



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى \_ كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

## توليف وتشخيص جسيمات نانوية ثنائية الفلز ودراسة فعاليتها كمضادات سرطانية

رسالة قدمتها إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من الطالبة

هبة يونس جاسم

بكالوريوس كيمياء – كلية العلوم للبنات - جامعة بغداد

(2010-2011)

بإشراف

أ.د. مصطفى عبد المجيد حميد

2024م

1446 هـ

**Republic of Iraq**  
**Ministry of Higher Education and Scientific Research**  
**University of Diyala**  
**College of Education for Pure Science**  
**Department of Chemistry**



# **Synthesis and Characterization of Bimetallic Nanoparticles and Study of their Effectiveness as Anticancer Agents**

A Thesis Submitted to

the Council of the College of Education for Pure Science, University of  
Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of  
Science in Chemistry

By

**Hiba Younise Jassem**

a B.Sc. in Chemistry Science from the College of Science for Wmen,  
University of Baghdad(2010-2011)

Supervised by

Prof.(Ph.D.) Mustafa Abdul Majeed Hameed

2024 A.D.

1446 A.H.

## الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير جسيمات  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  النانوية باستخدام مستخلص أوراق نبات *Origanum vulgare* باستخدام طريقة جديدة وسهلة ورخيصة وصديقة للبيئة وذلك من خلال دمج ثلاث طرائق في طريقة واحدة :- الكيمياء الخضراء، الترسيب المشترك والموجات فوق الصوتية. كما تم دراسة بعض العوامل التي تؤثر على حجم الجسيمات النانوية هي درجة الحرارة، العوامل المشتتة للشحنة. تم التشخيص الجسيمات النانوية ثنائية الفلز المحضرة باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FT-IR، حيود الأشعة السينية XRD، جهد زيتا ZP، تشتت الضوء الديناميكي DLS، مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX، المجهر الإلكتروني الماسح SEM. وتمت مقارنة فعالية الجسيمات النانوية  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  المحضرة مع عقار Tamoxifen المستخدم علاج سرطان الثدي على خط الخلايا MCF-7 ومع عقار Flutamide المستخدم في علاج سرطان البروستات على خط خلايا PC-3. يستخدم كلا العقارين لعلاج المرضى في العراق. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية XRD أن متوسط الحجم البلوري للجسيمات النانوية ثنائية الفلز المحضرة بطريقة الكيمياء الخضراء باستخدام مستخلص أوراق نبات الاوريجانو  $(27.59, 45.10, 30.52)\text{nm}$  على التوالي  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  و كانت قيمة جهد زيتا ZP للمترابكات النانوية المحضرة بطريقة الكيمياء الخضراء باستخدام مستخلص أوراق نبات الاوريجانو  $(20.7, 20.6, 25.6)\text{nm}$  على التوالي  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  و كان متوسط الحجم الحبيبي في تشتت الضوء الديناميكي DLS للجسيمات النانوية ثنائية الفلز المحضرة بطريقة الكيمياء الخضراء باستخدام مستخلص أوراق الاوريجانو  $(196.33, 942.4, 430.4)\text{nm}$  على التوالي  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  وكان متوسط الحجم البلوري في المجهر الإلكتروني الماسح SEM للجسيمات النانوية ثنائية الفلز المحضرة بطريقة الكيمياء الخضراء باستخدام مستخلص أوراق الاوريجانو  $(93.33, 64.17, 48.38)\text{nm}$  و كذلك أظهرت نتائج العوامل التي تؤثر على حجم الجسيمات النانوية مثل درجة الحرارة والعوامل المشتتة والتي تم تشخيصها باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FT-IR، و اشعة UV-Vis حيود الأشعة السينية XRD، جهد زيتا ZP، تشتت الضوء الديناميكي DLS، مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX، المجهر الإلكتروني الماسح ل SEM  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . أن متوسط الحجم البلوري ل  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  النانوي المحضرة بوساطة، الحرق  $650^\circ\text{C}$ ، التجفيف  $180^\circ\text{C}$ ، المايكروويف، PVP، زيت سمسم  $(40.20, 29.31, 25.81, 27.34, 30.52)\text{nm}$  على التوالي كانت وقيمة جهد زيتا ZP

$(39.3, 36.8, 29.0, 30.7, 25.6)\text{mV}$  على التوالي. أما متوسط الحجم الحبيبي في تشتت الضوء الديناميكي DLS  $(393.4, 474.5, 2003.6, 1335.6, 430.4)\text{nm}$  على التوالي، و متوسط الحجم البلوري في المجهر الإلكتروني

الماسح SEM nm ( 48.38، 58.28، 83.74، 66.21، 74.29 ) أيضا على التوالي . كما تم قياس فعالية الجسيمات النانوية ثنائية الفلز النانوية على خلايا سرطان الثدي MCF-7 و خلايا سرطان البروستات PC3 من خلال اختبار MTT باستخدام جهاز (ELISA) وذلك بإضافة تراكيز مختلفة (20، 40، 80، 160، 320) ppm على خط خلايا سرطان الثدي MCF-7 و خط الخلايا السرطان البروستات PC3 و أظهرت النتائج أن أعلى نسبة قتل للخلايا الثدي MCF-7 كانت عند تركيز 20 ppm وبعد 24 ساعة من الحضانة  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (32.5%، 5.38%، 6.77%) على التوالي نلاحظ  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  أعطى أفضل النتائج، وبعد حضانة 48 ساعة كانت النتائج (43.6%، 23.43%، 16.95%)  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  على التوالي وأيضا نلاحظ أن  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  أعطى أفضل النتائج وفي تركيز 320 ppm كانت النتائج (97.59%، 65.74%، 38.13%)  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  على التوالي و نلاحظ  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  أعطى أفضل النتائج، وبعد فترة حضانة 48 ساعة كانت النتائج (99.67%، 87.74%، 63.61%)  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  على التوالي مما نلاحظ أن  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  أعطى أفضل النتائج خلال التركيزين وكانت نسبة قتل الخلايا السرطانية بالنسبة لدواء ال Tamoxifen في تركيز 20 ppm وبعد فترة حضانة لمدة 24 ساعة 8.01% وفي تركيز 320 ppm كانت 64.05% وبعد 48 ساعة من الحضانة في تركيز 20 ppm كانت 23.90% وفي تركيز 320 ppm كانت 97.01% وأظهرت النتائج الفعالية الممتازة للجسيمات النانوية المحضرة وتفوقها على الدواء المستخدم. . كما تم قياس فعالية الجسيمات النانوية ثنائية الفلز النانوية على خلايا سرطان البروستات PC3 و أظهرت النتائج أن أعلى نسبة قتل لخلايا سرطان البروستات PC3 كانت عند تركيز 20 ppm وبعد 24 ساعة من الحضانة  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (21.56%، 33.96%، 31.52%) على التوالي، نلاحظ  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  أعطى أفضل النتائج، وبعد حضانة 48 ساعة كانت النتائج (21.49%، 38.35%، 37.68%)  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  على التوالي، وأيضا نلاحظ أن  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  أعطى أفضل النتائج وفي تركيز 320 ppm وبعد فترة حضانة لمدة 24 ساعة كانت النتائج (66.3%، 69.59%، 84.64%)  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  على التوالي و نلاحظ  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  أعطى أفضل النتائج وبعد فترة حضانة 48 ساعة كانت النتائج (88.24%، 87.34%، 97.02%)  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ،  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  على التوالي مما نلاحظ ان  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  أعطى أفضل النتائج خلال التركيزين وكانت نسبة قتل الخلايا السرطانية بالنسبة لدواء ال Flutamide في تركيز 20 ppm وبعد فترة حضانة لمدة 24 ساعة 6.51% وفي تركيز 320 ppm كانت 52.53% وبعد 48 ساعة من الحضانة في تركيز 20 ppm كانت 18.69% وفي تركيز 320 ppm كانت 68.29% وأظهرت النتائج الفعالية الممتازة للجسيمات النانوية المحضرة وتفوقها على الدواء المستخدم. وأظهرت النتائج عدم سمية المواد النانوية المحضرة مما يشرح استخدامه في علاج الامراض السرطانية .

الفصل الأول

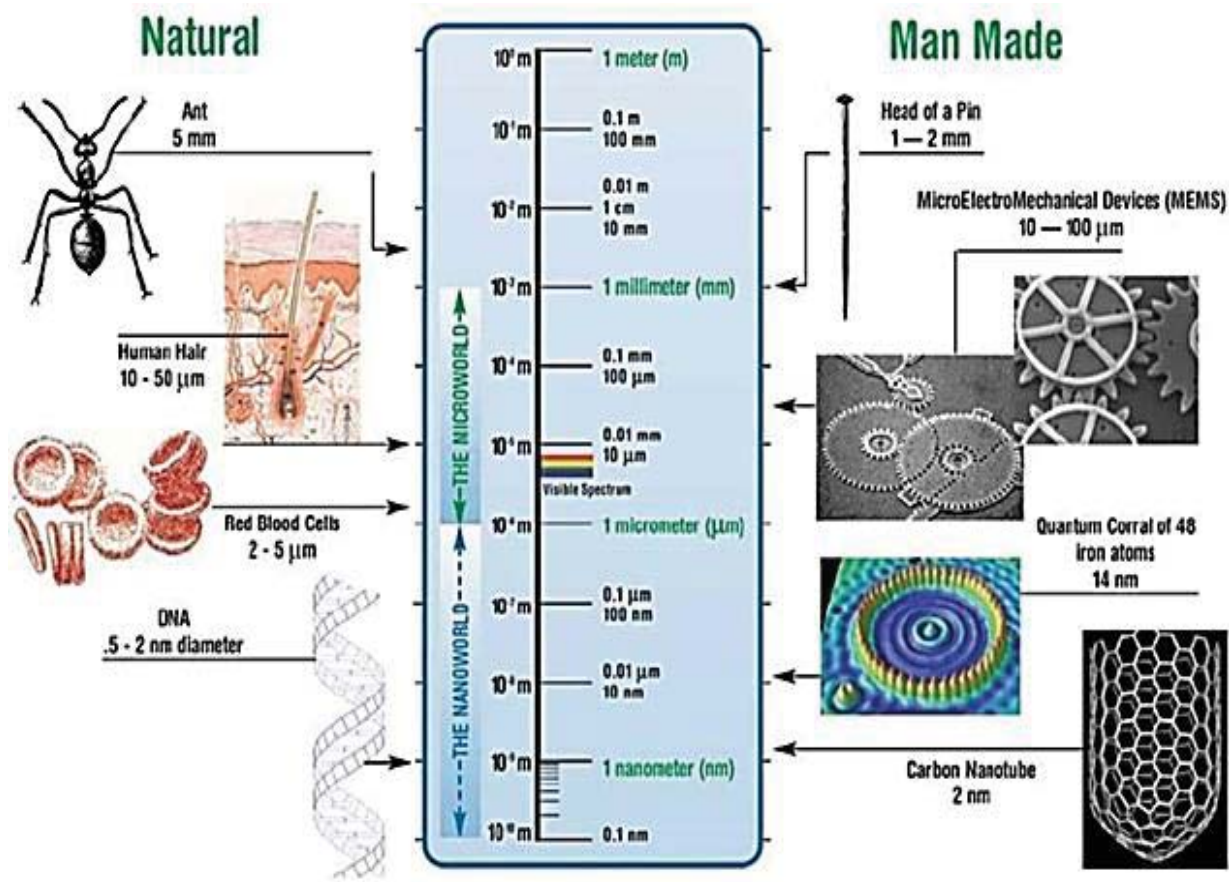
المقدمة

**Introduction**

## Preface

## 1.1 تمهيد

إن مصطلح نانو هي كلمة تشير إلى (بأدئة) وهي تعني باللغة اليونانية (قزم) أو شيء صغير جداً وهو ما يقارب جزءاً واحداً من المليار للمتر  $10^{-9}$ . يجب علينا أن نفرق بين علم النانو، وتكنولوجيا النانو. علم النانو هو دراسة الهياكل والجزيئات بمقاييس النانومتر تتراوح أبعاده بين 1 إلى 100 nm، أما التكنولوجيا التي نستخدمها في التطبيقات العملية مثل الأجهزة والفحوصات ونقل المواد صغيرة الحجم تسمى تقنية النانو [1]. إن علم النانو يرجع إلى زمن الإغريق في القرن الخامس ذكروا بأنها جزيئات صغيرة غير قابلة للتجزئة، وغير قابلة للتدمير، والشكل في أدناه يوضح الفكرة العملية حول حجم عدد قليل من المواد النانوية من خلال مقارنتها مع المواد أو الأنواع الموجودة بيولوجياً، وهذا ما يظهر في الشكل 1-1.



الشكل (1-1) مقارنة حجم الكائنات والمواد الاصطناعية بالمقياس النانوي [2].

قدم الفيزيائي الأمريكي الحائز على جائزة نوبل Richard Feynman مفهوم تكنولوجيا النانو في عام 1959 خلال الاجتماع السنوي للجمعية الفيزيائية الأمريكية، القى فاينمان محاضرة بعنوان "هناك مساحة كبيرة في القاع" في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا وضع فاينمان فرضية "لماذا لا نستطيع كتابة العدد 24 بالكامل؟ وصف رؤية لاستخدام الآلات لبناء آلات أصغر وصولاً إلى المستوى الجزيئي [3]. وبعد أن اكتشف فاينمان هذا المجال البحثي الجديد الذي جذب اهتمام العديد من العلماء، تم تطوير نهجين يصفان الاحتمالات المختلفة لتخليق الهياكل النانوية. وتدرج أساليب التصنيع هذه تحت فئتين: من أعلى إلى أسفل ومن أسفل إلى أعلى، والتي تختلف في درجات الجودة والسرعة والتكوين [4].

## Nanomaterials Classifications

### 2.1 تصنيفات المواد النانوية

تصنف المواد النانوية وفقاً لأبعادها وأصلها وتكوينها ومساميتها [5]. هناك أنواع مختلفة من الجسيمات النانوية يمكن تصنيفها حسب تركيبها (أساس معدني، أساس كربوني أو الجسيمات الشحمية)، البعد (صفر، واحد، ثنائي أو ثلاثي الأبعاد) أو الأصل طبيعي أو من صنع الإنسان. من بين الأنواع المختلفة للجسيمات النانوية، هناك جسيمات نانوية ذات أساس معدني كما مبين في الشكل 1-2 [6] فهي توفر العديد من المزايا مقارنة بالجسيمات النانوية الأخرى لأن الجسيمات النانوية ذات الأساس الفلزي مستقرة للغاية، ومتوافقة حيويًا على نطاق واسع للتطبيقات الطبية الحيوية والبيئية. لكن على الرغم من هذه الوظائف والخصائص الرائعة فلا تزال هناك حاجة إلى تحسينات في بعض مجالات البحث الحجم والامتصاص الخلوي والاستقرار الكيميائي لذلك يمكن تصنيف الجسيمات النانوية بنائاً على عدد الفلزات :-.

