مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد الثاني والعشرون - المجلد الثالث - علوم الكيمياء - أيلول 2023 م
doi.org/10.52866/esj.2023.03.22.03

تحضير وتشخيص مركبات أوكسيد الكرفين والكرفين النانوية مع بعض مشتقات الترا يزول ودراسة الفعالية البيولوجية لها

*غزوان حسين عبد الوهاب ، *عصام عبد الكريم لطيف ، *قدوري زيدان خلف
الجامعة العراقية / كلية التربية - قسم الكيمياء

مستخلص

يهتم هذا البحث في تحضير وتشخيص بعض مشتقات الكرفين اوكساید والكرفين النانوية ودراسة بعض الخواص البيولوجية. حضرت الدقائق النانوية للكرفين اوكساید والكرفين بمعاملة غبار الغرافيت وبوجود العوامل المؤكسدة بنترات الصوديوم، والناتج هو أوكسيد الكريفين ثم تحضير صفائح الكرفين: بتفاعل أوكسيد الكريفين مع الهيد رازين المائي أي يعاني الاختزال. حضرت المشتقات النانوية بس (3-ثايول – 4امينو 1،2،4 – ترا يزول) حامض ثنائي الكربوكسيل – كو-أوكسيد الكريفين / الكريفين من إضافة مشتقات الترا يزول الى الكريفين اوكساید / الكريفين بالتسخين بعّد ذلك تمت تنقيته وفحصه.

شخصت المركبات النانوية بواسطة تقنية الاشعة تحت الحمراء وتقنية الاشعة السينية X-Ray ومجهر القوة الذرية AFM ومجهر المسح الالكتروني SEM فحصت الفعالية البيولوجية ضد بعض البكتريا واظهرت النتائج بانها تمتلك فعالية ضد بعض أنواع البكتريا.

الكلمات المفتاحية: أوكسيد الكريفين، الكريفين، النانو، المشتقات النانوية، البكتريا.

Preparation and diagnostic nano Grephen o xide and Grephen compound with some derivative triazol and study biological activity them

*Ghazwan Hasan Abdulwahhab , *Issam Abdalkreem Latif , * Qadoori Zidan Khalaf

Abstract:

This study demonstrate the preparation of graphen Nanoparticles derivative of grephen oxide and grephen and study biological activity them preparate this nano particles by treating graphite powder with sodium nitrate and some oxidative agents followed by reduction process to produce graphene nano ribbons using hydrous hydrazine, Was prepared by adding triazole derivative to Grephen oxide \grephene by heating next purification .

Were investigated by x-ray, IR. AFM, SEM, Studied biological activity against some bacteria. The results showed that their activity.

Keyword:- Grephen oxide , grephen , Nano , Nono derivative , bacteria .

المقدمة:

تم تحضير بعض مركبات النانو من قبل Feyman [1]، كذلك استطاع Binniy و Weible [2] وجماعته من تحضير سوائل مغناطيسية من اجسام نانوية، كما استخدمت بعض المركبات النانوية في الطب بصورة واسعة [3] كذلك استطاع Seeman [4] الذي يعمل في مؤسسة IBM في توجيه الذرات المنفردة واكتشف الفلورينا أيضا [5] والتي تتكون من ستون ذرة كاربون تتجمع بشكل كروي. تمكن شريف الاسكندراني [6] وجماعته من تحضير جزيئات الكربون النانوية والتي تمتلك مقاومة شد اعلى من الفولاذ. تمكن العام Ala-zavina و Salhi [7] معالجة السرطان بواسطة ذرات الذهب. أمكن تحضير الكثير من المشتقات البوليميرية التي تحتوي الكريفين النانوي حيث تمكن (Yingjing) [8] من تحضير مشتقات الكريفين –بوليمر بسهولة عن طريق التشيع المايكروي للطبقات الكريفينية المنتشرة داخل محلول البوليمير من خلال هذه الطريقة تختزل طيات أوكسيد الكرسفين بوجود بعض املاح المعادن. وقد استخدم نانو ترايزول في معالجة الامراض المستعصية كما استطاع بعض العلماء من تصنيع خلايا تمتص الضوء خلال الليل والنهار [9]. تحضر الماد النانوية من خلال طريقتين [10] الأولى (Up Down) حيث تبدأ من الاحجام الكبيرة حتى الوصول الى الحجم النانوي وتستخدم تقنيات [11] الطحن والتقشير [12]، من الأمثلة على ذلك تحويل الكرافيت الى صفائح الكريفين اما الطريقة الثانية تبدأ من الجزيئات المنفردة الى تركيب اكبر (Bottom-Up) [13] وتستخدم التفاعلات الكيميائية في هذا الأسلوب حيث يتميز بصغر حجم الناتج الى حد واحد نانومتر كذلك قلة هدر المادة المستخدمة.

