



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

توليف متراكبات نانوية ثنائية وثلاثية الفلز بطرق مختلفة ودراسة توصيفها وتطبيقاتها

رسالة

مقدمة الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

تقدمت بها

زينه علي بدر

بإشراف

أ.د. مصطفى عبد المجيد حميد

الخلاصة

في الدراسة حضرت متراكبات نانوية ثنائية وثلاثية الفلز باستخدام طريقة جديدة وبسيطة وغير مكلفة وملائمة للبيئة وذلك من خلال تحضيره بطرائق مختلفة وهي كل من الطريقة الكيميائية (الترسيب المشترك)، الكيمياء الخضراء (باستخدام مستخلص بذور نبات حليب الشوك)، الطريقة الفيزيائية باستخدام الموجات فوق الصوتية والمايكرويف، كذلك درست تأثير إضافة عوامل مشتتة مختلفة على حجم المتراكبات النانوية المحضرة وهي كل من pvp، وزيت الخروع وزيت الزيتون. المتراكبات النانوية ثنائية الفلز المحضرة وحسب التسلسل $ZnFe_2O_4$ كيميائي، $Fe_{1.26}Mn_{0.74}O_3$ كيمياء خضراء Cr_2FeO بإضافة زيت الزيتون $Fe_2O_5Sr_2$ بإضافة pvp $ZnFe_2O_4$ بإضافة زيت الخروع و $ZnFe_2O_4$ بالمايكرويف. أما المتراكبات النانوية ثلاثية الفلز $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ كيميائي، $Cr_2Fe_{0.91}Mg_{0.09}O_4$ كيمياء خضراء، $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ كيميائي، $Fe_{1.38}Mn_{0.5}Zn_{0.41}O_4$ بإضافة زيت الخروع، $SrZn_2Fe_{16}O_{27}$ بإضافة pvp، $Fe_{1.38}Mn_{0.5}Zn_{0.41}O_4$ بإضافة زيت الزيتون، وتم تشخيص المتراكبات النانوية الثنائية والثلاثية الفلز باستخدام طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR، وحيود الأشعة السينية XRD، مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX، المجهر الإلكتروني الماسح SEM، جهد زيتا ZP والتشتت الضوئي الديناميكي DLS. كما درسة فعالية البيولوجية المتراكبات النانوية كمضادات سرطانية لكل من $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ المحضرة بطريقة كيميائية وطريقة الكيمياء الخضراء باستخدام تراكيز مختلفة على الخلايا السرطانية لكل من سرطان الكبد HCC وسرطان الدم HL-60 لمدة 48 ساعة. كذلك تم قياس فعالية المتراكبات النانوية ثنائية وثلاثية الفلز على نوعين من البكتريا (*S. aureus* و *P. aeruginosa*). أظهرت نتائج تشخيص حيود الأشعة السينية XRD ان متوسط الحجم البلوري للمتراكبات النانوية الثلاثية الفلز المحضرة على التوالي nm 31.20, 20.25, 22.37, 34.47, 31.16, 23.64 الثلاثية على التوالي 20.67, 39.79, 37.11, 28.50, 46.45, 36.28 nm. اما قياس جهد زيتا ZP للمتراكبات النانوية الثنائية على التوالي -26.7, -26.7, -21.9, -12.8, -15.2, -28.0 mV، بينما كان قياس جهد زيتا ZP للمتراكبات النانوية لثلاثية الفلز على التوالي -29.08, -29.0, -17.1, -29.08, -0.9, -39.1 mV. اما متوسط الحجم الحبيبي باستخدام تشتت الضوء الديناميكي DLS للمتراكبات النانوية الثنائية على التوالي 539.8, 439.3, 5053.3, 878.4, 398.7, 398.7 nm، ومتوسط الحجم الحبيبي باستخدام تشتت الضوء الديناميكي DLS للمتراكبات لثلاثية الفلز على التوالي 1041.0, 601.9, 1266.4, 1097.4, 2795.7

ب

وكان متوسط الحجم البلوري في المجهر الالكتروني الماسح SEM للمتراكبات النانوية الثلاثية الفلز على التوالي 143.49 , 143.49 , 194.94 , 27.58 , 93.68 , 47.41 nm اما متوسط الحجم البلوري في المجهر الالكتروني الماسح SEM للمتراكبات النانوية الثلاثية nm 61.64 , 61.64 , 46.37 , 42.23 , 147.41 , 78.90 اما بالنسبة نتائج قياس فعالية المتراكبات النانوية ثلاثية الفلز كمضادات سرطانية على خلايا سرطان الكبد HCC وخلايا سرطان الدم HL-60 من خلال اختبار MTT باستخدام جهاز (ELISA) وذلك بإضافة تراكيز مختلفة (0 , 10 , 25 , 50 , 100 , 250 , 500 , 1000) ppm على خط خلايا سرطان الكبد HCC وخط خلايا سرطان الدم HL-60 واطهرت النتائج ان اعلى نسبة بقاء للخلايا سرطان الكبد كانت عند تركيز 10 ppm وبعد 48 ساعة من الحضانة $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ كيميائي 81.53% بينما كانت اعلى نسبة بقاء خلايا للمتراكبات النانوية $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ خضراء عند تركيز 250 ppm 112.21% على التوالي ونسبة البقاء عند اعلى تركيز كانت (70.27 , 83.64) ($Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ كيميائي , $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ خضراء) على التوالي كما قيست فعالية المتراكبات النانوية الثلاثية الفلز على خلايا سرطان الدم HL-60 واطهرت النتائج اعلى نسبة بقاء لخلايا سرطان الدم HL-60 عند تركيز 1000 ppm (103.89%) وبعد 48 ساعة من الحضانة للمركب النانوية ($Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ كيميائي) بينما كانت اعلى نسبة بقاء لخلايا سرطان الدم HL-60 كانت عند تركيز (100) ppm وبعد 48 ساعة (98.41%) للمركب النانوية ($Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ خضراء) . كما تم قياس التركيز المثبط الأدنى MIC على عزلات بكترياء نوعين من البكتريا (*S aureus* و *P. aeruginosa*) مقاومة قيد الدراسة لاختبار تحديد التركيز المثبط الادنى MIC للمتراكبات النانوية $ZnFe_2O_4$, $Fe_{1.26}Mn_{0.74}O_3$, Cr_2FeO_4 , $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$, للمركبات $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ المحضر بطريقة كيميائية و $Fe_2O_5SrO_4$ المحضر بطريقة الكيمياء الخضراء. لتقدير MIC للمواد قيد الدراسة بوساطة جهاز ELISA عن طريق التراكيز المتسلسلة المتضاعفة (4,8,16,32,64,128,256,512,1024) ($\mu\text{g/mL}$ مع وسط Mueller Hinton Broth واطهرت جميع المتراكبات النانوية فعالية ممتازة في تثبيط نسبة نمو البكترياء المقاومة للمضادات الحيوية. ولتاكد من عدم سمية المتراكبات النانوية المحضرة أجري اختبار تحلل كريات الدم الحمراء على ثلاثة تراكيز مختلفة لجميع المتراكبات المحضرة والنتائج اظهرت عدم سمية هذه الجسيمات وانه يمكن استخدامها في الصناعات الدوائية .