#### Monometallic nanoparticles (MMNPs)

#### 1.2.1 جسيمات نانوية أحادية الفلز

إن MMNPs تحتوي على فلز واحد، فإن جميع الخصائص التي تظهرها NPs تعتمد على طبيعة الفلز. تتوفر العديد من الطرائق لتجميع MMNPs، بما في ذلك الطرائق الفيزيائية والكيميائية والخضراء. لقد جذبت MMNPs إهتمام بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية. تحتوي Ag NPs و Au NPs و Pt NPs على العديد من التطبيقات في مجال الإلكترونيات وأجهزة الاستشعار ومعالجة مياه الصرف الصحي والأدوية والحفز الكيميائي. ويمكن استخدامها أيضاً كمضادات للأكسدة وعوامل مضادة للميكروبات [7].

#### Bimetallic nanoparticles (BMNPs)

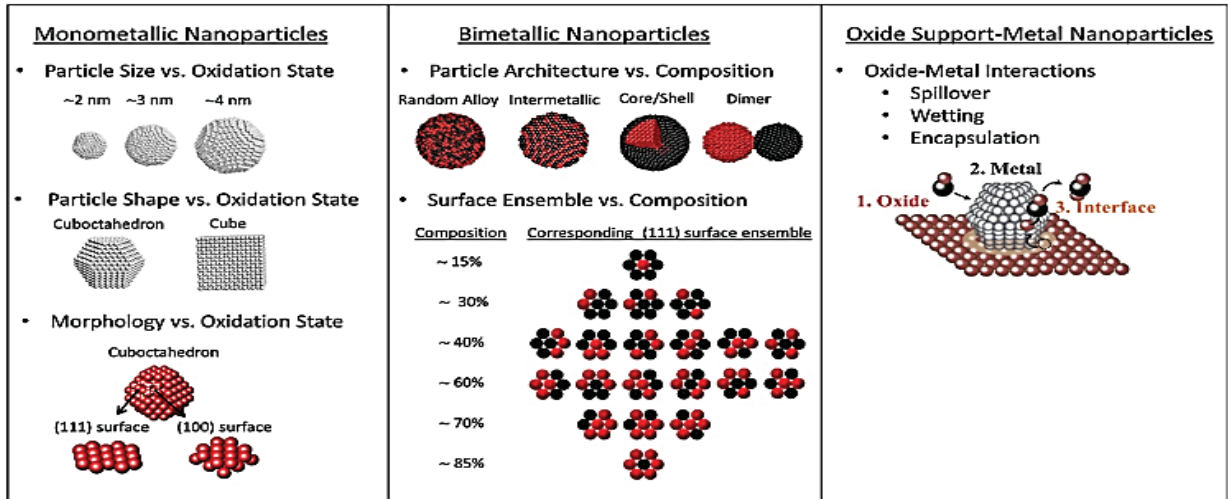
#### 2.2.1 جسيمات نانوية ثنائية الفلز

يتكون BMNPs من فلزين مختلفين، مما يعزز الخاصية المفضلة التي لا يمكن الحصول عليها بواسطة MMNPs. لقد اجتذبت BMNPs اهتماماً أكبر من MMNPs، لأنها تمتلك المزيد من المعلمات التي يمكن ضبطها وفقاً للتطبيق

المطلوب[8]. فضلاً عن ذلك، نظرًا لصغر حجمها وزيادة مساحة سطحها، فإن لها تطبيقات في إزالة الصبغة من مياه الصرف الصحي كعامل محفز ومضاد للأكسدة ومضاد للميكروبات ومضاد للسرطان. أظهرت BMNPs المكونة من Ag و Au و Pt أنشطة مضادة للأكسدة ومحفزة ومضادة للميكروبات[9].

### 3.2.1 جسيمات نانوية ثلاثية الفلز Trimetallic nanoparticles(TMNPs)

TMNPs عبارة عن خليط من ثلاثة فلزات مختلفة وبالتالي تمتلك مزايا أكثر. تمتلك TMNPs تطبيقات أكثر، لأنها تحتوي على ثلاثة فلزات يمكن ضبطها لتحقيق الخصائص المطلوبة. ومع ذلك، هناك حاجة إلى بعض عوامل التثبيت لتحقيق الاستقرار في TMNPs فهي أقل استقرارًا [10]. يمكن أن تكون خصائص TMNPs و BMNPs هي نفسها أو تختلف عن المكونات أحادية الفلز، ولكن وجد أنها تظهر بشكل عام خصائص محسنة مثل النشاط الحفاز والبيولوجي [11].



الشكل 1-2 تصنيف الجسيمات النانوية على اساس عدد الفلزات[6].

### 3.1 تحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز

#### Preparation of bimetallic nanoparticles

هناك طريقتان رئيستان لتحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز، الأولى من الأعلى للأسفل (top-down)، إذ تبدأ هذه الطريقة بحجم محسوس من المادة موضع الدراسة وتُصغَّر شيئاً فشيئاً حتى الوصول إلى المقياس النانوي. ومن التقنيات المستخدمة في ذلك الحفر الضوئي، القطع، الكحت والطحن. وقد استخدمت هذه التقنيات للوصول إلى مركبات إلكترونية مجهرية كشرائح الكمبيوتر وغيرها، وأصغر حجم أمكن الوصول إليه في حدود 100 nm وما زال البحث مستمراً في الحصول على أحجام أصغر من ذلك والثانية من الأسفل للأعلى (bottom-up)، إذ تبدأ هذه الطريقة بجزيئات منفردة كأصغر وحدة وتُجمَع في تركيب أكبر، وغالباً ما تكون هذه الطرائق كيميائية، وتتميز بصغر حجم

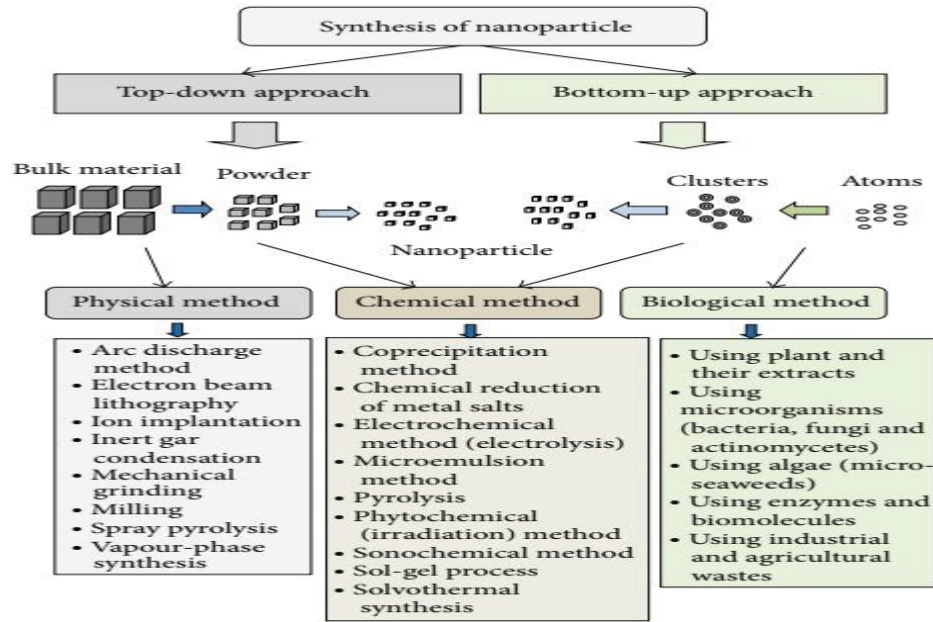


النواتج (نانومتر واحد)، قلة هدر للمادة الأصلية والحصول على قوة ترابط بين الجسيمات النانوية الناتجة [12]. بشكل عام، تتضمن عملية تخليق الجسيمات النانوية ثنائية المعدن إما تفكيك المواد السائبة إلى جسيمات نانوية الحجم أو بناء الجسيمات النانوية من ذراتها الخاصة. تتضمن الطريقة من أسفل إلى أعلى عادةً خلط اثنين من سلائف المعادن المختلفة في وعاء تفاعل في ظل الظروف المثلى التي يضاف إليها عامل اختزال وتثبيت. ومع ذلك، يمكن تصنيف الإجراء العام لتخليق الجسيمات النانوية ثنائية المعدن إلى ثلاث فئات رئيسية، وهي الطرائق الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية كما مبين في الشكل 1-3 [13].

### 1.3.1 تحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز بطريقة البيولوجية

#### Preparation of bimetallic nanoparticles by biological method

إن تصنيع المواد النانوية ثنائية الفلز عن طريق الطرائق الفيزيائية أو الكيميائية عادة ما يكون مكلفاً ويستغرق وقتاً طويلاً وخطيراً على النظام البيئي. فضلاً عن ذلك، فإنها تنتج منتجات ثانوية شديدة السمية، وتتطلب طلباً عالياً على الطاقة، وقد تهدد صحة الإنسان. لذلك، هناك حاجة إلى إيجاد نهج تصنيع أكثر توافقاً حيويًا وسريعًا ورخيصًا يمكنه التغلب على هذه القيود. الطريقة البيولوجية لتصنيع الجسيمات النانوية، (طريقة التصنيع الأخضر)، هي نهج بديل وأكثر توافقاً وحيويًا لتصنيع المواد النانوية. تتضمن طريقة التصنيع الأخضر إنتاج جسيمات نانوية من دون مواد كيميائية خطيرة أو باهظة الثمن. بدلاً من ذلك، تنتج المصادر الطبيعية الجسيمات النانوية، والمنتج النهائي أكثر ملاءمة للبيئة ومتوافقاً حيويًا. بشكل عام، يمكن إجراء التصنيع البيولوجي بطريقتين: باستخدام النباتات مثل الأوراق والسيقان والفواكه والبذور واللحاء والقشور والبراعم والجذور وما إلى ذلك كعامل اختزال، وتثبيت، أو الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا والفطريات والخميرة وما إلى ذلك. غالباً ما تسمى الجسيمات النانوية المصنعة بوساطة هذا النهج بالجسيمات النانوية الحيوية [14]. ذكرت دراسة انه تم استخدام طريقة صديقة للبيئة وغير مكلفة لتحلل صبغة Orange G (OG) من المحلول المائي، إذ تم استخدام مستخلص أوراق التين لتصنيع جسيمات نانوية ثنائية المعدن من الحديد و النحاس (G-Fe Cu-NPs). تم توصيف جسيمات G-Fe / Cu-NPs المصنعة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح، و BET، ومجهر القوة الذرية، والتحليل الطيفي لتشتت الطاقة، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه وجهد زيتا. تم العثور على جسيمات نانوية كروية مستديرة وشكلها متشابهة لجسيمات G-Fe / Cu-NPs بحجم يتراوح بين 32-59 nm ومساحة سطحية  $4.452 \text{ m}^2/\text{gm}$ . ثم تم استخدام الجسيمات النانوية الناتجة كمحفز أكسدة [15].



الشكل 1- 3 طرائق وأساليب مختلفة لتصنيع الجسيمات النانوية [13].

### 2.3.1 تحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز بطريقة كيمياء الصوت

#### Preparation of bimetallic nanoparticles by sonochemistry

الكيمياء الصوتية هي مجال تدرس تعزيز التفاعلات الكيميائية ومعدلات نقل الكتلة في ظل استخدام الموجات فوق الصوتية المختلفة. تتميز الموجات فوق الصوتية بأنها أي موجة صوتية بترددات أعلى من نطاق السمع الطبيعي للأذن البشرية (أي أعلى من 16 كيلو هرتز). الآلية التي تسبب التأثيرات الكيميائية الصوتية في السوائل هي ظاهرة التجويف الصوتي. عندما تنتشر الموجات فوق الصوتية في وسط سائل، فإنها تولد نمطاً متكرراً من الضغط والتخلخل لتزويد الطور السائل بالطاقة. تمارس الموجات فوق الصوتية ضغطاً موجباً وسالباً على السائل مما يدفع الجزيئات أو يسحبها معاً أو بعيداً عن بعضها البعض، على التوالي. تتكون ظاهرة التجويف الصوتي من ثلاث خطوات متتالية:-

- |                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| Crystallization           | 1. التبلور               |
| Bubble growth (expansion) | 2. نمو الفقاعات (التمدد) |
| Explosive collapse        | 3. الانهيار الانفجاري    |

في المرحلة الأولى تشكل الفقاعات الدقيقة المحاصرة في شقوق دقيقة من الجسيمات الصغيرة داخل السائل نوى التجويف، إذ تتولد التجاويف اعتماداً على نوع السائل ونقائه [16]. المرحلة الثانية هي عندما تتشكل الفقاعات الدقيقة، وعندما تكون الكثافة عالية جداً، يمكن أن يتطور تجويف صغير بسرعة نتيجة للتأثيرات بالقصور الذاتي. يتمدد التجويف بالانتشار المعدل عندما تكون الكثافة الصوتية منخفضة، ويستمر لبضع دورات صوتية أخرى قبل التمدد.