الجزء العملي:

الأجهزة والمواد المستخدمة مثل (الكرافيت والهيد رازين وبيروكسيد الهيدروجين والكحول المثيلي وحامض الاوكزالك وبرمنغنات البوتاسيوم وهيدروكسيد الصوديوم ونترات الصوديوم) من Aldrich and Fuka ، SIma. اما الأجهزة المستخدمة فهي كما يلي:

1. جهاز X-Ray نوع Shimadzu – XRD– 600 مع مرشح – نحاس – نيكل للاشعة السينية (Cu λ=ka،1.5406A) حيث ان الهدف من مادة النحاس التي تنتج الاشعة عند 30 كيلوفولت وتيار 30 مللي امبير على مدى واسع – 2000 – Ø 80.0002 بشكل مستمر بمعدل سرعة 2 درجة / دقيقة بفتحة دخول اشعة قطرها 0.3 ملليتر / ابن الهيثم جامعة بغداد.

2. الاشعة تحت الحمراء FT-IR جهاز نوع (FT-IR Shimadzu Spectrophotometer 8300) ضمن المدى (– 4000 CM^{-1} 400) المختبر المركزي ابن الهيثم.

3. مجهر المسح الالكتروني (SEM) يستخدم ١٥ا الجهاز للحصول على معلومات عن السطح. هو نوع TE SCAN الولايات المتحدة الامريكية–مركز بحوث النانو الجامعة التكنلوجية.

4. مجهر القوة الذرية (AFM) نوع AA300 Scan-ning probe Microscope في الجامعة التكنلوجية.

*** تحضير الجسيمات النانوية:**

أولاً: تحضير اوكسيد الكريفين (طريقة هيومن)[14]

Preparation of Graphen Oxide.

في دورق مناسب يوضع 23 مل حامض الكبريتيك ذو تركيز عالي في الحمام الثلجي الى ان يتجانس حراريا. بعد ذلك يضاف (0.005 gm 0.5،mol.) وبشكل تدريجي نترات الصوديوم لمدة خمسة عشرة دقيقة عند

درجة حرارة الصفر المؤي مع التحريك المستمر، يضاف (0.2 gm من غبار الكرافيت تدريجيا لمدة عشرة دقائق مع التحريك اضيف (0.021mol، 3gm) برمنغنات البوتاسيوم ثم يترك المزيج لمدة خمسة دقائق في حمام ثلجي. يوضع في درجة الغرفة لمدة ساعة، يضاف (50ml) ماء مقطر خلال 20 دقيقة. يضاف 140 مل من ماء مقطر دافئ ويترك المحلول لمدة عشرة دقائق بعد ذلك يضاف 9مل من 30٪ بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 ويستمر التحريك للمزيج لمدة 30 دقيقة، يبرد المزيج ويرشح بورق خاص ثم يغسل بماء مقطر ويجفف بدرجة (60-70) حتى ثبوت الوزن.

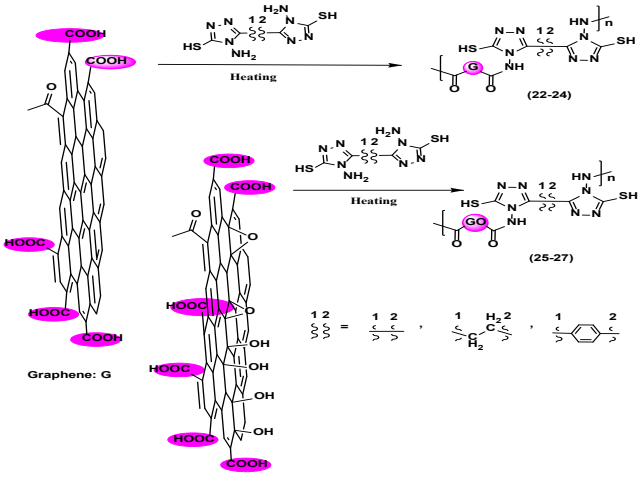
ثانياً: تحضير دقائق الكريفين[15]

وضع (0.17gm) من اوكسيد الكريفين في دورق مناسب واضيف الية 50ml ماء مقطر يحرك المزيج لحين تكون العالق غير المتجانس من الماء واوكسيد الكريفين بعد ذلك يصعد المزيج مع الهيد رازين المائي لمدة 24 ساعة.