الفصل الأول

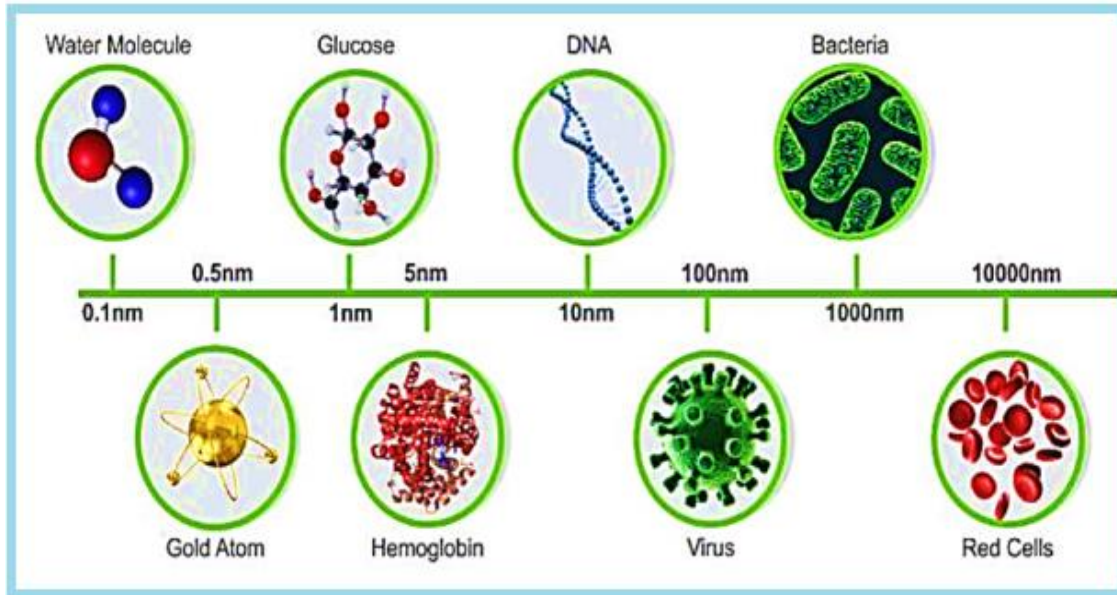
المقدمة

Introduction

Preface

1.1 تمهيد

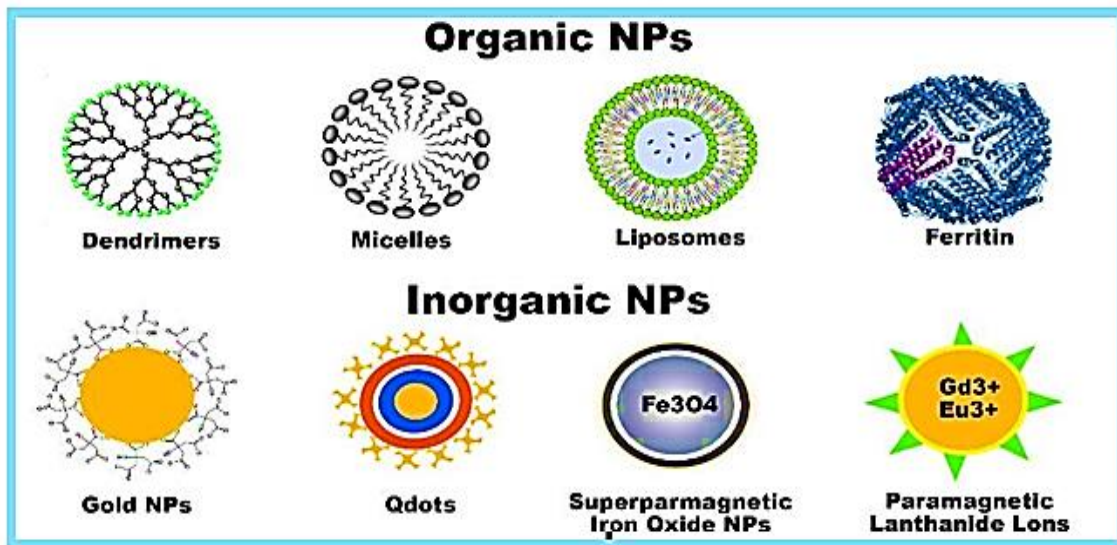
تقنية النانو هي مجموعة من المبادئ والطرائق والأساليب التي تُوظف في دراسة خصائص وتصميم ومعالجة وإنتاج وتطبيقات المواد والتقنيات ضمن النانومتر 10^{-9} nm. تتميز المتراكبات النانوية (NPs)، بخصائص ووظائف تختلف عن تلك ذات المقياس الأكبر (McNeil, 2005). المتراكبات النانوية هي متراكبات المادة التي يكون فيها أحد أبعادها على الأقل له بُعد واحد (طول أو عرض أو سمك) ضمن نطاق 1 nm إلى 100 nm (Lövestam et al., 2010, Khan et al., 2019). وهناك أنواع كثيرة ومختلفة من هذه المتراكبات النانوية المذكورة في الأدبيات العلمية، تعد الأكاسيد الفلزية النانوية (Metal oxide Nanostructures) واحدة من هذه المواد. إن المتراكبات النانوية الفلزية التي تتميز بميزات يمكن التحكم في حجمها الصغير، مما يجعلها قادرة على عبور الخلايا والأنسجة داخل الجسم بسهولة للوصول إلى موقع المستهدفة (Nikolova and Chavali, 2020). هذا يجعل (MONPs) أداة ذات قيمة للتطبيقات الطبية الحيوية، مثل مكافحة السرطان، ومضادات السكري، ومضادة للميكروبات، وكذلك تطبيقات التصوير، وتوصيل الأدوية، وحتى في الطب التشخيصي (Zoroddu et al., 2019). تُصنف معظم هذه المواد اللاعضوية التي تُشكل (MONPs) عادةً على أنها متوافقة حيويًا نظرًا لوجود أسلافها الفلزات بالفعل في الأنسجة البشرية، والتي تمتاز بدورها الحيوي في وظائف الجسم (Vassal et al., 2021). لذلك فسيتم قبولها بسهولة أكبر من قبل الكائن الحي (Zoroddu et al., 2019). تُعد خصائص المتراكبات وهيكلها واحجامها من المميزات الرئيسية التي تحدد وظائفها ونشاطها وفائدتها (Siddique and Chow, 2020). بالإضافة إلى ذلك، تُعد الشحنة السطحية للمتراكبات النانوية عاملاً رئيساً يؤثر على التفاعل في البيئة، مما يؤثر ليس فقط على التفاعل الخلوي ولكن أيضاً على مدى سمية المادة إلى جانب خصائص المادة (Siddique and Chow, 2020). تؤثر جميع هذه العوامل على تطبيق المتراكبات النانوية وتؤدي إلى تميز استخدامها في مجالات محددة، مثل الصناعة (Eker et al., 2024)، والمنتجات الغذائية (de Oliveira Mallia et al., 2022)، وتوصيل الأدوية (Algar et al., 2021)، وغيرها. عند فحص هذه التطبيقات، تسود أنواع مختلفة من المتراكبات النانوية في مجالات معينة. يمكن الطريقة تصنيع المتراكبات النانوية أن تؤثر على شكلها وحجمها أن تُغير بشكل كبير من كفاءة ونشاط الجسيم كما مبين في الشكل (1.1). بالنظر إلى جميع هذه العوامل، تُعدّ المادة المختارة أيضاً متغيراً أساسياً يحدد دور المتراكبات النانوية، وخاصةً نوعها (Algar et al., 2021).