المرحلة الثالثة هي عندما يصبح التجويف متضخمًا لدرجة أنه لم يعد قادرًا على امتصاص الطاقة لدعم نفسه، ويندفع السائل المحيط ليؤدي إلى انفجار عنيف كانهيار كارثي. في هذه المرحلة تعمل درجات الحرارة والضغط القصوى على خلق بيئة غير عادية أو مفاعلات دقيقة عالية الطاقة تمكن من التفنت الجزيئي للغازات المحاصرة في التجويف المنهارة [17]. تم تطوير عدد من النظريات من أجل تفسير كيف يمكن للإشعاع الصوتي بتردد 20 كيلوهرتز أن يكسر الروابط الكيميائية. ويتفق الباحثين جميعًا على أن الحدث الرئيس في الكيمياء الصوتية هو إنشاء ونمو وانهيار فقاعة تتشكل في السائل. تحدث المرحلة التي تؤدي إلى نمو الفقاعة من خلال انتشار بخار المذاب في حجم الفقاعة. والمرحلة الأخيرة هي انهيار الفقاعة، والتي تحدث عندما يصل حجم الفقاعة إلى أقصى قيمته. من هنا سوف نعتمد آلية النقطة الساخنة، وهي إحدى النظريات التي تفسر لماذا تنكسر الروابط الكيميائية عند انهيار الفقاعة. تزعم هذه النظرية أن درجات الحرارة المرتفعة جدًا 5000-25000 k يتم الحصول عليها عند انهيار الفقاعة. ونظرًا لأن هذا الانهيار يحدث في أقل من نانوثانية (ns) nanosecond ، يتم أيضًا الحصول على معدلات تبريد عالية جدًا، تتجاوز k/s 1011. يعيق معدل التبريد المرتفع هذا تنظيم وتبلور المنتجات. ولهذا السبب، في جميع الحالات التي تتعامل مع المواد الأولية المتطايرة حيث تكون تفاعلات الطور الغازي هي السائدة، يتم الحصول على جسيمات نانوية غير متبلورة. وفي حين أن تفسير إنشاء المنتجات غير المتبلورة مفهوم جيدًا، فإن سبب المنتجات النانوية غير واضح. أحد التفسيرات هو أن الحركية السريعة لا تسمح بنمو النوى، وفي كل فقاعة منهارة تتشكل بضعة مراكز نووية يكون نموها محدودًا بالانهيار القصير. من ناحية أخرى، إذا كان السلف مركبًا غير متطاير، يحدث التفاعل في حلقة nm 200 تحيط بالفقاعة المنهارة [18]. إن استخدام تقنية الموجات فوق الصوتية مفيد بشكل خاص في تصنيع المواد المجوفة الدقيقة أو النانوية وغيرها من المواد الجديدة. ويرجع هذا إلى النطاق المعقد والواسع من العمليات التي يتم إجراؤها بواسطة الموجات فوق الصوتية، مما يؤدي إلى إنتاج مواد حيوية نانوية ذات هياكل وتعديلات مختلفة مصممة خصيصًا لتطبيقات توصيل الأدوية والتشخيص. يمكن تحقيق الظروف القصوى 5000k و 1000 par في غضون إطار زمني قصير، مما يحرك التفاعلات الكيميائية ويؤدي إلى الحصول على مواد نانوية [19]. تتمتع المواد النانوية الحيوية المصنعة بالموجات فوق الصوتية بمزايا البنية والأبعاد المتحكم فيها عن طريق تغيير موسومات التصنيع. وبالمقارنة مع طرائق التصنيع التقليدية، فإن التصنيع بالموجات فوق الصوتية أكثر ملاءمة للبيئة ويستهلك جزءًا ضئيلاً فقط من الطاقة [20]. يحسن التصنيع بمساعدة الموجات فوق الصوتية جودة وإنتاجية طبقات الكرافين [21]. كما تم استخدام الموجات فوق الصوتية لأغراض تصنيع الأدوية وتوصيلها مع الاخرق والاستخدام الواسع النطاق للجسيمات النانوية في التطبيقات الطبية الحيوية، فإن الزيادة في الطلب تتطلب وسيلة أكثر فعالية لإنتاج جسيمات نانوية عالية الجودة، وهو القيد الرئيس لتخليق الجسيمات النانوية [22]. يلعب التردد دورًا مهمًا للغاية في الموجات فوق الصوتية وهناك ثلاثة نطاقات من التردد:-

1. التردد المنخفض (20-100 KHz)
2. التردد المتوسط (300-1000 KHz)
3. التردد العالي (2-10 MHz)

أثناء الموجات فوق الصوتية ذات التردد المنخفض، يحدث عدد كبير من الانضغاطات والتخلخلات، مما يؤخر مرحلة الانهيار ويسمح للمركبات المتطايرة بالانتقال إلى الطور الغازي. يمكن تحلل المركبات الكارهة للماء بنجاح بواسطة الموجات فوق الصوتية منخفضة التردد أثناء انتقالها عبر فقاعات التجويف وتحللها حرارياً داخلها ومن ناحية أخرى، يؤدي النمو المتأخر والانهيار المطول للفقاعات إلى إزالة الجذور الحرة وإعادة التركيب [23] عندما يتم تطبيق الموجات فوق الصوتية ذات التردد المتوسط، يتم إطلاق طاقات أكبر في السائل لأن التجويفات العابرة تنهار بسرعة أكبر وعنفٍ أكثر [23]. ذكرت دراسة أخرى أن الجسيمات النانوية المغناطيسية Ni-Ag مدعومة بالكرافين تم تصنيع أكسيد باستخدام الموجات فوق الصوتية للمحلول المائي  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و  $AgNO_3$  [24]. يعمل أكسيد الكرافين كعامل استقرار بينما يعمل هيدروكسيد الصوديوم والهيدرازين ( $N_2H_4$ ) كعامل اختزال. تم إجراء الموجات فوق الصوتية لأول مرة للأملاح الفلزية مع عامل التثبيت (أكسيد الكرافين) لمدة 30 دقيقة. بعد ذلك، تمت إضافة عوامل الاختزال NaOH و الهيدرازين ( $N_2H_4$ ) تحت  $N_2$  جو عند 90 درجة مئوية وتم فحص الخليط بالموجات فوق الصوتية مرة أخرى لمدة 10 دقائق. تم إرجاع الخليط عند 90 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة، ثم طرده مركزياً وتمت إزالة المنتج الصلب وغسله مع الإيثانول والماء المقطر قبل التجفيف عند درجة حرارة 50 مئوية في فرن الهواء الساخن. بالإضافة إلى ذلك، الجسيمات النانوية ثنائية الفلز المستقرة بالبوليمر والتي يتم تصنيعها عن طريق التشعيع بالموجات فوق الصوتية باستخدام PVP والإيثيلين جلايكول كان عامل التثبيت [25]. تساهم تقنية كيمياء الصوت بشكل كبير في الكيمياء الخضراء لأنها تشمل:-

1. استخدام مركبات أقل سمية ومذيبات آمنة بيئياً
2. تحسين ظروف التفاعل والانتقائية
3. عدم تكوين الحمأة السامة
4. تقليل استخدام الطاقة للتحويلات الكيميائية
5. إعادة استخدام المواد.

في معالجة المياه ومياه الصرف الصحي، تُستخدم الموجات فوق الصوتية كعملية أكسدة متقدمة للتخلص من الملوثات المقاومة للحرارة. تُستخدم الموجات فوق الصوتية أيضاً كتكنولوجيا معالجة أولية فعالة جداً للحمأة أو الوحل مخلفات ناتجة عن معالجة وتنقية المياه سواء في مياه الشرب أو مياه الصرف الصحي، تكون عبارة عن مزيج من المادة الصلبة والمياه الملوثة. تنتج الحمأة عن عمليات المعالجة المختلفة للمياه وتختلف صفاتها وتركيبها

واسمها تبعاً لنوع ومرحلة المعالجة التي تسببت في إنتاجها. الحمأة تتبع من عملية معالجة مياه الصرف الصحي لتسهيل إنتاج الغاز الحيوي [26].

### 3.3.1 تحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز بطريقة الترسيب الكيميائي

#### Preparation of bimetallic nanoparticles by chemical precipitation

يعد الترسيب الكيميائي طريقة سهلة وسريعة وخطوة واحدة لتركيب الجسيمات النانوية. تتضمن تحويل المواد الذائبة في المحلول إلى مادة صلبة غير قابلة للذوبان، مما يجعل الحل مشبعاً للغاية. المادة الصلبة غير قابلة للذوبان التي تتكون هي المعروفة باسم (الراسب). فيما يتعلق بتوليف جسيمات نانوية ثنائية الفلز، ويعد ذلك في الغالب (ترسيباً مشتركاً) نظراً لحقيقة أن ملحين لفلزين تشكلان الراسب. تم تصنيع Fe-Mn ثنائي الفلز باستخدام طريقة الهطول المشترك [27]. العامل الأكثر أهمية في طريقة الترسيب الكيميائي هو الاختزال و عامل التثبيت. تتضمن هذه الطريقة عموماً استخدام مصدر فلزي مناسب، قابل للذوبان عادةً الأملاح أو الأيونات التي يمكن إذابتها في الماء. يتم إضافة عامل الاختزال إلى المحلول كأن يكون مادة كيميائية أو بوليمر أو ليكاند مما يؤثر بشدة على تشكيل الجسيمات النانوية في بعض الحالات، لا يلزم سوى عامل التثبيت أو الاختزال في عملية التحضير بينما تتطلب العمليات الأخرى كلا من عامل الاختزال وكذلك بلورات التثبيت [28]. تصنيع الجسيمات النانوية ثنائية الفلز باستخدام الطريقة الكيميائية عموماً يمكن تقسيم طريقتين، متزامنة ومتعاقبة تخفيض. كلاهما بسيط وسريع واقتصادي ويمكن استخدامه في الإنتاج على نطاق واسع من الممكن تعاطي مواد أخرى أثناء التحضير. هناك عوامل مختلفة مثل استخدام الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة والتركيز ومعدل الإشعاع للتحكم في المادة الكيميائية لتحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز. هناك دراسة أخرى ذكرت تم تحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز Fe-Ni بدعم من الزيوليت بواسطة بوروهيدريد الصوديوم -  $\text{NaBH}_4$  - للتفاعل المتزامن اختزال الخليط المقابل من الأملاح الفلزية. في التجربة، الحديد وتم إذابة سلائف الأملاح الفلزية Ni في محلول ماء الإيثانول ثم خلطها مع الزيوليت، الذي يعمل كعامل استقرار. إضافة عامل الاختزال  $\text{NaBH}_4$  إلى الخليط تحت التحريك القوي بطريقة قطرة يؤدي إلى تعليق أسود بالداخل لمدة 30 دقيقة، مما يشير إلى تكوين الجسيمات النانوية ثنائية الفلز (Z - Fe / Ni) ، تم أيضاً تصنيع الجسيمات النانوية ثنائية الفلز من الحديد والنيكل عن طريق التخفيض المتزامن لها خليط من محلول الملح الفلزي باستخدام نفس عامل الاختزال ولكن دون إضافة عامل التثبيت (الزيوليت) [29]. تم استخدام العملية نفسها بواسطة التحضير في الجسيمات النانوية ثنائية الفلز نفسها المدعومة بالبنتونيت (B-Fe/Ni) ، والتي تعمل بمثابة عامل استقرار [30].

### 4.3.1 تحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز بطريقة الإشعاع بالميكروويف

#### Preparation of bimetallic nanoparticles by microwav irradiation

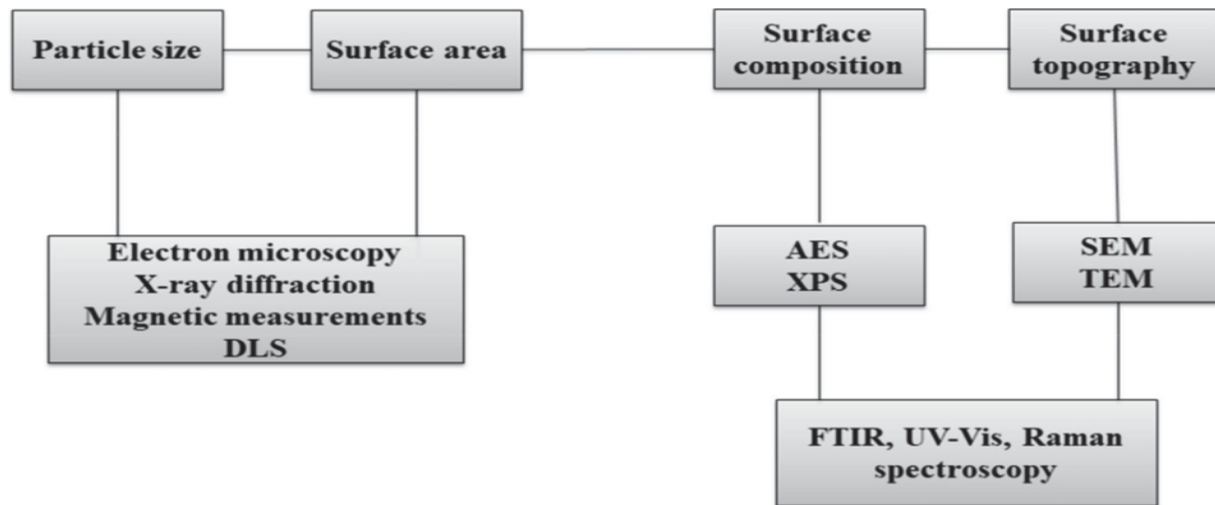
يمكن أن يساعد الإشعاع بالموجات الدقيقة أيضاً في تصنيع الجسيمات النانوية ثنائية المعدن ويتمتع بمزايا معينة، مثل التحكم الممتاز في سمات التفاعل، وعدم وجود اتصال مباشر بين مصدر التسخين والمتفاعل/المذيب ومعدل تسخين مرتفع. يُستخدم التسخين بالموجات الدقيقة في هذه الطريقة لاستبدال استخدام المواد الكيميائية أثناء عملية التخليق. تم تخليق الجسيمات النانوية ثنائية المعدن Ag/ZnO عن طريق تسخين خليط من  $AgNO_3$  وجسيمات نانوية ZnO المشتتة في الإيثانول تحت الارتجاع في مفاعل ميكروويف لمدة 20 دقيقة. فضلاً عن ذلك، قام بتخليق جسيمات نانوية ثنائية المعدن Au-Pt و Au-Pd باستخدام الإشعاع الحراري المائي والميكروويف [25].

#### 4.1 طرق تشخيص الجسيمات النانوية Methods of diagnosis Nanomaterials

الخواص التي تتم دراستها في توصيف وتشخيص المواد النانوية nanomaterials هي الحجم ، الشكل، توزيع الحجم، التكتل، شحنة السطح و مساحة السطح يتم تشخيص المواد النانوية في فحوصات كيميائية و فيزيائية عدة [31] كما مبين في الشكل 4-1:

وتم استخدام التقنيات التالية في هذه الدراسة:

- |   |                                 |
|---|---------------------------------|
| Fourier transform infrared spectroscopy ( FTIR) | 1.مطيافية الأشعة تحت الحمراء    |
| X-ray diffraction spectroscopy(XRD)             | 2.مطياف حيود الأشعة السينية     |
| Dynamic Light Scanning (DLS)                    | 3.تشتت الضوء الديناميكي         |
| Energy Dispersive X-ray ( EDX)                  | 4.الأشعة السينية المشتتة للطاقة |
| Scanning Electron Microse (SEM)                 | 5.المجهر الالكتروني الماسح      |
| Zeta Potential (ZP)                             | 6. جهد زيتا                     |



شكل 1-4 طرائق شائعة لوصف الجسيمات النانوية [32].