***تحضير المركبات التراكبية:**

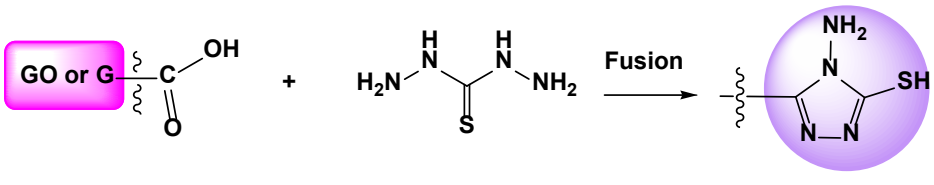
1- تحضير (بس 4- ترا يزول -3- ثايول) حامض ثنائي كاربوكسيل - كو - اوكسيد الكريفين، الكريقين)

تمت اضافة (0.1gm 0.0005mol) ثنائي 4- امينو 3 - ثايول 4،2،1 - ترا يزول لحامض ثنائي الكربوكسيل الى 0.9gm للكريفين اوكسايد او الكريفين في دورق دائري مناسب، يسخن المزيج على حمام رملي مع حركة مستمرة حتى يتغير اللون والقوام اعيد بلورة الناتج باستخدام مذيب مناسب ثم يجفف الناتج بين (50-60) مؤي وكانت النسبة المؤية للناتج 66٪.



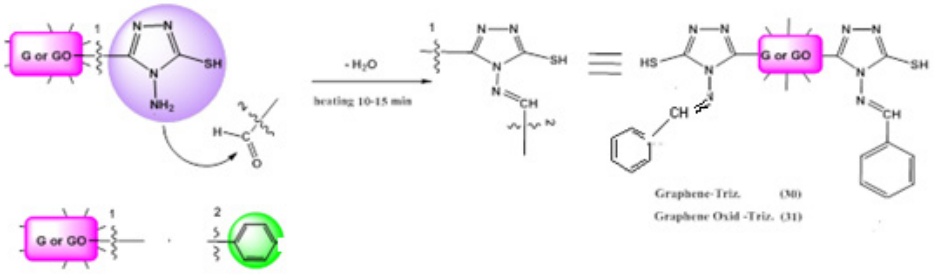
***تحضير 3-ثايو - 4 - امينو-4،2،1- ترا يزول - كريفين / اوكسيد الكريفين**[17-18]

مزج 0.1gm، 0.001mol في دورق دائري وبدون استخدام المذيب على حمام رملي لفترة زمنية قدرها (5-10) دقيقة مع استمرارية التحر التيك حتى يحصل التغيير في اللون وكذلك القوام ثم تعاد بلورة الناتج في الايثانول.



● **تحضير 3- ثايو – 4- امينو ارايلدين 1،2،4- ترايزول – اوكسيد الكريفين / الكريفين – كو- بنزلديهايد**[19-20]

تم خلط 0.1 gm مشتق مشتق 3- ثايو – 4- امينو 1،2،4- ترايزول – كريفين / اوكسيد الكريفين مع 0.1gm،0.001mol **من البنزلديهايد** وبدون استخدام المذيب ثم سخن الخليط على حمام رملي وبشكل تدريجي الى ان تغير لون وطبيعة الخليط واعيد بلورة الناتج باستخدام الايثانول.



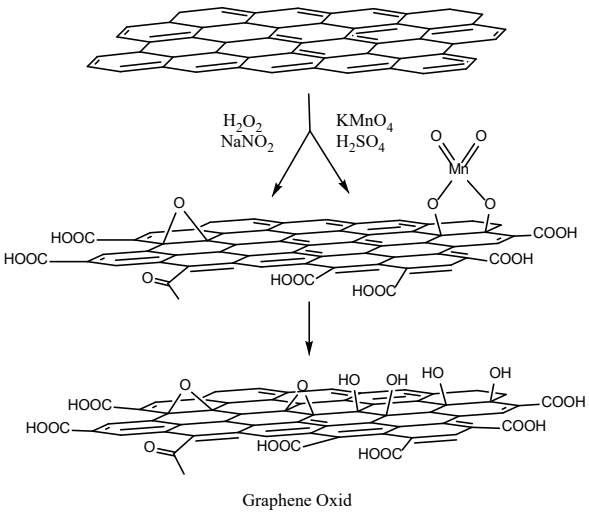
● **الفعالية البيولوجية:**

استعملت اوساط الاكار Nutrient agar لتنشيط ونمو العزلات البكتيرية حيث استعملت ثلاث انواع من البكتيريا تضمنت Escherichia Coli و Staphylo coccus aureus و Pseudomonas aeruginosa.

