از طراحی آزمایش، به خوبی نتیجه‌های به دست آمده را پیش‌بینی و درستی طراحی آزمایش را تأیید می‌کنند. پراکندگی نور پویا (DLS) برای بررسی میانگین اندازه ذره، شاخص پراکندگی و پتانسیل زتا نانوذره‌های نقره

با توجه به انتخاب میانگین اندازه ذره‌ها به‌عنوان یکی از متغیرهای وابسته در طراحی آزمایش، پس از سنتز نانوذره‌های نقره در نقطه بهینه به دست آمده از طراحی آزمایش، ارزیابی میانگین اندازه ذره‌ها با سه بار تکرار انجام گرفت که نتیجه‌های آن در شکل ۸-الف نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۸-الف مشاهده می‌شود، اندازه نانوذره‌های سنتز شده با توزیع مناسب و کمتر از ۱۰۰ نانومتر و میانگین سه تکرار انجام گرفته برابر با 68 ± 2 نانومتر است که تفاوت جزئی با نتیجه‌های به دست آمده از بهینه‌سازی عددی دارد. به نظر می‌رسد با توجه به میانگین اندازه نانوذره‌های نقره به دست آمده، پاسخ در نظر گرفته شده برای پیش‌بینی نتیجه‌ها مناسب است. همچنین، تحلیل آماری و طراحی آزمایش برای بررسی اثر متغیرهای مستقل دمای

طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش UV-Vis نانوذره‌های نقره

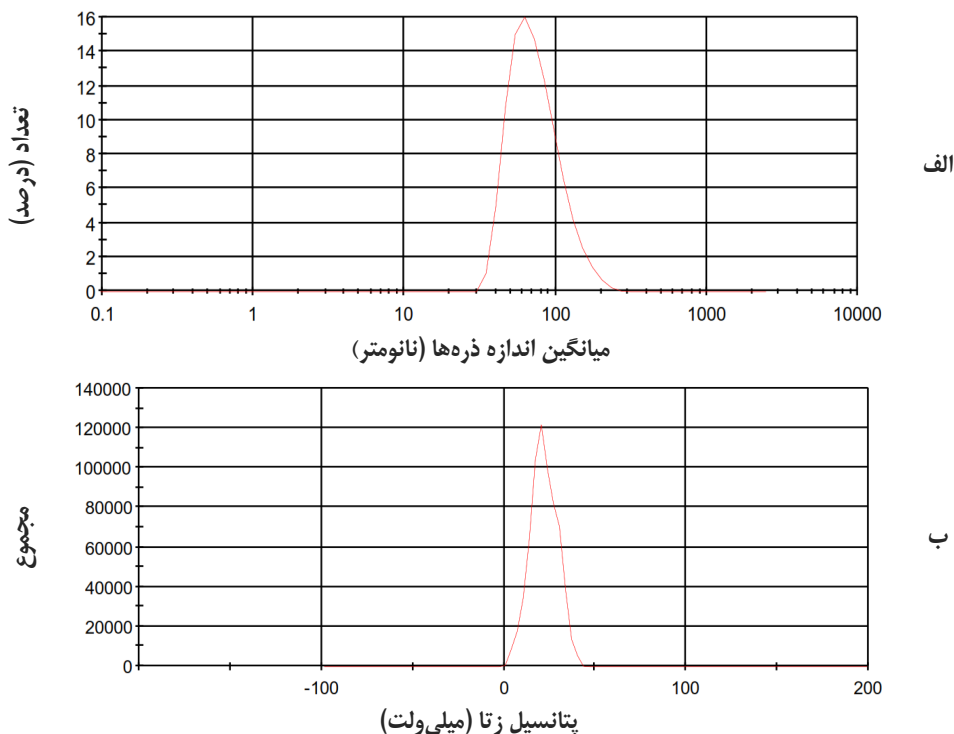
این طیف‌سنجی برای ارزیابی میزان جذب نور عبوری از نمونه بهینه نانوذره‌های نقره سنتز شده استفاده شد که یکی از پاسخ‌های اصلی طراحی آزمایش میزان غلظت نانوذره‌های نقره (میزان جذب) نیز بود. با توجه به رابطه به دست آمده توسط احمدی و همکارانش، می‌توان ارتباط خطی بین مقدار جذب و غلظت برقرار کرد. مقدار جذب نانوذره‌های نقره سنتز شده در نقطه بهینه پس از ۳ بار تکرار در شکل ۷ گزارش شده است.



شکل ۷ طیف مرئی-فرابنفش UV-Vis نانوذره‌های نقره سنتز شده در نقطه بهینه

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود بیشینه جذب در بازه ۴۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر به دست آمده و برابر با 0.831 ± 0.04

گرما دهی و زمان فراصوت به کار برده شده برای سنتز سبز نانوذره‌ها در پیش‌بینی نتیجه‌ها به درستی انجام شده است و نتیجه‌های به دست آمده، قابل قبول هستند.



شکل ۸ نمودار پراکندگی نور پویا (الف) و پتانسیل زتا نانوذره‌های نقره سنتز شده در نقطه بهینه (ب)

پتانسیل زتا نشان‌دهنده بار سطحی ذره‌ها بوده است و این عامل بدون توجه به علامت آن (مثبت یا منفی) هرچه قدر بزرگتر باشد، نشان‌دهنده بار سطحی بیشتر و قدرت دافعه بیشتر است که در نهایت منجر به پایداری هرچه بیشتر نانوذره‌های سنتز شده خواهد شد. در پژوهش حاضر نتیجه‌های به دست آمده مربوط به پتانسیل زتا قابل قبول و فرآورده سنتز شده از پایداری نسبی برخوردار است.

ویژگی پاداکسندگی نانوذره‌های نقره

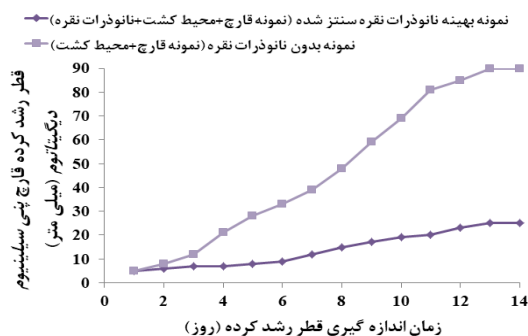
ویژگی پاداکسندگی نانوذره‌های نقره سنتز شده آخرین متغیر وابسته در نظر گرفته شده در طراحی آزمایش است، ویژگی

هم‌زمان با تحلیل پراکندگی نور پویا، دو عامل مهم شاخص پراکندگی (PDI) و پتانسیل زتا نیز ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانوذره‌های نقره سنتز شده دارای شاخص پراکندگی ۰٫۳۹۷ و پتانسیل زتای ۲۱٫۲ میلی‌ولت هستند. لازم به توزیع است که شاخص پراکندگی عددی بدون بعد بوده که در بازه صفر تا ۱ متغیر است. این متغیر هر چه قدر به صفر نزدیکتر باشد، نشان‌دهنده توزیع مناسب ذره‌ها و یکنواختی آنها است و برعکس هر چه قدر به ۱ نزدیک باشد، نشان‌دهنده غیریکنواختی و غیریکسان بودن ذره‌ها است [۲۰] که در پژوهش حاضر با نتیجه‌های به دست آمده از شاخص پراکندگی، نانوذره‌های سنتز شده یکنواختی مناسبی دارند، همچنین،

به ساختار فیزیکی این نوع باکتری‌ها است، به طوری که به تقریب ۹۰ تا ۹۵٪ دیواره سلولی باکتری‌های گرم مثبت از پپتیدوگلیکان تشکیل شده است [۲۲]. در حالی که دیواره سلولی در باکتری‌های گرم منفی از یک لایه نازک پپتیدوگلیکان و یک غشای بیرونی و یک لایه مستحکم لیپولی ساکارید تشکیل شده است.

ویژگی پادقارچی نانوذره‌های نقره

از دیگر ویژگی پادمیکروبی، می‌توان به ویژگی پادقارچی اشاره کرد که در پژوهش حاضر نانوذره‌های نقره سنتز شده در نقطه بهینه ارزیابی شدند و نتیجه‌های مربوط در شکل ۹ گزارش شده است. برای مقایسه اثر و ویژگی نانوذره‌های نقره نسبت به نمونه محیط کشت بدون نانوذره، نتیجه‌ها در یک نمودار رسم شد. ویژگی‌های نانوذره‌های نقره سنتز شده به مدت ۱۴ روز به طور دقیق بررسی و ارزیابی شد. همان طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، نمونه محیط کشت حاوی نانوذره‌های نقره پس از ۱۴ روز رشد آنچنانی نداشته و به خوبی از رشد قارچ *پنی‌سیلینیوم دیگیتاتوم* جلوگیری کرده است، در حالی که نمونه محیط کشت PDA بدون نانوذره‌ها پس از ۱۴ روز، تمامی سطح پلیت را پر و به طور کامل رشد کرد. با در نظر گرفتن کل قطر پلیت حاوی محیط کشت به اندازه ۹ سانتی‌متر و بیشترین رشد قارچ بر محیط کشت حاوی نانوذره‌های نقره به اندازه قطر ۲/۵ سانتی‌متر، بازده ویژگی پادقارچی اسانس حاضر، ۷۲/۲۲٪ است.



شکل ۹ مقدار رشد قارچ *پنی‌سیلینیوم دیگیتاتوم* در و بدون حضور نانوذره‌های نقره در محیط کشت

پاداکسندگی مواد اهمیت ویژه‌ای داشته و هرچقدر این مقدار بیشتر باشد، توانایی بالاتری در مهار رادیکال‌های آزاد از خود نشان می‌دهد. پس از ارزیابی آن با سه بار تکرار به روش DPPH مقدار ۲۸/۶۴٪ به دست آمد که تفاوت جزئی با نتیجه‌های پیش‌بینی شده از طراحی آزمایش (۳۱/۸۱٪) داشت. تفاوت جزئی به وجود آمده به نظر می‌رسد به دلیل بازه زمانی سنتز نانوذره‌ها تا ارزیابی ویژگی پاداکسندگی است.

ویژگی پادباکتریایی نانوذره‌های نقره

ویژگی پادباکتریایی نانوذره‌ها بسیار اهمیت دارد و در این میان نانوذره‌های نقره با توجه به مراجع، از ویژگی پادباکتریایی بالایی در برابر طیف‌های متفاوت باکتریایی برخوردار هستند [۲۱]. در پژوهش حاضر، از دو گونه باکتریایی گرم مثبت (*استافیلوکوکوس اورئوس*) و گرم منفی (*شرشیا کولی*) برای بررسی ویژگی پادباکتریایی نانوذره‌های نقره، عصاره برگ درخت سیب و محلول ۱ میلی‌مولار نقره نیترات استفاده شد و نتیجه‌های به دست آمده با یکدیگر مقایسه شدند. ارزیابی انجام گرفته با توجه به قطر هاله تشکیل شده در اطراف چاهک ایجاد شده اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها نشان داد، نانوذره‌های نقره در مهار رشد باکتری گرم مثبت و گرم منفی به ترتیب با قطر هاله ایجاد شده ۵۶ و ۴۸ میلی‌متر، بسیار ویژگی بالاتر و بیشتری نسبت به عصاره برگ درخت سیب (۱۶ و ۱۳ میلی‌متر به ترتیب برای گرم مثبت و گرم منفی) و محلول نقره نیترات (۸ و ۷ میلی‌متر به ترتیب برای گرم مثبت و گرم منفی) دارند. در سنتز نانوذره‌ها با توجه به اینکه نسبت سطح به حجم کاهش چشمگیری داشته، به نظر می‌رسد با توجه به اندازه ریز ذره‌ها، به راحتی توانایی عبور از دیواره سلولی و واپایش رشد ریزاندامگان را دارند و در نهایت مانع رشد آنان می‌شوند یا با چسپیدن به دیواره سلولی آن‌ها به عنوان عامل مختل‌کننده رشد عمل کرده و در نهایت ویژگی پادباکتریایی بالایی از خود نشان خواهند داد. همان گونه که گفته شد این اثر در باکتری گرم مثبت بیشتر بود و جلوگیری بهتری در برابر رشد این نوع باکتری از خود نشان داد. به نظر می‌رسد دلیل این تفاوت در ممانعت از رشد، مربوط

مناسبی از خود نشان دادند. در بررسی کاربردهای نانوذره‌های نقره سنتز شده، ویژگی پاداکسندگی بالا و همچنین، ویژگی پادباکتریایی و پادقارچی قابل قبول و مناسبی مشاهده شد.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از دانشگاه پیام نور بابت حمایت مالی طرح پژوهشی به شماره قرارداد ۱۰۳۴۰/۱/۱/۱۰۳۴۰ را به عمل آورند.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به‌دست آمده از پژوهش حاضر نشان داد که عصاره برگ درخت سیب را می‌توان به‌عنوان عامل کاهنده قوی در سنتز نانوذره‌های نقره به‌کارگرفت. روش سطح پاسخ به‌عنوان یکی از روش‌های طراحی آزمایش و تحلیل آماری به‌عنوان روشی مناسب در کاهش تعداد آزمایش‌ها و همچنین، یافتن نقاط بهینه در سنتز و تولید این نانوذره‌ها عمل کردند. همچنین، به‌کارگیری امواج فراصوت به تسریع هرچه بیشتر و بهتر سنتز نانوذره‌ها کمک کرد که در نهایت کاربرد و ویژگی

مراجع

- [1] Kirtane, A.R.; Verma, M.; Karandikar, P.; Furin, J.; Langer, R.; Traverso, G.; *Nature Nanotechnology* 16, 369-384, 2021.
- [2] Ahmad, S.; Munir, S.; Zeb, N.; Ullah, A.; Khan, B.; Ali, J.; Bilal, M.; Omer, M.; Alamzeb, M.; Salman, S.M.; *International Journal of Nanomedicine* 14, 5087-5107, 2019.
- [3] Naganthran, A.; Verasoundarapandian, G.; Khalid, F.E.; Masarudin, M.J.; Zulkharnain, A.; Nawawi, N.M.; Karim, M.; Che Abdullah, C.A.; Ahmad, S.A.; *Materials* 15, 427-439, 2022.
- [4] Alharbi, N.S.; Alsubhi, N.S.; Felimban, A.I.; *Journal of Radiation Research Applied Sciences* 15, 109-124, 2022.
- [5] Mustapha, T.; Misni, N.; Ithnin, N.R.; Daskum, A.M.; Unyah, N.Z.; *International Journal of Environmental Research Public Health* 19(2), 674-690, 2022.
- [6] Chung, I.-M.; Park, I.; Seung-Hyun, K.; Thiruvengadam, M.; Rajakumar G.; *Nanoscale Res. Lett.* 11, 1-14, 2016.
- [7] Esmaili, S.; Zinsaz, P.; Ahmadi, O.; Najjan, Y.; Vaghari, H.; Jafarizadeh-Malmiri, H.; *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 236, 1567-1581, 2022.
- [8] Eshghi, M.; Kamali-Shojaei, A.; Vaghari, H.; Najjan, Y.; Mohebian, Z.; Ahmadi, O.; Jafarizadeh-Malmiri, H.; *Green Processing Synthesis* 10, 606-613, 2021.
- [9] Ahmadi, O.; Jafarizadeh-Malmiri, H.; Jodeiri, N.; *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 233, 651-667, 2019.
- [10] Stirpe, M.; Palermo, V.; Bianchi, M.M.; Silvestri, R.; Falcone, C.; Tenore, G.; Novellino, E.; Mazzoni, C.; *BMC Complementary Alternative Medicine* 17, 1-7, 2017.
- [11] Alshahrani, S.H.; Alameri, A.A.; Zabibah, R.S.; Jalil, A.T.J.; Ahmadi, O.; Behbudi, G.; *Journal of the Mexican Chemical Society* 66(4), 480-487, 2022.
- [12] Khalilnejad, A.; Lashkari, R.; Iravani, M.; Ahmadi, O.; "Saint Petersburg 2020 Conference Proceeding", European Association of Geoscientists and Engineers., November 16-19, 2020.
- [13] Manjamadha, V.; Muthukumar, K.; *Bioprocess Biosystems Engineering* 39, 401-411, 2016.
- [14] Zhang, C.; Hu, Z.; Deng, B.; *Water research* 88, 403-427, 2016.
- [15] Ibrahim, S.; Ahmad, Z.; Manzoor, M.Z.; Mujahid, M.; Faheem, Z.; Adnan, A.J.S.R. 11, 1-18, 2021.
- [16] Ahmadi, O.; Seifi, M.; Jafarizadeh-Malmiri, H.; *Iranian Chemical Engineering Journal* 20, 82-96, 2021.
- [17] Ahmadi, O.; Jafarizadeh-Malmiri, H.; *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 235, 629-648, 2021.
- [18] Ahmadi, O.; Jafarizadeh-Malmiri, H.; *Green Processing Synthesis* 10, 430-439, 2021.

- [19] Ahmadi, O.; Jafarizadeh-Malmiri, H.; Food Science Biotechnology 29, 783-792, 2020.
- [20] Abdelsalam, N.R.; Fouda, M.M.; Abdel-Megeed, A.; Ajarem, J.; Allam, A.A.; El-Naggar, M.E.; International Journal of Biological Macromolecules 133, 1008-1018, 2019.
- [21] Tang, S.; Zheng, J.; Adv. Healthc. Mater. 7, 1701503, 2018.
- [22] Rajeshkumar, S.; Bharath, L.; Chemico-biological Interactions 273, 219-227, 2017.

سنتر و به کارگیری مشتق فسفوناتو کالیکس [۴] آرن به عنوان عامل پخش کننده مؤثر سیلیکا در آمیزه‌های لاستیکی پر شده با سیلیکا

نسرین همراهِ جو^۱، سعید تقوایی گنجه علی^{۲*} و رضا زادمرد^۳

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

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

۳. استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

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



10.30495/JACR.2022.1945198.1988



20.1001.1.27835324.2023.17.1.6.4

چکیده

در این پژوهش، ساختار ۱۷،۲۳،۱۱،۵-تتراکیس(دی اتیل فسفوناتو)-۲۵،۲۶،۲۷،۲۸-تترابوتوکسی کالیکس [۴] آرن (CPD) سنتر و اثر آن به عنوان عامل کمک فرایند بر بهبود پراکنش سیلیکا در آمیزه رویه تایر سواری بررسی شد. برای این منظور آمیزه شاهد و همچنین، یک آمیزه دیگر حاوی CPD به عنوان عامل کمک فرایند به همراه سایر اجزای آمیزه کاری بر پایه دو کائوچوی SBR و PBR تهیه شد. پس از پخت، آزمون‌های مکانیکی شامل استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی و همچنین، آزمون SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) انجام شد. با توجه به نتیجه‌های آزمون‌های کشش و شارش‌سنجی، تغییرهای قابل توجهی در این ویژگی‌ها مشاهده نشد. بررسی تصاویر SEM نشان داد که استفاده از CPD به عنوان عامل کمک فرایند تأثیر چشمگیری بر بهبود پراکنش سیلیکا در بستر بسیار در مقایسه با آمیزه شاهد داشت. بنابراین، با بهبود پراکنش سیلیکا، ویژگی فیزیکی مکانیکی آمیزه رویه تایر حاوی CPD بهبود و در نتیجه کارایی تایر افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: کالیکس [۴] آرن، پراکنش، سیلیکا، آمیزه رویه تایر، لاستیک.

مقدمه

رابری، سطح قطبی آن است که پراکندگی ذره‌های سیلیکا را در بستر لاستیکی چسبناک بسیار دشوار می‌کند و در نتیجه موجب تجمع این ذره‌ها و کاهش سطح ویژه خود می‌شود [۱۴ و ۱۵]. به‌طور کلی، ترکیب‌های رویه تایر ESBR/BR پر شده از دوده و سیلیکا را می‌توان در صنعت تایر به کار برد، اما چالش اصلی، ارتقاء مثلث جادویی همراه با بهبود پراکنش ذره‌های سیلیکا در بستر لاستیکی است [۱۶]. یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای بهبود این ویژگی، افزودن یک عامل کمک فرایند به آمیزه لاستیکی است. عوامل کمک فرایند که در ترکیب‌های رویه تایر به کار می‌روند، موادی هستند که برای کمک به اختلاط، بهبود کشسانی و بهبود چسبندگی و کاهش انرژی مصرفی به آمیزه افزوده می‌شوند. کمک فرایندها می‌توانند برهم‌کنش بین رابر-پرکننده و پراکنش پرکننده‌ها را نیز بهبود دهند [۱۷]. کمک فرایندها شامل نرم‌کننده پیتایزر، صابون اسیدهای چرب، صابون استرهای چرب، روغن‌ها، رزین‌ها، بسپارهای مایع، واکس‌ها و برخی از عامل‌های پخت هستند.

کالیکس‌آرن نام گروه جدیدی از درشت‌حلقه‌ها است که حفره‌ای تشکیل شده از واحدهای فنلی دارد و با پل‌های متیلنی به یکدیگر پیوند شده‌اند [۱۸]. کالیکس‌آرن‌ها لبه بالایی، لبه پایینی و لبه میانی دارند. این ترکیب‌ها دارای ویژگی خاصی از جمله توانایی عامل دار شدن در هر دو لبه بالایی و پایینی بوده به گونه‌ای که اسکلت مولکولی کالیکس‌آرن‌ها را تبدیل به یک گیرنده مهم در تهیه مواد کرده و به‌عنوان گیرنده‌های ابرمولکولی برای بازشناختی مولکولی، حسگری و خود تجمعی، کاتالیستی، علوم نانو، دارورسانی و جداسازی کاربرد دارند [۱۹]. استفاده از مشتق‌های کالیکس [۴] آرن به‌عنوان جاذب پرکننده [۲۰]، رزین چسبناک‌کننده [۲۱] و انتخابگر [۲۲]، در صنعت لاستیک مطالعه شده‌اند. ملک زاده و همکارانش [۲۳] یک عامل جفت‌کننده سیلانی جدید بر پایه کالیکس‌آرن را معرفی کرده و اثر آن بر آمیزه رابری را بررسی کردند.

تایر یکی از مهم‌ترین اجزای خودروی سواری، نقش بسیار مهمی در فرمان‌پذیری، ایمنی و راحتی سرنشینان آن ایفا می‌کند. بنابراین، طراحی آمیزه اجزای تشکیل‌دهنده آن بسیار پیچیده است. اتحادیه اروپا در تاریخ ۱ نوامبر ۲۰۱۲ قانونی در خصوص برچسب انرژی تایر برپایه ویژگی‌های زیست‌محیطی و ایمنی تایر که همان کاهش مصرف سوخت^۱ است، چنگزنی به سطح جاده خیس^۲ و میزان صدای تایر^۳ برحسب دسی بل، معرفی کرده است [۱]. بر این اساس رویه تایر^۴ یکی از مهم‌ترین قسمت‌های تایر است که نقش کلیدی را در بهبود این سه عامل ایفا می‌کند. رویه تایر، قسمت بیرونی تایر است که با سطح جاده تماس دارد و از پوشش داخلی آن در برابر خطرهای جاده محافظت می‌کند. افزون بر شکل، عملکرد تایر به‌شدت به ویژگی رویه تایر بستگی دارد [۲]. بنابراین، تلاش‌های زیادی برای بررسی عامل‌های مؤثر بر عملکرد تایر، برای مثال، فعال‌کننده‌ها [۳ و ۴]، پرکننده‌ها [۵ تا ۷] عوامل جفت‌کننده سیلانی [۸ و ۹]، کمک فرایندها [۱۰ تا ۱۲] انجام شده است.

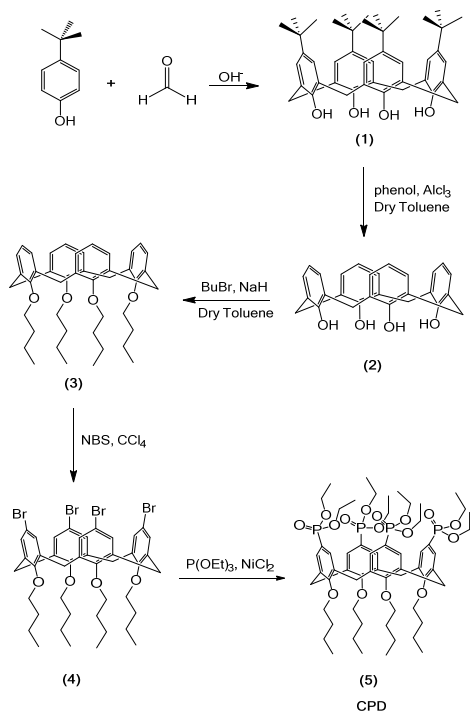
سیلیکا و دوده، از جمله پرکننده‌های تقویت‌کننده‌ای هستند که به‌طور گسترده در لاستیک استفاده می‌شود. به‌دلیل ویژگی‌های سطحی متفاوت، هر دو پرکننده می‌توانند متراکم شوند، اما علت چنین تجمعی یکسان نیست و منجر به تفاوت در توانایی پراکندگی می‌شود. برهم‌کنش پرکننده - پرکننده دوده به‌طور عمده از راه نیروهای به‌نسبت ضعیف واندروالس ایجاد می‌شود که می‌تواند به‌راحتی در طول اختلاط شکسته شود. در مقابل، تجمع سیلیکا به‌دلیل پیوند هیدروژنی افزون بر نیروهای واندروالس و سایر برهم‌کنش‌های فیزیکی است که منجر به برهم‌کنش پرکننده-پرکننده بسیار قوی‌تر می‌شود [۱۳]. مشکل اصلی سیلیکا به‌عنوان پرکننده در آمیزه‌های

1. Rolling resistance

2. Wet grip

3. Noise

4. Tread



شکل ۱ مراحل سنتز مشتق فسفوناتو کالیکس [۴] آرِن

سنتز پارا ترشیو بوتیل کالیکس [۴] آرِن (۱)

این ترکیب مطابق با روش گوتچه که پیش از این گزارش شده است، تهیه شد [۲۴]. در پایان بلورهای سفید و درخشان کالیکس [۴] آرِن با بازده ۶۲٪ به دست آمد.

M.p.: ۳۴۲-۳۴۴ °C; ATR-FTIR (ν_{\max} , cm^{-1}): ۳۱۶۹, ۲۹۵۵, ۱۲۰۰, ۱۴۰۱; ^1H NMR (۴۰۰ MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): ۱٫۲۱ (s, ۳۶H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$), ۳٫۵۱ (d, ۴H, ArCH_2Ar , J ۱۲٫۸ Hz), ۴٫۲۶ (d, ۴H, ArCH_2Ar , J ۱۲٫۸ Hz), ۷٫۰۶ (s, ۸H, Ar-H), ۱۰٫۳۴ (s, ۴H, OH); ^{13}C NMR (۱۰۰ MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$): ۳۱٫۳, ۳۲٫۴, ۳۴٫۰, ۱۲۶٫۲, ۱۲۸٫۴, ۱۴۴٫۵, ۱۴۶٫۶.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، تأثیر احتمالی کالیکس آرِن به‌عنوان یک عامل کمک فرایند بر عملکرد رویه تاپر در پژوهش‌های اخیر بررسی نشده‌اند.