## Zeta Potential (ZP)

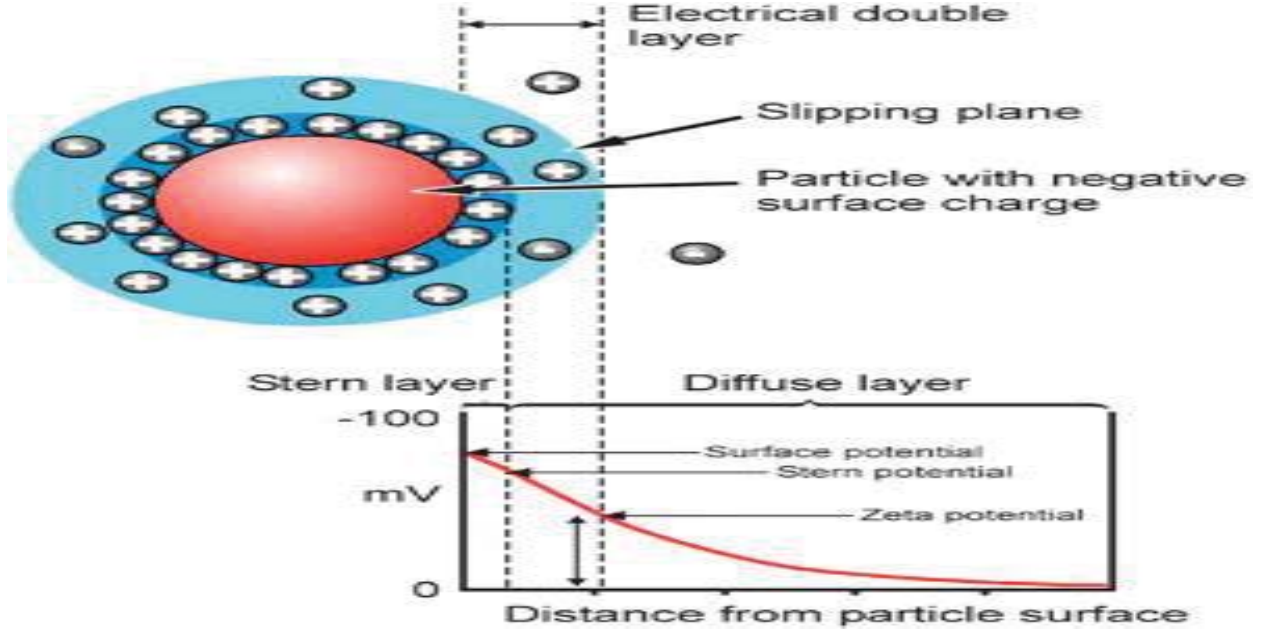
## 1.4.1 جهد زيتا

تحتوي الجسيمات النانوية أو الجسيمات الغروية على شحنة سطحية معلقة. بمجرد تطبيق المجال الكهربائي، يبدأ الجسيم في الحركة بسبب التفاعل بين المجال الكهربائي والجسيم المشحون. السرعة واتجاه الحركة هما دالة للمجال الكهربائي والشحنة والوسط المعلق. يتم قياس سرعة الجسيم من خلال ملاحظة تحول دوبلر في الضوء المبعثر، وتسمى السرعة المتناسبة مع الجهد الكهربائي للجسيم عند مستوى القص بالجهد زيتا. وبالتالي، تحت المجال الكهربائي، يمكن استخدام القياس البصري لحركة الجسيم لتحديد الجهد زيتا [33]. يشير المكوران الكهربائي إلى حركة الجسيم تحت مجال كهربائي مطبق. يتم تعليق جسيمات العينة في مذيب ذي معامل انكسار معروف. الجهد زيتا هو قياس للشحنة الكهربائية الفعالة على سطح الجسيم النانوي ويقاس استقرار شحنة الجسيمات الغروية. عندما يكون للجسيم النانوي شحنة سطحية صافية، يتم حجب الشحنة بواسطة تركيز متزايد من الأيونات ذات الشحنة المعاكسة بالقرب من سطح الجسيم النانوي. تتحرك طبقة الأيونات مع الجسيم النانوي، وتتشكل طبقة كهربائية مزدوجة، وهي طبقة الشحنة السطحية والأيونات ذات الشحنة المعاكسة. يسهم الفرق في جهد الطبقة السائلة التي تحتوي على أيونات ذات شحنة معاكسة والسائل السائب الذي يعلق فيه الجسيم كجهد زيتا. سترتبط الجسيمات ذات جهد زيتا السالب بالأسطح المشحونة إيجابياً والعكس صحيح. يوفر حجم جهد زيتا معلومات حول استقرار الجسيم. يمثل الحجم الأعلى استقراراً متزايداً بسبب زيادة التنافر الكهروستاتيكي.

- ❖ تميل الجسيمات إلى التجمع في نطاق 0-5 mV.
- ❖ الجسيمات المستقرة إلى الحد الأدنى تكون في نطاق 5-20 mV.
- ❖ الجسيمات المستقرة إلى حد ما تكون في نطاق 20-40 mV.

❖ الجسيمات المستقرة للغاية تكون في نطاق  $+40 \text{ mV}$ .

هناك عامل رئيس آخر يمكن أن يؤثر على حجم الشحنة في سطح الجسيمات النانوية وهو الأس الهيدروجيني للمحلول. عند الأس الهيدروجيني المحدد، يمكن إرجاع الشحنة السطحية إلى الصفر، وهو ما يُعرف بنقطة التساوي الكهربائي والشكل 1-5 يبين مبدأ عمل جهد زيتا [32].



الشكل 1-5 مبدأ عمل جهد زيتا [32].

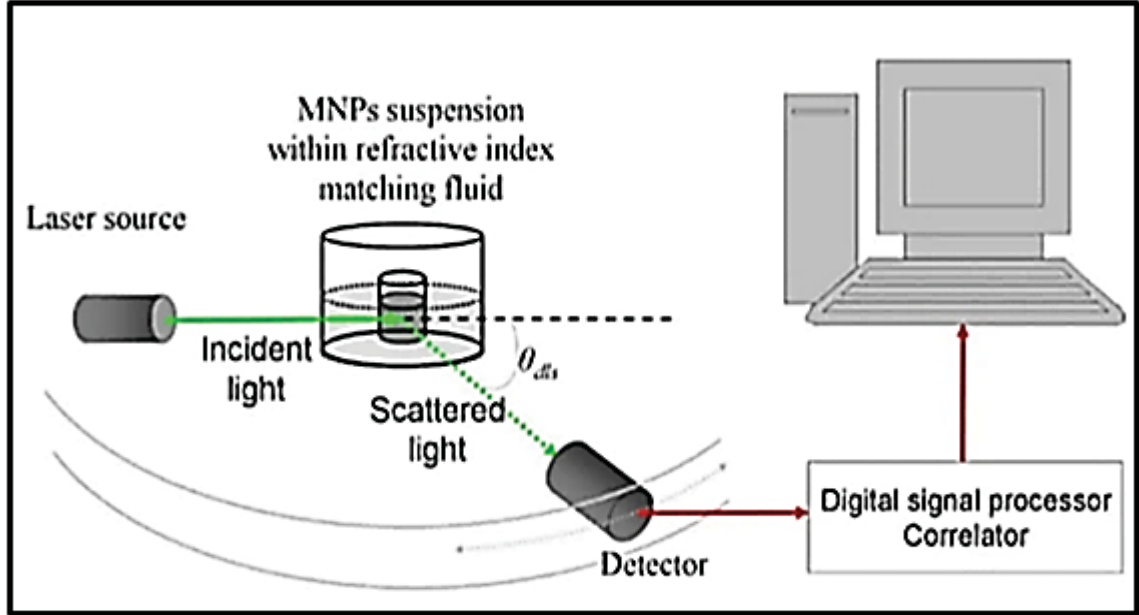
## Dynamic Light Scattering (DLS)

## 2.4.1 تشتت الضوء الديناميكي

التشتت الضوئي الديناميكي (DLS) هو أداة مهمة لتوصيف الجسيمات النانوية والمحاليل الغروية الأخرى. يقيس التشتت الضوئي الديناميكي الضوء المشتت من الليزر الذي يمر عبر محلول غروي. من خلال تحليل تعديل شدة الضوء المشتت كدالة للوقت، يمكن الحصول على معلومات حول حجم الجسيم في المحلول. يعتمد التحليل على الحركة الانتشارية للجسيمات في المحلول (الحركة البراونية) حيث تتحرك الجسيمات الأكبر بشكل أبطأ وتشتت المزيد من الضوء مقارنة بالجسيمات الأصغر. يمكن حساب القطر الهيدروديناميكي (قطر كرة غير مسامية افتراضية تنتشر بنفس معدل انتشار الجسيمات التي يتم وصفها) من اعتماد قياسات شدة التشتت على الوقت. القطر الهيدروديناميكي هو مكمل مهم لقياسات الحجم الأخرى مثل المجهر الإلكتروني النافذ، لأنه يوفر معلومات حول حالة التجمع لمحاليل الجسيمات النانوية. ستحتوي المحاليل الغروية غير المتجمعة المستقرة على جزيئات ذات أقطار هيدروديناميكية مماثلة لحجم المجهر الإلكتروني النافذ أو أكبر قليلاً من حجمها، بينما ستحتوي المحاليل شديدة التكتل على أقطار هيدروديناميكية



أكبر بكثير من حجم المجهر الإلكتروني النافذ [32] كما مبين في الشكل 1-6 يوضح جهاز تشتت الضوء الديناميكي [34].



الشكل 1-6 جهاز تشتت الضوء الديناميكي [34]

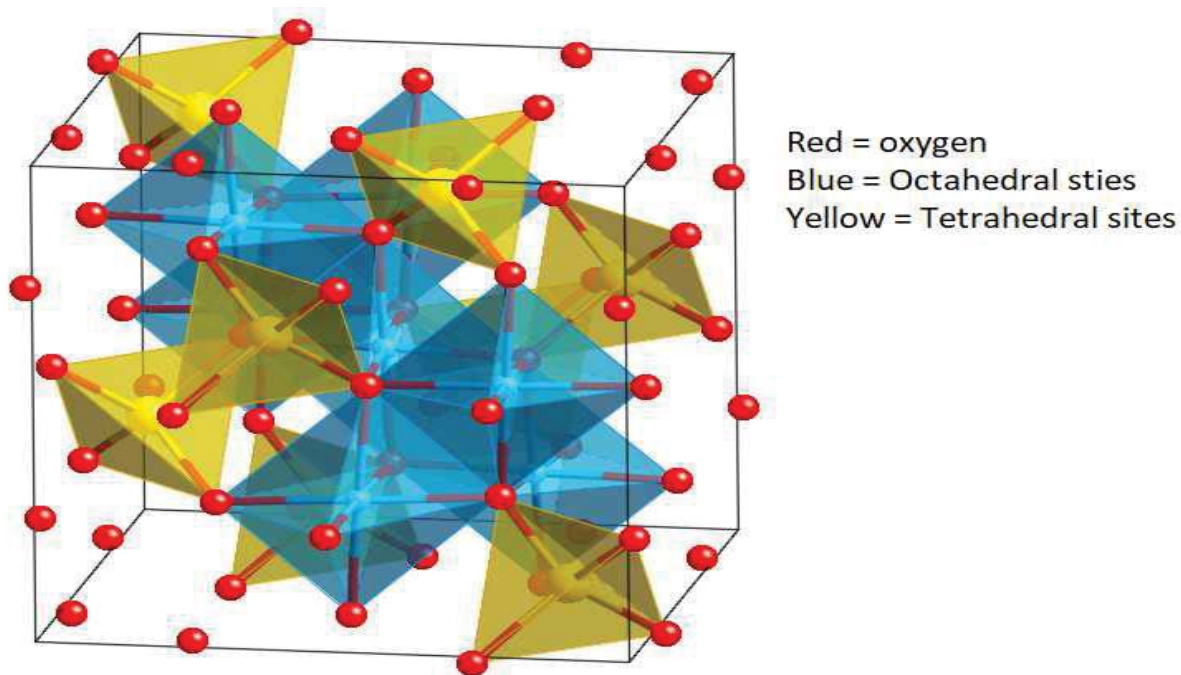
## Bimetallic nanoparticles (BMNPs)

## 5.1 الجسيمات النانوية ثنائية الفلز

الجسيمات النانوية ثنائية الفلز هي مزيج من معدنين مختلفين يظهران العديد من الخصائص الجديدة والمحسنة يمكن أن تكون المواد النانوية ثنائية المعدن في شكل سبائك أو غلاف أساسي أو مجموعات ملامسة. ونظرًا لخصائصها الجديدة، فقد اكتسبت الكثير من الاهتمام بين المجتمعات العلمية والصناعية. عند استخدامها كمحفزات، فإنها تظهر نشاطًا محسنًا مقارنة بنظيراتها أحادية المعدن. إنها بدائل فعالة من حيث التكلفة ومستقرة تظهر نشاطًا وانتقائية عالية. وبالتالي تم بذل الكثير من الجهد في تطوير هذه المحفزات. إن مزيج نوع المعادن الموجودة، وكيفية دمجها، وحجمها يحدد خصائصها. حظيت جسيمات نانوية ثنائية الفلز النانوية باهتمام واسع النطاق نظرًا لنطاق تطبيقاتها الواسع في مجالات مختلفة تتراوح من الصناعة إلى الطب الحيوي. في الصناعة، يمكن استخدام BMNPs كمصادر تركيبية ومحفزات [35] تصنيع المواد الإلكترونية ومعالجة مياه الصرف الصحي [36]. في مجال الطب الحيوي، تعد جسيمات نانوية ثنائية الفلز النانوية مفيدة جدًا لتعزيز التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) Magnetic Resonance Image، وعلاج الورم السرطانية، وتوصيل الأدوية وإطلاقها. كما أنها ذات قيمة لإعداد أجهزة الاستشعار الحديثة والاستشعار الحيوي، ومناسبة للمجالات الصناعية والطبية الحيوية. فضلًا عن ذلك، فإن الجسيمات النانوية القائمة على

الفريت الإسبنيل لها نشاط مضاد للجراثيم قوي ضد بعض الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض [37]. مع مزيد من تصغير في الحجم، خاصة أقل من أو حوالي 20 نانومتر في القطر، تفقد الجسيمات ثنائية الفلز مغناطيسيتها وتصبح فائقة المغناطيسية استجابة للمجالات المغناطيسية الخارجية. في الواقع، كل NPs له حجم حرج يظهر تحته سلوك جسيمات ثنائية الفلز بسبب التأثيرات الحرارية [38]. تسمح هذه الخصائص باستعادة BMNPs بسهولة وفصلها بواسطة مجالات مغناطيسية منخفضة التدرج [39]. بعد إزالة المجال المغناطيسي الخارجي، لا تقوم الجسيمات ثنائية الفلز NPs بتجميع أو الاحتفاظ بالمغناطيسية المتبقية [40]. تعتمد هذه الخصائص المهمة إلى حد كبير على الحجم والشكل وطريقة التحضير والكمية. مع تصغير حجم الجسيمات، تزداد نسبة مساحة السطح إلى الحجم [41]. تؤدي هذه الاختلافات الأبعاد إلى اختلافات فريدة في الخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية مقارنة بنظيراتها الكبيرة غير النانوية [42]. ومن أجل الاستفادة من هذه الخصائص الفريدة، تمت دراسة جسيمات ثنائية الفلز على نطاق واسع من قبل العديد من الباحثين لحل المشكلات والتطور البيئي

ويمثل الشكل 1-7 هيكل الجسيمات ثنائية الفلز يظهر مواقع رباعي السطوح وثمانى السطوح [43].