المناقشة : Discussion

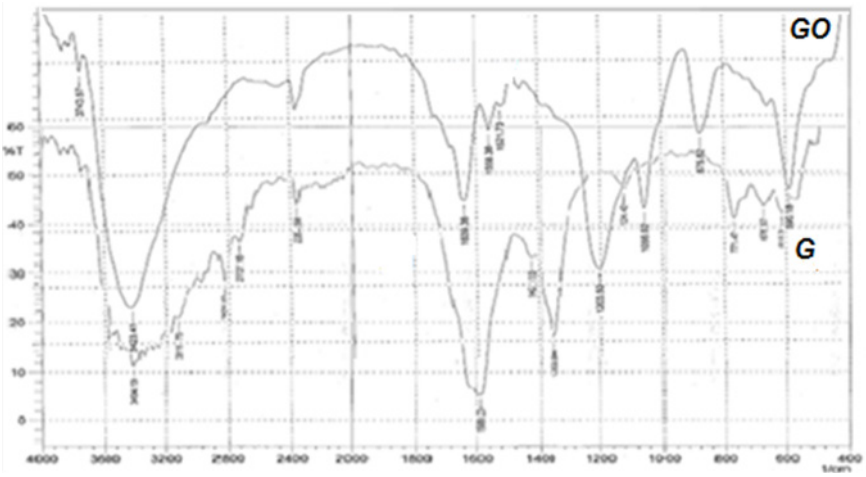
تشخيص الدقائق النانوية

الطريقة التي مزجت فيها نترات الصوديوم وعوامل مؤكسدة محفزة بحامض السلفوريك مع غبار الكرافيت في الوسط المائي هي طريقة هامر وقد اقترحت الميكانيكية التالية [21-22].



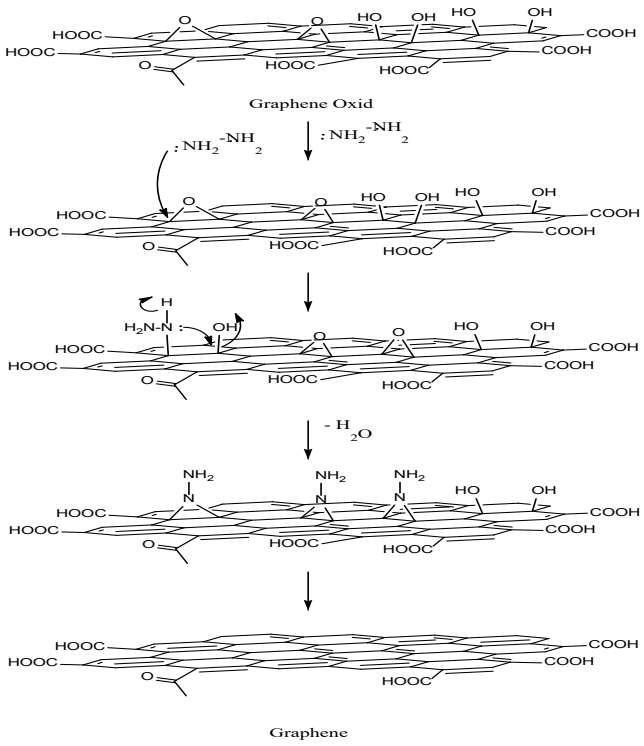
حيث بين طيف اشعة تحت الحمراء للأوكسيد وجود حزمة عريضة لمجموعة الهيدروكسيل (OH) التي قد اندمجت مع مجموعة (OH) الكربوكسيلية وأيضاً حزمة تعود لمط الاصرة (C=O) الكيتونية والكربوكسيلية المتكررة على الاطراف. علاوة على ذلك ظهرت حزمة المط للأصرة (C-C) واخرى

تعود لمط حلقات الايبوكسي المتناظر وغير المتناظر كذلك ظهور حزمة مط الثنائية غير المتفاعلة على اوكسيد الكريفين كما في الشكل ادناه المقارن.



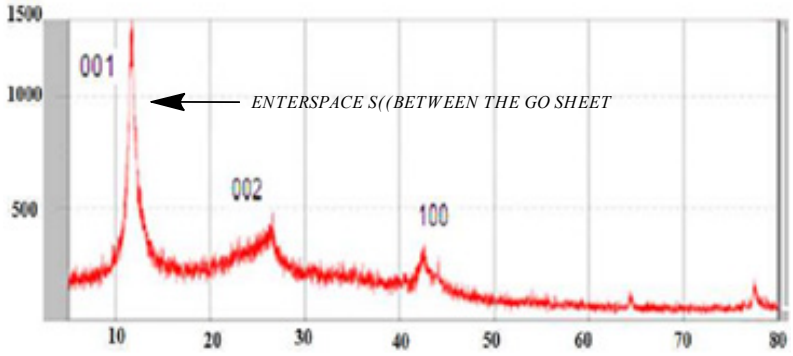
الشكل يبين طيف (FT – IR) المقارن للجسيمات النانوية لمركبي GO و G