در این پژوهش، ابتدا ترکیب ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳، تتراکسیس (دی‌اتیل فسفوناتو)-۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸ تتراپوتوکسی کالیکس [۴]-آرِن (CPD) سنتز شد و اثر آن به‌عنوان عامل کمک فرایند در آمیزه لاستیکی بر پایه SBR/BR به‌منظور بهبود پراکنش در آمیزه رویه تاپر بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد مصرفی کائوچوی استایرن بوتادی‌ان مورد استفاده، SBR 1502 ساخت پتروشیمی تخت جمشید و کائوچوی بوتادی‌ان با همپار سیس بالا (۹۶٪) ساخت پتروشیمی اراک است. دوده نوع N-330 به‌عنوان پرکننده ساخت شرکت دوده پارس ایران و روغن آروماتیک به‌عنوان نرم‌کننده متعلق به شرکت ایرانول بود. روی اکسید ساخت شرکت شکوهیه ایران و استتاریک اسید از شرکت Acidchem کشور مالزی به‌عنوان فعال‌کننده، تهیه شدند. TMQ به‌عنوان پاداکسنده، CBS و DPG به‌عنوان شتاب‌دهنده، و گوگرد معمولی به‌عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی ساخت شرکت Taizhou Huangyan Donghai Chemical چین بودند. سیلیکای مصرفی به‌عنوان پرکننده تقویت‌کننده، متعلق به شرکت Evonik آلمان، TESPT^۱ مورد استفاده متعلق به شرکت Shin-Etsu ژاپن و پارافین وکس به‌عنوان پاداوزون متعلق به شرکت Acidchem کشور مالزی بودند. تاخیرانداز PVI نیز از شرکت Changde Dingyuan چین خریداری شد. سنتز مشتق CPD برپایه روش ارائه‌شده در بخش سنتز، انجام شد. همه مواد و حلال‌های مورد استفاده در این سنتز از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. مراحل سنتز مشتق فسفوناتو کالیکس [۴] آرِن از پارا ترشیو بوتیل فنل در شکل ۱ آورده شده است.

1. Bis(3-(triethoxysilyl)-propyl) tetrasulfide (TESPT)

سنتز کالیکس [۴] آرن (۲)

۳۳/۳ گرم پارترشیوبوتیل کالیکس [۴] آرن (۱)، ۲/۲۵ گرم فنل و ۳/۵ گرم آلومینیم کلرید در ۳۰ میلی لیتر حلال تولوئن خشک و در دمای اتاق به مدت ۱/۵ ساعت به شدت هم زده شد (آزاد شدن گاز بوتن). برای به دست آوردن فراورده، محلول نارنجی به دست آمده با ۱۲/۵ میلی لیتر کلریدریک اسید ۱ نرمال (گرمازا) شسته و فاز آلی به دست آمده با نمک سدیم سولفات خشک شد. پس از تقطیر حلال، جامد قرمز رنگی به دست آمد و در حداقل حلال حل شد. پس از افزودن متانول رسوب سفید با بازده ۵۱٪ به دست آمد [۲۵].

M.p.: ۳۱۳-۳۱۶ °C; ¹H NMR (۵۰۰ MHz, CDCl₃, δ(ppm)): ۳/۴۷ (d, ۴H), ۴/۱۵ (d, ۴H), ۶/۶۸ (t, J ۱۰/۸ Hz, ۴H), ۶/۹۹ (d, J ۱۱/۲ Hz, ۸H), ۱۰/۱۲ (s, ۴H, OH).

سنتز ۲،۶،۲۶،۲۸ تترابوتوکسی کالیکس [۴] آرن (۳)

۲ گرم سدیم هیدرید ۶۰٪ در روغن معدنی با ۴۰ میلی لیتر هگزان خشک شسته و سپس ۸۰ میلی لیتر تولوئن خشک و ۱/۰۶ گرم کالیکس [۴] آرن (۲) به آن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۵ °C به مدت یک ساعت هم زده شد و در نهایت ۱۰/۲۵ گرم n-برموبوتان قطره قطره افزوده و ۲۴ ساعت در این دما بازروانی شد. پس از تبخیر حلال، مخلوط به دست آمده با سوانگاری با حلال پترولیوم اتر / اتیل استات (۱٪) با بازده ۳۳٪ جداسازی شد [۲۶].

¹H NMR (۳۰۰ MHz, CDCl₃, δ(ppm)): ۰/۹۲ (t, J ۱۱/۲ Hz, ۱۲H), ۱/۳۹ (m, J ۱۱/۷ Hz, ۸H), ۱/۸۲ (m, J ۱۱/۵ Hz, ۸H), ۳/۱۰ (d, J ۱۳/۰ Hz, ۴H), ۳/۸۱ (t, J ۱۱/۲ Hz, ۸H), ۴/۴۰ (d, J ۱۲/۹ Hz, ۴H), ۶/۵۲ (m, ۸H).

سنتز ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳ تترابرمومو (دی اتیل فسفوناتو)-۲۵، ۲۶، ۲۷،

۲۸ تترابوتوکسی کالیکس [۴] آرن (۴)

۱/۸۲ گرم از ترکیب ۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸ تترابوتوکسی کالیکس [۴] آرن (۳) و ۲/۲۵ گرم از NBS در ۶۰ میلی لیتر تتراکلرید کربن هم زده شد و سپس، ۲۴ ساعت تحت نور مستقیم لامپ قرار گرفت و بازروانی شد. رسوب سوکسینید شناور بر محلول صاف و حلال تتراکلرید تقطیر شد. جامد نارنجی باقیمانده در هگزان/اتیل استات (۲۰:۱) حل و تحت گرما یک ساعت بازروانی شد. محلول داغ صاف و ماده اولیه جدا شد. در نهایت مخلوط فراورده در حلال پترولیوم اتر / اتیل استات (۲٪) با بازده ۱۷٪ جداسازی شد [۲۷].

C_{۴۴}H_{۷۶}O_۴Br_۴; Molecular Weight: ۱۰۸۰/۲۴; m.p.: ۱۸۰-۱۸۲ °C; ¹H NMR (۳۰۰ MHz, CDCl₃, δ(ppm)): ۰/۹۴ (t, J ۱۰/۸ Hz, 12H), ۱/۳۹ (m, J ۶/۶ Hz, ۸H), ۱/۸۱ (m, J ۶/۸ Hz, ۸H), ۳/۰۹ (d, ۴ J ۱۳/۸ Hz, H), ۳/۸۱ (t, J ۱۱/۱ Hz, ۸H), ۴/۳۵ (d, J ۱۳/۸ Hz, ۴H), ۶/۷۳ (s, ۴H).

سنتز ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳ تتراکسیس (دی اتیل فسفوناتو)-۲۵، ۲۶، ۲۷

۲۸ تترابوتوکسی کالیکس [۴] آرن (CPD)

۰/۵۲ گرم (۰/۵ میلی مول) ترکیب ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳ تترابرمومو (دی اتیل فسفوناتو)-۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸ تترابوتوکسی کالیکس [۴] آرن (۴)، ۰/۰۳ گرم (۰/۲۵ میلی مول) نیکل کلرید را در ۳ میلی لیتر حلال بنزونیتریل تحت گاز آرگون حل کرده و به دمای ۱۸۰ °C رسانده شد. سپس ۰/۷ گرم (۰/۸۳ میلی مول) P(OEt)₃ به آهستگی به مخلوط واکنش افزوده شد. در نهایت به مدت ۱ ساعت مخلوط واکنش هم زده و بازروانی شد. پس از محیط رسانده و سپس با ۱۰۰ میلی لیتر حلال تولوئن رقیق شد. فاز آلی ۵ مرتبه با محلول آبی آمونیاک ۵٪ شسته شد. فاز آلی جمع آوری و با منیزیم سولفات خشک و بنزونیتریل با دستگاه

تهیه آمیزه‌های لاستیکی

در این پژوهش، دو آمیزه لاستیکی تهیه شد که فرمول بندی آن‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. اختلاط آمیزه‌های لاستیکی با میل دو غلظتی بر پایه استاندارد ASTM D3182 و با مقیاس آزمایشگاهی است.

جدول ۱ فرمول بندی آمیزه‌های لاستیکی

نام آمیزه		اجزای آمیزه کاری phr*
A	B	
۳۰	۳۰	پلی بوتادی ان BR
۷۰	۷۰	استایرن بوتادی ان SBR
۴۵	۴۵	دوده N330
۲۰	۲۰	سیلیکا
۱	۱	سیلان (TESPT)
۳	۳	روی اکسید
۲	۲	استناریک اسید
۱٫۶	۱٫۶	گوگرد
۲	۲	P-Wax
۱٫۵	۱٫۵	IPPD
۱	۱	TMQ
۳۷	۳۷	روغن آروماتیک
۱٫۴	۱٫۴	CBS
۲	۲	DPG
۰٫۳	۰٫۳	PVI
-	۲	CPD

*Phr: قسمت به ازای صد قسمت کائوچو BR/SBR

نتیجه‌ها و بحث

آزمون شارش‌سنجی

آزمون شارش‌سنجی برای بررسی ویژگی‌های شارش‌شناسی آمیزه‌های لاستیکی از زمان شروع پخت تا پخت نهایی انجام می‌گیرد. نتیجه‌های به‌دست آمده از این آزمون روی آمیزه شاهد و آمیزه حاوی مشتق CPD در جدول ۲ نشان داده شده است.

تبخیر چرخان، تبخیر شد. آن‌چه باقی ماند با ستون سوانگاری و حلال ۱:۱ اتیل استات/متانول خالص شد. به این ترتیب مقدار ۳۸۰ میلی‌گرم با بازده ۶۲٪ از فراورده ۵ به‌دست آمد [۲۸].

$C_6.H_{16}.O_{16}.P_4$; Molecular Weight: ۱۱۹۳٫۲۶; mp: ۱۵۴-۱۵۶°C; 1H NMR (۵۰۰ MHz, DMSO, δ (ppm)): ۰٫۹۰ (t, J ۱۳٫۲ Hz, 12 H), 1.09 (t, J 7.0 Hz, 24 H), ۱٫۴۰-۱٫۴۵ (m, J ۷٫۶ Hz, ۸ H), ۱٫۸۶-۱٫۹۳ (m, J ۷٫۶ Hz, ۸ H), ۳٫۴۱ (d, J ۱۲٫۹ Hz, ۴ H), ۳٫۶۷-۳٫۷۹ (q, J ۷٫۰ Hz, ۱۶ H), ۳٫۹۴ (t, J ۷٫۵ Hz, ۸ H), ۴٫۳۴ (d, J ۱۲٫۸ Hz, ۴ H), ۷٫۱۷ (d, J_{P-H} ۱۳٫۲ Hz, ۸ H); ^{13}C NMR (۷۵ MHz, DMSO), δ (ppm): ۱۴٫۲۰, ۱۶٫۳۴ (d, J ۵٫۶۵ Hz), ۱۹٫۱۱, ۳۰٫۰۶, ۳۲٫۱۰, ۶۱٫۷۶ (d, J ۵٫۶۶ Hz), ۷۳٫۵۹, ۱۲۰٫۹۶, 123.481۲۳/۴۸, ۱۳۲٫۰۹ (d, J ۱۰٫۷۴ Hz), ۱۳۴٫۷۵ (d, J ۱۵٫۸۲ Hz), ۱۵۹٫۵۸ (d, J ۳٫۹۶ Hz); ^{31}P NMR (۸۱MHz, DMSO), δ (ppm): ۲۳٫۸۰; MS (FD): $m/z = ۱۲۱۵ (M^+Na^+)$; Anal. Calc. for $C_6.H_{16}.O_{16}.P_4$: C ۶۰٫۳۹, H ۷٫۷۷; found: C ۶۱٫۱۳, H ۷٫۸۳%.

دستگاه‌ها و آزمون‌ها

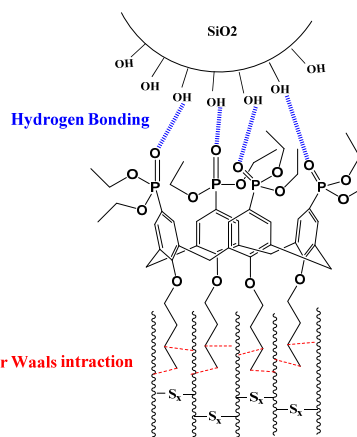
برای مخلوط‌سازی آمیزه، میل دو غلظتی آزمایشگاهی مدل SYM-8 ساخت چین برپایه استاندارد ASTM D3182 به‌کارگرفته شد. ویژگی‌های شارش‌سنجی با دستگاه شارش‌سنج MDR 2000 ساخت شرکت HIWA برپایه استاندارد ASTM D5289 بررسی شد. آزمون کشش با دستگاه Universal Testing Machine ساخت شرکت Testometric برپایه استاندارد ASTM D412 (Die C) انجام گرفت. مقدار پراکنش پرنکنده با میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips-XL 30 ساخت هلند در ولتاژ ۲۵ کیلوولت بررسی شد.

CPD با ایجاد پیوند با سیلیکا از طریق لبه بالایی کالیکس آرن و پیوند واندروالس مناسب با بستر کشپاری از راه لبه پایینی کالیکس آرن (شکل ۲) بیشترین چگالی پیوندهای عرضی را دارد.

زمان پخت آمیزه (Tc90) یکی از مهم‌ترین عامل‌ها در پخت آمیزه لاستیکی است که بیانگر مدت زمانی است که آمیزه به ۹۰٪ حالت پخت کامل خود می‌رسد، در آمیزه B کاهش یافته است. این امر در صنعت لاستیک بسیار مطلوب است، زیرا موجب کاهش انرژی مصرفی و زمان پخت می‌شود.

عامل TS₂ بیانگر زمان برشته‌گی آمیزه است و در آمیزه B در مقایسه با آمیزه شاهد کاهش یافته که نشان‌دهنده اثر CPD بر تعامل مثبت با شتاب‌دهنده است و منجر به شروع زودتر فرایند ولکانیزاسیون می‌شود.

عامل CRI بیانگر شیب سرعت پخت است و در آمیزه B کاهش یافته است. CPD به دلیل برهم‌کنش با سیلیکا موجب دشوار شدن حرکات زنجیره‌ها و در نتیجه پایین آمدن عامل CRI می‌شود و بیانگر این است که گشتاور و زمان بیشتری برای پخت زنجیره‌های بسیار مورد نیاز است.



شکل ۲ برهم‌کنش CPD از لبه پایینی آن با کشپار (برهم‌کنش واندروالس، برهم‌کنش آب‌گریز) و از لبه بالایی آن با گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا (پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش آب‌دوست)

عامل MH-ML که بیانگر تغییرهای گشتاور آمیزه در حین پخت و چگالی پیوندهای آمیزه است، برای آمیزه B بیشتر از آمیزه شاهد است که این امر به پراکندگی بهتر مواد شیمیایی ترکیب B به دلیل حضور CPD به عنوان عامل کمک فرایند مربوط می‌شود. آمیزه B با توجه به رفتار ساختاری دوگانه

جدول ۲ داده‌های آزمون شارش‌سنجی* آمیزه‌های لاستیکی

نام آمیزه	گشتاور کمینه (dN.m)	گشتاور بیشینه (dN.m)	دلتای گشتاور (dN.m)	زمان پخت (Min)	زمان برشته‌گی (Min)	سرعت پخت (Min ⁻¹)
A	۱,۳۴۳ ± ۰,۲۱۳	۷,۵۷۰ ± ۰,۱۲۱	۶,۲۲۷ ± ۰,۲۳۴	۱۳,۶۷۲ ± ۰,۲۲۳	۷,۰۶ ± ۰,۲۱۱	۱۵,۱۲۵ ± ۰,۴۴۴
B	۱,۶۵۵ ± ۰,۱۲۱	۸,۵۵۳ ± ۰,۱۴۵	۶,۸۹۷ ± ۰,۰۲۷	۱۳,۳۶۸ ± ۰,۳۳۳	۵,۹۵۹ ± ۰,۲۳۴	۱۳,۴۹۶ ± ۰,۳۸۲

* Rheometry

داده است. استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه پارگی آمیزه B نسبت به آمیزه شاهد افزایش یافته است. همچنین، مدولوس ۱۰۰٪ و مدولوس ۳۰۰٪ در مقایسه با آمیزه شاهد کاهش داشته است که این می‌تواند به دلیل تأثیر CPD بر رفتار الاستومر-پرکننده باشد که به دلیل انعطاف‌پذیری ساختاری بالای آن است.

سال هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

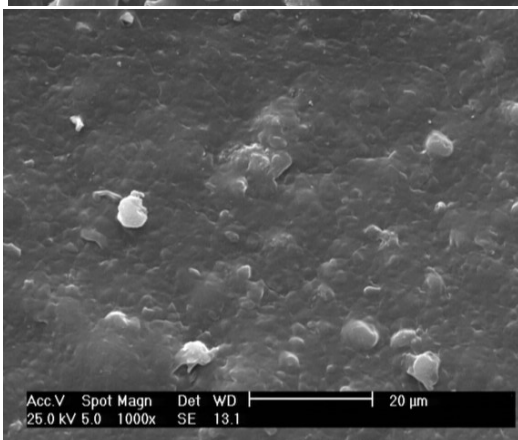
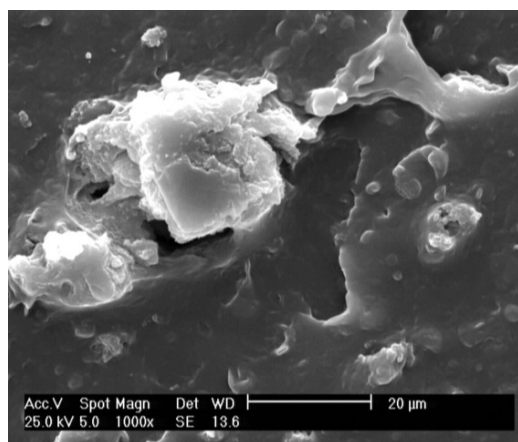
آزمون کششی

آزمون کشش بر نمونه دمبلی شکل از ورقه‌های آمیزه پخت‌شده به ضخامت ۲ میلی‌متر، عرض ۲۵ میلی‌متر و طول ۱۰۰ میلی‌متر و کشیدن آن‌ها از دو انتهای دمبل با دستگاه انجام گرفت. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون کشش شامل استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه پارگی، مدولوس در ۱۰۰٪ کشش و مدولوس در ۳۰۰٪ کشش در جدول ۳ نشان

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

جدول ۳ داده‌های آزمون کشش آمیزه‌های لاستیکی

نام آمیزه	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	مدولوس ۱۰۰ (MPa)	مدولوس ۳۰۰ (MPa)
A	۰,۸۷۶ ± ۱۳,۱۷۹	۲۸,۲۵۱ ± ۶۴۷,۶۹۳	۰,۰۲۷ ± ۱,۷۴۲	۰,۰۳۸ ± ۵,۰۴۲
B	۱۳,۸۴۷ ± ۰,۴۷۷	۷۰,۳۲۱ ± ۲۳,۶۰۶	۱,۶۴۲ ± ۰,۰۲۸	۴,۷۳۲ ± ۰,۰۹۸



شکل ۳ تصاویر SEM آمیزه A و B

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی

مطالعه اثر CPD به‌عنوان عامل کمک فرایند بر پراکنش ذره‌های سیلیکا در بستر رابری و مقایسه آن با آمیزه شاهد، با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت. سطح مورد نظر برای عکسبرداری با لایه‌هایی از طلا پوشش داده شد. تصاویر SEM در شکل ۳ نشان داده شده است.

برپایه تصویرهای SEM، وجود مقادیر CPD منجر به پراکندگی بهتر ذره‌های سیلیکا به‌عنوان پرکننده در بستر رابری می‌شود که به دلیل ساختار CPD است. CPD دارای تعامل دو طرفه با پیوند لبه بالایی آن از راه گروه‌های فسفونات با گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا (پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش آب‌دوست) و پیوند لبه پایینی آن به بستر رابری از راه گروه‌های آلکوکسی (برهم‌کنش واندروالس، برهم‌کنش آب‌گریز) است. این رفتار ساختاری دوگانه ارزشمند CPD می‌تواند منجر به پراکندگی بهتر ذره‌های سیلیکا در بستر رابری شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای بهبود پراکنش، ساختار کالیکس آرن (CPD) به‌عنوان عامل کمک فرایند سنتز شد. شناسایی ساختاری CPD با FTIR و NMR انجام شد. نتیجه‌های

در بستر رابری به عنوان عامل کمک فرایند بهبود می بخشد. نتیجه های به دست آمده از آزمون شارش سنجی و آزمون کشش بیانگر این است که آمیزه B در گستره قابل قبول قرار می گیرد.

به دست آمده از آزمون SEM نشان دهنده این است که CPD می تواند به عنوان یک پل بین بستر رابری و پرکننده، در نتیجه ساختار ویژه خود عمل کند. بنابراین، CPD پراکنش سیلیکا را

مراجع

- [1] D'Apuzzo, M.; Evangelisti, A.; Nicolosi, V.; *Accident Analysis & Prevention* 138, 105462, 2020.
- [2] Hirata, Y.; Kondo, H.; Ozawa, Y., "Natural rubber (NR) for the tyre industry, Chap. 12" in "Chemistry, manufacture and applications of natural rubber", Edited by Kohjiya, S. and Ikeda, Y., Woodhead Publishing, U.K., 2014.
- [3] Maghami, S.; Dierkes, W.K.; Noordermeer, J.W.M.; *Rubber Chemistry and Technology* 89, 559-572, 2016.
- [4] Thaptong, P.; Boonbumrung, A.; Jittham, P.; Sae-oui, P.; *Journal of Polymer Research* 26, 1-9, 2019.
- [5] Ren, X.; Sancaktar, E.; *Journal of Cleaner Production* 206, 374-382, 2019.
- [6] Thepsuwan, U.; Sae-oui, P.; Sirisinha, C.; Thaptong, P.; *Journal of Applied Polymer Science* 136, 46987, 2019.
- [7] Sun, J.; Liu, X.; Wang, L.; Shi, X.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 85, 213-220, 2018.
- [8] Qu, L.; Yu, G.; Xie, X.; Wang, L.; Li, J.; Zhao, Q.; *Polymer composites* 34, 1575-1582, 2013.
- [9] Ko, J.Y.; Prakashan, K.; Kim, J.K.; *Journal of Elastomers & Plastics* 44, 549-562, 2012.
- [10] Dasgupta, S.; Agrawal, S.L.; Bandyopadhyay, S.; Mukhopadhyay, R.; Malkani, R.K.; Ameta, S.C.; *Polymer Testing* 28, 251-263, 2009.
- [11] Xu, H.; Fan, T.; Ye, N.; Wu, W.; Huang, D.; Wang, D.; Wang, Z.; Zhang, L.; *Polymers* 12, 623, 2020.
- [12] Li, J.; Isayev, A.I.; Ren, X.; Soucek, M.D.; *Polymer* 60, 144-156, 2015.
- [13] Seyvet, O.; Navard, P.; *Journal of Applied Polymer Science* 78, 1130-1133, 2000.
- [14] Karak, N.; Gupta, B.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 53, 30-34, 2000.
- [15] Wang, Y.X.; Wu, Y.P.; Li, W.J.; Zhang, L.Q.; *Applied Surface Science* 257, 2058-2065, 2011.
- [16] Jiao, Y.; Liu, X.; Liu, K.; *Industrial Lubrication and Tribology* 70(9), 1737-1744, 2018.
- [17] Kim, K.J.; VanderKooi, J.; ACS: Rubber Division Meeting, 2001.
- [18] Gutsche, C.D.; *Accounts of Chemical Research* 16, 161-170, 1983.
- [19] Sansone, F.; Barbosa, S.; Casnati, A.; Sciotto, D.; Ungaro, R.; *Tetrahedron Letters* 40, 4741-4744, 1999.
- [20] Mohamadi, H.; Motiee, F.; Tehrani, M.S.; Taghvaei-Ganjali, S.; *Russian Journal of Applied Chemistry* 92, 809-816, 2019.
- [21] Pekachaki, H.M.; Taghvaei-Ganjali, S.; Motiee, F.; Saber-Tehrani, M.; *Rubber Chemistry and Technology* 92, 467-480, 2019.
- [22] Servati, Z.; Saber-Tehrani, M.; Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; *Journal of Porous Materials* 25, 1463-1474, 2018.
- [23] Malekzadeh, M.; Nouri, H.; Farahani, M.; *Journal of Applied Chemical Researches* 3(12), 41-45, 2010.
- [24] Gutsche, C.D.; Iqbal, M.; *Organic Syntheses* 68, 234-234, 2003.
- [25] Mohindra Chawla, H.; Srinivas, K.; *Indian Journal of Chemistry. Sect. B: Organic Chemistry, Including Medical Chemistry* 32, 1162-1164, 1993.
- [26] Asfari, Z.; Reinhoudt, D.N.; *The Journal of Organic Chemistry* 57, 1313-1313, 1992.
- [27] Conner, M.; Janout, V.; Regen, S.L.; *The Journal of Organic Chemistry* 57, 3744-3746, 1992.
- [28] Zadmard, R.; Junkers, M.; Schrader, T.; Grawe, T.; Kraft, A.; *The Journal of Organic Chemistry* 68, 6511-6521, 2003.

سنتز، شناسایی و ارزیابی فعالیت‌های پادباکتری فیلم‌های نانوجندسازه جدید کیتوسان/فسفر تری‌آمید/Fe₃O₄

صمد یاراحمدی^۱، نیلوفر درستی^{۲*}، مریم پاس^۳ و عبدالناصر محمدی^۴

۱. دانشجوی کارشناس ارشد گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران.

۲. دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران.

۳. دانشجوی دکترا گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران.

۴. استادیار گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: اسفند ۱۴۰۱ پذیرش: فروردین ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1977898.2087



20.1001.1.27835324.2023.17.1.7.5

چکیده

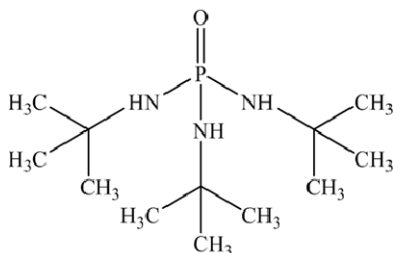
در این پژوهش فیلم‌های نانوجندسازه جدیدی بر پایه کیتوسان-فسفر تری‌آمید با مقادیر متفاوتی از ۱ تا ۵ درصد Fe₃O₄ تهیه شد. نانوذره‌های کروی Fe₃O₄ با اندازه حدود ۱۸ تا ۲۴ نانومتر به روش هم‌رسوبی از نمک‌های FeCl₃.9H₂O و FeCl₂.4H₂O به‌دست آمدند. مشتق فسفر تری‌آمید از واکنش ترشیوبوتیل‌آمین با فسفریل کلرید تهیه شد. الگوی پراش پرتو ایکس XRD، و تصویر برداری SEM از Fe₃O₄، کیتوسان، کیتوسان-فسفر تری‌آمید، و فیلم‌های نانوجندسازه کیتوسان-فسفر تری‌آمید (۱ تا ۵ درصد) Fe₃O₄ بررسی شد. نتیجه‌ها تشکیل فیلم‌های مورد نظر را تایید کرد. افزون‌براین، اندازه و ساختار نانوجندسازه با تغییر بسامد (۳۷ هرتز و ۸۰ هرتز) و قدرت دستگاه فراصوت (۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ وات) بررسی شد. اثر پادباکتری نانوجندسازه و موادسازنده آن بر دو باکتری گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سروئوس) و یک رده باکتری گرم منفی (سودوموناس اثرئوژینوزا) ارزیابی شد. نانوجندسازه با درصد بیشتر Fe₃O₄ بیشترین تاثیر را نشان داد و این اثر بر باکتری گرم مثبت باسیلوس سروئوس بیشتر مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: کیتوسان، فسفر تری‌آمید، نانوذره‌های Fe₃O₄، پادباکتری، نانوجندسازه.

مقدمه

شیمی هم‌آرایی [۲۵] و از نظر شیمی نظری و مطالعه‌های ساختاری با اهمیت هستند.

در سال‌های اخیر توجه زیادی به تهیه مواد هیبریدی متشکل از بسپارها و ذره‌های مغناطیسی به دلیل بهبود ویژگی‌های زیستی بسیار در کاربردهای دارویی معطوف شده است. بنابراین، با توجه به برشمردن اهمیت ترکیب‌های یادشده، در این پژوهش، مشتقی از ترکیب فسفر تری‌آمید با فرمول $P(O)(NHC(CH_3)_3)_3$ (شکل ۱) در دو مقیاس توده‌ای و نانو، تهیه و شناسایی شد. در ادامه چندسازه‌ای از کیتوسان/فسفر تری‌آمید تهیه و سپس درصد‌های متفاوتی از Fe_3O_4 برای اصلاح سطح به چندسازه با هدف افزایش و بهبود ویژگی‌های هرکدام از مواد افزوده شد. نانوجندسازه تهیه‌شده جدید با روش‌های FTIR، XRD، SEM، EDS و VSM شناسایی شد. فعالیت پادباکتری نانوجندسازه جدید کیتوسان/فسفر تری‌آمید/ Fe_3O_4 ارزیابی شد.