شكل 1.1 مقارنة احجام المواد النانوية (Bayda et al., 2019)

2.1 تصنيف المتراكبات النانوية

تصنف المتراكبات النانوية بناءً على البنية والشكل والحجم ذات الأشكال المختلفة كما في الشكل 2.1 وفي هذه الدراسة سوف يعتمد تصنيف المتراكبات النانوية بناءً على البنية بالاعتماد على عدد ذرات الفلزات كما في الشكل 3.1.



الشكل 2.1 أمثلة على المتراكبات النانوية بناءً على المكونات والهيكل (Leng et al., 2018)

1.2.1 متراكبات نانوية أحادية الفلز (MMNPs) Monometallic Nanostructures

تتكون المتراكبات النانوية أحادية الفلز (MMNPs) من ذرات فلزية مفردة، والتي تُحدد خصائصها بمفردها. يمكن تحضيرها بطرائق عديدة، تُعد الطريقة الكيميائية من أكثرها شيوعًا. على مدار العقود القليلة الماضية، حظيت المتراكبات النانوية أحادية الفلز باهتمام متزايد نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المُحسَّنة (Khan et al., 2019). من أهم أمثلة أكاسيد أحادية الفلز: أكسيد الحديد (Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، FeO)، وأكسيد التيتانيوم (TiO_2)، وأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3)، وأكسيد الزركونيوم (ZrO_2)، وثاني أكسيد المنغنيز (MnO ، MnO_2 ، Mn_2O_3)، وأكسيد النحاس (CuO ، Cu_2O)، وأكسيد الزنك (ZnO). استخدمت هذه المتراكبات النانوية على نطاق واسع في العديد من التطبيقات مثل التطبيقات الإلكترونية، وامتصاص الصبغة (Zhang et al., 2016)، والبصرية، والتحفيز، وكعوامل مضادة للميكروبات ضد عدد قليل من الكائنات الحية الدقيقة مثل الإشريكية القولونية (Ribeiro et al., 2018) والمكورات العقدية الطافرة (*Streptococcus mutans*) هي بكتيريا كروية الشكل توجد طبيعيًا في الفم وتعد السبب الرئيسي لتسوس الأسنان (Franci et al., 2015).