اختزل اوكسيد الكريقين الى الكريقين بواسطة (الهيد رازين المائي وكما في الميكانيكية المقترحة الاتية: –

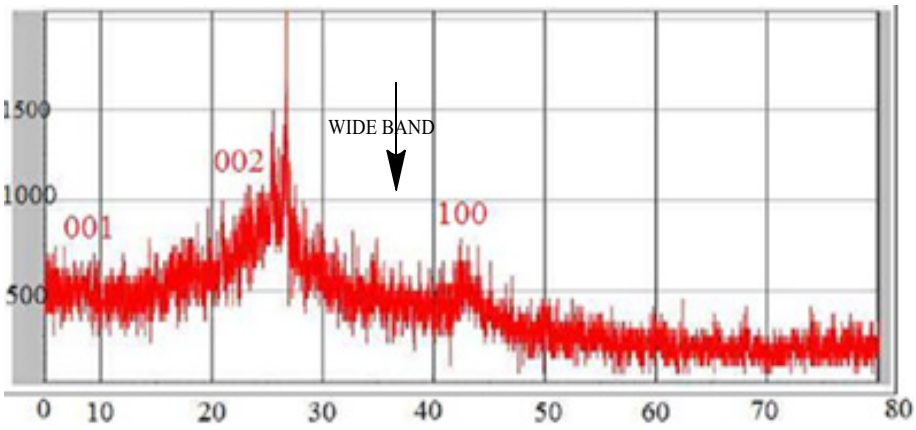


اظهرت اشكال (FTIR) اعلاه حصول الاختزال حيث ان التاصر (SP^2) في الصفائح الكربونية المفتوحة، كذلك ظهرت زيادة عرض الحزمة المدمجة وايضا شدتها للأصرة الثنائية مما يؤدي حصول الاختزال وحصول الكريفين . كذلك نتائج الاشعة السينية (X-Ray) اكدت حصول الاختزال كما مبين في الشكلين التاليين:

← Enter Space (between the GO sheets)

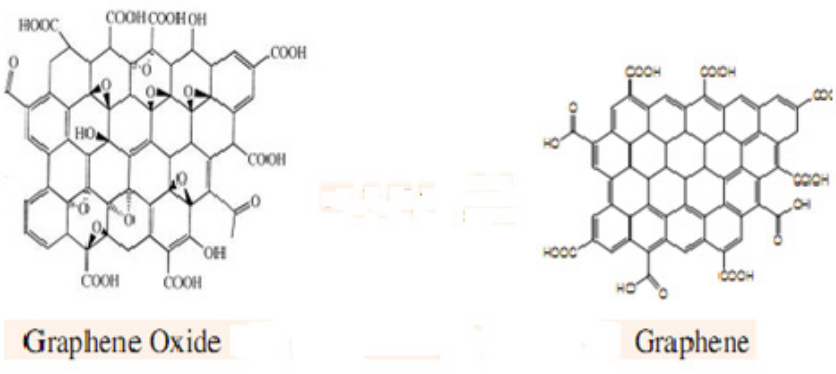


حيود الأشعة السينية لا وكسيد الكريقين النانوي (a)

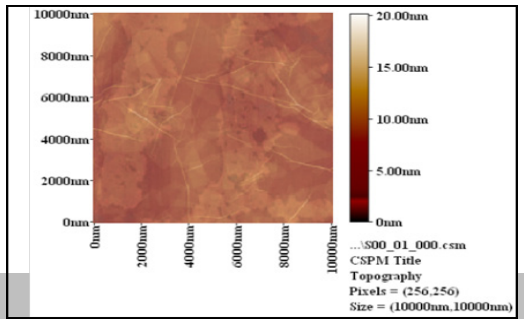


حيود الأشعة السينية لصفائح الكريقين النانوية (b)