شکل ۱ ساختار فسفر تری‌آمید $P(O)(NHC(CH_3)_3)_3$

بخش تجربی

مواد و روش کار

مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش با خلوص بالا از شرکت مرک بودند، و هیچ خلوص‌سازی دوباره‌ای بر واکنشگرها انجام نشد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) در حالت جامد و با تهیه قرص پتاسیم برمید و طیف‌سنج مدل Shimadzu-8500 S به دست آمده‌اند. برای ریخت‌شناسی ذره‌ها و بررسی خلوص نمونه از میکروسکوپ

از اوایل ۱۹۹۰ که کیتوسان وارد عرصه داروسازی شد، تیم‌های پژوهشی و دانشگاهی آن را موردتوجه قرار دادند تا سامانه‌های درمانی موثرتری تهیه کنند. در مقایسه با سایر بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر، کیتوسان تنها بسپاری است که ویژگی کاتیونی، آن را نسبت به سایر بسپارها یگانه می‌سازد. کیتوسان، یک پلی‌ساکارید به‌دست‌آمده از استیل‌زدایی پلی‌ساکارید طبیعی کیتین است. که ماهیت زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و غیرسمی بودن، آن را برای کاربردهای دارویی مناسب می‌سازد [۷ تا ۱]. فعالیت پادمیکروبی کیتوسان در برابر باکتری‌ها و قارچ‌ها در بسیاری از پژوهش‌ها گزارش شده است [۸ و ۹]. اثربخشی فعالیت پادمیکروبی کیتوسان به‌شدت به نوع ریزاندامگان هدف وابسته است. وزن مولکولی و درجه استیل‌زدایی این ماده به‌طور قابل‌توجهی بر فعالیت‌های زیستی آن تاثیرگذار است [۱۰].

نانوذره‌های Fe_3O_4 به دلیل کارایی خوب در حوزه‌های متفاوت پزشکی، تصفیه آب، رنگدانه‌ها، حسگرها و رنگ‌ها موردتوجه قرار گرفته‌اند [۱۱]. پیوند این نانوذره‌ها به بسپارها به‌ویژه بسپارهای قابل‌حل در آب مانند کیتوسان و مشتق‌های آن منجر به افزایش فعالیت زیستی آن می‌شود [۱۲ و ۱۳]. به‌دلیل سازگاری عالی این نانوذره‌ها با ویژگی‌های مطلوب بسپارهای میزبان، نانوکامپوزیت‌های به‌دست آمده می‌توانند برای اهداف مهم تصویربرداری پزشکی و رساندن دارو به‌کارگرفته شوند [۱۴ تا ۱۶]. از نقطه نظر شیمی، اصلاح سطح کیتوسان با Fe_3O_4 منجر به ساختارهای هشت‌وجهی، مکعبی، میله‌مانند، شبه‌کروی، گل‌مانند و دانه‌برنجی با اندازه‌های متفاوت می‌شود [۱۷].

مشتق‌های فسفر تری‌آمید متعلق به خانواده معروف دارویی با ویژگی‌های پادسرطان، پادباکتری، پادقارچ و پادویروس هستند [۱۸ تا ۲۰]. همچنین، این ترکیب‌ها ویژگی‌های مهارکنندگی آنزیمی مانند استیل‌کولین‌استراز و آنزیم اوره‌آز از خود نشان می‌دهند [۲۱ و ۲۲]. برخی از این ترکیب‌ها به‌عنوان مواد پیش‌دارو و واکنشگر برای تولید حشره‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها استفاده می‌شوند [۲]. این مشتق‌ها کاتالیست‌های موثری در واکنش‌های شیمیایی [۲۴]، لیگاند‌های کارآمد در

میلی لیتر استیک اسید ۳۰:۷۰ (۷ میلی لیتر آب مقطر، ۳ میلی لیتر استیک اسید) افزوده شد. این مخلوط ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد سپس، نانوفسفر تری آمید تهیه شده در مرحله پیشین به کیتوسان (۱٪) افزوده و ۲ ساعت دیگر در حمام فراصوت قرار داده شد.

سنتر نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش هم رسوبی

۲ میلی مول (۰/۶۴۸ گرم) نمک $FeCl_3 \cdot 9H_2O$ و یک میلی مول (۰/۱۹۸ گرم) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر یون زدوده حل شد. پس از افزایش ۵ میلی لیتر آمونیاک، pH محلول تنظیم (pH = 10) و رسوب سیاه رنگی تشکیل و مخلوط به مدت یک ساعت در دمای $80^\circ C$ هم زده شد. رسوب به دست آمده سه بار با اتانول و آب مقطر شسته شد [۲۶].

فیلم های نانوجندساز کیتوسان/فسفر تری آمید/ Fe_3O_4

سه مقدار متفاوت (۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ گرم) از نانوذره های مغناطیسی آهن اکسید تهیه شده به ظرف حاوی ۱۰ میلی لیتر کیتوسان / فسفر تری آمید افزوده شد. پس از آن، ظرف واکنش به مدت ۲ ساعت در یک حمام فراصوت (با توان ۳۰ W، دمای $45^\circ C$ و بسامد ۸۰ Hz) قرار داده شد تا یک ژل گران رو قهوه ای همگن ایجاد شود. برای تهیه فیلم های نانوجندساز، مخلوط های همگن درون ظرف ریخته شدند و به آن ها اجازه داده شد تا خشک شوند و فیلم های نانوجندساز کیتوسان/فسفر تری آمید (۱، ۲/۵، ۵ درصد) Fe_3O_4 ، مورد نظر به دست آمدند.

بررسی اثر پایداری

باکتری های مورد استفاده در این پژوهش دارای کد ATCC^۳ بودند که از آزمایشگاه مرجع میکروبی شناسی وزارت بهداشت (بیمارستان بوعلی تهران) تهیه و در فریزر ذخیره شدند. یک کلون از هر سوش در محیط کشت نوترینت آگار کشت داده و شناسایی شد. سوش های مورد استفاده عبارت بودند از استافیلوکوکوس اورئوس (ATCC43300)، سودوموناس اثرژیوزا (ATCC 27853) و باسیلوس سروئوس (ATCC 11778).

الکترونی روبشی (SEM) مدل Mira3 Tescan مجهز به تجهیزات EDS استفاده شد. نمونه های خشک شده برای بررسی در میکروسکوپ الکترونی روبشی با یک لایه نازک از طلا پوشانده شدند. دستگاه فراصوت مدل Elmasonic P 30 H با بسامد ۳۷/۸۰ Hz برای تهیه نانوذره ها به کار گرفته شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ترکیب ها با استفاده از دستگاه مدل STADIP-GERMANY، STOEC با تابش تک فام CuK_{α} ، به دست آمد. مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) نمونه های سنتز شده با دستگاه Meghnatis Daghigh Kavir Co., Iran با بیشینه میدان مغناطیسی 10 kOe در دمای اتاق انجام شد.

سنتر و شناسایی

در این پژوهش ابتدا ترکیب فسفر تری آمید $P(O)(NHC(CH_3)_3)_3$ و نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 تهیه و سپس با روش صوت کافت^۲ نانوجندساز کیتوسان/فسفر تری آمید/۱ تا ۵ درصد Fe_3O_4 تهیه و ویژگی های طیفی و ساختاری آن ها مطالعه شد.

سنتر فسفر تری آمید $P(O)(NHC(CH_3)_3)_3$

۶ میلی مول (۰/۴۳۸ گرم) ترشیوبوتیل آمین قطره قطره به ۱ میلی مول (۱/۵۳ گرم) محلول $POCl_3$ در ۱۰ میلی لیتر تولوئن، در حمام یخ افزوده شد. واکنش برای ۶ ساعت ادامه یافت و سپس رسوب حاوی نمک $C(CH_3)_3NH_2 \cdot HCl$ و ترکیب $P(O)(NHC(CH_3)_3)_3$ جدا شد. پس از خشک شدن برای سازی نمک، رسوب با آب مقطر شسته شد.

سنتر نانوفسفر تری آمید

در این پژوهش، از روش بالا به پایین برای تهیه این نانوترکیب استفاده شد. از این رو، ۰/۵ میلی مول (۰/۱۳۱ گرم) از فسفر تری آمید تهیه شده در ۵ میلی لیتر اتانول حل و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد.

تهیه چندساز کیتوسان/فسفر تری آمید

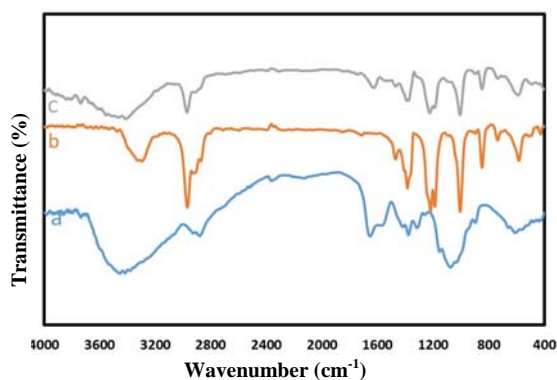
۰/۱ گرم پودر کیتوسان (با جرم مولکولی بالا، Da ۳۷۵۰۰۰-۳۱۰۰۰۰ و درجه استیل زدایی (۷۵٪) به ۱۰

1. Vibrating sample magnetometry (VSM)

2. Sonolysis

3. American type and culture collection

مطالعه‌های طیفی نانوجندساز کیتوسان/فسفر تری‌آمید
 طیف کیتوسان در شکل ۳-a مشاهده می‌شود. نوارهای
 مربوط به ارتعاش‌های کششی OH در 3414 cm^{-1} و NH در
 3238 cm^{-1} مشاهده شد. ارتعاش کششی C=O در ناحیه cm^{-1}
 1628 ، و ارتعاش خمشی NH در 1547 cm^{-1} پدیدار شده
 است. افزون‌برآن، برای ارتعاش C-N آمینی، ارتعاش کششی
 C-O و ارتعاش کششی C-O-C به ترتیب نوارهایی در نواحی
 1470 cm^{-1} ، 1193 cm^{-1} و 1006 cm^{-1} قابل مشاهده است.
 طیف ۳-b، گروه‌های عاملی نانوفسفر تری‌آمید با فرمول
 $\text{P(O)(NHC(CH}_3)_3)_3$ را نشان می‌دهد. این ترکیب یک نوار
 جذبی در ناحیه 3298 cm^{-1} مربوط به NH و یک نوار جذبی در
 1219 cm^{-1} مربوط به P=O دارد و همچنین، گروه‌های کربنی
 CH_3 در 1385 cm^{-1} پدیدار می‌شوند. همچنین، طیف
 نانوجندساز کیتوسان/فسفر تری‌آمید در شکل ۳-c نشان داده
 شده است. نوار جذبی ناحیه 3414 cm^{-1} مربوط به NH نسبت
 به ترکیب‌های پیشین مقداری تفاوت نشان داده است و در
 گستره 1300 تا 1700 cm^{-1} نوارهای جذبی مربوط به C=N و
 C-N تغییر یافته است. نوار جذبی مربوط به P=O که یک
 عامل مشخص‌کننده است در گستره 1219 cm^{-1} پدیدار شده
 است.



شکل ۳ طیف‌های FTIR کیتوسان (a)، نانوفسفر تری‌آمید (b)،
 نانوجندساز کیتوسان/فسفر تری‌آمید (c)

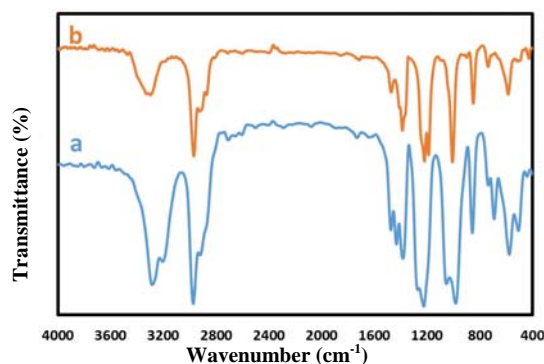
با استفاده از سواب سترون از کلنی باکتری موردنظر
 برداشته و در محلول سرم کاراندام‌شناسی یا محیط کشت مولر
 هینتون مایع حل شد. محلول به‌دست‌آمده به مدت ۱ ساعت در
 گرم‌خانه 37°C قرار داده شد. با مقایسه کدورت ایجادشده و
 استاندارد نیم‌مک فارلند ادامه آزمون انجام شد، بدین صورت که
 اگر کدورت‌ها یکسان بود با سواب سترون دیگری از محلول
 یادشده برداشته و بر محیط کشت مولر هینتون آگار کشت شد،
 به‌طوری‌که همه سطح به باکتری آغشته شود. پس از ۲ تا ۵
 دقیقه به صورت کامل سترون، مقدار 0.04 گرم از هر یک از
 ترکیب‌های تهیه‌شده، با رعایت فاصله بین ترکیب‌ها بر محیط
 کشت قرار داده شد. صفحه به مدت ۲۴ ساعت در دمای 37°C
 قرار داده و پس از این مدت قطر هاله عدم رشد با خط‌کش
 اندازه‌گیری شد. آزمایش‌ها سه بار تکرار شد.

نتیجه‌ها و بحث

طیف‌سنجی FTIR

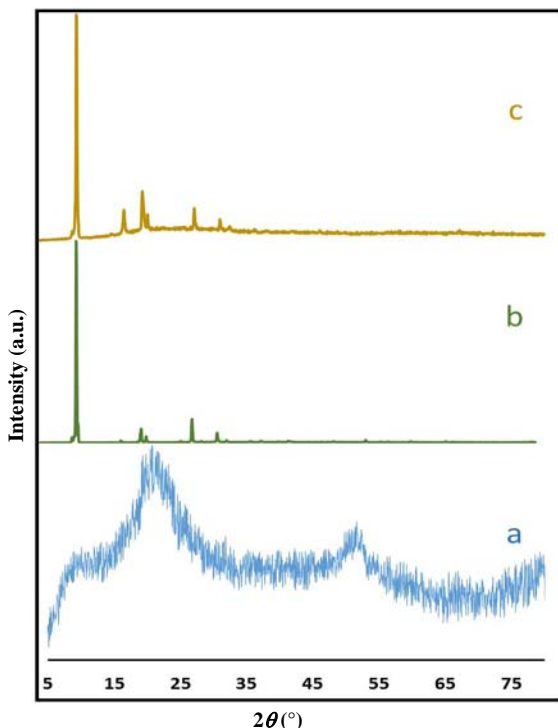
مطالعه طیفی ترکیب فسفر تری‌آمید در دو مقیاس تهیه‌شده

مقایسه مشتق فسفر تری‌آمید در مقیاس توده‌ای و نانو با
 طیف‌سنجی FTIR انجام شد. نوارهای مربوط به گروه‌های عاملی
 آن‌ها به‌طور کامل باهم همخوانی دارند. گروه عاملی NH در cm^{-1}
 3298 و نوار جذبی 1219 cm^{-1} مربوط به P=O است. همچنین،
 گروه‌های متیل در 1380 cm^{-1} به‌خوبی مشاهده می‌شود (شکل ۲).



شکل ۲ طیف‌های FTIR فسفر تری‌آمید (a) و نانوفسفر تری‌آمید (b)

کیتوسان/فسفر تری‌آمید/ Fe_3O_4 در شکل ۵ آورده شده است. الگوی a مربوط به فیلم کیتوسان است و یک قله مشخصه را در 2θ برابر با 20° نشان می‌دهد که به دلیل ساختار بسیار آریخت آن است. الگوی b، پراش پرتو ایکس فسفر تری‌آمید را نشان می‌دهد. قله‌های تیز در 2θ برابر با 10.52° ، 20.28° ، 27.88° و 31.72° به دلیل بلورینگی بالا در الگو مشاهده می‌شود. الگوی پراش c مربوط به ترکیب نانوجندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید مشخص‌کننده قله‌هایی در 2θ برابر با 10.58° ، 17.42° ، 20.32° ، 28.02° و 31.72° است که پهن‌شدگی آن‌ها مشخص‌کننده تشکیل ترکیب است. تکرار پیک‌های فسفر تری‌آمید در کنار قله‌های کیتوسان نشان‌دهنده تشکیل نانوجندسازه است.



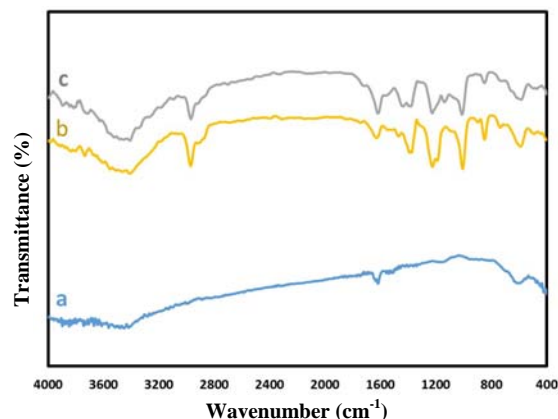
شکل ۵ الگوهای پراش پرتو ایکس کیتوسان (a)، فسفر تری‌آمید (b)، کیتوسان/فسفر تری‌آمید (c)

الگوهای پراش ترکیب کیتوسان/فسفر تری‌آمید (۱)، 20.5° ، 5° درصد) Fe_3O_4 در شکل ۶ نشان داده شده است.

سال هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

مطالعه‌های طیفی نانوجندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید / Fe_3O_4

شکل ۴-a، طیف نانوذره‌های Fe_3O_4 را نشان می‌دهد که یک نوار جذبی در ناحیه 3414 cm^{-1} مربوط به OH دارد. همچنین، یک نوار جذبی در ناحیه 602 cm^{-1} مربوط به Fe-O است. طیف b در شکل ۴ مربوط به ترکیب نانوجندسازه کیتوسان- فسفر تری‌آمید است. شکل ۴-c، طیف ترکیب کیتوسان/فسفر تری‌آمید (۵٪ Fe_3O_4) را نشان می‌دهد که در آن یک نوار جذبی در ناحیه 3410 cm^{-1} مربوط به OH، پدیدار شده است که با پیک پدیدار شده در Fe_3O_4 همخوانی دارد و در NH در گستره 3352 cm^{-1} با اندک تفاوتی نسبت به نوارهای پدیدار شده در کیتوسان، نمایان شده است. یک نوار جذبی در ناحیه 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-N در کیتوسان است که نشان‌دهنده برهم‌کنش بین ذره‌های Fe_3O_4 با کیتوسان و تشکیل نانوجندسازه است. نوار ناحیه 1567 cm^{-1} بیانگر ارتعاش خمشی NH است. همچنین، یک نوار جذبی در گستره 649 cm^{-1} مربوط به Fe-O است.



شکل ۴ طیف‌های FTIR نمونه‌های Fe_3O_4 (a)، نانوجندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید (b)، نانوجندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید / Fe_3O_4 (c)

پراش پرتو ایکس XRD

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) برای کیتوسان، فسفر تری‌آمید، فسفر تری‌آمید-کیتوسان و نانوجندسازه

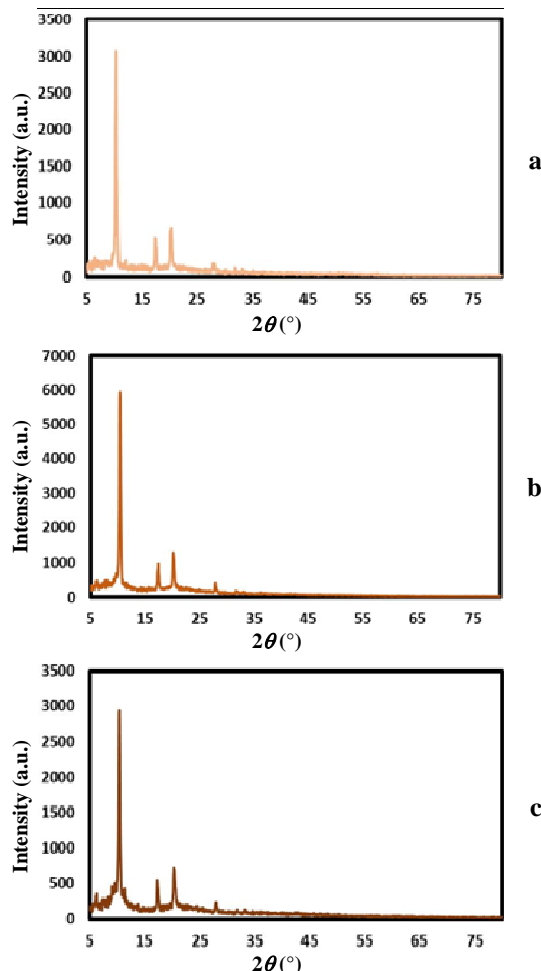
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

پیک‌های مشخصه آن در 2θ برابر با $11/17$ ، $20/18$ و $68/38^\circ$ پدیدار شده است. همان‌طور که در الگوها مشخص است، قله $10/43^\circ$ یک قله بلند است. با افزایش مقدار Fe_3O_4 به ۵٪ پیک‌های مشخصه مربوط تا حدی پهن شده‌اند.

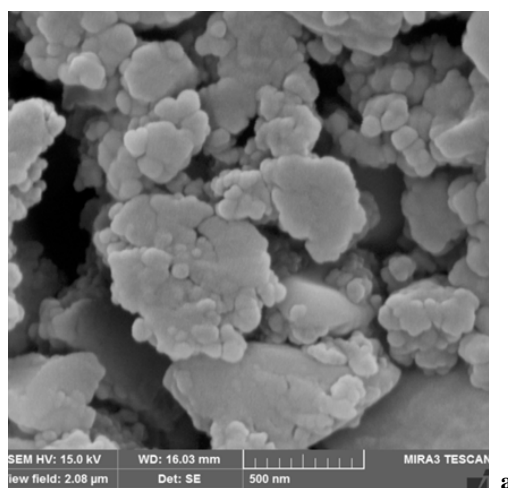
بررسی تصویرهای SEM ترکیب‌ها

برای ریخت‌شناسی ترکیب‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل ۷ ترکیب کیتوسان خالص را در بسامد ۳۷ هرتز نشان می‌دهد. ذره‌های کیتوسان به شکل صفحه‌های مسطح و یکنواخت است. همچنین، تصویر SEM ترکیب‌های نانوفسفر تری‌آمید تهیه‌شده در بسامدهای ۳۷ و ۸۰ را هرتز نشان می‌دهد. ذره‌های تهیه‌شده در بسامد ۳۷ هرتز کروی، مکعبی و نامنظم هستند. همان‌طور که در تصویرها مشخص است ذره‌ها ریخت یکنواختی ندارند. نانوذره‌های فسفر تری‌آمید تهیه‌شده در بسامد ۸۰ Hz به صورت کروی هستند (شکل ۷-C) و یکنواختی خوبی در ریخت ذره‌ها مشاهده می‌شود. در شکل ۸ تصویرهای SEM برای Fe_3O_4 ، کیتوسان/فسفر تری‌آمید (۱، ۲/۵، ۵ درصد) آورده شده است. در شکل ۸-a ذره‌های Fe_3O_4 کروی با اندازه ذره‌های بین ۱۸ تا ۲۷ نانومتر به خوبی قابل مشاهده است. توزیع ذره‌ها به صورت یکنواخت و مقایسه آن با نمونه‌های تهیه‌شده در دیگر پژوهش‌ها به‌طور کامل همخوانی دارد [۱۲].

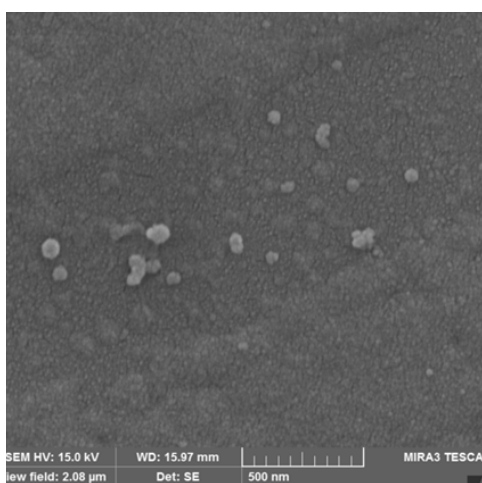
در شکل‌های ۸-b و ۸-d، تصویرهای SEM نانوجندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید (۱، ۲/۵، ۵ درصد) Fe_3O_4 را پس از بهینه‌سازی شرایط دستگاه حمام فراصوت در توان ۳۰، بسامد ۸۰ هرتز و دمای $45^\circ C$ ، نشان می‌دهد. توزیع ذره‌های Fe_3O_4 کروی شکل با اندازه ۱۴ تا ۲۴ نانومتر بر بستر کیتوسان/فسفر تری‌آمید نشان‌دهنده تشکیل ترکیب نانوجندسازه است.



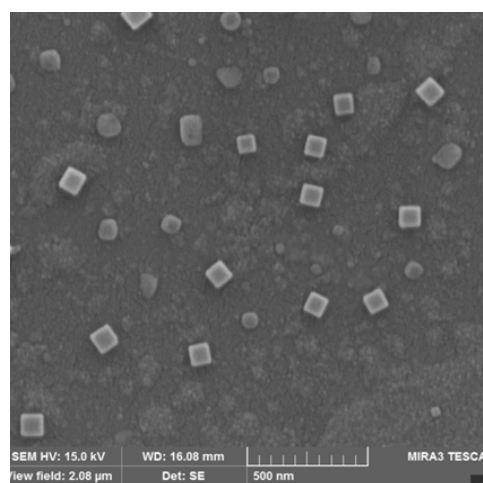
شکل ۶ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانوجندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید/a با Fe_3O_4 با درصد‌های متفاوت Fe_3O_4 (۱٪ (a)، ۲/۵٪ (b) و ۵٪ (c))



a

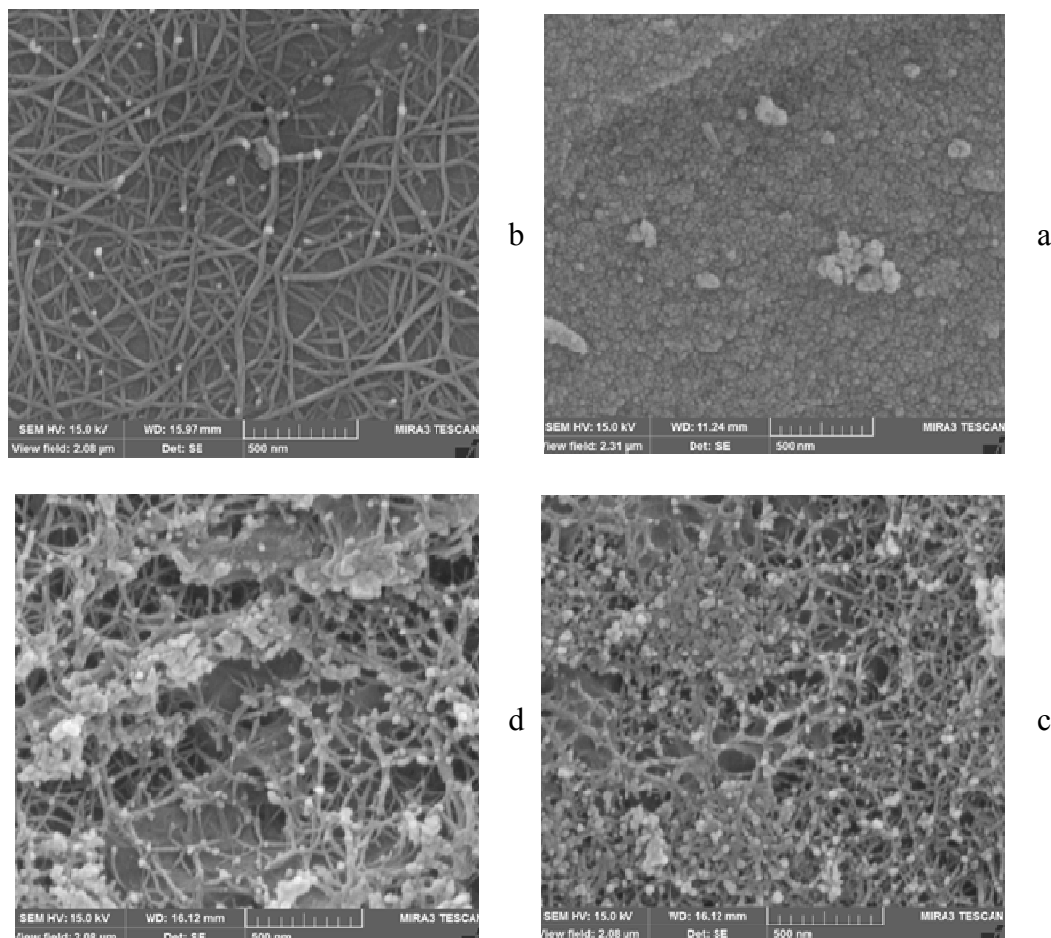


c



b

شکل ۷ تصاویرهای SEM ترکیب کیتوسان تهیه شده در بسامد ۳۷ هرتز (a) و نانوفسفر تری آمید تهیه شده در دو بسامد ۳۷ (b) و ۸۰ هرتز (c)



شکل ۸ تصویرهای SEM مربوط به Fe_3O_4 (a)، (b-d) کیتوسان/فسفر تری‌آمید (۱، ۲/۵، ۵) Fe_3O_4 (b تا d) تهیه شده با بسامد ۸۰ هرتز و توان ۳۰ وات

تری‌آمید/ Fe_3O_4 نیز توزیع یکنواخت همه عناصر را در سرتاسر نمونه به خوبی نشان داد.