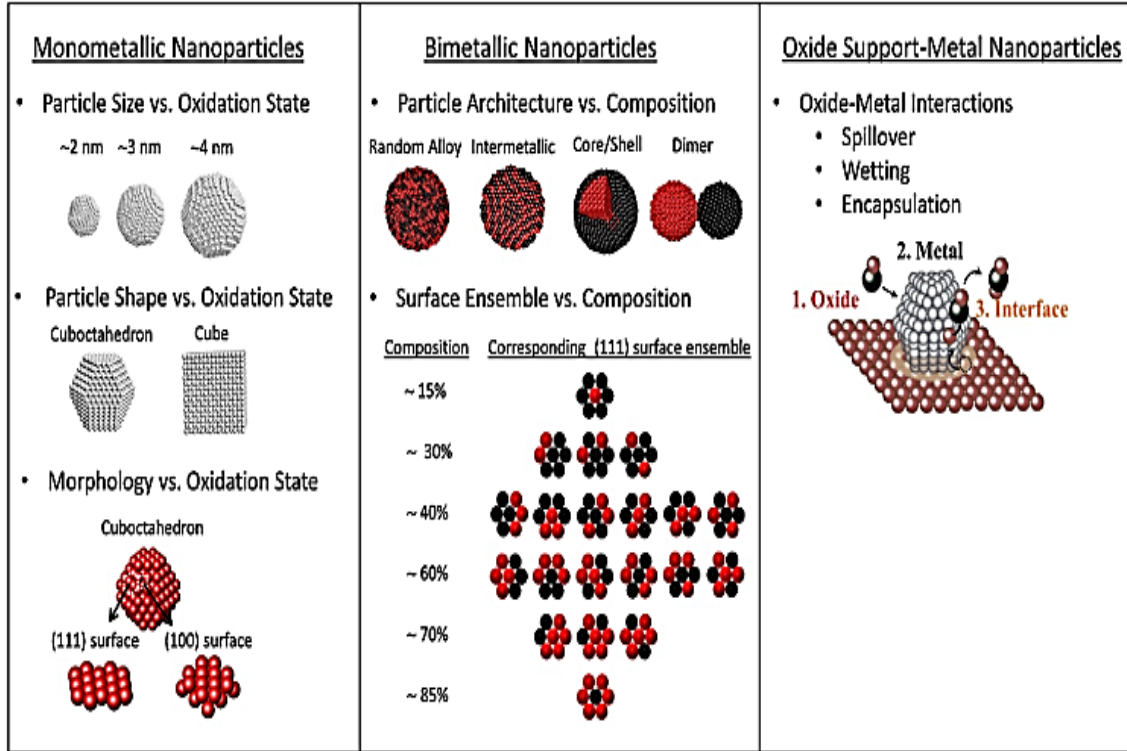
2.2.1 متراكبات نانوية ثنائية الفلز (BMNPs) Bimetallic Nanostructures

المتراكبات النانوية ثنائية الفلز (BMNPs) هي خليط من فلزين مختلفين. يمكن تصنيعها باستخدام مادتين غير عضويتين لتعزيز الخواص المطلوبة، والتي لا يمكن تحقيقها بذرة فلز واحدة. وبفضل صغر حجمها ونسبة حجمها إلى مساحة سطحها الكبيرة، تُستخدم هذه المتراكبات بشكل كبير في امتصاص مختلف الأصباغ لتنقية المياه، وخصائصها المضادة للسرطان، وكمحفزات، إلخ. (Sharma et al., 2019). بالمقارنة مع المتراكبات النانوية متعددة الفلزات، حظيت المتراكبات النانوية ثنائية الفلز باهتمام متزايد في التطبيقات الهندسية والطبية الحيوية، ويرجع ذلك إلى تمتعها خواص مميزة، وبالتالي إظهارها خصائص مغناطيسية أفضل (Topkaya et al., 2016). فضلًا عن خاصية الامتزاز المغناطيسي، كمتز يُستخدم في إزالة الملوثات مثل الزرنيخيد ($As(III)$)، فإن الأكسدة المسبقة لـ $As(III)$ إلى $As(V)$ ضرورية أيضًا، والتي يمكن تحقيقها عن طريق إشابة المؤكسدات مثل الكلور. ومع ذلك، فإنها قد تزيد أيضًا من خطر تكوين منتجات ثانوية غير صحية من خلال تفاعلها مع المواد العضوية الطبيعية الموجودة في الماء.

3.2.1 متراكبات نانوية ثلاثية الفلز (TMNPs) Trimetallic Nanostructures

المتراكبات النانوية ثلاثية الفلزات (TMNPs) هي مزيج من ثلاثة فلزات مختلفة، وتتميز بميزة على المتراكبات النانوية المغناطيسية. نسبة الحجم إلى مساحة السطح للمتراكبات النانوية ثلاثية الفلزات غير مستقرة نسبيًا، ويمكن تثبيتها باستخدام مثبتات مختلفة مثل الربيطات العضوية والمواد الخافضة للتوتر السطحي (Cruz-Martínez et al., 2019). وقد اكتسبت المتراكبات النانوية ثلاثية الفلزات، وكذلك المتراكبات النانوية المغناطيسية، اهتمامًا أكبر من المتراكبات النانوية المغناطيسية من الناحية العلمية والتكنولوجية (Chi et al., 2017). يمكن أن تتشابه خصائص المتراكبات النانوية ثلاثية الفلزات والمتراكبات النانوية المغناطيسية أو تختلف عنها، وقد تكتسب حجمًا فريدًا، وخواصًا بصرية إضافية. الخواص الإلكترونية والحرارية والتحفيزية (Ravi et al., 2019). في السنوات القليلة الماضية، سُجِّلت دراسات موسعة في مجال متراكبات BMNP وTMNP. يمكن تصنيع متراكبات BMNP وTMNP بطرق مختلفة، مثل السول-جيل، والإشعاع الميكروويفي، والترسيب المشترك، والاختزال التحفيزي، والحراري المائي، إلخ... في المتراكبات النانوية ثلاثية الفلزات، تُعدّل إضافة فلز ثالث البنية الإلكترونية، وتُقلّل الشبكة، وتزيد من انزياح الشحنة، والأداء التحفيزي، والانتقائية عند مقارنتها بالمتراكبات النانوية أحادية الفلز وثنائية الفلز (Basavegowda et al., 2020). تُنظّم ظروف التحضير بنية وحجم وشكل المتراكبات، مثل السبائك، واللب والقشرة، في المتراكبات النانوية ثلاثية الفلز (Basavegowda et al., 2017). كما دُرِس الأداء التحفيزي للمتراكبات النانوية أحادية وثنائية وثلاثية الفلز بشكل فردي ومجتمع. أظهرت المتراكبات النانوية ثنائية وثلاثية الفلز نشاطًا تحفيزيًا متفوقًا عند مقارنتها بالمتراكبات النانوية أحادية الفلز (Basavegowda et al., 2017). عندما يتم دمج سبيكة فلزية واحدة مع الفلزات أخرى لتشكيل متراكبات نانوية ثنائية أو ثلاثية الفلزات، تصبح الخصائص التحفيزية للمادة الناتجة أفضل عند مقارنتها بالفلزات النقية. تحتوي المتراكبات النانوية ثنائية وثلاثية الفلزات على عشرات إلى آلاف الذرات، وهي محفزات ممتازة، تتميز بانتقائية وكفاءة مُحسَّنين بفضل أسطحها النشطة للغاية، وتعمل كمحفزات صديقة للبيئة بفضل قابليتها لإعادة التدوير (Sharma et al., 2019). تُوفّر الهياكل متعددة الفلزات، مثل المتراكبات النانوية ثنائية وثلاثية الفلزات، العديد من الواجهات النشطة بين الفلزات لتغيير البنية الإلكترونية (Tang et al., 2014). تُستخدم عدة طرائق مختلفة لإعداد متراكبات نانوية ثنائية وثلاثية الفلزات بالحجم والتكوين والشكل المطلوبين، مما يؤثر على خصائص المادة، بما في ذلك الاختزال الكهروكيميائي، والميكروويفي، والمستحلب الدقيق، والترسيب المشترك، والتحلل الحراري،