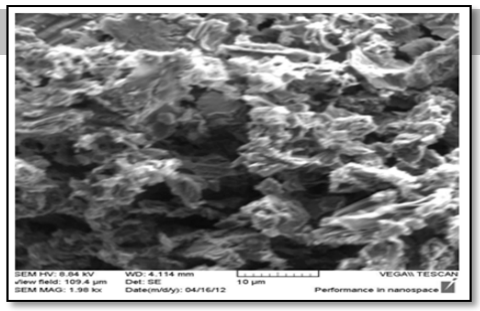
هذه الفحوصات تتطابق مع المصدر [24] في الشكل (a) تبين حيود القمة القوية (=11.8Ø2)هي المسافة الداخلية بين البلورات التي تم حسابها فكانت مساوية الى (7.6A) اما شكل حيود الاشعة السينية لجسيمات الكريقين النانوية تبين القمة الواسعة عند الزاوية (=22.3،25.68Ø2 وكذلك 26.83) والدالة على المسافات بين الصفائح هي 3.39-3.72-4.91 انكستروم على التوالي وسبب عرضها نتيجة التقشر (Exfoelletion) والاختزال للكريفين اوكساید وابعاد جزيئات الماء التي كانت بين هذه الصفائح الثي كانت مرتبطة بأواصر هيدروجينية لمجاميع الاوكسيد هذا ما بينته الاشكال التالية:



فحصت المركبات بمجهر القوة الذرية (AFM) فظهرت الصفائح الكريقين المحضرة بعضها فوق البعض الاخر رغم انفصالها وكذلك ما أكدته صورة المجهر الالكتروني الماسح التي تبين سمك الصفائح بالألوان موضحا عدم التماثل للصفائح من حيث السمك والمساحة.



AFM

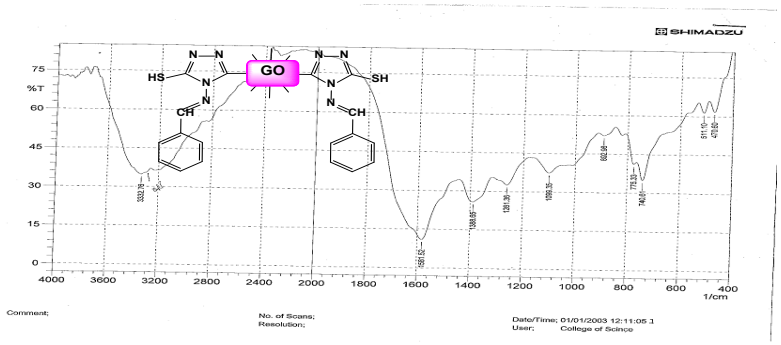


SEM

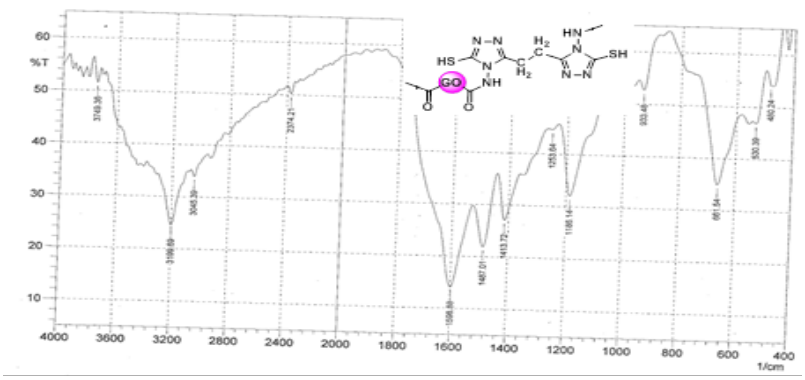
صورة مجهر المسح الالكتروني (SEM) توضح صفائح الكريقين المحضرة بعضها فوق البعض الاخر [25] هذا ما أكدته صورة مجهر القوة الاارية AFM حيث وجد عدد من المصادر تؤيد ذلك، وهذه الظاهرة فسرت على اساس وجود الاكسدة والاختزال الحاصل [26،27،28].

● **مناقشة تحضير: - بس (3-ثايو - 4 - امينو 1،2،4- ترا يزول) ثنائي حامض الكربوكسيل -كو - الكريفين / اوكسيد الكريفين**