VSM ترکیب‌ها

ویژگی مغناطیسی نانوچندسازه با روش VSM بررسی شد. شکل ۹ نمودار مغناطیسی شدن در میدان خارجی برای نانوچندسازه و نانوذره‌های Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. این منحنی‌ها در دمای محیط ثبت شده‌اند و نشان می‌دهند که هر دو ماده ویژگی فرومغناطیسی دارند. همان‌طور که انتظار می‌رود مقادیرهای سیرشدگی مغناطیسی (emu/g) Ms، برای چندسازه

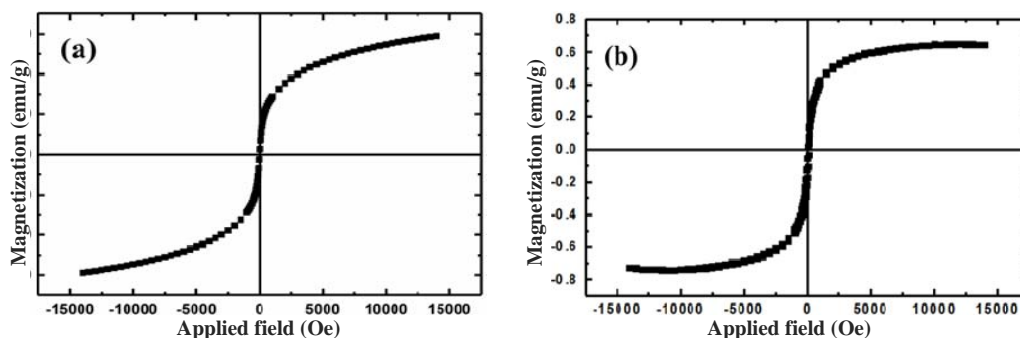
مطالعه EDS نانو ذره‌های Fe_3O_4 و نانوچندسازه

کیتوسان/فسفر تری‌آمید/ Fe_3O_4

در این پژوهش، مطالعه‌های EDS برای تجزیه عنصری نانوچندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید/ Fe_3O_4 به کار گرفته شد. در طیف‌های EDS پیک‌های O، Fe، N، C و P اجزای اصلی کیتوسان/فسفر تری‌آمید و Fe_3O_4 به خوبی مشاهده شد. افزون‌براین، عنصرهای P و Fe به ترتیب در حدود ۲/۱ Kev و ۰/۵۳ در طیف نشان‌دهنده حضور فسفر تری‌آمید و نانوذره‌های Fe_3O_4 در سطح کیتوسان بود. همچنین، نقشه عناصر موجود در نانوذره‌های Fe_3O_4 و نانوچندسازه کیتوسان/فسفر

فرایندها و عامل‌های زیادی مانند وجود لایه‌های مرده مغناطیسی (مانند لایه‌های اکسیدی) و وجود اسپین‌های مورب بر سطح ذره‌ها و نیز از افزایش تفاوت بین انرژی ناهمسانگردی سطحی و انرژی ماندگاری حجمی ناشی می‌شود. مقدار Ms کمتر چندسازه می‌تواند به درصد کم Fe_3O_4 و حضور کیتوسان و فسفر تری‌آمید نسبت داده شود که فاقد ویژگی مغناطیسی هستند.

(0.64 emu/g) نسبت به Fe_3O_4 خالص (29.48 emu/g) کاهش یافته است. مقدار درجه سیرشدگی مغناطیسی به عامل‌های زیادی مانند غیراستوکیومتری بودن نمونه و مقدار کمبود آهن و اندازه نانوذره‌ها برمی‌گردد [۱۴ و ۲۷]. برخی مطالعه‌ها نشان داده‌اند که نسبت سطح به حجم و بروز اثرات سطحی قابل‌توجه در نانوذره‌ها در مقایسه با ساختارهای درشت و توده‌ای منجر به کاهش مقدار درجه سیرشدگی مغناطیسی نانوذره‌ها می‌شود. این کاهش درجه سیرشدگی مغناطیسی از



شکل ۹ منحنی‌های VSM ترکیب Fe_3O_4 (a) و نانوجندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید (۵٪) Fe_3O_4 (b)

می‌یابد. با افزودن درصد‌های متفاوتی از نانوذره‌های آهن مشاهده شد، نانوجندسازه مغناطیسی تهیه‌شده در مقابل باکتری‌های گرم مثبت و منفی انتخاب شده، قطر هاله و اثر مهارکنندگی بیشتری نشان می‌دهند که به خوبی با بررسی این اثر به فیلم دیگری از کیتوسان/فسفر تری‌آمید همخوانی دارد. نانوجندسازه کیتوسان/فسفر تری‌آمید (۵٪) Fe_3O_4 بیشترین تاثیر را در مقابل باکترهای باسیلوس سروئوس و سودوموناس اثرورژینوزا در مقایسه با پژوهش‌های پیشین از خود نشان می‌دهد [۲۸].

مطالعه‌های پادباکتری

نتیجه‌های بررسی ویژگی پادباکتری کیتوسان، فسفر تری‌آمید، کیتوسان/فسفر تری‌آمید، Fe_3O_4 ، کیتوسان/فسفر تری‌آمید/ Fe_3O_4 تهیه‌شده در این پژوهش نسبت به دو رده باکتری استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس سروئوس (گرم مثبت) و یک رده باکتری سودوموناس اثرورژینوزا (گرم منفی) در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. کیتوسان در برابر باکتری‌های گرم مثبت انتخاب‌شده ویژگی پادباکتری متوسطی از خود نشان می‌دهد. با افزودن فسفر تری‌آمید و تشکیل نانوجندسازه در این مطالعه، ویژگی پادباکتری آن در برابر باکتری گرم منفی افزایش

جدول ۱ نتیجه‌های مطالعه پادباکتری نمونه‌ها

باکتری			نمونه
استافیلوکوکوس اورئوس	باسیلوس سروئوس	سودوموناس اثرژیوزا	
۱۳	۱۰	۷	کیتوسان
۷	۷	۷	فسفرتری‌آمید
۱۰	۷	۱۰	کیتوسان/فسفرتری‌آمید
۶	۶	۶	Fe ₃ O ₄ NPs
۱۰	۱۳	۱۰	کیتوسان/فسفرتری‌آمید/ 1% Fe ₃ O ₄ NPs
۱۲	۲۰	۱۴	کیتوسان/فسفرتری‌آمید/ 2.5% Fe ₃ O ₄ NPs
۱۵	۲۵	۱۷	کیتوسان/فسفرتری‌آمید/ 5% Fe ₃ O ₄ NPs

انتخاب‌شده، ویژگی پادباکتری بالایی از خود نشان می‌دهد و بیشترین تاثیر این چندسازه جدید بر باکتری گرم مثبت باسیلوس سروئوس مشاهده شد.

سیاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه لرستان در راستای انجام پایان‌نامه‌های دانشجویی صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذره‌های فسفرتری‌آمید کروی شکل بر صفحه‌های کیتوسان نشانده شد. پس از افزودن درصدی متفاوتی (۱، ۲/۵، ۵ درصد) از نانوذره‌های Fe₃O₄، نانوجند سازه‌ای از ذره‌های Fe₃O₄ کروی شکل با اندازه ۱۴ تا ۲۴ نانومتر بر بستر کیتوسان/فسفرتری‌آمید در بسامد ۸۰ هرتز و توان ۳۰ وات به دست آمد. افزون‌براین، مشخص شد نانوجندسازه کیتوسان/فسفرتری‌آمید (۵٪) در مقابل دو رده باکتری گرم مثبت و یک رده باکتری گرم منفی

مراجع

- [1] Bernkop-Schnürch, A.; Dünhaupt, S.; European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 81, 463-469, 2012.
- [2] Kou, S.; Peters, L.; Mucalo, M.; International Journal of Biological Macromolecules 169, 85-94, 2021.
- [3] Aranaz, I.; R. Alcántara, A.; Concepción Civera, M.; Arias, C.; Elorza, B.; Heras Caballero, A.; Acosta, N.; Polymers 13, 3256-3283, 2021.
- [4] Mukheem, A.; Shahabuddin, S.; Akbar, N.; Miskon, A.; Muhamad Sarih, N.; Sudesh, K.; Ahmed Khan, N.; Saidur, R.; Sridewi, N.; Nanomaterials 9, 645- 659, 2019.
- [5] Li, J.; Zhuang, S.; European Polymer Journal 138, 109984-109996, 2020.
- [6] Wang, W.; Meng, Q.; Li, Q.; Liu, J.; Zhou, M.; Jin, Z.; Zhao, K.; International Journal of Molecular Sciences 21, 513-513, 2020.
- [7] Ke, C.; Deng, F.; Chuang, C.; Lin, C.; Polymers 13(6), 904-925, 2021.
- [8] Mukheem, A.; Shahabuddin, S.; Akbar, N.; Miskon, A.; Muhamad Sarih, N.; Sudesh, K.; Ahmed Khan, N.; Saidur, R.; Sridewi, N.; Nanomaterials 9, 645, 2019.
- [9] Abd El-Hack, M.E.; El-Saadony, M.T.; Shafi, M.E.; Zabermaawi, N.M.; Arif, M.; Batiha, G.E.; Khafaga, A.F.; Abd El-Hakimi, Y.M.; Al-Sagheer, A.A.; International Journal of Biological Macromolecules 164, 2726-2744, 2020.
- [10] Ke, C.L.; Deng, F.S.; Chuang, C.Y.; Lin, C.H.; Polymers 13, 904-925, 2021.

- [11] Saeb, M.R.; Nonahal, M.; Rastin, H.; Shabaniyan, M.; Ghaffari, M.; Bahlakeh, Gh.; Ghiyasi, S.; Ali Khonakdarg, H.; Goodarzi, V.; Vijayan P, P.; Puglia, D.; *Progress in Organic Coatings* 112, 176–186, 2017.
- [12] Zhu, A.; Yuan, L.; Dai, S.; *J. Phys. Chem. C* 112, 5432-5438, 2008.
- [13] Qu, J.; Liu, G.; Wang, Y.; Hong, R.; *Advanced Powder Technology* 21, 461–467, 2010.
- [14] Zhi, J.; Wang, Y.; Lu, Y.; Ma, J.; Luo, G.; *React. Funct. Polym.* 66, 1552-1558, 2006.
- [15] Mukred Saeed, R.; Dmour, I.; O. Taha, M.; *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 8, 2020.
- [16] Le, T.; Du Nguyen, H.; Ngoc Linh Nguyen, T.; Vuong Nguyen, T.; Thi Hong Tuyet, T.; P.; Hai Hoa Nguyen, T.; Thang Nguyen, Q.; Ha Hoang, T.; Chien Dang, T.; Le Minh, B.; Trong Lu, L.; Duong La, D.; V. Bhosale, S.; Lam Tran, D.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 20, 5338–5348, 2020.
- [17] Jouyandeh, M.; Paran, S.M.R.; Shabaniyan, M.; Ghiyasi, S.; Vahabi, H.; Badawi, M.; Formela, K.; Puglia, D.; Saeb, M.R.; *Progress in Organic Coatings* 123, 10–19, 2018.
- [18] Gholivand, Kh.; Rajabi, M.; Dorosti, N.; Molaee, F.; *Appl. Organometal. Chem*, 29, 739–745, 2015.
- [19] Dorosti, N.; Delfan, B.; Gholivand, K.; Ebrahimi Valmoozi, A. A.; *Medicinal Chemistry Research* 25, 769-789, 2016.
- [20] Gholivand, Kh.; Faraghi, M.; K. Tizhoush, S.; Ahmadi, S.; Yousefian, M.; Mohammadpanah, F.; Roe, S. M.; *New Journal of Chemistry* 46, 18326-18335, 2022.
- [21] Gholivand, Kh.; Pooyan, M.; Mohamadpanah, F.; Pirastefar, F.; Junk, P.C.; Wang, J.; Ebrahimi Valmoozi, A. A.; Mani-Varnosfaderani, A.; *Bioorganic Chemistry* 86, 482-493, 2019.
- [22] Gholivand, Kh.; Mohammadpanah, F.; Pooyan, M.; Ebrahimi Valmoozi, A.A.; Sharifi, M.; Mani-Varnosfaderani, A.; Hosseini, Z.; *Biochemistry and Physiology* 157, 122-137, 2019.
- [23] Gholivand, Kh.; Rahimzadeh Dashtaki, M.; Alavinasab Ardebili, S.A.; Mohammadpour, M.; Ebrahimi Valmoozi, A.A.; *Journal of Molecular Structure* 1240, 130528, 2021.
- [24] Liu, S.; Zhang, Z.; Xie, F.; A. Butt, N.; Sun, L.; Zhang, W.; *Tetrahedron: Asymmetry* 23, 329–332, 2012.
- [25] Gholivand, Kh.; Molaee, F.; Hosseini, M.; *Acta Crystallographica Section B* 71, 176–185, 2015.
- [26] Ahmadi, A.; Sedaghat, T.; Azadi, R.; Motamedi, H.; *Catalysis Letters* 150, 112–126, 2020.
- [27] El Ghandoor, H.; Zidan, H.M.; Khalil, M.M.H.; Ismail, M.I.M.; *International Journal of Electrochemical Science* 7, 5734 – 5745, 2012.
- [28] Shariatinia, Z.; Nikfar, Z.; *International Journal of Biological Macromolecules* 60, 226 – 234, 2013.

اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تیروزین به روش الکتروشیمیایی با الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه تهیه‌شده ZIF-8@CO-TA

نازمیریم ستوده^۱، شهره جهانی^۲، مریم کاظمی پور^۳ و محمدمهدی فروغی^{۴*}

۱. دانشجوی دکترای شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.
۲. استادیار شیمی معدنی، دانشگاه علوم پزشکی بم، بم، ایران.
۳. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.
۴. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۰ بازنگری: فروردین ۱۴۰۱ پذیرش: فروردین ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1942420.1981



20.1001.1.27835324.2023.17.1.8.6

چکیده

روش‌های متداول برای اندازه‌گیری هم‌زمان نمونه‌های زیستی، پزشکی و دارویی، وقت‌گیر، هزینه‌بر و پیچیده هستند و نیاز به آماده‌سازی نمونه دارند. بنابراین، روش‌هایی که با وجود ارزان قیمت‌بودن و سادگی، گزینش‌پذیری و حساسیت بسیار بالایی داشته باشند، موردتوجه هستند. در این پژوهش، نانوجندسازه‌ای با چارچوب ایمیدازولات زئولیت، کبالت و تانوائیک اسید با نام اختصاری ZIF-8@CO-TA تهیه شد. ویژگی‌های نانوجندسازه تهیه‌شده با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با این نانوجندسازه برای اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تیروزین، در pH برابر با ۶ به‌وسیله روش‌های الکتروشیمیایی ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی، ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای و زمان‌آمپرسنجی، به‌کارگرفته شد. در گستره ۱۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار با روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی، حد تشخیص ۳/۲۰ و ۶/۳۸ میکرومولار به‌ترتیب برای دوپامین و تیروزین به‌دست آمد. الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با این نانوجندسازه پایداری طولانی مدت مطلوبی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: الکتروُد کربن شیشه‌ای، نانوجندسازه، حسگر الکتروشیمیایی، دوپامین، تیروزین.

که در پزشکی به معنی شادی و amine به معنی اسید آمینه، ساخته شده است. بنابراین، می‌توان گفت دوپامین یعنی اسید آمینه شادی‌آور که از کربن‌زدایی ۳ و ۴-هیدروکسی فیل آلانین تشکیل می‌شود و به‌عنوان انتقال‌دهنده‌های عصبی مرکزی و پیرامونی عمل می‌کند. غلظت ناکافی دوپامین، منجر به بیماری پارکینسون [۱۰ تا ۱۲] و مقدار بیش از حد آن بر سامانه عصبی سمپاتیک اثر می‌گذارد و موجب افزایش ضربان و فشار خون می‌شود. از میان ماده‌های شیمیایی که دوپامین را تشکیل می‌دهند، هیچ یک مهم‌تر از تیروزین نیست، زیرا یکی از عناصر سازنده دوپامین است که مقدار مناسب از این ماده، کار مغز را برای ساختن دوپامین راحت‌تر می‌کند. سلول‌های مغزی که دوپامین را تولید می‌کند، از «ال- فیل آلانین» به‌عنوان واکنشگر استفاده می‌کنند. ال- فیل آلانین یک اسید آمینه لازم است که در مغز و پلاسمای خون یافت می‌شود و می‌تواند در بدن به تیروزین تبدیل و به نوبه خود در سنتز دوپامین استفاده شود. برای مثال، جوانه گندم منبع خوبی از فیل آلانین است. تیروزین با تحریک و انتشار دوپامین، به ازبین‌بردن عواقب روانی همچون افسردگی، کمک می‌کند. روش‌های زیاد اندازه‌گیری تیروزین و دوپامین در سنتز و آماده‌سازی داروها و نمونه‌های زیستی شامل روش‌های الکتروشیمیایی، طیف‌نورسنجی، فلوریمتری، نورتابی شیمیایی^۲، سوانگاری مایع-طیف‌سنج جرمی دو بعدی، سوانگاری گازی، طیف‌سنج جرمی و سوانگاری مایع با عملکرد بالا [۱۳ تا ۱۹] هستند. روش‌های الکتروشیمیایی به‌دلیل سادگی، گزینش‌پذیری و حساسیتشان، برای تشخیص دوپامین و تیروزین نسبت به سایر روش‌ها کارآمدتر هستند [۲۰ تا ۲۴]. بر پایه پژوهش‌های انجام‌شده تاکنون از اصلاحگر ZIF-8@CO-TA برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی دوپامین و تیروزین استفاده نشده است. قله‌های ولت‌آمپرسنجی برای دوپامین و تیروزین با الکتروود اصلاح‌شده پیشنهادی تعیین شد. حساسیت زیاد و حد تشخیص پایین (LOD) برای این گونه‌ها به‌دلیل ویژگی الکتروکاتالیستی قوی نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA است. رفتارهای تحلیلی این

چارچوب‌های آلی-فلزی از یک یون فلزی و یک لیگاند آلی به نام پیونددهنده تشکیل شده‌اند. این چارچوب‌ها ماهیت هیریدی آلی-معدنی و حفره‌های منظم و یکنواخت دارند. این عامل نقش مهمی در افزایش گزینش‌پذیری و تمایز این گروه از مواد کربنی و زئولیت‌ها دارد. از مزایای این ترکیب‌ها، شرایط متعادل سنتز آن‌هاست. می‌توان چارچوب‌های آلی-فلزی را به‌طور معمول در دمای اتاق تا ۲۲۰ °C، فشارهای صفر تا ۲۰ اتمسفر، pHهای یک تا ده و با روش‌های متفاوت حلال‌گرایی، نفوذ، بدون حلال، ریزموج، تبخیر حلال و . . . سنتز کرد [۱]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای چارچوب‌های آلی-فلزی در علم پزشکی و در سامانه‌های واپایش آزادسازی دارو است. زئولیت‌ها، خانواده بزرگی از چارچوب‌های آلی-فلزی هستند. زئولیت‌ها جامدهای بلوری متخلخلی هستند که از اتم-های آلومینیم، اکسیژن، سیلیکون و . . . تشکیل شده‌اند و ساختار چهارچوبی منظم و مشخص آن‌ها موجب ایجاد واحدهای مشخص و تکرارشونده‌ای شده است [۲ و ۳]. از کاربردهای نوین زئولیت‌ها می‌توان به استفاده از آن‌ها به‌عنوان حسگر در مواد زیستی اشاره کرد [۴ تا ۷]. گروهی از ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی به نام چارچوب‌های ایمیدازولی زئولیتی که از آن‌ها با نام چارچوب‌های فلز-آلی زئولیتی (ZIFs) نیز یاد می‌شود، شامل پیوندهای ایمیدازولیت و یون‌های فلزی هستند که از ثبات گرمایی و شیمیایی ویژه‌ای نسبت به چارچوب‌های آلی-فلزی برخوردارند. ZIFها ساختارهای زئولیت مانند دارند [۸]، ولی به‌دلیل مساحت سطح بالا، چگالی کم و وجود پیوندهای آلی، جذاب‌تر از زئولیت‌ها هستند [۹]. در سال‌های اخیر، استفاده از حسگرها برای اندازه‌گیری میانجی‌های عصبی از قبیل دوپامین و تیروزین موردتوجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. با توجه به اینکه میانجی‌های عصبی به‌راحتی اکسید می‌شوند، روش‌های الکتروشیمیایی بر پایه اکسایش آندی این گونه‌ها برای واپایش غلظت آن‌ها به‌کارگرفته شده‌اند. دوپامین^۱، از دو بخش Dope

1. Dopamine

2. Chemiluminescence

شدند. از HCl و NaOH به‌عنوان اصلاح‌کننده pH استفاده و اتانول با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت آلدریج خریداری شدند.

نمونه دارویی

آمپول دوپامین (۲۰۰ میلی‌گرم در ۵ میلی‌لیتر) از شرکت ایران دارو (تهران، ایران) از داروخانه محلی خریداری شدند. یک میلی‌لیتر از این آمپول در ۱۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفات با pH برابر با ۶ حل و در اندازه‌گیری‌های کمی با روش ولت‌آمپرسنجی تپی تقاضلی به‌کار برده شد.

روش سنتز ZIF-8

ZIF-8 را در دمای اتاق، با استفاده از متانول، روی استات و ۲-متیل ایمیدازول سنتز شد. ۲۶۳ میلی‌گرم از ۲-متیل ایمیدازول و ۱۷۸ میلی‌گرم از روی استات در ۲۰ میلی‌لیتر متانول، جداگانه حل شد. سپس، دو محلول به هم افزوده و به‌مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از ۲۴ ساعت واکنش کامل شد. رسوب سفید تشکیل شده با استفاده از صافش جمع‌آوری و با متانول شسته و در مدت یک شب خشک شد.

تهیه نانوجندسازه ZIF-8@K-TA

۲۰۰ میلی‌گرم از ZIF-8 تهیه‌شده در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده پخش شد. سپس، ۳ میلی‌لیتر محلول تانیک اسید ۲۴ میلی‌مولار تازه تهیه‌شده با افزودن محلول آبی (۶M) KOH به pH برابر با ۸ رسانده شد. در مرحله بعد تعلیق‌های از نانوبلورهای ZIF-8 به محلول تانیک اسید افزوده و پس از ۵ دقیقه هم‌زدن، با گریزانه، نانوجندسازه ZIF-8@K-TA جمع‌آوری شد. سپس، سه مرتبه با متانول شسته شد و به مدت یک شب در خلأ خشک شد.

تهیه نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA

نانوجندسازه ZIF-8@K-TA در ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲ مولار از کبالت نیترات ۶ آبه با حلال متانول ریخته و به مدت نیم‌ساعت هم‌زده شد. سپس، نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA با گریزانه جدا و با متانول چندین مرتبه شسته و در مدت یک شب در خلأ خشک شد.

حسگر برای تشخیص هم‌زمان دوپامین و تیروزین با روش ولت‌آمپرسنجی بررسی شد. همچنین، کاربرد این حسگر برای تشخیص این ترکیب‌ها در نمونه‌های واقعی بررسی شد.

بخش تجربی

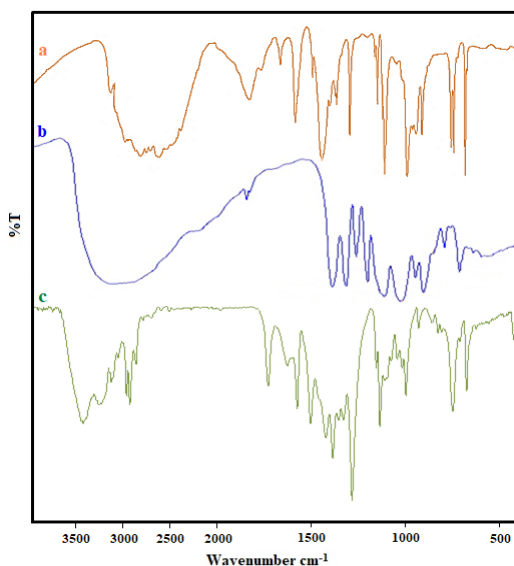
دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

در این مطالعه از یک دستگاه الکتروتجزیه SAMA 500 ساخت مرکز پژوهشی اصفهان-ایران مجهز به یک سل سه الکترودی شامل الکتروکد کار (کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده)، الکتروکد کمی پلاتین و الکتروکد مرجع (۳M) Ag/AgCl/KCl استفاده شد که این دستگاه از راه درگاه USB به‌منظور ذخیره و پردازش اطلاعات به کامپیوتر متصل شده بود. برای اندازه‌گیری گونه شیمیایی، تعیین ساختار، شناسایی ترکیب‌های آلی، تجزیه دارو، تعیین گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در آن یک طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل ۱۰۰۰ Mattson ساخت شرکت Unican آمریکا و برای ریخت‌شناسی سطح نانوساختارها و شناسایی ترکیب‌های شیمیایی سطح، یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل JSM-IT500HR ساخت ژاپن به‌کارگرفته شد. برای همگن کردن ذره‌های جامد و یا مایع سخت یا نرم از یک دستگاه فراصوت مدل Eurosonic 4D ساخت ایتالیا به‌کارگرفته شد. یک دستگاه گریزانه مدل EBA-20 ساخت آلمان برای جداکردن ذره‌های جامد از مایع و برای بهینه‌سازی pH و تعیین قدرت اسیدی و بازی محلول‌ها از pH متر مدل metrohm (EIL744) به‌کارگرفته شد.