والحرارة المائية، والاختزال التحفيزي الانتقائي، والسول-جيل، والعمليات الحرارية المذيبة، والاحتراق (Ashok et al., 2018, Khodadadi, 2017).

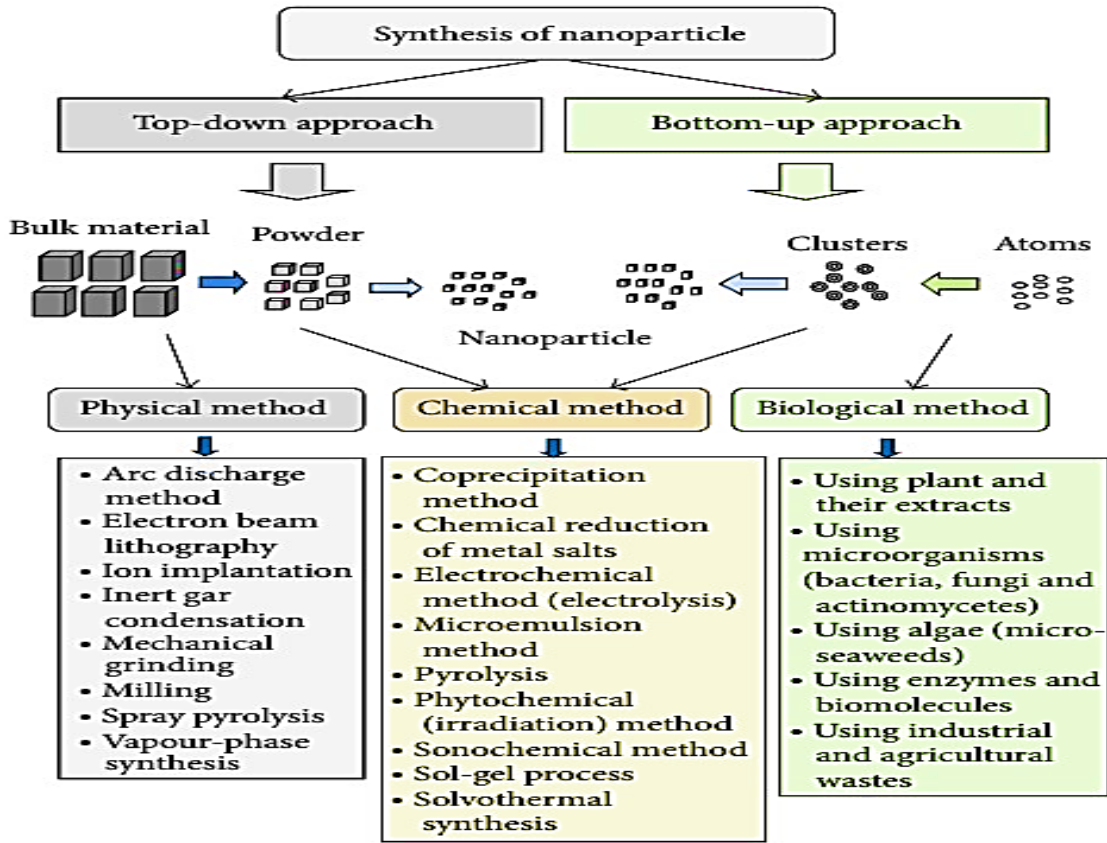


الشكل 3-1 تصنيف المتراكبات النانوية على اساس عدد الفلزات

(Alayoglu and Somorjai, 2016)

3.1 تحضير المتراكبات النانوية اللاعضوية Preparation Nanostructures inorganic

هناك طريقتان أساسيتان لتخليق المتراكبات النانوية: الطريقة التنازلية والطريقة التصاعدية. تتضمن الطريقة التنازلية إنتاج متراكبات نانوية من مواد كبيرة الحجم، بينما تتضمن الطريقة التصاعدية إنشاء متراكبات نانوية من الذرات. من بين الطريقتين، تُعد الطريقة التصاعدية الأكثر شيوعًا وتطورًا، وتعتمد بشكل عام على مسارات تخليق من فئتين رئيسيتين: الطريقة المتزامنة والطريقة المتتالية. تتطلب الطريقة المتزامنة مواد أولية من الفلزات المعنية (والتي يمكن أن تكون مجموعات سبائك ثنائية أو ثلاثية الفلزات) في التفاعل نفسه. تتضمن الطريقة المتتالية نمو المتراكبات عن طريق اختزال أيونات الفلزات على سطح نواة فلزية أخرى (Huynh et al., 2020).