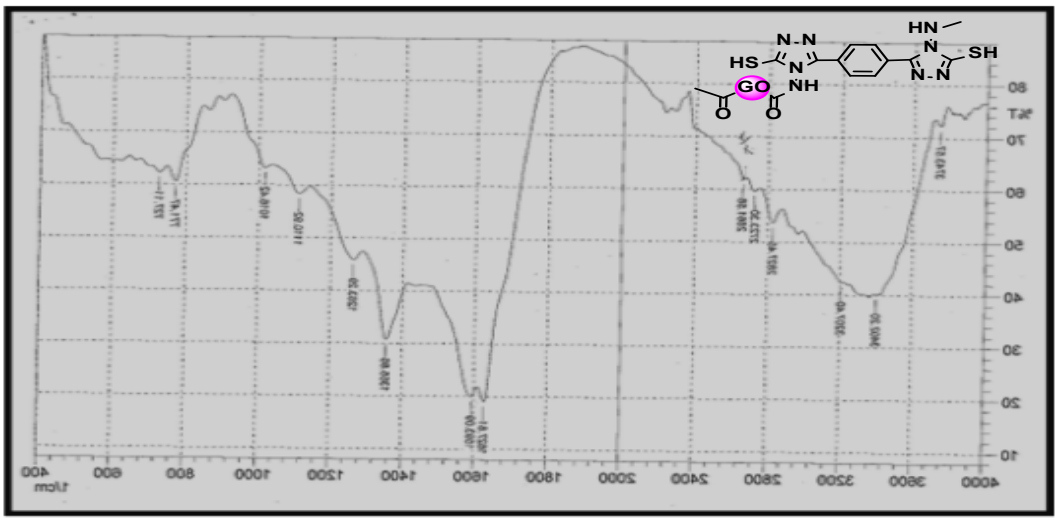
اظهر طيف FT-IR للمركبات النانوية ثنائية الحامض الكربوكسيلي K_1- الاوكزالك K_2- السكسنيك K_3- الترفثليك، قمم موضحة في الاشكال والجداول لكل منهم (1و2و3) على التوالي: -



الشكل (1) FT-IR للمركب (K_1)



الشكل (2) FT-IR للمركب (K_2)



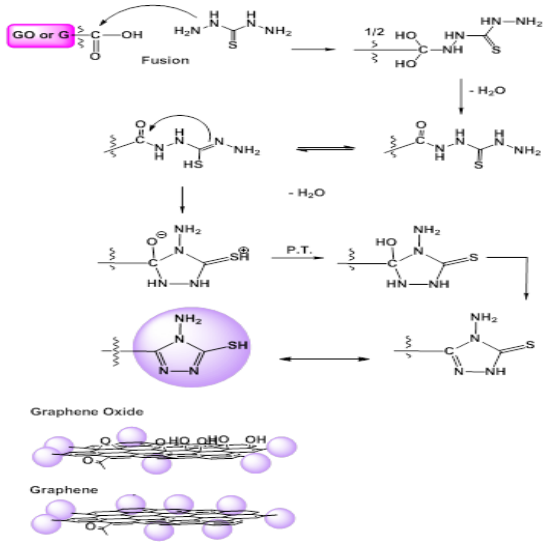
الشكل (3) FT-IR للمركب (3K)

الجدول (1) يوضح القمم للمركبات (K3 ، K2، K1)

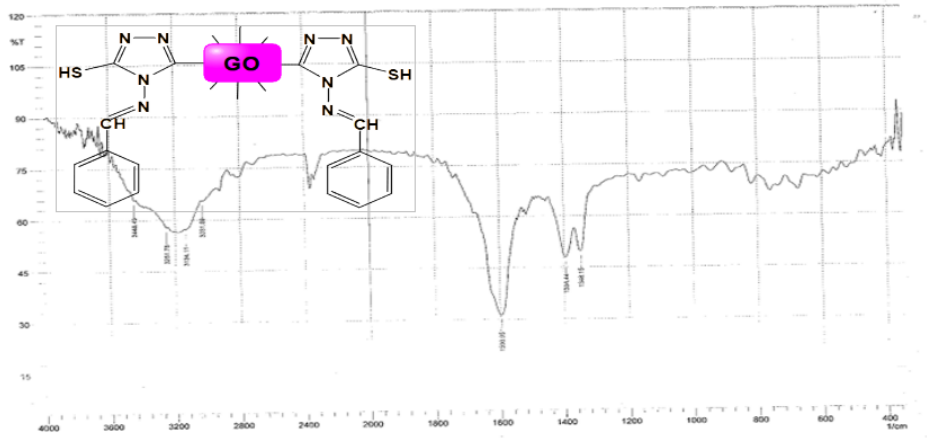
compound	FT-IR cm^{-1}KBr			
	υOH	υC=C	υC=N	υC-N
K_1	3332	1581	1581	1099
K_2	3199	1598	1487	1253
K_3	3402	1627	1355	1110

● **تشخيص المركب 3-ثايو -4-ارايلدين 1،2،4- ترا يزول معوض كريفين اوكسايد/ كريفين بنزلديهايد (K_4)**

سخن المركب 3-ثايو -4-ارايلدين 1،2،4- ترا يزول معوض كريفين اوكسايد/ كريفين مع البنزلديهايد بدون استخدام المذيب وبحركة المزيج بصورة مستمرة وحسب الميكانيكية التالية:



تمت دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء تبين وجود حزمة مط اصرة (C=N) وقد انخفضت قيمة العدد الموجي بسبب الاقتران كذلك ظهور الحزمة ضمن المدى (3446 – 3224) والتي تعود الى مجموعة (OH)[29] .