معرف‌ها و مواد شیمیایی

روی استات و ۲-متیل ایمیدازول از شرکت مرک تهیه شدند. پودر خالص و سفید رنگ دوپامین و ال-تیروزین از شرکت سیگما الدریج خریداری و در غلظت ۰/۰۱ مولار با آب یون‌زدوده و بافر فسفات ۰/۱ مولار تهیه و در تاریکی و در یخچال نگهداری شدند. محلول‌های بافر فسفات با مخلوط مادر Na₂HPO₄ و NaH₂PO₄ در غلظت ۰/۱ مولار تهیه و آماده

ایجاد شده بین نیتروژن پیریدین و گروه پیرویل ۲-متیل ایمیدازول (N-H-N)، جذب گسترده و شدیدی در گستره ۲۲۰۰ تا 3300 cm^{-1} مشاهده می‌شود. تشدید میان ارتعاش‌های کشسانی N-H و خمشی به سمت خارج از صفحه N-H-N در نوار 1851 cm^{-1} باید دیده شود که در طیف ZIF-8@CO پیونددهنده‌های ۲-متیل ایمیدازول را طی تشکیل ساختار ZIF-8 اثبات می‌کند. برپایه طیف نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA که پیش از این بیان شد، نوار جذبی جدیدی در 421 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند Zn-N است. وجود پیوند Zn-N با پدیدار شدن ارتعاش کشسانی CN در 1574 cm^{-1} و ارتعاش خمشی خارج از صفحه پیوند در نوار 717 cm^{-1} که مربوط به ۲-متیل ایمیدازول به‌عنوان یک دوگانه و کاهش‌دهنده در قدرت متغیرهای ذکر شده است، تأیید شد. همچنین، کل کشش حلقه به‌دلیل وجود نوارهای شدید در گستره ۱۲۸۳ تا cm^{-1} ۱۵۰۳ است. طیف فروسرخ نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA قله‌های متعلق به هر دو جزء تانیک اسید (شکل ۱-ب) و ZIF-8 را نشان می‌دهد.



شکل ۱ طیف‌های فروسرخ متیل ایمیدازول (a)، تانیک اسید (b) و نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA (c)

آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA برای تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA که به‌صورت ZIF-8@CO-TA/GCE نام‌گذاری شد، ابتدا ۱ میلی‌گرم از نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA به داخل یک لوله باریک ریخته و به آن ۱ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده افزوده شد. سپس، لوله باریک را به مدت ۱ ساعت داخل حمام فراصوت گذاشته شد تا نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA به صورت یکنواخت پخش شود. پس‌از آن، حدود ۴ میکرولیتر از محلول داخل لوله باریک با قطره‌چکان بر کربن شیشه‌ای چکانده و به‌مدت ۲۰ دقیقه اجازه داده شد تا الکتروود خشک شود.

تهیه و آماده‌سازی نمونه‌های واقعی

نمونه‌های سرم خون اشخاص جمع‌آوری و بی‌درنگ به یک یخچال با دمای 4°C منتقل شدند. سپس ده میلی‌لیتر از نمونه به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۰۰۰ rpm (دور در دقیقه) گریزانه و با صافی $0.45 \mu\text{m}$ خالص‌سازی و صاف شد. نمونه‌ها پس از صافش، با محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار در pH برابر با ۶ رقیق شدند. سپس، محلول به‌دست‌آمده برای تجزیه، داخل سل ولت‌آمپرسنجی ریخته شد. پس‌از آن، نمونه آب‌کافت‌شده با روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی، برای اندازه‌گیری غلظت‌های دوپامین و تیروزین با روش افزایش استاندارد استفاده شد. بدین صورت که یک میلی‌لیتر محلول دوپامین (۰/۰۱ M) را با بافر فسفات (۰/۱ M) با pH برابر با ۶ به حجم ده میلی‌لیتر رسانده شد و مقادیر متفاوت از محلول رقیق‌شده را در بالن ژوژه ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و توسط بافر فسفات (۰/۱ M) با pH برابر با ۶ به حجم رساندیم. همین روش برای تیروزین نیز انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصات نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA

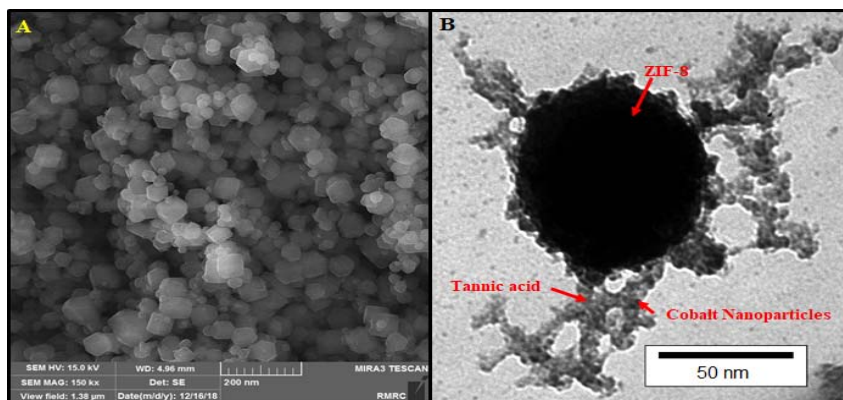
طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه

طیف فروسرخ، حضور و نوع گروه‌های عاملی بر نانوحندسازه ZIF-8@CO-TA (شکل ۱-ب) را تأیید می‌کند. برپایه شکل (۱-ا) به‌دلیل ارتعاش‌های پیوندهای هیدروژنی

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نانوذره‌های ZIF-8 به‌صورت چندوجهی با قطر ۲۰ تا ۹۰ نانومتر هستند. از طرفی در تصویر TEM یکی از این چندوجهی‌ها لایه‌های تانیک اسید و نانوذره‌های کبالت نیز به خوبی قابل تشخیص هستند.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی

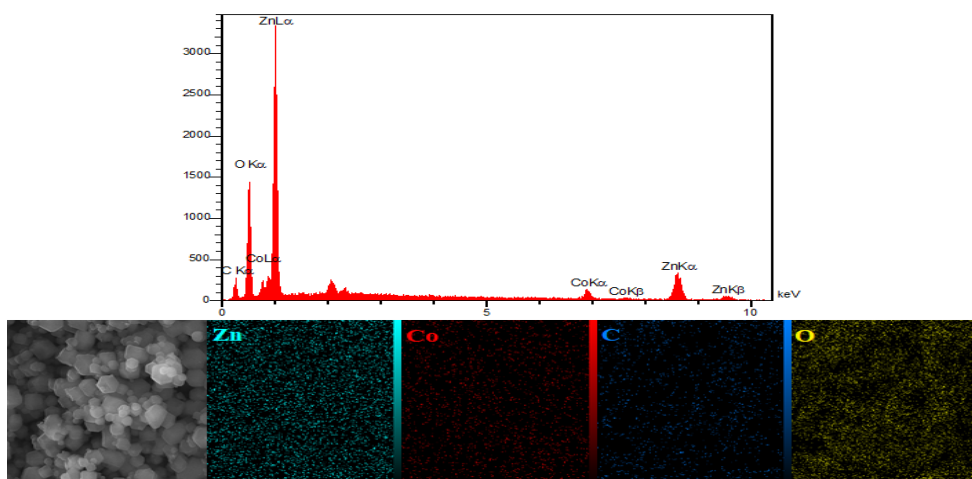
برای ریخت‌شناسی نانو ساختارها و شناسایی ترکیب‌های شیمیایی و نیز به‌منظور درک بهتر عملکرد نانوذره به‌عنوان اصلاحگر از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.



شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (A) و عبوری (B) نانوذره‌های ZIF-8@CO-TA

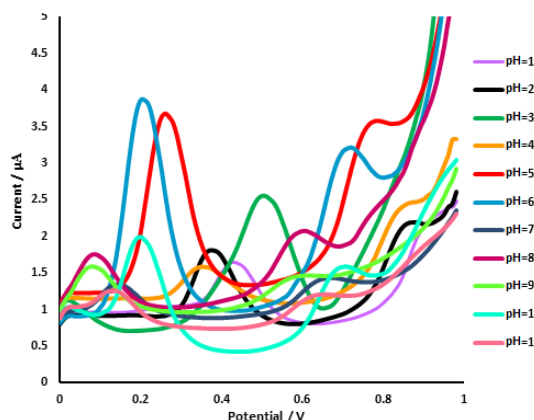
تجزیه نقطه‌ای مشخص می‌شود که پراگندگی ذره‌ها به صورت یکنواخت است.

شکل ۳ طیف EDS نانوذره‌های ZIF-8@CO-TA را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوذره‌ها از عناصر روی، کبالت، کربن و اکسیژن تشکیل شده است و با



شکل طیف EDS و تجزیه نقطه‌ای نانوذره‌های ZIF-8@CO-TA

از آنجا که اکسایش دوپامین و تیروزین به pH محلول وابسته است، با بررسی محلول‌هایی با pHهایی از ۲ تا ۱۰، مناسب‌ترین pH برای انجام واکنش الکتروکاتالیستی انتخاب شد. نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین جریان کاتالیستی در pH برابر با ۶ بود که برای همه مراحل آزمایش از این pH بهینه استفاده شد (شکل ۵).



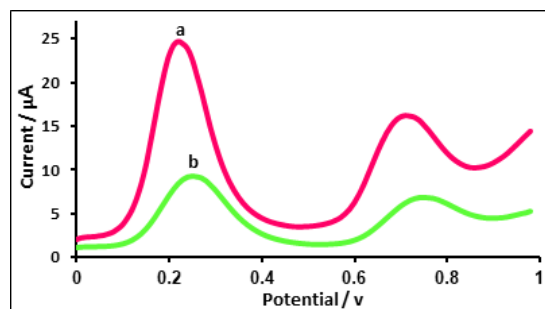
شکل ۵ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی محلول ۱۵/۰ میکرومولار از دوپامین و تیروزین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه در محلول‌هایی با pHهای متفاوتی از بافر فسفات ۰/۱ مولار

اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی دوپامین و تیروزین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA

برای بررسی اثر سرعت روبشی بر اکسایش الکتروکاتالیستی دوپامین و تیروزین از ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای استفاده شد. برای این منظور محلولی از دوپامین (۱۲۰/۰ میکرومولار) و تیروزین (۲۶۰/۰ میکرومولار) در سل محتوی بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۶ ریخته شد. سپس، نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای مربوط در سرعت‌های روبش ۱۰ تا ۱۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد (شکل ۶-۱). برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، با افزایش سرعت روبش، شدت جریان‌های آندی اکسایش دوپامین و تیروزین افزایش می‌یابند. در سرعت‌های روبش پتانسیل بالاتر، فرصت کافی برای انجام

مقایسه رفتار الکتروشیمیایی دوپامین و تیروزین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده و بدون اصلاحگر با ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای

برای مقایسه عملکرد الکتروکربن اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده از روش روبش خطی استفاده شد. شکل ۴ نمودارهای ولت-آمپرسنجی روبش خطی در محلول دوپامین (۱۱۵/۰ میکرومولار) و تیروزین (۹۰/۰ میکرومولار) را در pH برابر با ۶ الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با نانوجندسازه تهیه‌شده، در گستره پتانسیل صفر تا یک ولت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، در الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده، به ترتیب یک قله اکسایش با شدت جریان آندی کم (۹/۱ و ۶/۸ میکروآمپر) در ۲۶۰ و ۷۶۰ میلی‌ولت و یک قله اکسایش با شدت جریان آندی زیاد (۲۴/۴ و ۱۶/۱ میکروآمپر) در ۲۲۰ و ۷۲۰ میلی‌ولت به ترتیب برای دوپامین و تیروزین وجود دارد. این کاهش پتانسیل و افزایش جریان به علت هدایت الکترونیکی بالای نانوجندسازه سنتز شده است.

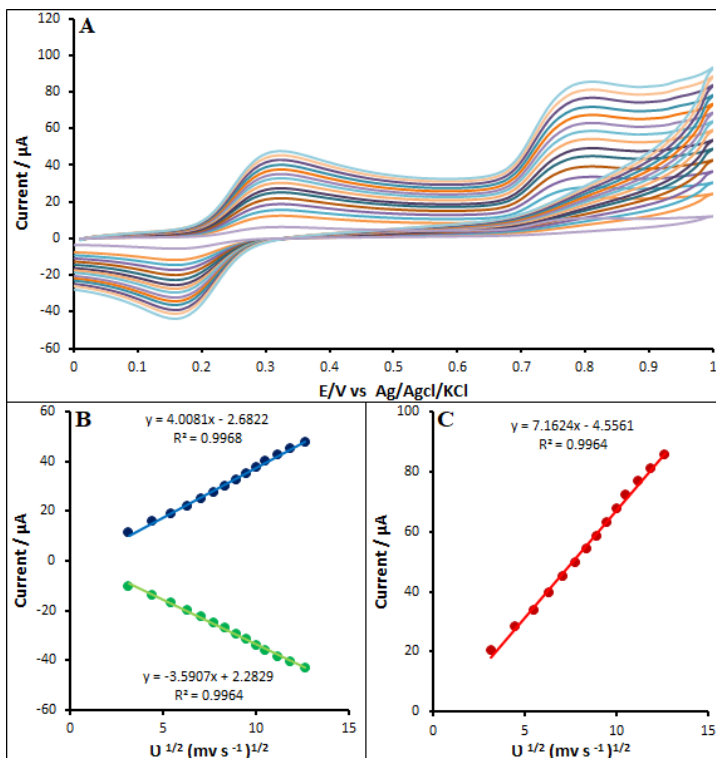


شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی الکتروکربن اصلاح‌شده با نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA (a) و اصلاح‌نشده (b) در حضور دوپامین (۱۱۵/۰ میکرومولار) و تیروزین (۹۰/۰ میکرومولار) در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۶

بهینه‌کردن pH برای اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تیروزین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده (ZIF-8@CO-TA/GCE) با روش ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای

جذر سرعت روبش پتانسیل را نشان می‌دهد. منحنی تغییرهای شدت جریان آندی اکسایش دوپامین و تیروزین برحسب جذر سرعت روبش در شکل‌های ۶-B و ۶-C نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان داد که گونه الکتروفعال با فرایند نفوذ به سطح الکتروود می‌رسد [۲۵].

واکنش شیمیایی بین سطح الکتروود و دوپامین و تیروزین وجود ندارد. به همین دلیل دماغه‌های کاتدی پدیدار می‌شود و هرچقدر این فرصت کمتر باشد، دماغه‌های کاتدی بزرگتری، پدیدار می‌شود. این نتیجه‌ها اکسایش الکتروکاتالیستی آنالیت‌ها را در سطح الکتروود اصلاح‌شده با نانوجندسازه، تأیید می‌کند. شکل ۶ تغییرهای جریان دماغه‌های آندی برحسب تغییرهای



شکل ۶ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای محلولی از دوپامین (۱۲۰/۰ میکرومولار) و تیروزین (۲۶۰/۰ میکرومولار) در بافر فسفات (با pH برابر با ۶) با سرعت‌های روبشی از پایین به بالا ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۵، ۱۴۰ و ۱۶۰ ولت بر ثانیه (A)، نمودارهای تغییرهای جریان دوپامین (B) و تیروزین (C) برحسب ریشه دوم سرعت روبش

تبی تفاضلی و با به‌کارگیری الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه تهیه‌شده بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت، شدت قله‌های آندی افزایش می‌یابد. منحنی واسنجی مربوط به اکسایش در شکل ۷-A نشان داده شده

بررسی اثر افزایش غلظت دوپامین و تیروزین در الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA در این مطالعه نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی غلظت‌های متفاوت دوپامین و تیروزین با روش ولت‌آمپرسنجی

$$LOD=3S_{bk}/m \quad (1)$$

که در آن S_{bk} انحراف استاندارد شاهد برای پنج اندازه‌گیری و m شیب منحنی واسنجی است. برای این منظور محلول شاهدی (که در اینجا بافر فسفات با pH برابر با ۶ است)، تهیه و با عامل‌های بهینه‌شده روش ولت‌آمپرسنجی تفاضلی، جریان‌های مربوط بررسی شد و بدین طریق حد تشخیص برای دوپامین و تیروزین به ترتیب ۳/۲۰ و ۶/۳۸ میکرومولار در گستره خطی ۱۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار به دست آمد.

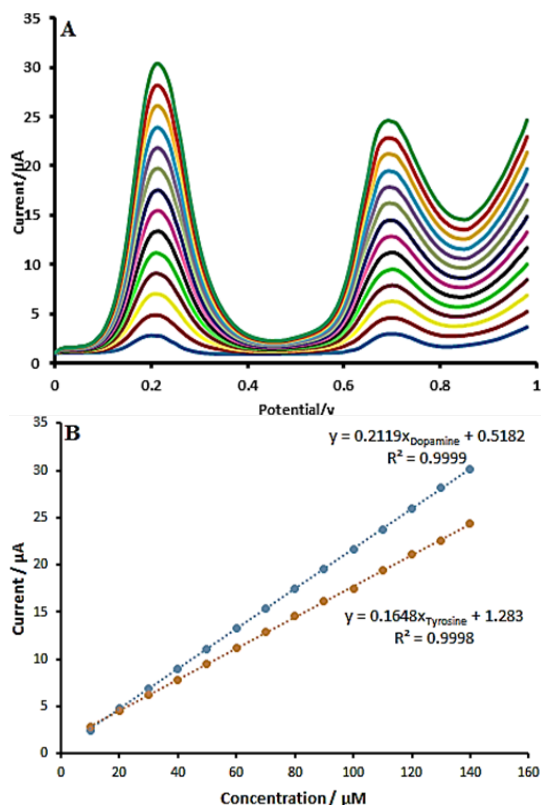
اندازه‌گیری زمان آمپرسنجی

محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از دوپامین و تیروزین (هر یک به تنهایی)، داخل سل الکتروشیمیایی حاوی بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۶ ریخته و در شرایط بهینه با تنظیم پتانسیل الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده، ارزیابی زمان آمپرسنجی انجام شد. نمودارهای زمان آمپرسنجی به دست آمده نشان داد با افزایش غلظت هر نمونه به تنهایی در محلول بافر فسفات ۰/۱ M، جریان زمان آمپرسنجی نیز افزایش می‌یابد که این نشان می‌دهد جریان نسبت به زمان روند نزولی دارد (شکل‌های A-۸ و A-۹). سپس، برای محاسبه جریان مشاهده‌شده در واکنش الکتروشیمیایی از معادله کاترل (معادله ۲) استفاده شد [۲۵].

$$I=nFAD^{1/2} C_b \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (2)$$

در این معادله، D ضریب نفوذ تجزیه و C_b غلظت آنالیت (mol/cm^3)، n تعداد الکترون‌های مبادله‌شده، A مساحت سطح هندسی الکتروکود 0.059 cm^2 و F ثابت فارادی (96485 C/mol) است. نمودار جریان نسبت به $t^{-1/2}$ در برابر غلظت‌های دوپامین و تیروزین نیز رسم شد (شکل B-۸ و B-۹). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تغییرها خطی است که بیانگر همخوانی آن با معادله کاترل است. بنابراین، می‌توان گفت سامانه تحت واپایش نفوذ است.

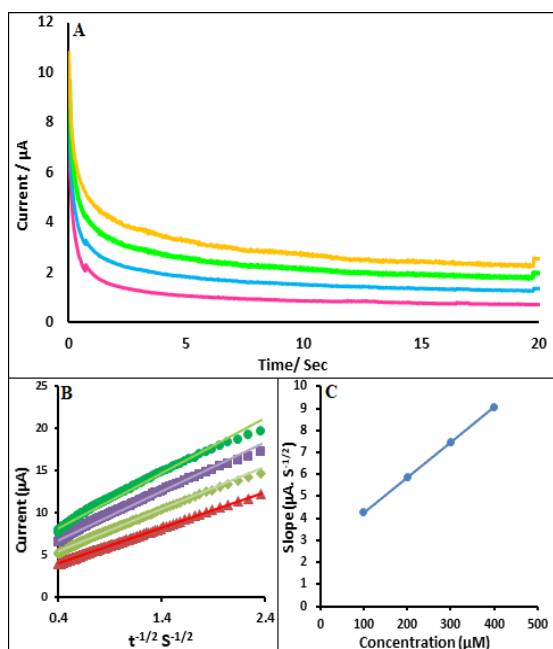
است. از این منحنی، معادله خط و ضریب تعیین (R^2) به دست آمد (شکل B-۷).



شکل ۷ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوسازه در حضور محلول‌های دوپامین و تیروزین از پایین به بالا ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۰ و ۱۴۰ میکرومولار در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات با pH برابر با ۶ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه (A) و نمودار جریان نسبت به غلظت محلول‌های دوپامین و تیروزین (B)

از دید نظری، حد تشخیص (LOD)^۱ که برای مقایسه روش‌ها به کار می‌رود و بنا به تعریف، کمترین غلظت قابل تشخیص با دستگاه موردنظر است و تا بتواند نشانکی سه برابر نشانک زمینه ایجاد کند. به بیان دیگر می‌توان نوشت:

1. Limit of detection

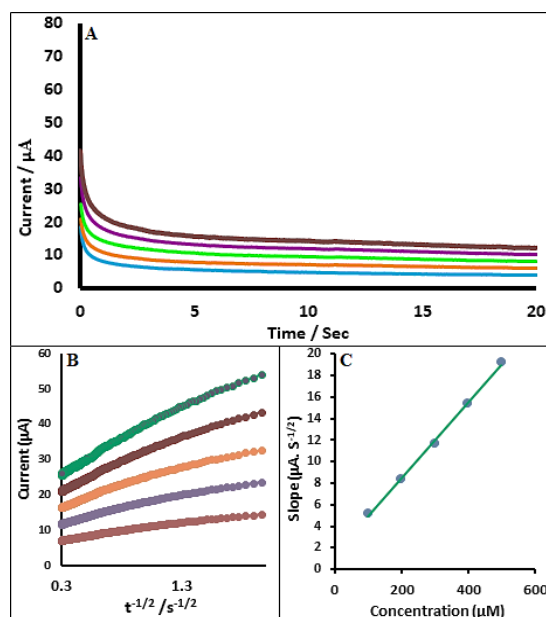


شکل ۹ نمودار زمان آمپرسنجی به‌دست‌آمده از ZIF-8@CO-TA/GCE از پایین به بالا به غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میکرومولار و در بافر فسفات ۰٫۱ مولار با pH برابر با ۶ (A)، نمودار جریان در مقابل $t^{1/2}$ از نمودار زمان آمپرسنجی تیروزین (B) و نمودار شیب خطوط مستقیم در برابر غلظت تیروزین (C)

تجزیه نمونه‌های واقعی

برای ارزیابی الکتروود ساخته‌شده نسبت به سنجش دوپامین و تیروزین در نمونه‌های حقیقی، از نمونه‌های آمپول دوپامین و ادرار استفاده شد. بدین منظور غلظت‌های مشخصی از نمونه‌های حقیقی به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و با الکتروود اصلاح‌شده با ZIF-8@CO-TA اندازه‌گیری‌ها انجام شد (برای هر غلظت ۵ مرتبه تکرار انجام گرفت). نتیجه‌های به‌دست‌آمده بسیار نزدیک به غلظت‌های تزریق شده هستند و بیانگر کارایی بالای الکتروود ساخته‌شده در اندازه‌گیری دوپامین و تیروزین در نمونه‌های حقیقی است (جدول ۱).

سپس، شیب‌های خطوط مستقیم در برابر غلظت‌های دوپامین و تیروزین رسم شد (شکل‌های C-۸ و C-۹). از روی شیب نمودار، برپایه معادله کاترل، ضریب نفوذ برای دوپامین و تیروزین به ترتیب $۵/۴۵ \times ۱۰^{-۶} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-۱}$ و $۲/۴۸ \times ۱۰^{-۶} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-۱}$ به‌دست آمد.



شکل ۸ نمودار زمان آمپرسنجی به‌دست‌آمده از ZIF-8@CO-TA/GCE از پایین به بالا با غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میکرومولار و در بافر فسفات ۰٫۱ مولار با pH برابر با ۶ (A)، نمودار جریان در مقابل $t^{1/2}$ از نمودار زمان آمپرسنجی دوپامین (B) نمودار شیب خطوط مستقیم در برابر غلظت دوپامین (C)

جدول ۱ به کارگیری ZIF-8@CO-TA/GCE برای اندازه گیری دوپامین و تیروزین در نمونه های آمپول دوپامین و ادرار (n=5)

نمونه	غلظت افزوده شده (μM)		غلظت به دست آمده* (μM)		درصد بازیابی	
	تیروزین	دوپامین	تیروزین	دوپامین	تیروزین	دوپامین
آمپول دوپامین	۰	۰	۰	۵/۵ ± ۰/۰۱	-	-
	۵/۰	۷/۵	۴/۹ ± ۰/۰۳	۱۳/۱ ± ۰/۰۴	۹۸/۰	۱۰۰/۷
	۱۵/۰	۱۲/۵	۱۵/۲ ± ۰/۰۶	۱۷/۷ ± ۰/۰۳	۱۰۱/۳	۹۸/۳
ادرار	۰	۰	۰	۰	-	-
	۸/۰	۱۰/۰	۸/۲ ± ۰/۰۳	۹/۹ ± ۰/۰۵	۱۰۲/۵	۹۹/۰
	۱۸/۰	۲۰/۰	۱۷/۸ ± ۰/۰۱	۱۹/۹ ± ۰/۰۲	۹۸/۸	۹۹/۵

* انحراف استاندارد ± میانگین (برای پنج بار تکرار)

نتیجه گیری

نانوچندسازه منجر به جدایی قله ها و بهبود جریان های قله دوپامین و تیروزین شد. منحنی واسنجی در گستره ۱۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار، خطی بود و حد تشخیص ۳/۲۰ و ۶/۸۳ میکرومولار به ترتیب برای دوپامین و تیروزین با ولت آمپرسنجی تپی تفاضلی به دست آمد. این حسگر به دلیل پایداری و حد تشخیص پایین و نیز نداشتن مزاحمت داخلی و خارجی، به عنوان حسگر الکتروشیمیایی در بیمارستان ها، مراکز پژوهشی پزشکی و زیستی و بالینی کاربرد دارد.

در این پژوهش، از الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوچندسازه تهیه شده ZIF-8@CO-TA (به عنوان حسگرهای الکتروشیمیایی)، به دلیل حساسیت، آسانی و سرعت عمل بالا، قدرت تشخیص مقدارهای بسیار پائین، هزینه کم تهیه الکتروده، تجدیدپذیری سطح الکتروده و جریان باقی مانده پائین، برای اندازه گیری همزمان دوپامین و تیروزین استفاده شد. مشاهده شد که فعالیت الکتروکاتالیستی برجسته این

مراجع

- [1] Jeyhoon, B.; Davoudabadi Farahani, Y.; Safarifard, V.; J. Appl. Res. Chem. 15(1), 1-18, 2021.
- [2] Han, B.; Chakraborty, A.; Micropor. Mesopor. Mater. 288, 109590, 2019.
- [3] Mohammad Khani, B.; Haghghi, M.; Sadeghpour, P.; RSC Adv. 6, 25460-25471, 2016.
- [4] Wu, J.; Zhu, Y.; Xue, K.; Lu, Y.; Dai, W.; Particuology 58, 78-84, 2021.
- [5] Mehrpouya, M.; Mousavi, S.A.; J. Appl. Res. Chem. 15(1), 83-99, 2021.
- [6] Huo, J.B.; Xu, L.; Yang, J.C.E.; Cui, H.J.; Yuan, B.; Fu, M.L.; Colloids Surf. A. 539, 59-68, 2018.
- [7] Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y.; J. Mater. Chem. A. 2, 16811-16831, 2014.
- [8] Faryadras, M.; Abdolmaleki, A.; Kazerooni, H.; Mandegarzar, S.; J. Appl. Res. Chem. 8(4), 71-63, 2014.
- [9] Safaei, M.; Foroughi, M.M.; Ebrahimpoor, N.; Jahani, Sh.; Omid, A.; Khatami, M.; TrAC Trends Anal. Chem. 118, 401-425, 2019.
- [10] Yi, S.Y.; Chang, H.Y.; Cho, H.; Park, Y.C.; J. Electro. Anal. Chem. 602, 217-225, 2007.
- [11] Iranmanesh, T.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Zandi, M.S.; Hasani Nadiki, H.; Talanta 207, 120318, 2020.
- [12] Jahani, Sh.; Beitollahi, H.; Electroanalysis 28, 2022-2028, 2016.
- [13] Azuma, Y.; Maekawa, M.; Kuwabara, Y.; Clin. Chem. 35, 1399-1403, 1989.
- [14] Wang, F.; Wu, K.Z.; Anal. Lett. 25, 1469-1478, 1992.