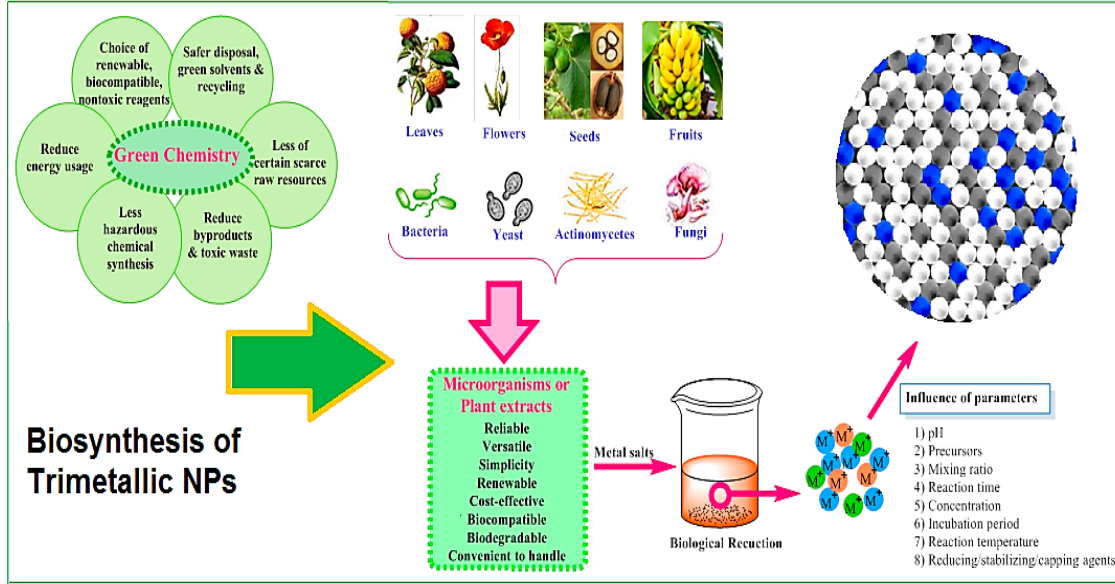
الشكل 1- 4 طرائق وأساليب مختلفة لتصنيع المتراكبات النانوية (Patra and Baek, 2014).

1.3.1 تحضير المتراكبات النانوية اللاعضوية بطريقة البيولوجية

Preparation of bimetallic Nanostructures by biological method

يُمكن استخدام المواد الكيميائية المشتقة بيولوجيًا أو مستخلصات المنتجات الطبيعية المُستخلصة من مصادر حيوية متجددة، بما تتمتع به من إمكانات واعدة في الاختزال والتنشيط والتغطية، لإنتاج متراكبات نانوية أحادية ومتعددة الفلزات بطريقة صديقة للبيئة (الشكل 1-5) (Nasrollahzadeh et al., 2019, Iravani and Varma, 2020). ومع ذلك، لا تزال هناك بعض التحديات المهمة، بما في ذلك الآليات الدقيقة لتكوين متراكبات النانو، والقيود المفروضة على التوسع، وإمكانية تكرار الإجراءات (Gour and Jain, 2019). تستغل الأنظمة النباتية لتخليق متراكبات النانو أحادية/ثنائية/ثلاثية الفلزات، والأنابيب، والأسلاك، والقضبان، والسبائك، المكونات الكيميائية لمختلف الأنظمة النباتية، مثل الفلافونويدات، وحمض الفينول، والجليكوسيدات، والتريبينويدات، والإنزيمات، والبروتينات، والفيتامينات، والكربوهيدرات،

والقلويدات، ومضادات الأكسدة كعوامل تغطية وتثبيت واختزال كما مبين في الشكل 1-5 التخليق الحيوي للمترابكات النانوية ثلاثية الفلزات (Nasrollahzadeh et al., 2020).



الشكل 1-5 التخليق الحيوي للمترابكات النانوية ثلاثية الفلزات (Nasrollahzadeh et al., 2020).

2.3.1 تحضير المترابكات النانوية اللاعضوية باستخدام الطريقة الكيميائية

Preparation of inorganic Nanostructures using chemical method

تُستخدم طريقة الاختزال الكيميائي لإنتاج مترابكات نانوية من سبائك ثنائية/ثلاثية الفلزات من خلال اختزال المواد الأولية المناسبة إلى حالة الصفر. تتضمن هذه الطريقة مرحلتين: الاختزال والنمو. تحدث عملية الاختزال بالتتابع: في البداية، تترسب المواد الأولية الفلزية ذات أعلى جهد أكسدة-اختزال لتكوين النواة، يليها ترسب المادة الأولية الثانية، وربما الثالثة، كغلاف (Sharma et al., 2017b). تُستخدم المذيبات العضوية لمنع التكتل والحفاظ على استقرار المترابكات النانوية في طور المحلول. تشمل مزايا تقنية الاختزال المشترك بساطة الخطوات وتعدد استخداماتها، إلا أنها لا تزال تعاني من عيب وجود الشوائب؛ على سبيل المثال، جسيم نانوي ثلاثي الفلز من سبيكة Au-Pd-Pt، مُنتج عن طريق الاختزال المتزامن لعدة الفلزات سابقة، كان له قلب من الذهب مع غلاف مختلط من البالاديوم والبلاتين، غير منفصل إلى طبقتين منفصلتين مثل غلاف البالاديوم والبلاتين (Huynh et al., 2020). ونظرًا لبساطته، أُنتجت مترابكات نانوية ثنائية الفلز (Ag-Au، Au-Pt، Au-Ag، Pd-Pt، Pd-Ag، Pt-Au، Pt-Co، Pt-Ag) وثلاثية الفلز (Ag-Co، Au-Pd، Pd-Pt-Ni، Ni-Au-Pd، Co-Ni-Cu، Pt-Pd-Co).

(Pt) بهذه الطريقة، وسيتم تحسينها مستقبلاً (Zhang et al., 2017, Zhou et al., 2007). يمكن عد تفاعلات الإزاحة الجلفانية فرعاً من الاختزال الكيميائي يُستخدم لإنتاج متراكبات نانوية ثنائية الفلز مجوفة ومسامية (da Silva et al., 2017). تعتمد هذه الطريقة على تفاعل الاستبدال الذي يعتمد على فرق الجهد الكهربائي بين الفلزين، وهما قالبان، وسلائف ملحية في محلول معلق (Huynh et al., 2020). يُعد هذا شائعاً في إنتاج غلاف فلزي يُغلف النواة الفلزية الخارجة من البنى النانوية ذات مجموعة واسعة من الأشكال المختلفة، مثل الكرات النانوية، والصناديق النانوية، والحلقات النانوية، والأنابيب النانوية (El Mel et al., 2016). ومن الأمثلة على المتراكبات النانوية المُنتجة بطريقة الإزاحة الجلفانية متراكبات النيكل-البلاتين، والذهب-الفضة، والنحاس-الفضة (Zhang et al., 2019).