الشكل (3) FT-IR للمركب (K_4)

● **الفعالية البيولوجية للمركبات المحضرة (K_1، K_2، K_3، K_4).**

فصلت ثلاث انواع من البكتيريا 1- staphylococcus 2- Escherichia Coli 3- Pseudo monas –تبين ان الفعالية التثبيطية للمركبات المحضرة تجاه الانواع البكتيرية كانت متقاربة نوعا ما ومختلفة من حيث التراكيز كلما زاد تركيز المركب زادت الفعالية التثبيطية وكما مبين في الجدول التالي:

compound	100٪	75٪	50٪	Con W/V	Pictorials
K_1	22	18	12	معدل قطر تثبيط النمو(ملم)	1
K_2	21	18	13		2
K_3	21	19	13		3
K_4	23	21	15		3

وقد يعزى سبب التثبيط الى وجود المركبات الترايزولية المحمولة على صفائح الكريفينية النانوية التي توفر مساحة سطحية كبيرة التي ساعدت المركب في تثبيط البكتيريا وايضا وجود قواعد شف وحلقات المركب.

المصادر

- (a) D. J. Prasad, M. Ashok, P. Karegoudar, B. Poojary, P. H. Shivarama , B. S. Holla and N. S. Kumari, Eur. J. Med. Chem., 44(2009)551. (b) M.
- A. Aya, M.Sc. Thesis, University of Tikrit, Iraq(2013).
- A. R. Katritzky, and C.W.Rees, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry,. Synthesis and Uses of Heterocyclic Compound" Pergamum Press Ltd ,England ,5(1984)744.
- Ashok and B. S. Holla , J. Pharmacol. Toxicol., 2 (2007) 256 .
- B. Kalluraya, and P.Vishwanath., Boll, Chem. Farm.,137,169,(1998).
- D. K. Rastogi , S. K. Sahni , V. B. Rana , K. Dua and S. K. Dua , J. Inorg . Nucl . Chem . 41 (1979) 21 .
- E. Bamberger and P. De. Gruyter, Ber., 26(1893)2385
- F. Kurzer and M . Wilkinson, Chem .Rev., 70(1970)145 .
- G. Pellizari, Gazz.Chim.Ital ,20(1911)93.
- H. Aurangzeb, F. T.Noel and G. Shelly, Molecules, 16(2011)1297.
- H. Beyer, W. Lassig and U. Schultz, Chem. Ber. 87(1954)1401.
- H. Saikuchi, M. Kanaoka, Yakugaka Zasshi, 82(1962) 683 ; Chem. Abstr. 58(1963)4543d .
- I. El- Sayad and M.F. Iskander, J. Inorg. Nucl . Chem., 33(1971)435 .
- I.L.Finar "Organic Chemistry ,Stereochemistry and Chemistry of Natural Product" 5thed ,London, 2(1921)I.
- J. Mohan , Indi. J.Hetero.Chem.,6 (1996)73.
- J. Sandstrom, Arkiv .Kemi. 4(1952)297.
- J.B. Storer and J.M. Coon, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 74 (1950) 202 . P. Grossley , Analyst . 69 (1944) 206 .
- K. K. Narang and A. Aggarwal , Inorg. Chem. Chim. Acta. , 9(1974)137 .
- K.T.Potts, Chem. Rev., 61(1961)87.
- M. Ashok and B. Holla, Acadim. J. pharmacy. and Toxco.,2(2007).
- M. Ashok and B. S. Holla, '' Phosphorus Sulfur Silicon Relat'', Elem. 182(2007)981.
- M. M. Kandeel , M. S. Abbady and M. S. K. Youssef, Bull. Kor. Chem. Soc., 23(2002)41.
- N. P. Buu-Hoi, T. B. Loc, N. D. Xuong, Bull. Soc. Chirn France,(1955) 694 ; Chem. Abstr. 50(1956) 8375a .
- N. Z. Petri, Naturforsch,16B(1961)769.
- R. G. Schulze, Erzmetall, 39(1986)57 ; Chem. Abstr. 104(1986)153144r.
- T. N. Srivastava and M. Argawal , Indian . Chem . 17A (1979) 613 .
- T. Okawara , Y. Tateyama , T. Yamasaki , M. Furukawa, J. Heterocycl. Chem. 25 (1988) 1071 .
- V. B. Rana , S. K. Sahni , M. P. Swami and P. C. Jain, J. Inorg . Nucl .Chem . 38(1976) 176 .
- W. Autenrieth and H. Hefner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58B(1925)2151.