الشكل 1-7 هيكل الجسيمات الحديد ثنائية الفلز يظهر مواقع رباعي السطوح وثمانى السطوح [44].

إن توزيعها في رباعيات السطوح وثمانيات السطوح، يكون لها تأثير مهم جداً على الخواص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية ثنائية [45] وبحسب نوع التوزيع للموقعين يمكن تقسيمه على ثلاثة أنواع، بما في ذلك الأشكال

المستقيمة والمعكوسة والمختلطة. في الطبيعة جسيمات نانوية ثنائية الفلز النانوية في حالات الأكسدة +2 و +3 تحتل مواقع رباعي السطوح وسداسي السطوح الأوكسجين، على التوالي  $ZnFe_2O_4$  هو مثال على فريت الزنك الشائع. في المقابل، الكاتيونات هي +3 يتم توزيعها بالتساوي في موقعين، في حين أن جميع حالات +2 تحتل مواقع ثماني السطوح. أكثر الأمثلة الشائعة الجسيمات الحديد النانوية المعكوس هي  $Fe_3O_4$  و  $NiFe_2O_4$  في الفريت مختلطة، الخليط توجد حالتا أكسدة في كلا الموقعين، مثل  $MnFe_2O_4$  يمكن كتابة  $MnFe_2O_4$  رسمياً على النحو التالي:  $Mn_{0.8}Fe_{0.2}(Mn_{0.2}Fe_{1.8})O_4$  يمكن أن يشكل  $CoFe_2O_4$  بنية جسيمات ثنائية الفلز معكوسة أو بنية جسيمات ثنائية الفلز مختلطة [46].

## 6.1 فريت الإسبنيل

### Spinel ferrite

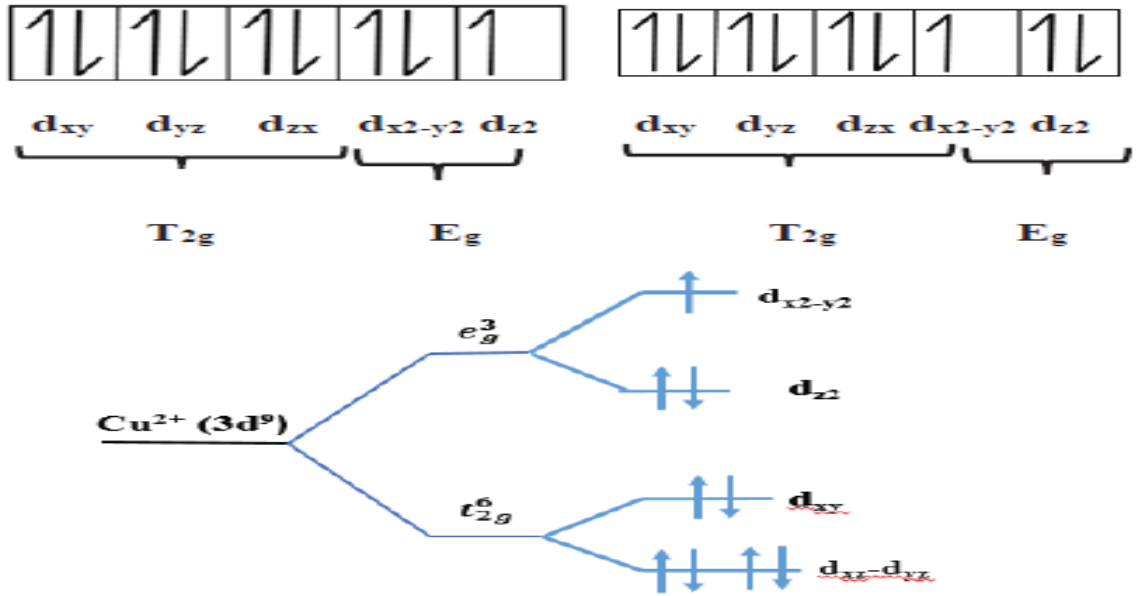
الفريت عبارة عن أكسيد فلز غير عضوي، يتم تجميعه معاً بواسطة الكاتيونات المعدنية في الموقع. هناك العديد من الفريت تمتلك بنية مكعبة مركزية الوجه مع اثنين أنواع من الشبكات الفرعية في التركيب البلوري، كاتيون المعدني رباعي السطوح محاط بأربعة ذرات الأوكسجين و كاتيون فلز ثماني السطوح محاط بست ذرات أوكسجين. اعتماداً على شغل كاتيونات المعدنية في موقعين، يتم تصنيفها إلى ثلاثة أنواع الهياكل البلورية (i) مزيج الزنك (ii) الملح الصخري (iii) فريت الإسبنيل [47]. إذا كانت المواقع رباعية السطوح مشغولة فقط، ويطلق على البنية البلورية اسم مزيج الزنك؛ إذا كان كل ثماني السطوح المواقع مأهولة باستثناء موقع رباعي السطوح، المعروف باسم الملح الصخري. في حالة الإسبنيل الفريت، كلا الشبكتين الفرعيتين مشغولتان جزئياً بكاتيونات المعدنية. عدد المعدن كاتيونات الموجودة في موقع ثماني السطوح تساوي ضعف عدد كاتيونات الموجودة في رباعي السطوح تقريباً [48].

### 1.6.1 تشوهات جان-تيلر في الجسيمات النانوية

#### Jahn–Teller distortions in nanoparticles

يحدث تشويه جان-تيلر في كاتيونات المعدنية الانتقالية [49]. يتم تفسير مغنطة الفريت بواسطة مغناطيسية غير متوازية لعزم الكاتيونات. تتأثر أيضاً الخواص المغناطيسية لفريت الإسبنيل بتوزيع كاتيونات على الشبكات الفرعية [50]. يحدث تشويه جان تيلر في النحاس الفريت بسبب التكوين الإلكتروني لكاتيون النحاس. في حالة كاتيونات النحاس، هناك حالة أرضية متدهورة، مما يؤثر على انحطاط مدارات كاتيونات المجاورة. يمتلك كل من فريت النحاس الرباعي والمكعب الشيء نفسه من قياس العناصر الكيميائية وتبلورها إلى مادة أحادية الطور نمط XRD للعينة الملدن عند 750 درجة مئوية يظهر وجود الطور الرباعي بسبب التأزيرية تشويه جان تيلر [51]. لخفض طاقة النظام وإزالة

تمائل المجال البلوري يحدث تشويه جان تيلر. ينشغل الإلكترون في المدار d في أيون النحاس هو  $d^9(Cu^{2+})$  وهي الحالة الانتقالية بين  $d^7$  و  $d^{10}$  حالة الدورالبرم المنخفضة. هناك خمسة مدارات d في فريت النحاس  $dxy$  و  $dyz$  و  $dxz$  و  $dx^2-y^2$  و  $dz^2$  إذ يقع  $dxz$  و  $dyz$  و  $dx^2-y^2$  و  $dz^2$  في نطاق طاقة أقل (eg) في تكوين الرابطة بينما تمتلك مدارات  $dx^2-y^2$  و  $dz^2$  طاقة عالية  $t_2g$  التي تشارك في تكوين الرابطة مع المدارات p لذرة الأوكسجين. لإزالة تم فصل الانحطاط في المدار d في فريت النحاس على eg ومستويات الطاقة  $t_2g$  مما يؤدي إلى تشويه Jahn-Teller في موقع الثماني السطوح كما هو موضح في الشكل 8-1. يستطيل مع أحد أطوال موقع الثماني السطوح ويتحول إلى هيكل رباعي [52].



شكل 8-1 يوضح تشويه جان تيلر لفريت النحاس [52].

## Magnetism in spinel ferrite

## 2.6.1 المغناطيسية في الفريت الإسبنيل

يرجع العزم المغناطيسي في الفريت إلى وجود عناصر معدنية انتقالية ثلاثية الأبعاد و  $4f$  اللانثانيدات في المركب. تمتلك كأيونات  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$ ، على التوالي  $5$  و  $4 \mu_B$  Bohr Magneton بسبب عزم الدوران في الفريت. تبلغ قيمة العزم المداري حوالي  $0.1 \mu_B$  وهي قيمة قليلة جداً، وذلك بسبب وجودها المجال البلوري في المركب [53]. الحديدية عبارة عن ترتيب مغناطيسي حديدي البرم الذري في موقع الشبكة الفرعية والمغنطة الصافية هو استقطاع مضاد التوازي لترتيب العزم المغناطيسية. مغنطة التشعب، والإكراه، تعتمد النفاذية وثبات التباين على شغل الذرات في المادة موقع الشبكة ونوع أيونات الفلزات الانتقالية [54]. التفاعل المغناطيسي بين الذرات يحدث ثنائي القطب في المادة

المغناطيسية لإنتاج ترتيب طويل المدى وكبير العزم المغناطيسي [55]. تفاعل التبادل هو قلب المغناطيسية في مادة الفريت

### Zinc Ferrite Nanoparticles

### 3.6.1 فريت الزنك النانوي

فريت الزنك عبارة عن سلسلة من المركبات غير العضوية الاصطناعية من الزنك والحديد (الفريت) مع الصيغة العامة  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ . تعد جسيمات  $ZnFe_2O_4$  واحداً من أكثر الجسيمات النانوية ثنائية الفلز القائمة على الحديد التي تمت دراستها ولها أصل طبيعي هيكل  $Zn^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  رباعي السطوح و BMNPs وثمانى السطوح على التوالي. فإنه يظهر المغناطيسية كبيرة في شكلها العادي غير النانوي بينما يتميز بخصائص مغناطيسية حديدية كجسيمات نانوية بسبب الهجرة الجزئية لأيونات الزنك إلى مواقع ثمانية السطوح [56]. مقارنةً مع الفريتات الأخرى، فإن تطبيقاتها وخصائصها الكهربائية المغناطيسية، تعتمد بشكل أكبر على طرائق التحضير وحجم الجسيمات [57]. على سبيل المثال، تم تصنيع  $ZnFe_2O_4$  NPs استخدام طرائق الاحتراق التقليدية ومساعدة الميكروويف أظهر الاحتراق تغيرات كبيرة في حجم الجسيمات وقيم Saturation Magnetization (MS) هذا تراوحت أحجام الجسيمات المقاسة من 372 nm إلى 541.7 nm، ومن 23.4 nm إلى 48.5 nm، الموافق لمتوسط قيم MS 63.61 و  $255 \text{ emu g}^{-1}$ ، على التوالي [58] هي الصيغة العامة لجسيمات الحديد مع الفلزات، إذ M هو أيون فلز ثنائي التكافؤ، مثل  $Zn^{2+}$ ،  $Co^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$ ، إلخ. من بين عائلة الحديد ثنائية الفلز، يعد فريت الزنك المادة الواعدة للتطبيقات الطبية الحيوية نظراً لخصائصه منخفضة السمية وأفاق التطبيقات الطبية الحيوية الجيدة. يوضح الشكل 1-10 البنية البلورية لل  $ZnFe_2O_4$ .