- [15] Costin, J.W.; Francis, P.S.; Lewis, S.W.; *Anal. Chim. Acta* 480, 67–77, 2003.
- [16] Huang, Y.; Jiang, X.Y.; Wang, W.; *Talanta* 70, 1157–1163, 2006.
- [17] Orhan, H.; Vermeulen, N.P.E.; Tump, C.; *J. Chromatogr. B* 799, 245–254, 2004
- [18] Deng, C.H.; Deng, Y.H.; Wang, B.; Yang, X.H.; *J. Chromatogr. B* 780, 407–413, 2002.
- [19] Letellier, S.; Garnier, J.P.; Spy, J.; *J. Chromatogr. B* 696, 9–17, 1997.
- [20] Vakili Fathabadi, M.; Hashemipour Rafsanjani, H.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Arefi Nia, N.; *J. Electrochem. Soc.* 167, 027509, 2020.
- [21] Ponnusamy, V.K.; Mani, V.; Chen, S.M.; Huang, W.T.; *Talanta* 120, 148, 2014.
- [22] Sheibani, N.; Kazemipour, M.; Jahani, Sh.; Foroughi, M.M.; *Microchem. J.* 149, 103980, 2019.
- [23] Yuan, H.; He, Z.; *Nanoscale* 7, 7022–7029, 2015.
- [24] Arefi Nia, N.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; *Talanta* 222, 121563, 2020.
- [25] Bard, A.; Faulkner, L.; “Electrochemical methods fundamentals and applications”, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

کاهش کربن مونوکسید به هیدروکربن‌ها با نانوذره‌های فوتوکاتالیستی پلاسمونی طلا

مریم سلیمانی^۱، مریم درگاهی^۲ و مهدی پورفتح^{۳*}

۱. پژوهشگر پسادکتر، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
۲. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.
۳. دانشیار مهندسی برق دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۱ بازنگری: فروردین ۱۴۰۲ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1977531.2085



20.1001.1.27835324.2023.17.1.9.7

چکیده

بررسی برهم‌کنش بین نانوذره‌های پلاسمونی و گونه جذب‌شده بر آن برای کاربردهای فوتوکاتالیستی-پلاسمونی بسیار مهم است. شناسایی سازوکار واکنش‌ها در حالت پایه و تعیین ویژگی نوری در حالت‌های تحریک‌شده، به دلیل مسیرهای پیچیده حامل‌ها، چالش برانگیز است. در این پژوهش، کاهش فوتوکاتالیستی کربن مونوکسید (CO) به هیدروکربن‌ها بر سطح نانوذره‌های طلا با استفاده از نظریه تابع چگالی بررسی شد. بررسی انرژی‌های آزاد گیبس و سدهای انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها نشان داد که نخستین گام در کاهش مولکول CO تشکیل CHO^* به جای COH^* است که از راه سازوکار ترجیحی انتقال مستقیم هیدروژن به CO پیش می‌رود. افزون‌براین، با محاسبه‌های نظریه تابع چگالی وابسته به زمان، جذب نوری وابسته به اندازه نانوذره‌های طلا (ساختار بیست‌وجهی) با توجه به تشدید پلاسمونی سطحی جای‌گیر بررسی شد. تجزیه جذب نوری، نوسان گروهی الکترون‌های ظرفیت را در لایه جذب‌شده مولکول‌های CO بر نانوذره طلا نشان داد. این مطالعه راهگشای تولید پایدار سوخت با انرژی خورشیدی است.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیست، پلاسمون، کربن مونوکسید، جذب نوری، متان.

مقدمه

تحریک پلاسمونی واپایش شده است. کلید پایه‌ای برای درک واکنش‌های کاتالیستی، آگاهی از نگاشت انرژی مسیره‌ای واکنش است. روش‌های تجربی مانند میکروسکوپ تونل‌زنی پوششی و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، اطلاعاتی در مورد پیکربندی جذب گونه و ویژگی الکترونی گونه‌های جذب‌شده بر سطح فلز فراهم می‌کنند [۷ و ۸]. با این حال، توصیف برهم‌کنش گونه-فلز (به‌ویژه با فلزهای واسطه) چالش برانگیز است. به موازات آزمایش‌های متفاوت بر کاتالیست‌ها برای طراحی ترکیب‌های کاتالیستی قوی‌تر، محاسبه‌های نظری برای بررسی ماهیت این برهم‌کنش‌ها و منشأ نیروهای فعال لازم است [۹ و ۱۰]. امروزه روش‌های محاسباتی مبتنی بر اصول اولیه نقش مهمی را در فرایند توسعه کاتالیست‌های مدرن ایفا می‌کنند [۱۱ و ۱۲]. برای مثال، برای درک پاسخ پلاسمونی و برهم‌کنش‌های پلاسمون سطحی در فلزهای نجیب می‌توان از نظریه تابع چگالی (DFT^۱) و نظریه تابع چگالی وابسته به زمان (TDDFT^۳) استفاده کرد.

در این پژوهش، فرایند فوتوکاتالیستی تبدیل CO به متان (CH₄) و متانول (CH₃OH) بر سطح فلز طلا مطالعه شد تا فرآورده پایدارتر (فرآورده اصلی در واپایش ترمودینامیکی) شناسایی شود. همچنین، واسطه‌های واکنش شناسایی به دقت بررسی شدند. تحلیل جامعی از جذب نوری نانوذره‌های طلای بیست‌وجهی با توجه به وابستگی ویژگی پلاسمونی به اندازه ذره‌ها ارائه شد که در فرایندهای فوتوکاتالیستی-پلاسمونی بسیار مهم است. همچنین، ویژگی‌های پلاسمونی، حالت‌های الکترونی پایه و برانگیخته نانوذره‌های Au-CO بررسی شد که چشم‌اندازی میکروسکوپی از تشکیل پلاسمون سطحی در این نوع ساختارها را ارائه می‌دهد. روش محاسبه‌ها

در این پژوهش، محاسبه‌های نظریه تابع چگالی در چهارچوب فرمول‌بندی تابع موج تخت^۴ [۱۳]، با استفاده از بسته شبیه‌سازی کوانتومی (VASP^۵) [۱۴] انجام شد. برای شبیه‌سازی برهم‌کنش الکترون‌های مغزه و ظرفیت، روش

زمانیکه یک نانوذره فلزی تحت تابش نور قرار می‌گیرد، الکترون‌های آزاد که بر روی سطح نانوذره قرار دارند، برانگیخته می‌شوند و ابر الکترونی موضعی به‌طور نامتقارن بر نانوذره فلزی توزیع می‌شود. جابه‌جایی ابر الکترونی نسبت به هسته (به‌طور مثال جدایی بار) یک نیروی کولنی بازگرداننده بین الکترون‌های منفی و هسته مثبت ایجاد می‌کند که منجر به نوسان‌های ابر الکترونی بر سطح نانوذره می‌شود [۱ تا ۳]. این نوسان همدوس و گروهی الکترون‌های نوار رسانش که به‌طور معمول در فصل مشترک فلز-دی‌الکترون روی می‌دهد را به اصطلاح پلاسمون سطحی جایگزیده می‌گویند [۴]. زمانی که بسامد نور فرودی با بسامد نوسان پلاسمون سطحی جایگزیده نانوذره‌های فلزی پلاسمونی (برای مثال طلا، نقره و مس) منطبق می‌شود، نانوذره‌های پلاسمونی به‌طور قوی نور فرودی را جذب می‌کنند. همچنین، نور فرودی میدان‌های الکتریکی با جایگزیدگی و تقویت‌شدگی بالا در مجاور سطح نانوذره ایجاد می‌کند. این شرط تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده در یک بسامد ویژه از نور فرودی را تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده^۱ می‌گویند [۵]. انتقال انرژی پلاسمون سطحی به الکترون‌ها در نوار رسانشی فلز نجیب منجر به ایجاد فوتوالکترون‌های پرانرژی می‌شود که اثرات متفاوتی شامل فوتوگسیل، فوتوشیمی، فوتوجریان، تزریق الکتریکی و گرمای موضعی دارند که در زمینه‌های متفاوتی مانند آشکارساز نوری، فوتولتائیک و فوتوکاتالیست استفاده می‌شود [۲].

فرایند فوتوکاتالیستی در سطح نانوذره‌ها، روشی امیدبخش برای تبدیل شیمیایی انواع گونه‌ها با بازده بالا است. برای مثال، در مطالعه فوتوکاتالیست نانوذره طلا گزارش شده [۶]، کاهش چند الکترون-چند پروتون مولکول CO₂ به هیدروکربن‌ها در حضور نور مرئی و آب از دیدگاه سینتیکی امکان‌سنجی شده است. از آنجاکه این واکنش می‌تواند بیش از یک مسیر را طی کند و فرآورده‌های متفاوتی را تولید کند، مقدار تولید فرآورده مورد نظر (شامل پیوندهای C-C) به طور سامانمند با تغییر مشخصه‌های

1. Localized surface plasmon resonance (LSPR)

2. Density functional theory (DFT)

3. Time-dependent density functional theory (TDDFT)

4. Plane-waves

5. Vienna ab initio simulation package

که عبارت اول در معادله ۳ بیانگر انرژی کل ساختار طلا همراه با جذب شونده، عبارت دوم و سوم به ترتیب بیانگر انرژی کل ساختار طلا و گونه جذب شونده در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین است. هر سه عبارت در ابر یاخته یکسان ارزیابی شده‌اند. مقدار منفی (مثبت) انرژی جذب نشان دهنده جذب گرمازا (گرماگیر) است.

محاسبه‌های ساختار الکترونی نانوساختارهای آزاد با DFT و با استفاده از پتانسیل همبستگی-تبادلی GLLB-SC^۶ [۲۰] که به دقت موقعیت‌های سطح انرژی حالت‌های d در فلزهای نجیب را توصیف می‌کند، انجام شد. بدین منظور مجموعه کد GPAW [۲۱ و ۲۲] بر پایه روش PAW به کار برده شد. توابع موج الکترونی به صورت ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی (LCAO^۷) استفاده شد [۲۱]. به خاطر شرایط دوره‌ای، فاصله حدود ۱۶ Å در اطراف ساختارهای آزاد در نظر گرفته شد تا از برهم‌کنش سلول‌های مجاور پرهیز شود. پس از بهینه‌سازی کامل نانوساختارها، پاسخ نوری ساختارهای اتمی با روش TDDFT و به کارگیری LCAO و اختلال تپ ضعیف δ محاسبه شد [۲۳]. در این روش، توابع موج الکترونی در حضور جریان الکتریکی خارجی (در تقریب دو قطبی) تپ ضعیف δ تکامل یافتند.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصات الکترونی فوتوکاتالیست طلا

در این بخش تبدیل فوتوکاتالیستی CO به CH₄ بر روی فلز طلا در حالت پایه بررسی شده است. در اینجا ساختار شبکه طلا به صورت مکعب مرکز وجوه پُر^۸ است. همچنین، سطح آن با برش شبکه ۱۱۱ به دلیل بالاترین پایداری در نظر گرفته شده است. ساختار طلا به صورت هشت لایه انباشته با ثابت شبکه ۴/۱۶۸ Å است. شکل ۱-الف این ساختار را نمایش می‌دهد.

(PAW^۱) به کار گرفته شد. انرژی تبادلی-همبستگی برمبنای تقریب گرادیان تممیم یافته (GGA^۲) و با روش پردو-برک-ارنزهوف (PBE^۳) محاسبه شد [۱۵]. نظریه بلاخ، مسئله محاسبه بی‌نهایت تابع موج الکترونی را به محاسبه تعداد محدودی از این توابع در بی‌نهایت نقطه k در منطقه اول بریلوئن یاخته دوره‌ای کاهش می‌دهد. این مسئله را می‌توان با نمونه‌برداری از منطقه بریلوئن^۴ در مجموعه‌ای از نقاط ویژه برطرف کرد [۱۶]. همچنین، برای آسانی بیشتر، تنها امواجی که انرژی جنبشی آن‌ها از حد معینی (انرژی قطع^۵) کمتر است در نظر گرفته می‌شوند. در اینجا مش‌بندی (۸×۸×۱) در فضای k برای نمونه‌برداری از منطقه بریلوئن و انرژی قطع ۵۰۰ eV در نظر گرفته شد. معیار همگرایی محاسبه‌های خودسازگار به نحوی تنظیم شد که نیروهای بر اتم‌ها کوچک‌تر از eV/Å^۶ و ۰/۰۱ شود. لازم به ذکر است برهم‌کنش‌های واندروالسی با تصحیح D3 در همه محاسبه‌های حالت پایه اعمال شد [۱۷ و ۱۸]. همچنین، برای به کمینه‌رساندن برهم‌کنش میان تصویرهای دوره‌ای، تصحیح دو قطبی در محاسبه‌ها گنجانده شد. در معادله‌های ۱ و ۲ چگونگی محاسبه انرژی آزاد گیبس برای جذب گونه x بر سطح فلز طلا آورده شده است [۱۹]:

$$G_{Au-x} = E_{Au-x} + \sum_i^{3N} \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}) \right] \quad (۱)$$

$$G_x = E_x + \frac{\hbar\omega_x}{2} + \Delta H_x^0 - TS_x^0 + k_B T \ln p_x \quad (۲)$$

که T در اینجا دمای اتاق است. انرژی آزاد جذب گونه‌ها بر سطح به صورت زیر است:

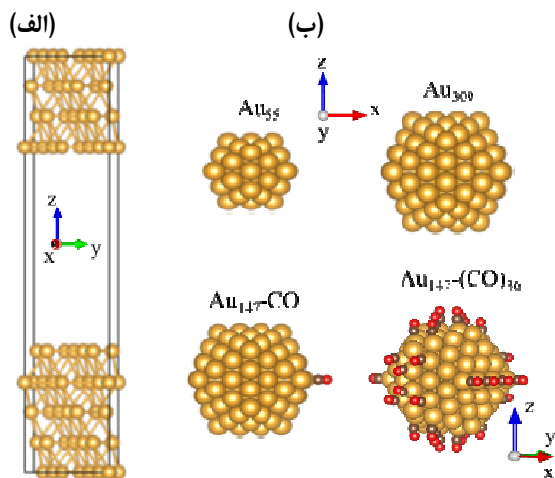
$$G_{ads} = G_{Au-x} - (G_{Au} + G_x) \quad (۳)$$

- | | | |
|---|---------------------------------------|---|
| 1. Projector augmented wave | 2. Generalized gradient approximation | 3. Perdew–Burke–Ernzerhof |
| 4. Brillouin zones | 5. Cutoff energy | 6. Gritsenko, van Leeuwen, van Lenthe, and Baerends solid correlation |
| 7. Linear combination of atomic orbitals (LCAO) | 8. Face-Centered Cubic (FCC) | |

جذب شده ($2 \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_a \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}_a + \text{H}_2\text{O}$) تشکیل شود، که در آن اکسیژن در سطح Au برای تشکیل ساختار Au-O-CH₃ به کار گرفته شده است. واکنش متانول با اکسیژن در موقعیت بالای اتم Au انجام می‌شود، ولی این واکنش سطحی باید به دقت بررسی شود [۲۶]. باید توجه داشت که فعال‌سازی هم‌زمان مسیرهای واکنش منجر به تشکیل ناخواسته یا غیرقابل استفاده فرآورده و ضایعات شیمیایی می‌شود. یک سازوکار مؤثر برای فعال‌سازی پیوندهای شیمیایی مورد نظر بر روی فلزها، تحریک الکترونی جذب‌شونده‌ها است [۲۷ و ۲۸].

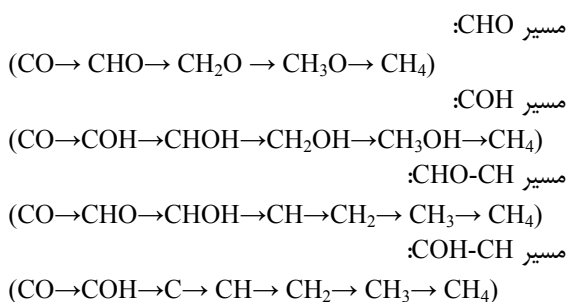
ساختارهای بهینه‌شده با پیکربندی مناسب گونه پایدارترین ساختار) در شکل ۲ نمایش داده شده است. در این محاسبه‌ها، پیکربندی‌های متفاوت گونه برای جذب و همچنین، موقعیت‌های متفاوت جذب بر سطح طلا بررسی شده است. پس از انجام محاسبه‌های خودسازگار DFT، ساختار با کمینه انرژی به‌عنوان پایدارترین ساختار (با بهترین وضعیت جذب) ارائه شده است. نزدیک‌ترین فاصله گونه تا سطح پس از جذب در جدول ۱ گزارش شده است. ساختارهای بهینه‌شده نشان می‌دهند که اتم C در مقایسه با O به سطح Au نزدیک‌تر است و جذب سطحی به تقریب در بالای اتم‌های طلا با تشکیل پیوند کربن-طلا رخ می‌دهد. لازم به ذکر است که COH، C و CH در مکان‌های خالی جذب می‌شوند و CH₂ بر پیوندهای (پل) Au جذب می‌شود.

در واقع CO می‌تواند از کاهش متوالی CO₂ به دست بیاید. بنابراین، ابتدا به صورت مختصر این تبدیل بررسی شده است. فاصله بین CO₂، COOH، CO-top، CO-bridge و CO-hollow بر سطح طلا به ترتیب ۳/۳۷۵ Å، ۲/۰۸۱ Å، ۲/۰۰۶ Å، ۱/۴۶۶ و ۱/۳۷۰ و انرژی‌های جذب به ترتیب ۰/۲۱ eV، ۲/۱۹۸، -۰/۵۶۰، -۰/۵۷۹ و -۰/۵۱۰ هستند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که انرژی‌های جذب در هر سه حالت به تقریب یکسان بوده و در نتیجه امکان بر جذب در هر سه محل به تقریب مشابه است. در اینجا، مولکول CO₂ به صورت خطی به موازات سطوح جذب شده است، ولی برپایه مطالعه‌های پیشین انتقال الکترون تحریک‌شده از ذره‌های طلا به اوربیتال‌های ضدپیوندی کربن،



شکل ۱ طرحواره ساختار طلا با هشت لایه انباشته (فاصله حدود ۱۶ Å در جهت z در نظر گرفته شده است). (الف) و (ب) نانو ساختار بیست وجهی طلا Au₅₅، Au₃₀₉، Au₁₄₇-CO، Au₁₄₇-(CO)₃₆

کاهش فوتوکاتالیستی کربن مونوکسید به متان یک فرایند پیچیده است که شامل بسیاری از واسطه‌های فعال است [۲۴ و ۲۵]. مسیرهای واکنش مؤثر پس از کاهش CO به CH₄ که در این مطالعه گنجانده شده، به صورت زیر است:

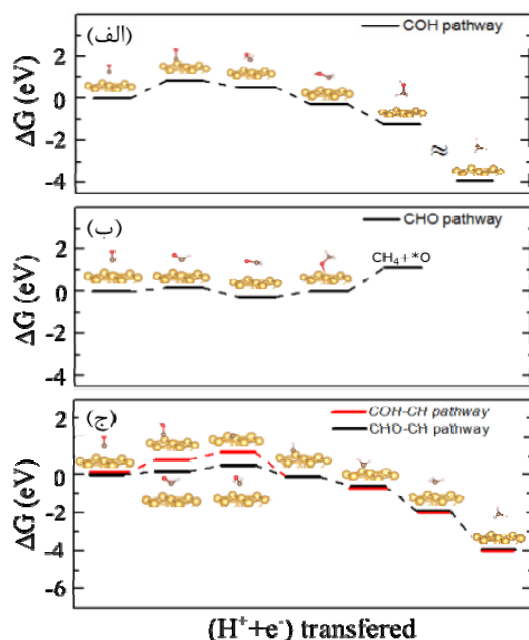


متوکسی CH₃O نقش مهمی در مسیر واکنش CHO دارد، زیرا می‌تواند CH₃OH یا CH₄ تولید کند. محل جذب موضعی و ساختار مربوط این واسط، کوتاه‌ترین طول پیوند بین Au-O (با مقدار ۲ Å) بر اتم Au را نشان می‌دهد. افزون‌براین، واسط متوکسی می‌تواند از راه واکنش متانول با اکسیژن

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۲

مرحله کاهش پروتون‌دارشدن را تا تشکیل مولکول متانول طی می‌کند. انرژی آزاد گیبس برای سه مرحله آخر به ترتیب -0.310 ، -0.804 و -0.950 eV و طول پیوند C-OH به ترتیب 1.298 ، 1.385 و 1.426 Å است.



شکل ۲ تبدیل چندمرحله‌ای مولکول CO به CH₄ بر ساختار طلا (تغییرهای انرژی آزاد گیبس در مسیر COH (الف) و CHO (ب) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و تغییرهای انرژی آزاد گیبس در مسیرهای COH-CH و CHO-CH در همین دما (ج)؛ ساختارهای بهینه‌شده در حضور جذب‌شونده در هر مرحله ارائه شده است.)

مسیرهای واکنش COH-CH و CHO-CH در شکل ۲-ج ارائه شده‌اند. مسیرهای COH-CH و CHO-CH تا مرحله سوم کاهش، واسط مشترک دارند. ΔG برای سه مرحله اول مسیر CHO-CH، 0.157 ، 0.371 و 0.643 eV و برای مسیر COH-CH، 0.839 ، 0.378 و 1.332 eV است. پس از مرحله سوم، گونه CH تولیدشده و پس از سه بار پروتون‌دارشدن و کاهش، متان تولید می‌کند. مراحل خروج H₂O در $\text{COH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}^*$ در مرحله سه در مسیر COH-

خمش در ساختار مولکول و جذب شیمیایی را در فرم $\text{CO}_2^{\delta-}$ القاء می‌کند [۲۹] که می‌تواند منجر به شکست پیوند C-O و تولید فراورده متفاوت بر سطح طلا شود.

برای هر واکنش شیمیایی که از نظر ترمودینامیکی مطلوب باشد، انرژی آزاد گیبس (یا هلمهولتز در حجم ثابت) سامانه کاهش می‌یابد. برای رسیدن به این هدف عوامل متفاوتی مانند دما، پتانسیل الکتروشیمیایی به کاررفته، غلظت واکنشگرافراورده، نور فرودی در فرایندهای فوتوشیمیایی تاثیرگذار است. در اینجا، در غیاب هر عامل محرک، ΔG در مسیرهای پیشنهادی بررسی شده است. جذب فیزیکی CO در سطح Au(111) با $(\text{H}^+ + \text{e}^-)$ منجر به تولید واسطه‌های COOH و CO می‌شود. با در نظر گرفتن واکنش‌های I و II مقدار ΔG به ترتیب 1.612 eV و -0.617 eV است که در توافق با مطالعه‌های پیشین [۳۰] است.



در مسیر CHO، پس از نخستین مرحله کاهش پروتون‌دارشدن (کاهش CO)، طول پیوند C-O از 1.150 Å تا 1.200 Å افزایش می‌یابد. این گام با ΔG در حدود 0.157 eV افزایش است (شکل ۲-الف). دومین پروتون‌دارشدن به علاوه مرحله کاهش، CH₂O را با ΔG بزرگ‌تر از -0.406 eV شکل می‌دهد که در آن طول پیوند C-O در حدود 1.24 Å است. گونه متوکسی در سطح Au پس از سومین کاهش پروتون‌دارشدن با ΔG کوچک 0.273 eV و طول پیوند C-O برابر با 1.413 Å تشکیل می‌شود. نخستین مولکول متان پس از چهارمین کاهش پروتون‌دارشدن از سطح Au آزاد می‌شود. در میان گونه‌های CH_xO، CH₃O دارای G_{ads} به نسبت کوچک 0.365 eV است که نشان می‌دهد با جذب ضعیفی در سطح Au شکل می‌گیرد، در حالی که G_{ads} برای گونه‌های CHO (0.602 eV) و CH₂O (-0.891 eV) بیشتر است. در مسیر COH، ΔG در حدود 0.839 eV (شکل ۲-ب) با تشکیل پیوند C-OH، منجر به تولید این ماده می‌شود (حدود 1.343 Å). این ماده، سه

شده است که نتیجه آن افزایش احتمال انتقال حامل‌های داغ برانگیخته از سطح فرمی به داخل اوربیتال‌های خالی p به‌منظور انجام واکنش فوتوکاتالیستی-پلاسمونی است. با تغییر فاصله جذب‌شونده از سطح و یا جهت‌گیری جذب، مقدار انتقال حامل‌های داغ برانگیخته می‌تواند پیش‌بینی یا واپایش شود. در جدول ۱ مقدار انتقال بار بادر بین جذب‌شونده‌های متفاوت و طلا در مسیرهای واکنشی موردنظر نمایش داده شده است.

جدول ۱ فاصله جذب بین گونه‌های جذب‌شده و سطح طلا D ، مقدار انتقال بار بادر بین جذب‌شونده‌های متفاوت بر طلا، Δq ، انرژی جذب، G_{ads} ، در دمای $298/15\text{ K}$ ، تغییر تابع کار، $\Delta\Phi$ ، و تغییر گشتاور دوقطبی، $\Delta\mu$ ، در مسیرهای واکنشی موردنظر

$\Delta\mu$ (eÅ)	$\Delta\Phi$ (eV)	G_{ads} (eV)	Δq (e)	D (Å)	جذب‌شونده-سطح Adsorbate-surface	
۰٫۱۰۴-	۰٫۰۰۴-	۰٫۶۷۴	۰٫۰۲۷-	۲٫۰۰۶	CO-Au	مسیر CHO
۰٫۰۱۲-	۰٫۰۲۷-	۰٫۶۰۲-	۰٫۰۳۷	۲٫۰۸۰	CHO-Au	
۰٫۰۶۴	۰٫۲۲۱	۰٫۸۹۱-	۰٫۰۴۶-	۲٫۷۹۶	CH ₂ O-Au	
۰٫۰۱۱	۰٫۰۲۹	۰٫۳۶۵-	۰٫۳۹۳-	۲٫۰۰۰	CH ₃ O-Au	
۰٫۲۱۵-	۰٫۰۱۸-	۱٫۸۷۰-	۰٫۰۷۴-	۱٫۰۰۸	COH-Au	مسیر COH
۰٫۲۳۸-	۰٫۰۲۹-	۰٫۶۲۸-	۰٫۱۹۴	۱٫۹۲۴	CHOH-Au	
۰٫۱۳۰-	۰٫۰۰۶-	۰٫۳۱۲-	۰٫۱۰۵	۲٫۱۵۵	CH ₂ OH-Au	
۰٫۰۸۴	۰٫۱۶۶	۰٫۹۹۶	۰٫۰۲۳-	۲٫۸۳۸	CH ₃ OH-Au	
۰٫۰۵۵	۰٫۱۵۵	۵٫۰۶۲-	۰٫۲۴۰-	۰٫۶۶۴	C-Au	مسیر CH
۰٫۰۷۳-	۰٫۰۳۲-	۴٫۰۸۶-	۰٫۲۰۰-	۰٫۹۱۸	CH-Au	
۰٫۰۹۰-	۰٫۰۰۷-	۲٫۲۳۵-	۰٫۱۱۹-	۰٫۴۱۹	CH ₂ -Au	
۰٫۱۰۳-	۰٫۰۲۰-	۰٫۸۷۶-	۰٫۰۰۸-	۲٫۱۱۵	CH ₃ -Au	

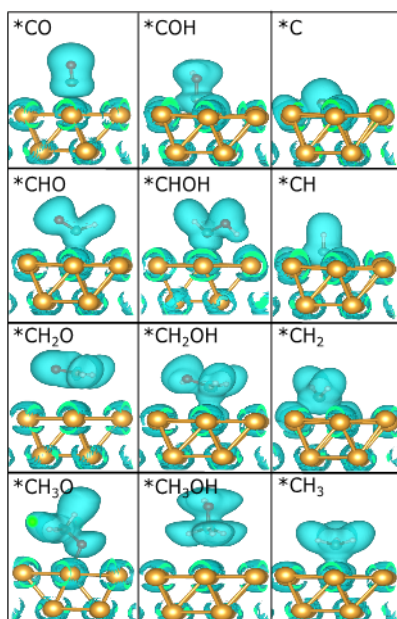
برای محاسبه این عامل، از تحلیل بادر استفاده می‌شود که در آن تعداد الکترون‌های هر اتم پس از فرایند جذب به‌صورت جداگانه گزارش می‌شود. مقدار الکترون منتقل‌شده بین سطح و مولکول گاز، حاصل تفریق تعداد الکترون‌های مولکول در حالت آزاد از تعداد الکترون‌های آن پس از فرایند جذب است. هرچه مقدار بار منتقل‌شده بین سطح و مولکول بیشتر باشد، پیوند بین این دو قوی‌تر و شدت جذب بیشتر است. مقدار منفی

CH و در $\text{CHOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}^*$ در مرحله چهارم در مسیر CHO-CH رخ می‌دهد.