Physical Method

3.3.1 الطريقة الفيزيائية

الطرائق الفيزيائية المستخدمة لتحضير المواد النانوية تشمل تقنيات مثل الاستئصال بالليزر، التبخير والتكثيف المعروف بالترسيب الفيزيائي للبخر، ورش المواد باستخدام حزم الإلكترونات. تعتمد هذه الطرق على استخدام مصادر طاقة عالية لتفكيك المواد وتحويلها إلى متراكبات نانوية دقيقة. من أبرز مميزات أنها تتيح إنتاجاً نظيفاً بدون تلوث ناجم عن المذيبات مع تقديم إمكانية التحكم الدقيق أحياناً في حجم المتراكبات الناتجة (Idris and Roy, 2023).

Microwave synthesis

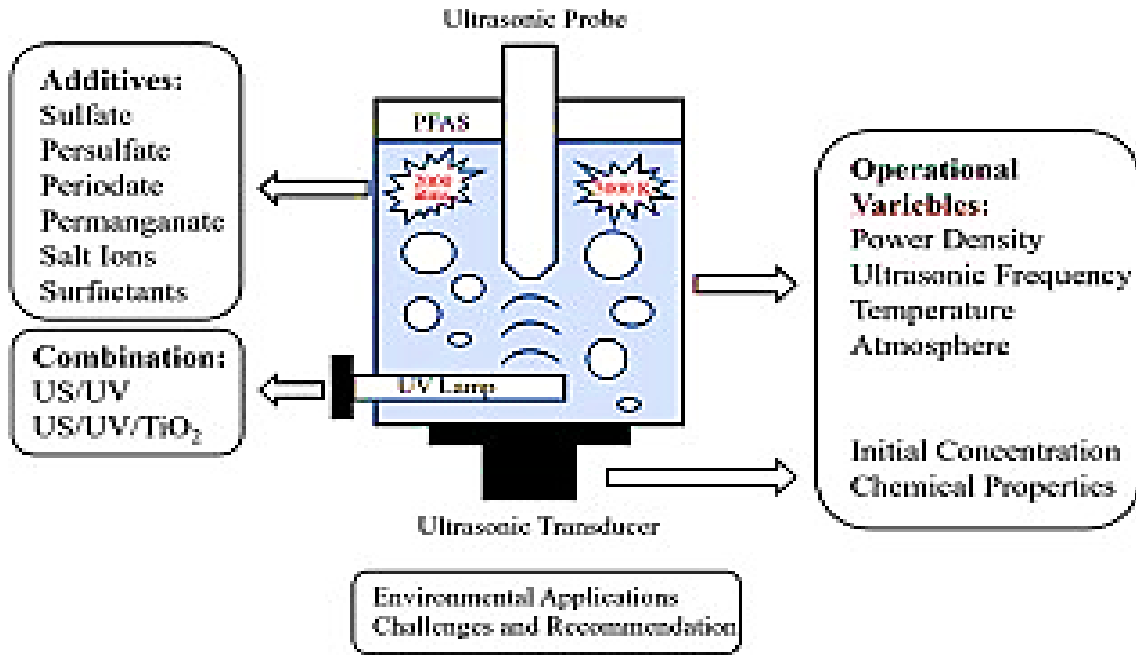
4.3.1 التخليق بالموجات الدقيقة (الميكروويف)

تعد تقنية التركيب باستخدام الميكروويف وسيلة مبتكرة لتخليق المواد النانوية، إذ تتميز بالسرعة والكفاءة في استهلاك الطاقة. تعتمد هذه التقنية على الاستفادة من الموجات الدقيقة لتسخين المواد المتفاعلة بشكل مباشر وبطريقة متجانسة، مما يؤدي إلى تحسين حركية التفاعل ويسرع عملية الترسيب وتشكيل المتراكبات النانوية بدقة عالية فيما يتعلق بالحجم والشكل. وتُعد هذه الطريقة بديلاً فعالاً لطرق التسخين التقليدية، إذ تتطلب استخدام مذيبات قطبية لضمان التسخين الأمثل للجزيئات القطبية. فضلاً عن، يمكن دمج هذه التقنية مع أخرى مثل السول-جل أو الطرائق الهيدروحرارية، مما يتيح إنتاج مواد نانوية عالية الجودة تلبى مواصفات محددة بأسلوب أكثر كفاءة بالمقارنة مع الطرائق التركيبية التقليدية، يتميز التخليق بمساعدة الموجات الدقيقة (MW) ببعض المزايا المهمة، بما في ذلك التسخين السريع والموحد، وتوفير الطاقة، وعدم التسخين الانتقائي للسطح، وإنتاجية ملحوظة في وقت تركيب أقصر، ونقاء عالٍ لمتراكبات النانو المُصنَّعة، وتوزيع صغير وضيق لحجم المتراكبات (Yadav et al., 2018). تم استخدام هذه الطريقة في تحضير مواد نانوية ثلاثية الفلزات باستخدام تقنية اختزال كيميائي متتالي بوساطة الموجات الدقيقة، وهي

تقنية صديقة للبيئة. بالإضافة إلى ذلك، سهّلت طريقة التشعيع بالموجات الدقيقة تصنيع المركبات النانوية والأنابيب النانوية ثلاثية الفلزات. ونتيجة لذلك، أشارت صور المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة (HRSEM) إلى أن هذه المتراكبات كانت قريبة من هياكل النانو المركبة (Ag-Pt) (Karthikeyan and Loganathan, 2013).