### Cuprospinel Nanoparticles

### 4.6.1 كوبروسبينيل النانوي

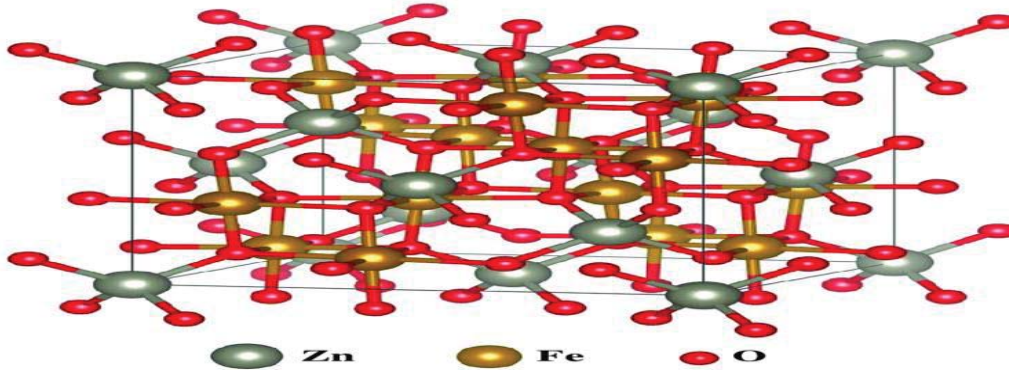
كوبروسبينيل هو الإسبنيل العكسي بالصيغة الكيميائية  $CuFe_2O_4$ ، إذ يحل النحاس محل بعض كاتيونات الحديدية في الهيكل. يشبه هيكله هيكل المغنيتيت،  $Fe_3O_4$ ، ولكن له خواص كيميائية وفيزيائية مختلفة قليلاً بسبب وجود النحاس اعتماداً على طريقة التحضير ودرجة حرارة، يحتوي جسيمات نحاس الحديد على هيكلين بلوريين، الإسبنيل المكعب والطور الرباعي. تشمل طرائق التحضير العامة للنحاس الفريت الطريقة الحرارية المائية [59]. اجتذبت الجسيمات النانوية ثنائية الفلز CuFe (النحاس والحديد)، القائمة على معادن أرضية وفيرة ورخيصة، اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة. أسهم في تطوير علم المواد عن طريق تغيير حجم وبنية وتركيب الجسيمات النانوية لتغيير خصائصها الكيميائية والفيزيائية. وفي الوقت نفسه، فإن ميل الأكسدة القوي لهذه العناصر في ظل الظروف الجوية يجعل تخليق جسيمات CuFe النانوية النقية ثنائية الفلز تحدياً كبيراً. تشير هذه المراجعة إلى طرائق تصنيع مختلفة لجسيمات CuFe

النانوية ثنائية الفلز وجسيمات CuFe النانوية ثنائية الفلز المدعومة بمواد مختلفة (كربيد منشط، أنابيب كربيد نانوية، سيليك، كرافيت، سليولوز، كربيد ميزوبوروس)، وبنيتها، وخصائصها الفيزيائية والكيميائية، وفائدتها. كمحفز، فإنه يشمل التحفيز الكهربائي والتحفيز الضوئي [60] و الشكل 1-11 يوضح البنية البلورية لل CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

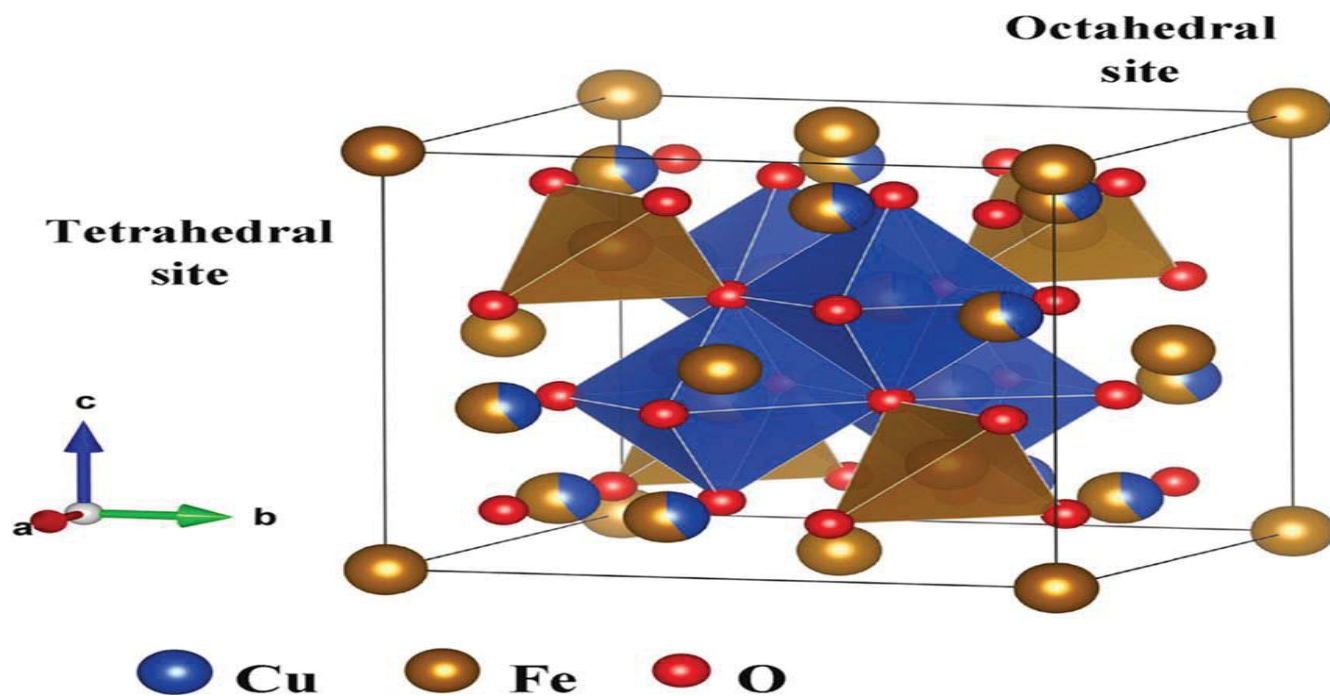
### Bunsenite nanoparticles

### 5.6.1 جسيمات البنزنيت النانوية

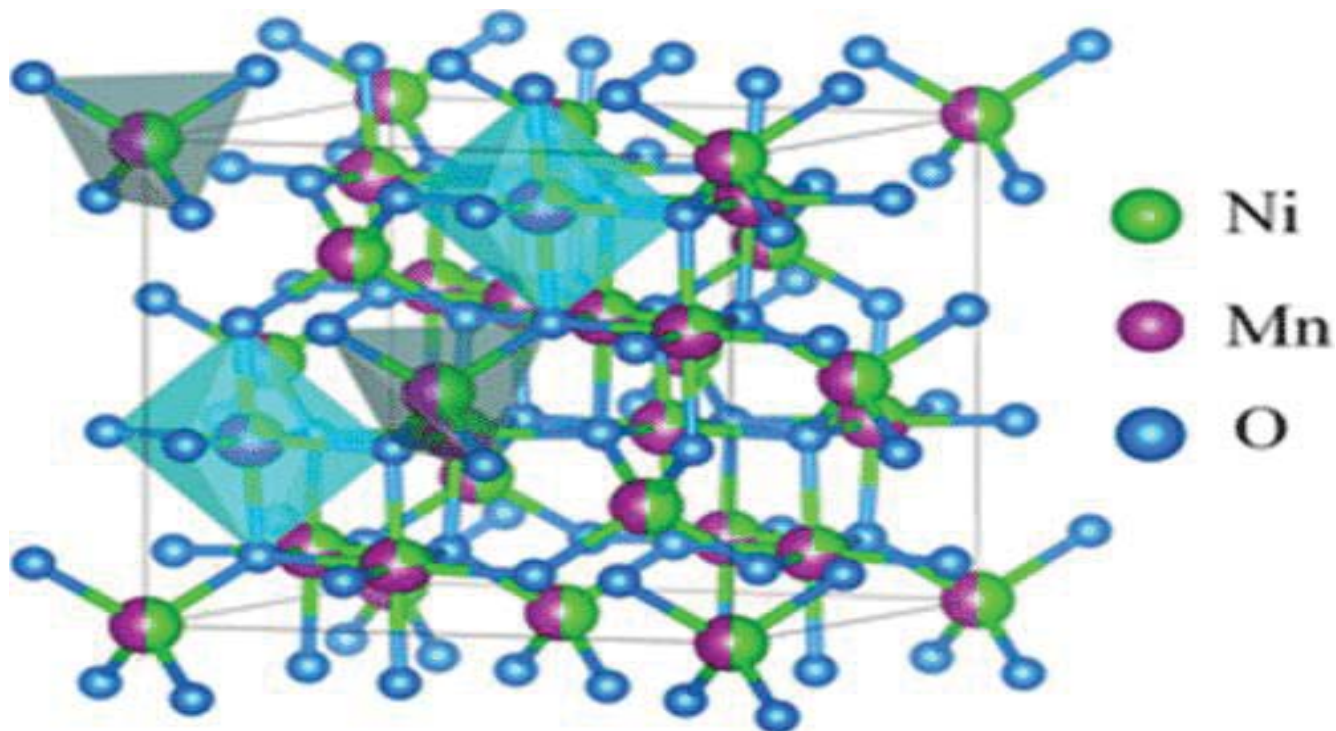
في العقد الأخير، أصبحت أكاسيد المنغنيز والنيكل عبارة عن محفزات متعددة الأوجه وغير مكلفة وصديقة للبيئة تستخدم بشكل كبير لأكسدة الجزيئات المختلفة، وخاصة نشاط التحفيز الضوئي، وأكسدة الماء، وأكسدة أول أكسيد الكربون، وأكسدة ثاني أكسيد الكربون، والتدوير التأكسدي، وأكسدة الأوليفينات. ومن ثم، فإن الاتجاه الحديث هو تطوير محفز ضوئي غير متجانس، وأكاسيد فلزية ثنائية وأكاسيد فلز ثلاثية في الغالب تستخدم في نشاط التحفيز الضوئي وأيضاً في العديد من التطبيقات. تخليق أكاسيد فلز ثلاثي مثل NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، تم استخدام ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> في تطبيقات مختلفة مثل المكثفات الفائقة وأنود البطارية المواد، الثنائيات الضوئية، الخلايا الشمسية لأجهزة استشعار الغاز، تخزين الهيدروجين، إلخ [61]. هناك عدة طرائق ومصادر للحصول على NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، لأنه اعتماداً عليها يمكن الحصول على هذه المادة بخصائص فيزيائية مختلفة (فيلم، مسحوق، بلورات مفردة، وبلورات نانوية) وخصائص مورفولوجية ويتم تخليق الجسيمات النانوية ثنائية الفلز في المختبر باستخدام الكواشف التجارية القائمة على أملاح المنغنيز مثل: MnSO<sub>4</sub>، MnCl<sub>2</sub>، Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>، Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. على حد علمنا، لا توجد حتى الآن دراسات تستخدم المصادر الطبيعية للمنغنيز (الخام والمخلفات والمعادن) كمصدر لهذا العنصر لتخليق NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. وفي هذا السياق والأهمية التكنولوجية للمادة، كان الهدف من هذا العمل هو تطوير دراسة لتوليف وتوصيف NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> من مادة خام منخفضة التكلفة نسبياً، وهي خام أكسيد المنغنيز من رواسب المنغنيز المهمة في منطقة الأمازون [62]. يوضح الشكل 1-12 البنية البلورية NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



الشكل 1-9 البنية البلورية ل ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [63].



الشكل 10-1 البنية البلورية لـ  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [64].



الشكل 11-1 البنية البلورية لـ  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  [65].

## Factors affecting particle size

## 7.1 لعوامل المؤثرة على الحجم الحبيبي

يعتمد حجم وشكل الجسيمات النانوية على العوامل الكيميائية والفيزيائية. يلعب التركيز الأمثل لأيون الفلز ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة لخليط التفاعل دورًا حاسمًا في تخليق الجسيمات النانوية [14، 66]. وهذه العوامل هي:

### pH values

### 1.7.1 الأس الهيدروجيني

الرقم الهيدروجيني هو علامة تجريبية مهمة في حركية نمو NPs. لذلك، يمكن أن يؤثر الرقم الهيدروجيني على معظم التوازنات المشاركة في هذه العملية [67]. على سبيل المثال، عند قيمة pH معينة، يمكن أن تنخفض شحنة السطح إلى الصفر، وهذا ما يسمى نقطة تساوي الجهد [14]. أكدت العديد من الدراسات الدور الهام PH في التحكم في حجم وتكوين الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها [68]. هناك دراسة تؤكد أن الكثافة الضوئية تزداد مع زيادة الرقم الهيدروجيني. عند الرقم الهيدروجيني 10، تم الانتهاء من تخليق Ag-Au BNPs في غضون دقائق بعد بدء التحضير. عندما تم الحصول على Au-Ag BNPs بطريقة الاختزال المشترك عند درجة الحموضة 4-6، كان للمادة المتفاعلة دروتان (في المنطقتين 500-550 nm و 400-420 nm على التوالي)، بينما عند درجة الحموضة 7، كان للمادة المتفاعلة ذروة واحدة (حوالي 490 nm) [69]. هناك دراسة عن تأثير الرقم الهيدروجيني (5، 6، 7، 8، 9) على BNPs من الذهب والفضة المُصنَّعة من مستخلصات *Lawsonia acanthoides*. الظروف المثالية الموصى بها هي الرقم الهيدروجيني الحالة المثالية الموصى بها هي الرقم الهيدروجيني 7. لذلك، أظهر BNPs الذي تم الحصول عليه نشاطًا تحفيزيًا ممتازًا لتقليل محلل 4-نيتروفينول إلى 4-أمينوفينول في وجود  $\text{NaBH}_4$  [70].

### Reducing and dispersing agents

### 2.7.1 العوامل الختزل والمشتتة

يمكن إجراء تعديل على شحنات السطح للجسيمات النانوية باستخدام عوامل التشتيت أو البوليمرات المحبة للدهون من خلال تبادل الرابطة. وقد تم استخدام عوامل التشتيت المحبة للدهون مثل بولي فينيل بيروليديون (PVP) وبولي إيثيلين كلايسين (PEG) على نطاق واسع كعوامل تشتيت للتحكم في تشتيت ومورفولوجيا الجسيمات النانوية [71، 72]. وبالتالي، فإن الدراسة حول تأثير عوامل التشتيت على خصائص التشتت ومورفولوجيا الجسيمات النانوية مطلوب. تم دراسة استخدام ثلاثة عوامل تشتيت مختلفة (PVP و CTAB و PEG) لإعداد مركبات نانوية وتم دراسة تأثيراتها على البنية وبالتالي على الخواص المغناطيسية لمركبات النانوية. الاختزال الكيميائي وتحليل تأثير عوامل الاختزال المستخدمة: بوروهيدريد الصوديوم ( $\text{NaBH}_4$ )، وسيترات ثلاثي الصوديوم (TSC)، والبولي فينيل بيروليديون (PVP)، وبيروكسيد الهيدروجين ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) على معدل اختزال أيونات  $\text{Ag}^+$  إلى  $\text{Ag}^0$  وعلى شكل الجسيمات النانوية. وقد ثبت أن مجموعات عوامل الاختزال تؤثر بشكل كبير على معدل تخليق AgNPs ولون المحاليل، والذي يعتمد على



شكل وحجم الجسيمات النانوية. أظهر  $\text{NaBH}_4$  و TSC و PVP قوة تخفيض جيدة. على وجه الخصوص، أثبت TSC أنه عامل رئيسي يؤثر على شكل AgNPs. يؤثر شكل الجسيمات النانوية على لون المحاليل الغروية. وتمت دراسة توزيع حجم الجسيمات بواسطة محلل حجم الجسيمات [73]. نظرًا لأن ظروف التفاعل تؤثر بشدة على شكل واستقرار الجسيمات النانوية، فقد قام العديد من الباحثين بدراسة تأثير العوامل المختلفة على عملية تصنيع AgNPs [74]. يجب القول أن عملية التحضير حساسة للغاية للتغيرات في كمية عوامل الاختزال [75]. من بين الكواشف المستخدمة في الغالب لتخليق TSC AgNPs و PVP و  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{NaBH}_4$ ، يعتبر  $\text{NaBH}_4$  عامل اختزال قوي جدًا يمكنه تحويل معظم الأملاح الفلزية إلى فلزات عنصرية [76]. كما تم استخدام كل من PVP و  $\text{NaBH}_4$  تم تشكيل جسيمات نانوية كروية بمتوسط حجم 10.5 nm مع فاصل توزيع قريب الحجم، ولم يتغير حجمها وشكلها أيضًا مع مرور الوقت. ويترتب على ذلك أن PVP، في وجود  $\text{NaBH}_4$ ، يؤثر بشكل غير مهم على حجم الجسيمات النانوية [73].