بررسی صورت گرفته نشان می‌دهد COH (در مسیر COH)، C (در مسیر CHO-CH) و CH (در مسیر COH-CH) به‌لحاظ ترمودینامیکی امکان تشکیل متانول و متان را دارند. همچنین، روند انرژی آزاد واکنش‌های COH-CH و CHO شبیه سازوکار پیشنهادی برای کاهش CO بر مس است [۳۱ تا ۳۴]. به‌طور تجربی نشان داده شده است که کاهش فرمالدهید (CH₂O) بر مس منجر به تولید متانول و متان می‌شود، در حالی که CH₃OH در طی کاهش کربن مونوکسید تولید نمی‌شود. پیشنهاد شده است که فرمالدهید در کاهش CO₂ بر مس در مسیر CHO، نمی‌تواند گونه واسط باشد، ولی می‌تواند اثرهای مهمی بر سینتیک آن داشته باشد [۳۵]. همچنین، پژوهش‌ها نشان داده است که در کاهش CO بر Au(211)، مسیر حاوی CHOH^* به سمت CH_2O^* به سمت تولید متانول ادامه می‌یابد، نسبت به اینکه به CH^* و H₂O کاهش بیابد. این مراحل همچنین، از نظر ترمودینامیکی بر Au(111) مطلوب هستند، در مقابل تشکیل CH^* از نظر سینتیک مطلوب‌تر است (تفاوت بین سدهای انرژی به تقریب ۰٫۵ eV است) [۳۶]. شایان ذکر است بررسی واسط‌های واکنش نشان می‌دهد که از نظر ترمودینامیکی پایدارترین واسط در مرحله اول در کاهش CO بر Au(111) شامل فورمیل CHO به جای تشکیل هیدروکسی متیلیدین COH است، که این مورد بر Cu برعکس است.

همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد، کمترین و بیشترین انرژی جذب (eV) ۰٫۹۹۶ و ۵٫۰۶۲- به‌طور متناظر مربوط به CH₃OH و C است، که بیشترین و کمترین فاصله را از سطح (۲٫۸۳۸ Å و ۰٫۶۶۴ Å) دارند. بنابراین، متانول در واپایش ترمودینامیکی واکنش می‌تواند فرآورده اصلی باشد. همچنین، حالت‌های ظرفیت اتم کربن به اندازه کافی انرژی بالایی دارند که هیبریدشدگی با نوار d فلز طلا، حالت‌های ضدپیوندی آن را به بالای سطح فرمی منتقل می‌کند که منجر به جذب شدید آن بر سطح طلا می‌شود. افزایش انرژی جذب در حالت پایه نشان‌دهنده افزایش هیبریدشدگی بین سطح و گونه‌های جذب

توزیع چگالی الکترونی در مناطق بین طلا و گونه می‌شود. عدم توزیع چگالی الکترونی بین طلا و مولکول نشان‌دهنده برهم‌کنش الکترواستاتیک است. نتیجه‌های ارائه‌شده در شکل ۳ با بحث پیشین همخوانی دارد.



شکل ۳ توزیع چگالی الکترونی برای گونه‌های جذب‌شده بر سطح طلا

یکی دیگر از ویژگی‌های مرتبط با انتقال بار، تغییر در تابع کار^۳ از وضعیت تمیز به وضعیت اصلاح‌شده با جذب‌شونده است. تابع کار به توزیع دوباره بار تولیدشده در فصل مشترک، القاء‌شده با فرایند انتقال بار و نیز تغییر شیمی سطح ایجادشده با جذب‌شونده بستگی دارد [۳۹ و ۴۰]. تغییر تابع کار سطح طلا در حضور جذب‌شونده را می‌توان با روش استاندارد زیر محاسبه کرد:

$$\varphi_{\alpha} = E_{vacuum} - E_F \quad (4)$$

$$\Delta\varphi = \varphi_f - \varphi_i \quad (5)$$

نشان‌دهنده گرفتن الکترون به‌وسیله مولکول است. بیشینه (کمینه) بار منتقل‌شده مربوط به جذب گونه CH_3O (CH_3) بر سطح طلا با مقدار $e - 0.393$ ($-0.008 e$) است. به‌طور ویژه، فرایند انتقال بار کل را می‌توان به صورت $HOMO^1 \rightarrow Au$ (دهنده بار σ از گونه‌ها به سطح) به همراه یک $Au \rightarrow \pi^*$ (بازگشت الکترون از سطح به گونه) تفسیر کرد، که قدرت آن به‌طور عمده تحت‌تاثیر پیکربندی جذب گونه است. در اینجا چنین فرایند انتقال باری به‌ویژه در فرایند جذب CO به‌عنوان لیگاندی π پذیر بر طلا وجود دارد و البته در ساختارهای مشابه و متفاوت دیگری مانند جذب NO و همچنین، مولکول‌های آلی پیچیده‌تر بر فلزها در مطالعه‌های پیشین [۳۷ و ۳۸] نشان داده شده است. لازم به ذکر است که به دلیل نبود اوربیتال‌های با انرژی مناسب (پایین‌تر) π^* این بازگشت الکترون‌ها در هیدروکربن‌ها رخ نمی‌دهد. در C، CH، CH_2 و CH_3 سطح انرژی پایین $LUMO^2$ منجر به انتقال بار موثر از حالت‌های اشغالی سطح به گونه می‌شود. گونه‌های CHO، CHOH و CH_2OH تمایل برای از دست‌دادن الکترون از خود نشان داده‌اند که ناشی از برهم‌کنش با سطح از طریق جفت الکترون‌های 2p آن‌ها است و می‌توانند در زمره برهم‌کنش‌های باز لوپس (گونه) با اسید لوئیس (سطح) قرار بگیرند. در واقع، HOMO با انرژی به‌نسبت بالا به‌عنوان باز لوئیس به‌صورت کووالانسی با حالت‌های خالی اسید لوئیس تعامل می‌کند تا یک حالت انرژی به-نسبت پایین برای الکترون‌ها به‌منظور رسیدن به پایداری ایجاد کند. افزون‌براین، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی ناشی از پتانسیل الکترواستاتیک محلی سطح (مرکز الکترون‌ده) بر CH_2O ، CH_3O و CH_3OH (شامل یک اتم الکترون‌کش)، گونه‌های یادشده را پایدار می‌کنند و به پیوند الکترواستاتیک و انتقال بار منجر می‌شوند. برای تایید ماهیت و قدرت برهم‌کنش‌های شیمیایی متفاوت بین گونه و فلز، توزیع چگالی الکترونی در شکل ۳ نشان‌دهنده شده است. افزایش همپوشانی بین اوربیتال‌های مولکولی و حالت‌های فلزی در اطراف سطح فرمی منجر به برهم‌کنش کووالانسی قوی بین ماده جذب‌شده و سطح طلا می‌شود که منجر به

1. Highest occupied molecular orbital (HOMO)

2. Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

3. Work function

اندازه‌ها شامل nm (Au₅₅) ۱/۱، (Au₁₄₇) ۱/۷ و (Au₃₀₉) ۲/۲ بوده‌اند. این ساختارها در شکل ۴-الف نشان داده شده است. همان‌طور که نتیجه محاسبه‌های TDDFT در شکل ۴-ب نشان می‌دهد با افزایش اندازه ساختار، قله LSPR افزایش می‌یابد. این قله برای Au₅₅، Au₁₄₇ و Au₃₀₉. به ترتیب در انرژی‌های ۴/۱۱، ۳/۷۳ و ۳/۱۲ الکترون ولت برای محاسبه‌های پتانسیل تبدالی-همبستگی GLLB-SC اتفاق افتاده است. در Au₅₅ قله‌های تشدیدی چندگانه‌ای وجود دارد که دلیل آن اثر قید کوانتومی در اندازه‌های کوچک است و این ساختارها سطوح انرژی ناپیوسته الکترونی دارند [۴۵]. طیف جذب نوری Au₁₄₇-CO و CO₃₆-(Au₁₄₇-CO) در حالی که COها بر موقعیت بالای اتم طلا قرار دارد، بررسی شده است. شکل ۴-ب نشان می‌دهد طیف جذب نوری این کمپلکس با استفاده از GLLB-SC در مقایسه با Au₁₄₇ تغییر چندانی نکرده است. با این وجود افزایش کوچکی در قله (۳/۲۹ الکترون ولت) وجود دارد. همچنین، محاسبه‌ها با استفاده از پتانسیل PBE تکرار شده است. قله‌های LSPR با استفاده از PBE به سمت انرژی‌های کمتر جابه‌جا شده‌اند و شدت قله‌های LSPR به‌طور چشمگیری کاهش پیدا کرده است. تفاوت پتانسیل تبدالی-همبستگی PBE و GLLB-SC به دلیل در نظر گرفتن صحیح اثر پوششی الکترون‌های d در مورد فلزهای نجیب با استفاده از GLLB-SC است. در Au₁₄₇ قله LSPR در مقادیر ۲/۹۹ و ۳/۳۲ eV اتفاق افتاده است که در حضور CO در ۲/۹۹ eV قله اندکی (۲/۹۹ eV) افزایش دارد. لازم به ذکر است مولکول CO با گاف انرژی ۷/۶ eV هیچ‌گونه جذب نوری در گستره انرژی رسم‌شده را ارائه نمی‌دهد. در پوشش Au₁₄₇ با ۳۶ مولکول CO، در وضعیتی با تقارن پایین (C₁)، طیف جذب نوری محاسبه‌شده، افزایش یکنواختی را در جذب با دو قله ضعیف در ۳/۳۱ و ۳/۳۴ eV (۳/۰۴ و ۳/۸۴ eV) بر مبنای محاسبه‌های GLLB-SC (PBE) نشان می‌دهد.

که در آن E_{vacuum} ، انرژی الکترواستاتیک یک الکترون در خلأ ساختار و E_F ، انرژی فرمی است. $\rho_{\alpha} \in \{i, f\}$ معادله عمومی را برای تعیین تابع کاری سطوح تمیز ϕ_i و اصلاح‌شده با جذب‌شونده ϕ_f توصیف می‌کند. تابع کار محاسبه‌شده در جدول ۱ ارائه شده است. جذب گونه‌ها تابع کار را افزایش می‌دهد و انتقال بار آن را کاهش می‌دهد. همچنین، مقدار گشتاور دوقطبی‌های ساختارهای متفاوت در جدول ۱ نشان داده شده است.

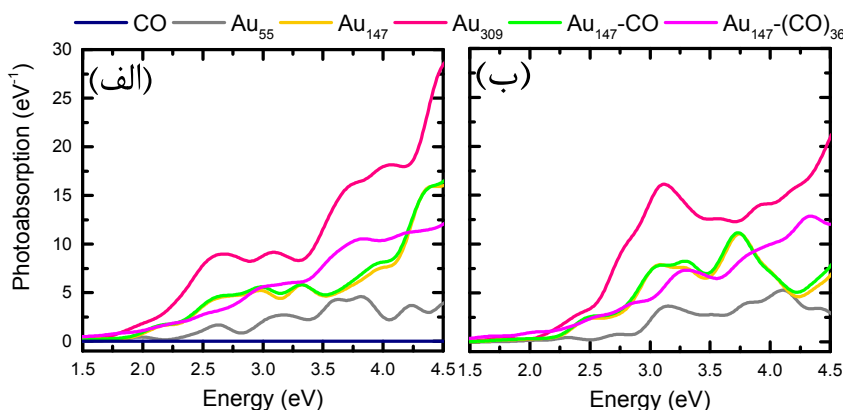
تغییرهای متناظر تابع کار به تغییرهای گشتاور دو قطبی^۱ در مقایسه با انتقال بار بستگی دارد. حضور بار منفی بزرگ‌تر درون گونه، که ناشی از افزایش گشتاور دو قطبی است، افزایش تابع کار به صورت $*\text{CH}_3\text{OH} > *\text{CH}_2\text{O}$ را توضیح می‌دهد. باید توجه داشت که $*\text{C}$ در کم‌ترین فاصله از سطح طلا قرار دارد و گشتاور دو قطبی بزرگی دارد. تأثیر فاصله بین جذب‌شونده و سطح بر تابع کار در پژوهش‌های دیگری ارائه شده است [۴۱ و ۴۲].

مشخصات پلاسمونی نانوذره‌های طلا

در مقایسه با تشدید پلاسمون سطحی بر یک ماده حجیم، تحریک پلاسمونی بر سطح نانوذره می‌تواند میدان الکتریکی قوی در مجاور ذره ایجاد کند. بنابراین، با استفاده از نانوذره‌ها، برهم‌کنش نور با گونه‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. مطالعه‌های تجربی و نظری پیشین نشان می‌دهند که ساختار بلوری بیست‌وجهی یکی از ترکیب‌های اصلی ساختار طلا در اندازه‌های کوچک‌تر از ۱۰nm است [۴۳ و ۴۴]. گرچه طیف جذب نوری نانوذره‌های طلا با تغییرهای هندسی کم، تغییر زیادی نمی‌کند، با این وجود، در محاسبه‌های حاضر، ساختارهای هندسی طلا بهینه‌سازی شده است. تغییر طول پیوند Au-Au به‌دست‌آمده در مقایسه با ساختار دوره‌ای بررسی‌شده در مرحله قبل کمتر از سه درصد است.

با توجه به این که ساختار بیست‌وجهی مناسب‌ترین ساختار برای بحث سامانمند در مورد LSPR است، در این مطالعه بر این ساختار با اندازه‌های متفاوت تمرکز شده است.

1. Dipole moment



شکل ۴ جذب نوری نانوساختار بیست‌وجهی طلا Au_{55} ، Au_{147} ، Au_{309} ، $Au_{147}\text{-CO}$ ، $Au_{147}\text{-(CO)}_{36}$ با استفاده از PBE (الف) و GLLB-SC (ب)

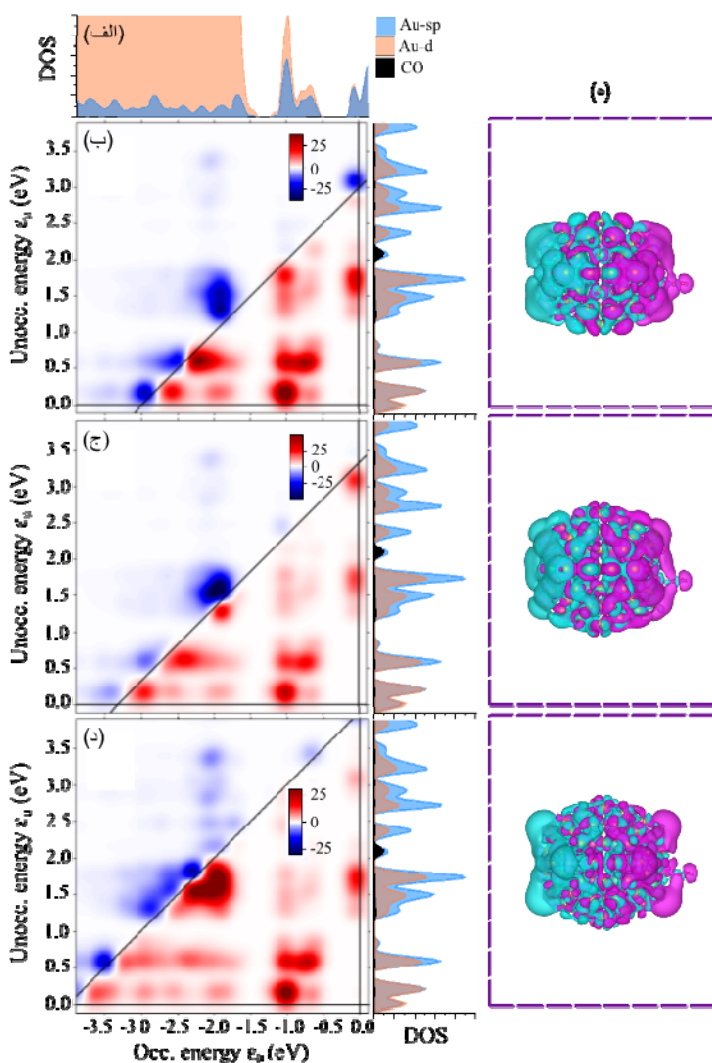
شده تک‌ذره‌ای هستند که به‌ترتیب بر محور عمودی و افقی TCM قرار دارند. در شکل ۵، گذار تک‌ذره‌های متفاوت بر صفحه TCM نشان داده شده‌اند، به‌صورتی که نقاط قرمز (آبی) با گذاری مرتبط هستند که سهم مثبت (منفی) را در جذب نوری دارند. شدت نقطه در محل هر گذار الکترون-حفره متناسب با وزن نسبی گذار الکترون-حفره است. برای آسانی تحلیل، چگالی حالت‌ها در بالا و پایین نشان داده شده است. در اینجا، سهم‌های سازنده قوی مثبت گذار الکترون-حفره (نقطه‌های قرمز) در انرژی‌های کمتر از ω دیده می‌شوند. این ویژگی مربوط به گذار sp با انرژی کم و طیف الکترونی غیربرهم‌کنشی است. همچنین، برخی از گذارهای sp در نزدیکی مرز ω مربوط به طیف الکترونی برهم‌کنشی هستند. براین‌پایه، TCM جابه‌جایی آبی انرژی تشدید را به‌صورت چنین برهم‌کنش‌هایی نشان می‌دهد. افزون‌براین، گذار الکترون‌های d نزدیک به قله پلاسمون در تقاطع مسیر ω و خط افقی انرژی فرمی رخ می‌دهد. به‌طور مهمی، یک روند میرایی با الکترون‌های d (به‌عنوان سهم منفی و با نقاط آبی در ۲ eV) ایجاد شده است. این دو ویژگی، گذار الکترون‌های sp (که در انرژی‌های پایین رخ می‌دهد) و روند میرایی ناشی از الکترون‌های d که به‌ترتیب با سهم‌های مثبت و منفی همراه است، همخوانی خوبی با گزارش‌های پیشین دارد [۵۰ و ۵۱].

برای بررسی طبیعت LSPR در $Au_{147}\text{-CO}$ از PBE استفاده شده است. تحریک‌های الکترونی جمعی از جمله LSPR در نانوذره‌ها و پلاسمون‌های مولکولی در آرایش اتمی و یا مولکولی می‌توانند از طریق بررسی گذار الکترون-حفره‌های سهمیم تحلیل شوند. در واقع، شناسایی و تحلیل مشارکت الکترون-حفره در قله‌های تحریک طیف‌های جذب نوری به‌راحتی با روش‌های تجزیه TDDFT قابل‌دستیابی است. یک نقشه سهم گذار^۱ به‌طور بصری سهم گذار الکترون و حفره را در انرژی‌های مورد بررسی تجزیه می‌کند و از برهم‌کنش‌های بین جفت‌های الکترون-حفره آگاهی می‌دهد [۴۶ و ۴۷]. پلاسمون و شاخص پلاسمون‌نویسیته تعمیم‌یافته یک روش مشابه برای تعیین سهم گذارها در انرژی کم [۴۶] است که به‌روشنی شکل‌گیری LSPR را نشان می‌دهد. نتیجه‌های TCM‌ها به‌طور فزاینده‌ای برای تجزیه سامانه‌های پلاسمونی کاربردی هستند [۴۹ و ۵۰].

انرژی جذب نوری به‌عنوان تابعی از ω تعریف می‌شود که بر شکل ۵ به‌صورت خط بررسی $\omega = \epsilon_u - \epsilon_0$ نشان داده شده است که متناظر با سهم گذار الکترون-حفره است که تحت تأثیر برهم‌کنش‌های هارتری-تبادلی-همبستگی نیستند. در اینجا ϵ_u و ϵ_0 انرژی‌های موجود در مناطق اشغال‌نشده و اشغال

گذارهای نزدیک به آن به نسبت ضعیف است و جفت‌شدگی منجر به پهن‌شدگی قله پلاسمون می‌شود. لازم به ذکر است برهم‌نهی سازنده گذارهای کم انرژی منجر به تشدید پلاسمون‌های متمایز می‌شود.

قابل ذکر است، علامت نخستین گذار در 3.10 eV بین قله‌های 2.99 eV و 3.32 eV و به طور مشابه، تغییر علامت دوم در 3.6 eV بین قله‌های 3.32 eV و 4.00 eV اتفاق افتاده است. چنین گذارهایی علل اصلی شکافت تشدید پلاسmoni در $\text{Au}_{147}\text{-CO}$ هستند. در نانوذره‌های بزرگ‌تر، برهم‌کنش پلاسمون و



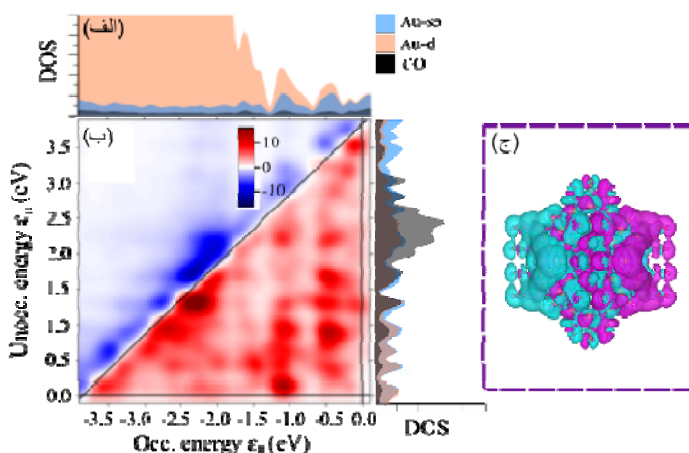
شکل ۵ چگالی حالت‌های جزئی* ساختار کمپلکس نانوذره $\text{Au}_{147}\text{-CO}$ (الف)، ساختار TCM (ب)، ساختار $\text{Au}_{147}\text{-CO}$ ، برای ω متفاوت: 2.99 eV ولت (ب)، 3.32 eV ولت (ج) و 4.00 eV ولت (د) و چگالی بار القاء شده به ازای هر ω بر نانوساختارهای متناظر (ه)

* Partial density of states (PDOS)

جفت‌شدگی اوربیتالی و تشکیل یا شکست پیوند برای انجام واکنش می‌شود.

شکل ۶، تحلیل TCM در eV ۳٫۸۴ برای Au_{147} $(CO)_{36}$ را نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود که نوار جذب به‌طورعمومی شامل گذارهای الکترون-حفره بین حالت‌های اشغال‌شده به اشغال‌نشده در گستره $E_F \pm 3.9$ است. این گذارها به‌صورت سازنده ($\epsilon_u - \epsilon_o < \omega$) و غیرسازنده ($\epsilon_u - \epsilon_o > \omega$) در قله جذب مشارکت می‌کنند. این قله شامل چندین گذار Au به CO است. نتیجه‌های TCM مربوط به $Au_{147}(CO)_{36}$ با $Au_{147}-CO$ متفاوت هستند که نقش مهم تقارن نانوذره را نشان می‌دهند. کاهش تقارن کروی در $Au_{147}(CO)_{36}$ منجر به چگالی حالات پیوسته در اطراف انرژی فرمی و در نتیجه گذارهای سازنده مجزا در گستره $E_F \pm 1.5$ eV در طیف جذبی شامل نوار جذبی شبه-پلاسمون ضعیف می‌شود. این مشاهده در توافق با گزارش‌های پیشین است [۵۳]. افزون‌براین، چگالی بار القاء‌شده، نوسان جمعی دوقطبی توزیع‌شده در اطراف سطح چپ و راست لایه Au و CO را نشان می‌دهد (شکل ۶-ج). این نشان‌دهنده ویژگی پلاسمونی است که در آن چگالی الکترون‌های π لایه CO به نوسان جمعی کمک می‌کند. سهم محاسبه‌شده از لایه لیگاند آلی غنی از الکترون در تحریک پلاسمونی سطحی با مطالعه‌های دیگر همخوانی دارد [۵۴] و [۵۵].

چگالی بارهای مثبت و منفی در انرژی‌های متناظر با قله‌های پلاسمون در شکل ۵-ه نشان داده شده است. رنگ‌های فیروزه‌ای و بنفش به‌ترتیب نشان‌دهنده افزایش و کاهش چگالی الکترون از حالت پایه هستند. تراکم بار مثبت و منفی برای $Au_{147}-CO$ الگوهای منظمی از توزیع را ارائه می‌دهند. این پدیده ناشی از این واقعیت است که الکترون‌های رسانش (یا ظرفیت) sp آزادانه در نوسان هستند. درحالی‌که الکترون‌های d حرکت نوسانی الکترون‌های رسانش را کاهش می‌دهند. تراکم بار مثبت و منفی تنها در اطراف مناطق سطح ساختار توزیع می‌شود (الکترون‌های sp) و به‌تقریب توزیع بار مثبت و منفی در منطقه داخلی به‌صورت مخالف (الکترون‌های d) است. چنین نوسان بار سطحی به دلیل الکترون‌های sp نیز در مطالعه نانوساختارهای سدیم توسط ژیانگ و همکارانش گزارش شده است [۵۲]. نتیجه‌های محاسبه‌شده نشان می‌دهند که اثر پوششی با الکترون‌های d نقش حیاتی در تعیین ویژگی نوری ایفا می‌کند. وقتی شدت قله به‌طور قابل‌توجهی قوی می‌شود و موقعیت آن در انرژی‌های بالاتر از eV ۳ است. زمانی‌که انرژی فوتون‌ها بالاتر می‌رود، حرکت و اثر پوششی الکترون‌های d نیز تاثیر زیادی بر دینامیک الکترون‌ها دارد. چگالی الکترونی در شکل ۵-د متناظر با انرژی‌های $۲٫۹۹$ ، $۳٫۳۲$ و ۴ eV این پدیده را نشان می‌دهد. برانگیختگی سامانه در امتداد محور x با یک تپ لیزر در فرکانس پلاسمونیک منجر به گذار بار از $d \rightarrow sp$ بین نواری و گذار مستقیم الکترون‌های داغ از sp و d نانوذره طلا به LUMO ماده جذب‌شده خواهد شد، که منجر به



شکل ۶ چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) ساختار کمپلکس نانوذره $Au_{147}-(CO)_{36}$ (الف) و چگالی بار TCM ساختار $Au_{147}-CO$ برای ω برابر 3784 الکترون ولت (ب) و چگالی بار القاء‌شده بر ساختار (ج)

هیدروژن بر $Au(111)$ تشکیل CHO به جای COH است. طیف جذب نوری برای اندازه‌های متفاوت طلا با روش‌های دقیق بررسی و نشان داده شد که با افزایش اندازه ساختار تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده افزایش می‌یابد. مطالعه چگالی بار القاء‌شده در انرژی متناظر با موقعیت پلاسمون‌های ساختار $Au_{147}-(CO)$ نشان می‌دهد برای موقعیت‌های انرژی بالاتر، اثر پوششی الکترون‌های d تاثیر زیادی بر دینامیک الکترونی دارد. پوشش بالای CO بر نانوذره با تقارن پایین منجر به چگالی حالت‌های پیوسته در اطراف انرژی فرمی، جذب نوری یکنواخت و پیدایش نوار جذبی ضعیف شبه پلاسمون می‌شود.

سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری های بین المللی وزارت علوم تحقیقات و فناوری انجام شده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از محاسبات بر پایه اصول اولیه DFT و TDDFT فرایند کاتالیستی تبدیل کربن مونوکسید به هیدروکربن متان بر $Au(111)$ بررسی شد. بدین ترتیب با محاسبات انرژی آزاد گیبس مسیر واکنش‌ها ارزیابی و چهار مرحله تبدیل CO به CH_4 و CH_3OH بر طلا پیشنهاد و بررسی شد. محاسبات انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد، جهت‌گیری جذب مولکول برای دریافت پروتون نقش مهمی در تعیین مسیر واکنش دارد. در این واکنش‌ها بیشتر پیوندهای تشکیل شده کووالانسی بود و در پیوند بین CO و طلا برگشت الکترون‌ها به اوربیتال ضدپیوندی π^* مولکول مشاهده شد. انرژی واکنش شیمیایی حالت پایه نشان داد که این تبدیل از نظر ترمودینامیکی در COH (در مسیر C) COH ، (در مسیر $CH-CHO$) و CH (در مسیر $CH-COH$) به سمت تولید متان و متانول مطلوب است. همچنین، بررسی‌ها نشان داد که نخستین گام در کاهش CO از راه سازوکار انتقال مستقیم

مراجع

- [1] Novotny, L.; Hecht, B.; "Principles of nano-optics", Cambridge University Press, UK, 2006.
- [2] Brongersma, M.L.; Halas, N.J.; Nordlander, P.; Nature Nanotechnology 10, 25–34, 2015.

- [3] Gieseck, R.L.M.; *Materials Horizons* 9, 25–42, 2022.
- [4] Mayer, K.M.; Jason, H.H.; *Chemical Reviews* 111(6), 3828-3857, 2011.
- [5] Kim, M.; Lin, M.; Son, J.; Xu, H.; Nam, J.M.; *Advanced Optical Materials* 5(15), 1700004, 2017.
- [6] Yu, S.; Wilson, A.J.; Heo, J.; Jain, P.K.; *Nano Letters* 18(4), 2189-2194, 2018.
- [7] Zugermeier, M.; Gruber, M.; Schmid, M.; Klein, B.P.; Ruppenthal, L.; Müller, P.; Einholz, R.; Hieringer, W.; Berndt, R.; Bettinger, H.F.; Gottfried, J.M.; *Nanoscale* 9(34), 12461-12469, 2017.
- [8] Chen, L.; Tang, C.; Jiao, Y.; Qiao, S. Z.; *ChemSusChem*. 14(2), 671-678, 2021.
- [9] Barzaga, R.; Hernández, M.P.; Aguilar-Galindo, F.; Díaz-Tendero, S.; *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(18), 9924-9939, 2020.
- [10] Peng, H.; Tang, M. T.; Liu, X.; Schlexer Lamoureux, P.; Bajdich, M.; Abild-Pedersen, F.; *Energy & Environmental Science* 14(1), 473-482, 2021.
- [11] Chen, L.; Medlin, J.W.; Grönbeck, H.; *ACS Catalysis* 11(5), 2735-2745, 2021.
- [12] Nguyen, T.N.; Guo, J.; Sachindran, A.; Li, F.; Seifitokaldani, A.; Dinh, C.T.; *Journal of Materials Chemistry A* 9(21), 12474-12494, 2021.
- [13] Blöchl, P.E.; *Physical Review B* 50(24), 17953–17979, 1994.
- [14] Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Physical Review B* 54, 11169-11186, 1996.
- [15] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Physical Review Letters* 77, 3865–3868, 1996.
- [16] Monkhorst, H.J.; Pack, J.D.; *Physical Review B* 13, 5188–5192 (1976).
- [17] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H.; *the Journal of Chemical Physics* 132, 154104, 2010.
- [18] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L.; *Journal of Computational Chemistry* 32(7), 1456-1465, 2011.
- [19] Jacobs, P.; “Thermodynamics”, Imperial College Press, UK, 2013.
- [20] Kuisma, M.; Ojanen, J.; Enkovaara, J.; Rantala, T.T.; *Physical Review B* 82, 115106, 2010.
- [21] Larsen, A.H.; Vanin, M.; Mortensen, J.J.; Thygesen, K.S.; Jacobsen, K.W.; *Physical Review B* 80, 195112, 2009.
- [22] Enkovaara, J.; Rostgaard, C.; Mortensen, J.J.; Chen, J.; Duřak, M.; Ferrighi, L.; Gavnholt, J.; Glinvad, C.; Haikola, V.; Hansen, H.A.; Kristoffersen, H.H.; Kuisma, M.; Larsen, A.H.; Lehtovaara, L.; Ljungberg, M.; Lopez-Acevedo, O.; Moses, P.G.; Ojanen, J.; Olsen, T.; Petzold, V.; Romero, N.A.; Stausholm-Møller, J.; Strange, M.; Tritsarlis, G.A.; Vanin, M.; Walter, M.; Hammer, B.; Häkkinen, H.; Madsen, G.K.H.; Nieminen, R.M.; Nørskov, J.K.; Puska, M.; Rantala, T.T.; Schiøtz, J.; Thygesen, K.S. ; Jacobsen, K.W. ; *Journal of Physics: Condensed Matter* 22(25), 253202, 2010.
- [23] Yabana, K.; Bertsch, G.; *Physical Review B* 54, 4484–4487, 1996.
- [24] Ran, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S.Z.; *Advanced Materials* 30, 1704649, 2018.
- [25] Li, X.; Sun, Y.; Xu, J.; Shao, Y.; Wu, J.; Xu, X.; Pan, Y.; Ju, H.; Zhu J.; Xie, Y.; *Nature Energy* 4(8), 690–699, 2019.
- [26] Bradley, M.K.; Kreikemeyer Lorenzo, D.; Unterberger, W.; Duncan, D.A.; Lerotholi, T.J.; Robinson, J.; Woodruff, D.P.; *Physical Review Letters* 105, 086101, 2010.
- [27] Busch, D.G.; Ho, W.; *Physical Review Letters* 77, 1338–1341, 1996.
- [28] Linic, S.; Christopher, P.; Xin, H.; Marimuthu, A.; *Accounts of Chemical Research* 46, 1890–1899 (2013).
- [29] Zhang, X.G.; Zhang, L.; Feng, S.; Qin, H.; Wu, D. Y.; Zhao, Y.; *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12, 1125-1130, 2021.
- [30] Liu, M.; Pang, Y.; Zhang, B.; De Luna, P.; Voznyy, O.; Xu, J.; Zheng, X.; Dinh, C. T.; Fan, F.; Cao, C.; De Arquer, F.P.G.; Safaei, T.S.; Mepham, A.; Klinkova, A.; Kumacheva, E.; Filleter, T.; Sinton, D.; Kelley, S.O.; Sargent, E.H.; *Nature* 537, 382–386, 2016.
- [31] Peterson, A.A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J.K.; *Energy & Environmental Science* 3, 1311–1315, 2010.

- [32] Hirunsit, P., *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 8262–8268, 2013.
- [33] Durand, W.J.; Peterson, A.A.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J.K.; *Surface Science* 605, 1354–1359, 2011.
- [34] Nie, X.; Luo, W.; Janik M.J.; Asthagiri, A.; *Journal of Catalysis* 312, 108-122, 2014.
- [35] Schouten, K.J.P.; Kwon, Y.; Van Der Ham, C.J.M.; Qin, Z.; Koper, M.T.M.; *Chemical Science*, 2, 1902–1909, 2011.
- [36] Cave, E.R.; Montoya, J.H.; Kuhl, K.P.; Abram, D.N.; Hatsukade, T.; Shi, C.; Hahn, C.; Nørskov, J.K.; Jaramillo, T. F.; *Physical Chemistry Chemical Physics* 19, 15856–15863, 2017.
- [37] Gameel, K.M.; Sharafeldin, I.M.; Abourayya, A.U.; Biby, A.H.; Allam, N.K.; *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 25892–25900, 2018.
- [38] Figueiredo, M.C.; Hiltrop, D.; Sundararaman, R.; Schwarz, K.A.; Koper, M.T.M.; *Electrochimica Acta* 281, 127-132, 2018.
- [39] Sauter, E.; Gilbert, C.O.; Morin, J.F.; Terfort, A.; Zharnikov, M.; *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 19514–19523, 2018.
- [40] Roman, T.; Groß, A.; *Physical Review Letters* 110, 156804, 2013.
- [41] Michaelides, A.; Hu, P.; Lee, M.H.; Alavi, A.; King, D.A.; *Physical Review Letters* 90(24), 246103, 2013.
- [42] Bagus, P.S.; Woll, C.; Wieckowski, A.; *Surface Science* 603(2), 273-283, 2009.
- [43] Häberlen, O.D.; Chung, S.C.; Stener, M.; Rösch, N.; *The Journal of Chemical Physics* 106(12), 5189-5201, 1997.
- [44] Koga, K.; Sugawara, K.; *Surface Science* 529(1-2), 23-35, 2003.
- [45] Alvarez, M.M.; Khoury, J.T.; Schaaff, T.G.; Shafiqullin, M.N.; Vezmar, I.; Whetten, R.L.; *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 3706–3712, 1997.
- [46] Malola, S.; Lehtovaara, L.; Enkovaara, J.; Häkkinen, H.; *ACS Nano* 7, 10263–10270, 2013.
- [47] Casida, M.E.; "Recent Advances in Density Functional Methods: (Part I)", World Scientific, USA, 1995.
- [48] Piccini, G.; Havenith, W.; Broer, R.; Stener, M.; *The Journal of Physical Chemistry C* 117(33), 17196-17204, 2013.
- [49] Conley, K.M.; Nayyar, N.; Rossi, T.P.; Kuisma, M.; Turkowski, V.; Puska, M.J.; Rahman, T.S.; *ACS Nano* 13(5), 5344-5355, 2019.
- [50] Rossi, T.P.; Kuisma, M.; Puska, M.J.; Nieminen, R.M.; Erhart, P.; *Journal of Chemical Theory and Computation* 13, 4779–4790, 2017.
- [51] Yannouleas, C.; Broglia, R.A.; Brack, M.; Bortignon, P.F.; *Physical Review Letters* 63(3), 255-258, 1989.
- [52] Xiang, H.; Zhang, X.; Neuhauser, D.; Lu, G.; *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, 1163–1169, 2014.
- [53] Malola, S.; Kaappa, S.; Häkkinen, H.; *The Journal of Physical Chemistry C* 123, 20655–20663, 2019.
- [54] Yang, H.; Wang, Y.; Chen, X.; Zhao, X.; Gu, L.; Huang, H.; Yan, J.; Xu, C.; Li, G.; Wu, J.; Edwards, A. J.; Dittrich, B.; Tang, Z.; Wang, D.; Lehtovaara, L.; Häkkinen, H.; Zheng, N.; *Nature Communications* 7(1), 1-8, 2016.
- [55] Malola, S.; Lehtovaara, L.; Häkkinen, H.; *The Journal of Physical Chemistry C* 118(34), 20002-20008, 2014.

Role of nanometallic and non-metallic oxides in improvement of physical properties of drugs in drug formulation

S. Golsanamlou¹, A. Tarlani^{2,*}

1. PhD Student of Inorganic Chemistry, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.

Abstract: In this review article, the role of porous inorganic oxide compounds as drug carriers in order to improve the physical properties of drugs is discussed. Solubility and permeability of drugs in the digestive system is one of the determining factors of oral bioavailability of drugs. There have always been drugs whose solubility needed to be optimized to prepare a suitable oral formula. Today, as a result of extensive research and the emergence of new drugs, the number of drugs that have solubility problems has increased, including some cardiac drugs that are in the second class of drugs and have low solubility. The low solubility of these types of drugs has caused therapeutic limitations because to increase the effectiveness of these drugs, a higher dose of them has to be prescribed which causes the drug to accumulate in the blood and deposit in the blood vessel wall. Therefore, drugs need a drug carrier to improve their performance. Drug delivery systems (DDS) including biodegradable polymer nanoparticles, polymer micelles, solid nanoparticles, nanoliposomes, dendrimers, magnetic nanoparticles and quantum dots have been used for this purpose for decades. However, in recent years, the use of metal and non-metal oxides in modern drug delivery systems has attracted the attention of scientists. Compared to other conventional compounds, these inorganic porous compounds have many advantages, including improving solubility and stability, the possibility of controlling the drug dosage, controlling the kinetics of drug release, delivering the drug to the target tissue, reducing side effects, increasing the biocompatibility of the drug, etc. Therefore, the use of new drug delivery systems based on the new generation of metal and non-metal oxides in order to improve the solubility, permeability and biocompatibility of drugs is an important and essential step in the formulation of drugs, which has been discussed in this article.

Keywords: Drug delivery, Metal and non-metal oxides, Solubility, Biocompatible, Alumina.

Synthesis and characterization of silver (I) complex containing 4'-(4-quinoline)-2,2':6',2''-terpyridine: Thermal behavior, luminescence study, and cytotoxic properties

B.Z. Momeni^{1,*}, S. Kazemzade Anari², Z. Shahsavari³

1. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.
2. PhD Student of Inorganic Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Biochemistry, Department of Clinical Biochemistry, Faculty of Medicine Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract: The reaction of AgNO_3 with 4'-(4-quinoline)-2,2':6',2''-terpyridine (qtpy) has been resulted in the formation of new silver (I) complex $[\text{Ag}(\text{qtpy})(\text{NO}_3)]$ (**1**). The product has been characterized by elemental analysis, infrared Fourier transmission spectroscopy (FTIR), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H and ^{13}C NMR). The emission spectrum of complex **1** reveals the presence of $\pi \rightarrow \pi^*$ transition with a red shift relative to the free ligand due to the coordination of the ligand to silver center. The thermal properties of **1** indicate that the thermal decomposition process occurs in three steps whereas it is stable up to 320 °C. In addition, the cytotoxic effects of **1** against U87-MG human glioblastoma, MCF-7 human breast cancer, SCOV-3 human ovarian cancer cell line, HT-29 human colorectal cancer, and AGO1522 human normal skin fibroblast cell line were carried out using the MTT assay. The anti-cancer activity of **1** against U87-MG human glioblastoma cell line with IC_{50} of 6.93 μM is more than that of paclitaxel with IC_{50} of 27.38 μM .

Keywords: Silver complex, Terpyridine, Thermal properties, Luminescence, Cytotoxicity.

Biosynthesis of iron oxide nanoparticles using aqueous extract of Opuntia Cactus and its application in the synthesis of pyrimidine derivatives

M. Jahandar Lashaki¹, R. Hajinasiri^{2,*}, Z. Hossaini², N. Nami²

1. Ph.D student of Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.

Abstract: In recent years, the green method, especially using plant extracts, has attracted much attention for synthesis of metal nanoparticles. In this study, biosynthesis of magnetic iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4 -NPs) was performed using an aqueous extract of Opuntia Cactus. Plant extract had a reducing and stabilizing role in the nanoparticle synthesis process. The structure and morphology of synthesized Fe_3O_4 -NPs were confirmed with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and vibrating sample magnetometry (VSM). The obtained results showed that the proposed method presented a synthesis of magnetic Fe_3O_4 -NPs with a spherical shape and average size of 9.7 nm. Also, pyrimidine derivatives were synthesized by a one-pot three-component reaction between aromatic aldehydes, acetoacetanilide and urea or thiourea in the presence of prepared magnetic Fe_3O_4 -NPs as a catalyst in ethanol at room temperature. Short reaction time, easy purification steps, and high efficiency are the advantages of this method.

Keywords: Opuntia, Biosynthesis, Iron oxide nanoparticles, Pyrimidine, Magnetite.

Investigating the effect of the pesticide obtained from straw by the pyrolysis process on the *Pseudomonas aeruginosa* and *Pectobacterium carotovorum* microorganisms and the *Macrophomina phaseolina* fungus

F. Khojastehrad¹, M. Gholizadeh^{2,*}, R. Khakvar³

1. Ph.D. Student of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. Associat Prof. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
3. Associat Prof. of Plant Pathology, Department of Plant Pathology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract: In this research, the possibility of producing pesticide from straw by using pyrolysis process at 500 °C was investigated. In the pyrolysis products, compounds such as phenol and carboxylic acid as well as highly polar fatty acids such as hexadecanoide and octadecanoide were identified by gas chromatography-mass spectrometer. The separation of these compounds during bio-oil production can provide a source of effective pesticide compounds. Therefore, the aqueous parts of the bio-oil of straw were separated. After optimizing the extraction of pesticide in water, its pesticidal properties was investigated on the *Pseudomonas aeruginosa* and *Pectobacterium carotovorum* microorganisms, and the *Macrophomina phaseolina* by the direct agar disk method. On *Pectobacterium carotovorum*, larger halo radii were formed by the pesticide with 0.57 weight percentage, which indicates the greater inhibitory property of this weight percentage of the pesticide. By using a high-performance liquid chromatography device, it was determined that the aqueous parts contain many phenolic compounds. So, it can be concluded that the aqueous extract extracted from straw bio-oil can be a pesticide with the potential to replace artificial and synthetic pesticides.

Keywords: Pesticide, pyrolysis, phenolic compounds, bio-oil.

Optimization of operating conditions and the role of ultrasound waves in the green synthesis of silver nanoparticles using apple tree leaf extract

S. Mohammadi-Aghdam^{1,*}, O. Ahmadi²

1. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran.

2. Ph.D in Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Abstract: Apple tree leaf extract is one of the effective materials in the synthesis of AgNPs, the results of FTIR spectroscopy showed the presence of several reducing agents. AgNPs were synthesized by mixing 2 ml of extract with 8 ml of AgNO₃ solution based on the design of the experiment by surface response methodology in the heating temperature range of 30-70 °C and ultrasound time of 5-25 min. After the optimization, the results showed that the temperature of 52 °C and the duration of 15 min was the most suitable mode for the synthesis of AgNPs, in which the highest concentration was 27.10 ppm, the lowest average particle size was 66 nm, and the highest antioxidant property was 31.48. %. The results of UV-Vis spectroscopy and DLS analysis were confirmed at the optimum point with a slight difference, and the PDI and zeta potential were obtained as 0.397 and 21.2 mV, respectively. AgNPs showed good antibacterial properties against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* with halo diameters of 56 and 48 mm, respectively. The antifungal property of nanoparticles was 72%.

Keywords: Ultrasound, Green synthesis, Apple tree leaf extract, Experimental design, Silver nanoparticles,

* Corresponding author Email:
sarvin.s108@pnu.ac.ir &
sarvin.108@gmail.com

Synthesis and application of calix[4]arene phosphonato derivative as an effective dispersant of silica in silica-filled rubber compounds

N. Hamrahjou¹, S. Taghvaei Ganjali^{2,*}, R. Zadmard³

1. Ph.D student in Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.
2. Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.
3. Professor of Organic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, a special new processing aid agent based on calix[4]arene phosphonato derivative (CPD) was synthesized and its effect on silica dispersion within the rubber matrix was investigated. Initially, a reference compound and another compound containing CPD as a processing aid agent, based on SBR/BR and other ingredients were considered. After cure, mechanical tests including tensile strength and elongation at break and scanning electron microscopy (SEM) method were performed. Based on the results of tensile and rheology tests, no significant changes were observed in these properties. SEM images showed that the presence of CPD as a processing aid agent had a significant effect on improving the dispersion of silica in the rubber matrix compared to the reference compound. Therefore, by improving the dispersion of silica, the physical and mechanical properties of the tire tread compound containing CPD were improved and the performance of the tire increased.

Keywords: Calix[4]arene, Dispersion, Silica, Tire tread compound, Rubber.

Synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial activities of novel nanocomposite films chitosan/phosphorus triamide/Fe₃O₄ NPs

S. Yarahmadi¹, N. Dorosti^{2,*}, M. Pass³, A. Mohammadi⁴

1. M.Sc. Student of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran.

2. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran.

3. Ph.D Student of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran.

4. Assistant Prof. of Department of Biology, Faculty of Basic Sciences, Lorestan University, Khorramabad, Iran.

Abstract: In this work, new nano-composite of chitosan/phosphorus triamide with Fe₃O₄ NPs (1, 2.5, 5%) was prepared. The Fe₃O₄ NPs were synthesized at size of about 18-24 nm with a spherical morphology through co-precipitation method by using FeCl₃.9H₂O and FeCl₂.4H₂O salts. The phosphorus triamide derivative was synthesized from the reaction of tert-butylamine with phosphoryl chloride. X-ray diffraction (XRD) patterns and scanning electron microscope (SEM) images of chitosan, phosphorus triamide, Fe₃O₄ NPs, chitosan/phosphorus triamide, and chitosan/phosphorus triamide/1-5% Fe₃O₄ NPs were investigated and the results confirmed the formation of the desired films. Further, morphology and the size of nanoparticles were investigated by changing ultrasonic frequency (37 and 80 Hz) and power (30, 60, and 100 W). The *in vitro* antibacterial activities were evaluated against two gram-positive *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Bacillus cereus* (*B. cereus*) and one gram-negative *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) bacteria. Nanocomposite containing higher percent of Fe₃O₄ NPs showed more antibacterial activities. Results also displayed greater antibacterial effects against *B. cereus* bacterium.

Keywords: Chitosan, Phosphorus triamide, Fe₃O₄ NPs, Antibacterial, nanocomposites

* Corresponding author Email:
dorosti.n@lu.ac.ir &
nilufardorosti@gmail.com

Simultaneous determination of dopamine and tyrosine by electrochemical method using glassy carbon electrode modified with the prepared ZIF-8@CO-TA nanocomposite

N.-M. Setoodeh¹, Sh. Jahani², M. Kazemipour³, M.M. Foroughi^{4,*}

1. PhD Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran.
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Bam University of Medical Sciences, Bam, Iran.
3. Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran.
4. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran.

Abstract: Conventional methods for simultaneous measurement of biological, medical and pharmaceutical samples are time consuming, costly and complex, and require sample preparation. Therefore, the methods that despite being cheap and simple, have very high selectivity and sensitivity, are of interest. In this study, a nanocomposite, abbreviated as ZIF-8@CO-TA, was synthesized using the zeolite imidazolate framework, cobalt, and tannic acid. The prepared nanocomposite was characterized by a scanning electron microscope (SEM), a transmission electron microscope (TEM), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The glassy carbon electrode modified with this nanocomposite was applied for simultaneous measurement of dopamine and tyrosine, in pH=6, by using electrochemical techniques of differential pulse voltammetry, cyclic voltammetry, and chronoamperometry. In the range of 10.0-140.0 μM using differential pulse voltammetry, the detection limits of 3.2 and 6.38 μM were obtained for dopamine and tyrosine, respectively. The glassy carbon electrode modified with this nanocomposite showed good long-term stability.

Keywords: Glassy carbon electrode, Nanocomposite, Electrochemical sensor, Dopamine, Tyrosine.

Carbon monoxide reduction to hydrocarbons using a plasmonic Au nanoparticle photocatalyst

M. Soleimani¹, M. Dargahi², M. Pourfath^{3,*}

1. Postdoctoral Researcher, School of Electrical and Computer Engineering, University of Tehran, Tehran. Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.
3. Associate Prof. of School of Electrical and Computer Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract: Investigation of interactions between plasmonic nanoparticles and the adsorbate is critically important for photocatalytic-plasmonic applications. However, identifying a specific reaction mechanism in the ground state and explore the optical properties in the excited states is challenging, because of complicated pathways of carriers. In this study, photocatalytic reduction of carbon monoxide (CO) to hydrocarbons on Au nano-particles (NP) surface was investigated using the density functional theory (DFT) calculations. Reaction Gibbs free energies and activation barriers revealed that the first step in CO reduction via direct hydrogen transfer mechanism on Au was to form *CHO instead of *COH. Moreover, the size enhanced optical response of Au and Au-CO NPs (icosahedral structure) as a localized surface plasmon resonance (LSPR) were investigated, by using time-dependent DFT (TDDFT) calculations. The analysis of photo-absorption revealed a collective dipole oscillation of valance electrons in the Au NP and CO layer. This study paves the way for realizing sustainable production of fuels by solar power harvesting.

Keywords: Photocatalyst, Plasmon, Carbon monoxide, Photo-absorption, Methane.

Editorial Board

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

Advisory Board

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

- Role of nanometallic and non-metallic oxides in improvement of physical properties of drugs in drug formulation 110**
S. Golsanamlou, A. Tarlani
- Synthesis and characterization of silver (I) complex containing 4'-(4-quinoline)-2,2':6',2''-terpyridine: Thermal behavior, luminescence study, and cytotoxic properties 111**
B.Z. Momeni, S. Kazemzade Anari, Z. Shahsavari
- Biosynthesis of iron oxide nanoparticles using aqueous extract of Opuntia Cactus and its application in the synthesis of pyrimidine derivatives 112**
M. Jahandar Lashaki, R. Hajinasiri, Z. Hossaini, N. Nami
- Investigating the effect of the pesticide obtained from straw by the pyrolysis process on the Pseudomonas aeruginosa and Pectobacterium carotovorum microorganisms and the Macrophomina phaseolina fungus..... 113**
F. Khojastehrad, M. Gholizadeh, R. Khakvar
- Optimization of operating conditions and the role of ultrasound waves in the green synthesis of silver nanoparticles using apple tree leaf extract 114**
S. Mohammadi-Aghdam, O. Ahmadi
- Synthesis and application of calix[4]arene phosphonato derivative as an effective dispersant of silica in silica-filled rubber compounds..... 115**
N. Hamrahjou, S. Taghvaei Ganjali, R. Zadmard
- Synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial activities of novel nanocomposite films chitosan/phosphorus triamide/Fe₃O₄ NPs 116**
S. Yarahmadi, N. Dorosti, M. Pass, A. Mohammadi

Simultaneous determination of dopamine and tyrosine by electrochemical method using glassy carbon electrode modified with the prepared ZIF-8@CO-TA nanocomposite 117

N.-M. Setoodeh, Sh. Jahani, M. Kazemipour, M.M. Foroughi

Carbon monoxide reduction to hydrocarbons using a plasmonic Au nanoparticle photocatalyst 118

M. Soleimani, M. Dargahi, M. Pourfath

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 17, No. 1, Winter 2023

Copyright and Publisher:
Islamic Azad University, North Tehran Branch

Scientific Rank Certificate

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

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

Editors:

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

Head of Secretariat:

M. Alem (Ph. D)

Designer:

M. Saki Entezami

Address:

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

Tel-Fax: 021-77009848

Email: jacr@iau-tnb.ac.ir

www.jacr.ir



- **Role of nanometallic and non-metallic oxides in improvement of physical properties of drugs in drug formulation** 110
S. Golsanamlou, A. Tarlani
- **Synthesis and characterization of silver (I) complex containing 4'-(4-quinoline)-2,2':6',2''-terpyridine: Thermal behavior, luminescence study, and cytotoxic properties** 111
B. Z. Momeni, S. Kazemzade Anari, Z. Shahsavari
- **Biosynthesis of iron oxide nanoparticles using aqueous extract of Opuntia Cactus and its application in the synthesis of pyrimidine derivatives** 112
M. Jahandar Lashaki, R. Hajinasiri, Z. Hossaini, N. Nami
- **Investigating the effect of the pesticide obtained from straw by the pyrolysis process on the Pseudomonas aeruginosa and Pectobacterium carotovorum microorganisms and the Macrophomina phaseolina fungus** 113
F. Khojastehrad, M. Gholizadeh, R. Khakvar
- **Optimization of operating conditions and the role of ultrasound waves in the green synthesis of silver nanoparticles using apple tree leaf extract** 114
S. Mohammadi-Aghdam, O. Ahmadi
- **Synthesis and application of calix[4]arene phosphonato derivative as an effective dispersant of silica in silica-filled rubber compounds** 115
N. Hamrahjou, S. Taghvaei Ganjali, R. Zadmard
- **Synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial activities of novel nanocomposite films chitosan/phosphorus triamide/Fe₃O₄ NPs** 116
S. Yarahmadi, N. Dorosti, M. Pass, A. Mohammadi
- **Simultaneous determination of dopamine and tyrosine by electrochemical method using glassy carbon electrode modified with the prepared ZIF-8@CO-TA nanocomposite** 117
N. M. Setoodeh, Sh. Jahani, M. Kazemipour, M. M. Foroughi
- **Carbon monoxide reduction to hydrocarbons using a plasmonic Au nanoparticle photocatalyst** 118
M. Soleimani, M. Dargahi, M. Pourfath