### Reaction temperature

### 3.7.1 درجة حرارة التفاعل

درجة الحرارة تؤثر على تخليق الجسيمات النانوية باستخدام جميع الطرائق الثلاث. تتطلب الطريقة الفيزيائية أعلى درجة حرارة (>350 درجة مئوية)، بينما تتطلب الطرائق الكيميائية درجة حرارة أقل من 350 درجة مئوية. في معظم الحالات، يتطلب تخليق الجسيمات النانوية باستخدام التكنولوجيا الخضراء درجات حرارة أقل من 100 درجة مئوية أو درجة حرارة المحيط. تحدد درجة حرارة وسط التفاعل طبيعة الجسيمات النانوية المتكونة إنه يلعب دورًا حاسمًا في التوزيع المكاني والأبعادي للجزيئات [77]. تزيد درجة حرارة التفاعل ومعدل اختزال أيونات الفلز [78] وبالتالي يتم تشكيل جسيمات نانوية أصغر بمساعدة مستخلص عند 70 درجة مئوية [79]. هناك دراسة تذكر أنه تمت ملاحظة تخليق Ag<sub>2</sub>Se BNPs عند درجات حرارة عالية (110°C) وبكميات كبيرة من المستخلصات 500-1700 mμ. ولذلك أظهر التحليل أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة معدل التفاعل. فضلاً عن ذلك، فإن زيادة كمية المستخلص يمكن أن تحسن العائد من خلال توفير المزيد من عوامل التطاير الضرورية إنه ضروري للتخفيض الكامل لأيونات الفلز [80]. فضلاً عن ذلك، في حالة مستخلص أوراق الريحان، ارتفع معدل تخليق الجسيمات النانوية إلى 79% بعد دقيقة واحدة وإلى 100% بعد 5 دقائق عند درجة حرارة 95 درجة مئوية. تسهل درجات الحرارة المرتفعة التحويل السريع للمحاليل الفلزية إلى جسيمات نانوية، وتكون أوقات التحضير أطول في درجة حرارة الغرفة [81]. تزيد درجة الحرارة من الطاقة الحركية للمواد المتفاعلة. زيادة درجة الحرارة تحفز تكوين الجسيمات النانوية عن طريق زيادة تكوين مراكز النواة بسبب التخفيض السريع في الكتل أيونات الفلزية [82]. إن امتصاص الجسيمات النانوية يزداد مع زيادة درجة الحرارة، مما يدل على وجود تراكيزات عالية من الجسيمات النانوية الاصطناعية. ومع ذلك،

يجب الحفاظ على درجة الحرارة ضمن نطاق 30-100 درجة مئوية لأن المواد الكيميائية النباتية تتحلل عند درجات حرارة أعلى، مما يتداخل مع عمليات الاختزال الرئيسية [79].

### 4.7.1 وقت التفاعل

### Reaction time

يعد وقت التحضير الحيوي عاملاً مهماً يجب مراعاته نظراً لأن تفاعل الاختزال لا يحدث فوراً بغض النظر عن المستخلص المستخدم [83]. وقد لوحظ أن تغير اللون يعتمد على الوقت ودرجة الحرارة التي يحدث فيها التخليق الحيوي لـ BNPs [84]. أجرى التحضير الأخضر لـ Ag NPs و Au NPs و Ag-Au BNPs باستخدام مستخلص أوراق Ovatum Stigmaphyllon. تم تحضير Au-Ag BNPs بإضافة 250 مل 1 ملي مولار  $AuCl_4$  250+ مل 1 ملي مولار  $AgNO_3$  إلى 100 مل مستخلص مائي وتسخين المحلول مع التحريك عند درجة حرارة 80-85 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة. تم استخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لمراقبة عملية التفاعل خلال فترات زمنية مختلفة. تم تشكيل Ag NPs خلال 90 دقيقة بطول موجة امتصاص يبلغ حوالي 420 nm ، بينما تم تشكيل Au NPs خلال 60 دقيقة بطول موجة امتصاص يبلغ حوالي 550 nm. في المقابل، أظهر تحليل الأشعة فوق البنفسجية لـ Au-Ag BNPs ولذا فإن زيادة زمن التفاعل سيزيد من معدل اختزال الأيونات حتى يصل التفاعل إلى نقطة النهاية. يعكس تكوين نطاقي طاقة في الجسيمات النانوية ثنائية الفلز الغلاف الأساسي، ولكن في هذه الحالة يتم تقليل نطاقات الطاقة في منطقة Au أكثر من تلك الموجودة في Ag، وهناك إمكانية لتكوين السبائك النانوية [85].

### 5.7.1 تركيز الأيونات الفلزية

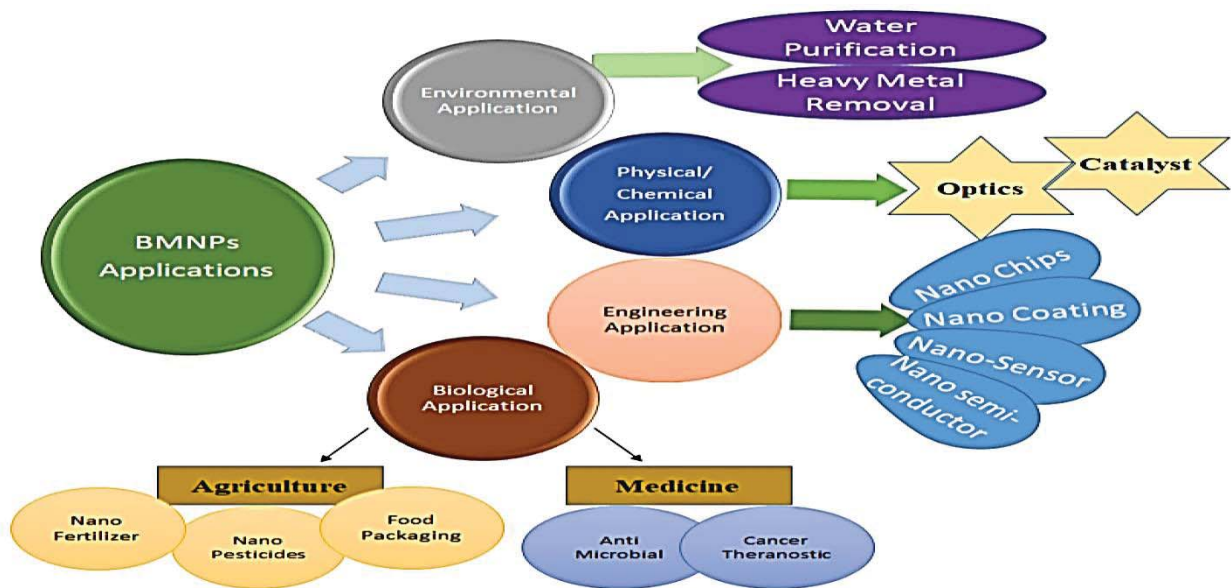
### Concentration of metal ions

يعد التركيز الأولي لأيونات الفلز في خليط التفاعل عاملاً حاسماً آخر [69]. هناك دراسة ذكرت تم تصنيع Ag-Se BNPs باستخدام تركيزات مختلفة من quercus و Gallic acid. استخدمت هذه الدراسة تخفيفات مختلفة من محاليل والتي تم تحضيرها بالماء وتخفيفها إلى 100 ml بالماء منزوع الأيونات لعمل محاليل اختزال بتركيزات مختلفة. تم تفاعل المحلول الناتج مع خليط من أملاح الفضة والسيالينيوم (0.5-5 M) عن طريق الحضانة عند 35 درجة مئوية في الظلام. أقصى عائد للجسيمات النانوية ثنائية الفلز. تمت دراسة تأثيرات  $AgNO_3$  و  $Na_2SeO_4$  بتركيزات من 0.5 إلى 5 M ولوحظ زيادة إنتاج Ag-Se NP لوحظ عندما زاد تركيز الأملاح الفلزية من 0.5 إلى 1 M تم تشخيص البنى النانوية باستخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS)، مما أظهر نطاق امتصاص البلازمون السطحي عند 450 nm [86]. يزيد من حجم وتجميع الجسيمات النانوية بسبب المنافسة بين أيونات الفلز والمجموعات الوظيفية. تؤدي التركيزات الأعلى من المحاليل الفلزية (مثل  $AgNO_3$ ،  $Cu(CH_3COO)_2$ ،  $HAuCl_4$ ،  $Na_2PdCl_4$ ) إلى تكوين جسيمات نانوية أكبر [87].

## 8.1 تطبيقات الجسيمات النانوية ثنائية الفلز

## Applications of bimetallic nanoparticles

تعد الجسيمات النانوية ثنائية الفلز بالغة الأهمية نظرًا لخصائصها الفريدة والتآزرية التي يمكن تمييزها عن نظيراتها الفردية. للجسيمات النانوية ثنائية الفلز تطبيقات في العديد من المجالات بما في ذلك التطبيقات البيولوجية في الطب والزراعة ، والتطبيقات البيئية في معالجة المياه وإزالة الملوثات السامة والتطبيقات الهندسية في أجهزة الاستشعار النانوية والرقائق النانوية وأشباه الموصلات النانوية والتطبيقات الكيميائية والفيزيائية في أجهزة الاستشعار النانوية والرقائق النانوية وأشباه الموصلات النانوية والبصريات والحفز والدهانات كما موضح في الشكل 1-13 [25].



الشكل 1-12 مخطط يوضح تطبيقات الجسيمات النانوية ثنائية الفلز [25].

## Biological applications

## 1.8.1 التطبيقات البيولوجية

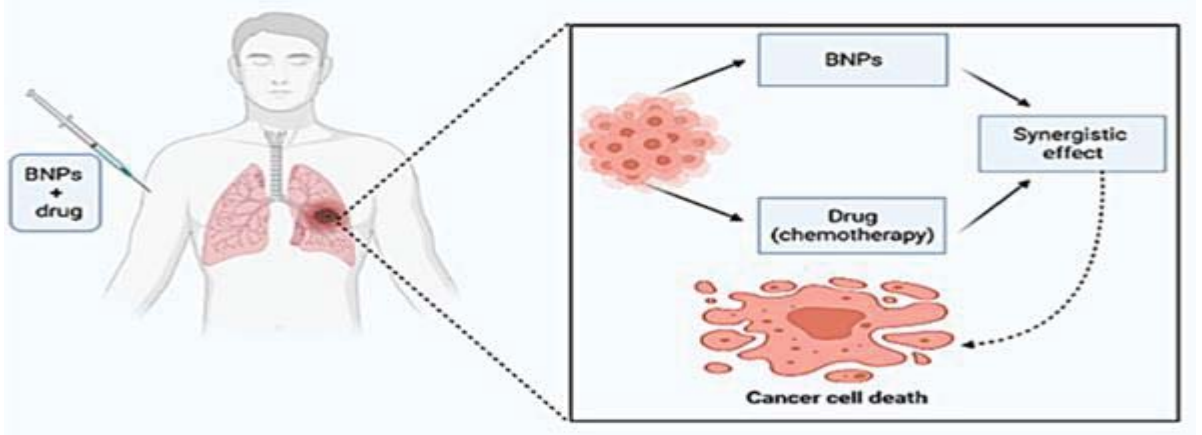
هناك العديد من الاستخدامات للجسيمات النانوية ثنائية الفلز فالعديد من التطبيقات تدخل في مجال الطب، بما في ذلك الطب التشخيصي (التصوير الحيوي) ، والعلاج (كعلاج السرطان) ، والطب الوقائي (مضادات الميكروبات، ومضادات الأكسدة، وتوصيل الأدوية المضادة لمرض السكر). إن الخواص المغناطيسية العالية للجسيمات النانوية ثنائية الفلز Au-Fe و Ni-Co تجعلها مناسبة للاستخدام كعامل تباين لتشخيص التصوير المقطعي والرنين المغناطيسي [88] وعامل علاجي للأورام [89]. وبالمثل، تم استخدام Cu-Fe لتعزيز العلاج الكيميائي الديناميكي [90] ، وقد تم استخدام Pd-Pt و Au-Co و Ag-Cu و Au-Pt في علاجات السرطان والنشاط المضاد للسرطان [91-95] و Bi-

Au تم استخدام ثنائي لتثبيت الخلايا السرطانية [96]. في الطب الوقائي، يعد استخدام الجسيمات النانوية ثنائية الفلز واسع النطاق للغاية ويستخدم الكثير منها كعوامل مضادة للميكروبات، ومضادات الأكسدة، ومضادات السكر، ومضادات الزهايمر، ومضادات الالتهاب، وتوصيل الأدوية. يبلغ قطر أصغر الشعيرات الدموية الموجودة في جسم الإنسان حوالي  $4\mu\text{m}$  ، ولذلك، لكي تصل الجسيمات النانوية إلى جميع مواقع الجسم، يجب أن يكون قطر الجسيم أصغر. كلما كان الجسيم أصغر، قل التهيج في موقع الحقن [97]. بعض الأدوية الكيميائية متصلة بمصفوفة الجسيمات النانوية لتوصيلها إلى موقع محدد. إن التحميل العالي للأدوية بكفاءة الانحباس ونمط إطلاق أفضل سيعطي تأثير علاجي جيد. ويمكن إدارة الجسيمات النانوية المحملة بالأدوية من خلالها الحقن المباشر في مجرى الدم بحجم جسيمات أقل من  $500\text{ nm}$ . يجب أيضًا التحقق من التوافق الحيوي للناقلات النانوية قبل تناوله عن طريق الوريد. هناك دراسة اجري بها التحقيق في امتصاص أنظمة الجسيمات ذات الأحجام المختلفة في خط خلايا  $\text{CaCo}^{-2}$ ، ووجدوا أن الجسيمات النانوية يبلغ حجمها  $100\text{ nm}$  أظهر امتصاصًا أعلى بمقدار 2.5 و 6 أضعاف مقارنةً بالجسيمات الدقيقة  $\mu\text{m}$  1 و 10 ، على التوالي [98]. عندما يتم إدخال الجسيمات النانوية إلى نظام حي، فإنها تتفاعل، مما يؤدي إلى توزيع الجسيمات النانوية وإزالتها واستقلابها وتجميعها. لذا فإن استقرار الجسيمات النانوية يعد مصدر قلق رئيس في التطبيقات الطبية الحيوية [99].

## 9.1 الفعالية كمضاد للسرطان

### Anticancer Activity

السرطان هو مصطلح يستخدم لتعريف الورم الخبيث الذي تتكاثر فيه الخلايا غير الطبيعية بشكل لا يمكن السيطرة عليه ويمكن أن تغزو الأنسجة السليمة المحيطة. تنشأ الخلايا غير الطبيعية من أي نسيج في الجسم ويمكن أن تظهر في أي مكان في الجسم [100]. يعمل BMNPs كدواء علاج كيميائي لعلاج الخلايا السرطانية ويظهر تأثيرًا تآزريًا مع العلاج الكيميائي الدوائي الشكل 1-14. أظهرت العديد من الدراسات أن BNPs له نشاط مضاد للسرطان [100]. تم الإبلاغ عن أن BNPs لها تأثيرات سامة للخلايا على أنواع مختلفة من الخلايا السرطانية، مثل خطوط خلايا سرطان الثدي [75، 76]. ويعزى النشاط المضاد للسرطان إلى التأثير التآزري للفلزات المستخدمة مقارنةً بالجسيمات النانوية الفلزية المفردة [99]. يعتقد بعض الباحثين أن الخلايا السرطانية أكثر عرضة لنقل الإلكترون بين BNPs، التي تطلق أنواع الأوكسجين التفاعلية ، وبالتالي تدمير الخلايا السرطانية [101] وبالنظر إلى حجم الجسيمات الفلزية النانوية وتركيز العينة، لاحظ الباحثون أن مادة BNPs يمكن أن تسبب ضررًا للخلايا السرطانية. لذلك، يعتمد BNPs على الجرعة والحجم [102].



الشكل 13-1 علاج الخلايا السرطانية بواسطة الجسيمات النانوية ثنائية الفلز (BNPs) [101].

أظهرت النتائج أن Ag-Cu BNPs أظهر نشاطاً قوياً مضاداً للسرطان ضد سرطان الثدي [87]. تم تصنيع Ag-Pt BNPs باستخدام مستخلص نبات فيرونونيا للإيثانول، وأظهرت فاعلية انتقائية سامة للخلايا ضد خط خلايا سرطان الثدي [102]. وأظهرت دراسة أخرى أيضاً أن Au-Ag BNPs المُصنَّع من *Desmodium Gangeticum* أظهر فعالية ممتازة ضد سرطان البروستاتا وسرطان عنق الرحم [103]. التحضير الأخضر Ag-Pd NPs باستخدام مستخلصات بذور اللوز وفاكهة بلاك بيرى أظهرت المستخلصات نشاطاً ساماً للخلايا ضد سرطان الثدي البشري خطوط الخلايا السرطانية وسرطان الكبد [104].

## 10.1 تاموكسيفين في علاج سرطان الثدي

### Tamoxifen in breast cancer treatment

تاموكسيفين هو دواء معد لمستقبلات هرمون الاستروجين الانتقائي يستخدم لعلاج سرطان الثدي لدى الرجال والنساء وكعامل وقائي ضد سرطان الثدي لدى النساء. تم تصنيع الدواء لأول مرة في عام 1962، كان المقصود منه في البداية أن يكون دواءً لتحديد النسل، ولكن على الرغم من فشله في تحقيق هذا الهدف، فقد أصبح دواءً ناجحاً جداً ضد السرطان [105]. على وجه التحديد، يشار إليه لعلاج سرطان الثدي في مجموعة متنوعة من الإعدادات. تجدر الإشارة إلى أن الأدلة تشير إلى أن المرضى الذين يعانون من أورام إيجابية لمستقبلات هرمون الاستروجين هم أكثر عرضة للاستفادة من عقار تاموكسيفين [106]. بدأت الدراسة الدولية للتدخل في سرطان الثدي في عام 1992 وتم اختبار النساء المعرضات لخطر الإصابة بسرطان الثدي لتلقي عقار تاموكسيفين عن طريق الفم (20 ملغ يومياً) أو دواء وهمي مطابق. أظهر التقرير الأولي انخفاضاً ملحوظاً لجميع أنواع سرطان الثدي (بما في ذلك سرطان الأضيقية الموضعي) بعد متابعة متوسطة لمدة 8 سنوات أظهر تقرير محدث الانخفاض الكبير في جميع أنواع سرطان الثدي مع عقار

تاموكسيفين. في كلا التقريرين، لوحظ انخفاض المخاطر باستخدام عقار تاموكسيفين فقط في حالة سرطان الثدي الإيجابي لمستقبلات هرمون الاستروجين وسرطان الأبنية كما تم الإبلاغ عنه في مكان آخر، من الأحداث الضائرة المتعلقة بالانصمام الخثاري وأمراض النساء زادت مع عقار تاموكسيفين [107]. تشمل المؤشرات المعتمدة من إدارة الغذاء والدواء الأمريكية علاج سرطان الثدي لدى كل من الإناث والذكور، والعلاج المساعد لسرطان الثدي بعد أن يكمل المرضى علاجهم الأولي بالجراحة والإشعاع، وعلاج المرضى الإناث المصابات بسرطان الأبنية في بعد الجراحة. والإشعاع للحد من خطر الإصابة بسرطان الثدي، لدى بعض المرضى المعرضين لخطر كبير [108].

### 11.1 الفلوتاميد لعلاج سرطان البروستات

#### Flutamide to treat prostate cancer

يستخدم الفلوتاميد في إدارة وعلاج الأورام المعتمدة على الأندروجين مثل سرطان البروستاتا والحالات المرتبطة بفرط الأندروجين مثل متلازمة المبيض المتعدد الكيسات. وهو دواء نموذجي لفئة الأدوية المضادة للاندروجين. يستعرض هذا النشاط بإيجاز المؤشرات، والعمل، والآثار الضارة والاحتياطات، وموانع استخدام الفلوتاميد والمتجانسات ذات الصلة كعامل قيم في علاج سرطان البروستات، مع وصف موجز لاستخدامه في علاج متلازمة تكيس المبايض [109]. علاج سرطان البروستات، يعد فلوتاميد، دواءً فعالاً لتثبيط الخلايا [110]. يتم استقلاب الفلوتاميد، عند تناوله عن طريق الفم، بسرعة، في الغالب إلى 2-هيدروكسي فلوتاميد و3-ثلاثي فلورو ميثيل-4-نيتروانيلين. تتأثر الأعضاء الجنسية الثانوية بالفلوتاميد و2-هيدروكسي فلوتاميد بسبب انخفاض استقلاب الستيرويدات C-19. فضلاً عن ذلك، يستخدم فلوتاميد لعلاج متلازمة المبيض المتعدد الكيسات لدى النساء [111]. ومع ذلك، من المهم أن نلاحظ أن الاستهلاك المفرط للفلوتاميد قد يكون له آثار ضارة على صحة الإنسان [112].

### 12.1 سمية جسيمات نانوية

#### Nanoparticle toxicity

تعد الجسيمات النانوية ثنائية الفلز نظراً لتوافقها الحيوي العالي واستقرارها وسميتها المنخفضة نسبياً وخصائصها التآزرية، فإن لديها مجموعة واسعة من التطبيقات، بما في ذلك التطبيقات البيولوجية (الطب والزراعة)، والتطبيقات البيئية (معالجة المياه وإزالة الملوثات السامة)، والتطبيقات الهندسية (أجهزة الاستشعار النانوية والرقائق النانوية)، والتطبيقات الفيزيائية (البصريات)، والحفز الكيميائي. (طلاء). طريقة التحضير الأخضر هي طريقة توليف واعدة يمكن أن تؤدي إلى توافق حيوي أعلى وعدد أقل من الجسيمات النانوية ثنائية الفلز بسبب زيادة التلوث البيئي. ومع ذلك، على الرغم من هذه الخصائص المثيرة للاهتمام للجسيمات النانوية ثنائية الفلز، لا يزال هناك الكثير من العمل الذي يتعين القيام به لتحسين التوافق الحيوي للجسيمات النانوية ثنائية الفلز بسبب آثارها السامة والخطرة [25]. تحتوي الفلزات

النقية (Ni، Co، Fe) على نسبة مغنطة التشبع saturation magnetization ( $M_s$ ) عالية وسهلة التصنيع تتم إزالته عند تطبيق مجال مغناطيسي خارجي. في المقابل، هي شديدة السمية وبالتالي حساسة للغاية للأكسدة وهو أقل أهمية في التطبيقات الطبية الحيوية [113]. بالرغم من الفريت المقابل أقل سمية. على سبيل المثال، جزيئات أكسيد الحديد النانوية هي مادة مغناطيسية جيدة للتطبيقات البيولوجية لقد تم توثيق توافقه الحيوي جيداً. غالباً ما ترتبط سمية جسيمات نانوية ثنائية الفلز النانوية بنفس الخصائص وهذا يجعلها مفيدة لأن السمية تعتمد على تكوين جسيمات نانوية ثنائية الفلز والأبعاد المقابلة لها [114]. فضلاً عن عوامل الذوبان الأخرى، يمكن أن يؤثر التوزيع الحيوي والجرعة والحركية الدوائية وكيمياء السطح على سمية الجسيمات النانوية [115]. بناءً على الاستخدام الحالي واسع النطاق لمتراكبات الحديد النانوية أو مخاليطه، إلى جانب الطلب عليها في مجالات التطبيق المختلفة، يمكن التنبؤ بأن جسيمات ثنائية الفلز النانوية قد تصبح واحدة من أهم القضايا البيئية في المستقبل [116]. فضلاً عن ذلك، عند دراسة الخصائص السمية لجسيمات نانوية ثنائية الفلز، فإن التعبير عن جرعة التعرض من حيث وزن الوحدة (وهو ممارسة راسخة في علم السموم البشرية) غالباً ما يكون غير مناسب. وبدلاً من ذلك، عدد الجسيمات، إجمالي مساحة السطح، أو مزيج من كلا المعلمتين مستحسن. بشكل عام، تعد طبيعة المكونات المستجيبة مغناطيسياً، والحجم النهائي للجسيمات، وجوهرها وطبقاتها، هي المكونات الرئيسية في تحديد التوافق الحيوي وسمية جسيمات نانوية ثنائية الفلز النانوية [44]. أظهر اختبار السمية الخلوية لمركب  $CoFe_2O_4$  أنه آمن على كريات الدم الحمراء وله تأثيرات مضادة للتكاثر على سرطان الثدي (MCF-7)، مما يشير إلى احتمال استخدامه في التطبيقات الطبية الحيوية [117].

## Origanum vulgare

## 13.1 عشبة الاوريغانو

نبات الأوريغانو الاسم العلمي له (*Origanum vulgare* L) هو نبات من الفصيلة Lamiaceae، موطنه منطقة البحر الأبيض المتوسط وغرب أوراسيا. تُستخدم هذه العشبة العطرية في جميع أنحاء العالم كتوابل ونباتات طبية وهي علاج في العديد من أنظمة العلاج التقليدية. أوراق الأوريغانو، على وجه الخصوص، غنية بالمواد الكيميائية النباتية وقد تم استخدامها على نطاق واسع لتوفير تأثيرات دوائية مختلفة [118]. تُستخدم العديد من أنواع جنس الأوريغانو لعلاج اضطرابات الكلى والجهاز الهضمي والعصبي والجهاز التنفسي، والتشنجات، والتهاب الحلق، والسكري، والحيضة الهزيلة، وارتفاع ضغط الدم، والبرودة، والأرق، والأسنان، والصداع، والصرع، والالتهابات البولية، وما إلى ذلك [119]. تمثل المواد الكيميائية النباتية المعزولة من الأوريغانو فئة غير متجانسة من المركبات التي يتم إنتاجها خلال عمليات التمثيل الغذائي الثانوية، والتي لا يبدو أن معظمها تشارك في وظائف التمثيل الغذائي الأساسية [120]. يُعتقد أن هذا النبات المعمر يحتوي على العديد من الخصائص المعززة للصحة، بما في ذلك مضادات الأكسدة ومضادات الالتهاب والمسكنات والعوامل المضادة للميكروبات [121]. ومن المثير للاهتمام أن نشاط الأوريغانو

المضاد للأكسدة والمضاد للبكتيريا هما من الخصائص التي جذبت الكثير من الاهتمام من قبل الباحثين [122] ويبين الشكل 1-23 ورق نبات الأوريغانو الشائع.



الشكل 1-14 ورق نبات الأوريغانو الشائع [118]



**Objectives of the study****14.1 اهداف الدراسة:**

زيادة الاصابة بالامراض السرطانية وعدم وجود علاج فعال مقارنة بارتفاع اسعار العلاجات المستخدمة مع زيادة مخاطر العلاج الكيماوي والاشعاعي والجراحي دفعت الحاجة إلى ايجاد علاج جديد ورخيص وصادق للبيئة باستخدام جسيمات نانوية ثنائية الفلز الغرض من هذه الدراسة:-

1. تحضير جسيمات نانوية ثنائية الفلز بطريقة جديدة ورخيصة وصادقة للبيئة باستخدام مستخلص اوراق الأوريغانو.
2. تشخيص جسيمات نانوية ثنائية الفلز بوساطة (FTIR, XRD, SEM, EDX, Zeta potential, DLS).
3. دراسة تأثير بعض العوامل على حجم جسيمات نانوية ثنائية الفلز مثل المواد المشتتة ودرجات الحرارة .
4. دراسة تأثير التركيز ووقت تعرض الخلايا سرطان الثدي والبروستات للمواد النانوية ثنائية الفلز
5. مقارنة فعالية جسيمات نانوية ثنائية الفلز المحضرة كمضادة سرطانية مع بعض الادوية المستخدمة في العراق .
6. دراسة تأثير جسيمات نانوية ثنائية الفلز المحضرة على تحلل خلايا الدم الحمراء.