5.3.1 التخليق الكيميائي بالموجات فوق الصوت Sonochemical Synthesis

تعتمد طريقة التخليق الكيميائي بالموجات فوق الصوتية على المبدأ التجويف الصوتي، إذ تُستخدم موجات فوق صوتية قوية داخل سائل لتكوين فقاعات تتوسع وتنهار بصورة انفجارية. ينتج عن هذا الانهيار ظروف محلية قاسية تتمثل في ضغط مرتفع ودرجات حرارة عالية، مما يعزز معدلات التفاعل بشكل كبير وينتج إنتاج أو تعديل المواد بكفاءة أعلى. على في المحلول، يمكن أن تُسبب الموجات فوق الصوتية ارتفاعاً في درجة الحرارة أو الضغط. ونتيجةً لارتفاع درجة الحرارة، تتكوّن متراكبات نانوية فلزية صغيرة بمعدل تفاعل سريع. تُحفّز الموجات فوق الصوتية انهيار أو تكوين فقاعات صغيرة في المحلول، مما يسمح بتكوين متراكبات نانوية مجوفة. فضلاً عن ، يُعدّ إنتاج الجذور المؤكسدة والمختزلة أمراً بالغ الأهمية لتخليق متراكبات نانوية فلزية (Huynh et al., 2020). يُظهر الشكل 2 مخططات موجزة لمفاعل الموجات فوق الصوتية. استُخدم التخليق الكيميائي بالموجات فوق الصوتية لأكثر من عشرين عامًا لتخليق متراكبات نانوية من السبائك ثنائية الفلز، مثل متراكبات الذهب والبلاديوم النانوية ، وقد دُمج مؤخراً مع تقنيات أخرى لإنتاج متراكبات نانوية من السبائك (Ono et al., 2020). صنّعت متراكبات نانوية متنوعة من السبائك، مثل الذهب والبلاديوم، والكوبالت والنحاس، والحديد والبلاتين، والزئبق والبالاديوم، والذهب والروديوم، والبلاتين والنحاس، والحديد والفضة والبلاتين، والبلاديوم والكوبالت والبلاتين، باستخدام طريقة التخليق الكيميائي بالموجات فوق الصوتية (Harika et al., 2020, Basavegowda et al., 2017).



الشكل 1.6 مخططات موجزة لمفاعل الموجات فوق الصوتية (Jameel et al., 2020)

Plant extracts

4.1 المستخلصات النباتية

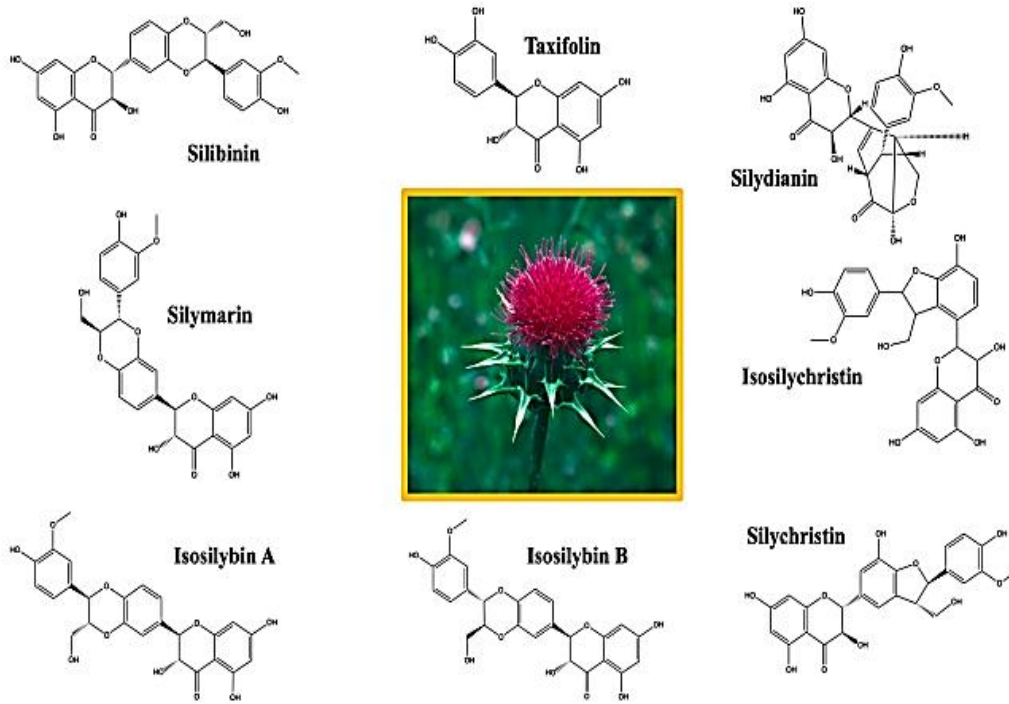
لطالما استُخدمت المستخلصات النباتية لخصائصها الطبية وكمصدر للمواد الكيميائية النشطة بيولوجيًا. وفي السنوات الأخيرة، ازداد الاهتمام بدراسة إمكانات المستخلصات النباتية في مختلف التخصصات، بما في ذلك الطب ومستحضرات التجميل والأغذية. تحتوي الفواكه والخضراوات على مجموعة متنوعة من المواد الكيميائية المضادة للأكسدة، بما في ذلك الفينولات والكاروتينات والأنثوسيانين والتوكوفيرول (Jakubowski and Bartosz, 1997). وقد استُخدم ما يقرب من 20% من النباتات المعروفة في الدراسات الدوائية، مما حسن بشكل إيجابي نظام الرعاية الصحية من خلال علاج السرطان وأمراض أخرى. وتتمتع النباتات بالقدرة على إنتاج مجموعة واسعة من المواد الكيميائية النشطة بيولوجيًا. وتحتوي الفواكه والخضراوات على كميات كبيرة من المواد الكيميائية النباتية، والتي قد تحمي من أضرار الجذور الحرة. وقد تُكمل النباتات التي تحتوي على المواد الكيميائية النباتية المفيدة احتياجات جسم الإنسان من خلال عملها كمضادات أكسدة طبيعية (Boots et al., 2008). وقد أظهرت العديد من الدراسات أن العديد من النباتات غنية بمضادات الأكسدة. فعلى سبيل المثال، تحتوي النباتات على مضادات أكسدة مثل فيتامينات أ، ج، هـ، فضلا عن مركبات فينولية مثل الفلافونويدات، والتانينات، والليجنين [3]. لقد ارتبط تناول الفاكهة والخضراوات بعدد من الفوائد الصحية نتيجة لخصائصها العلاجية ومحتواها الغذائي العالي (Sultana et al., 2023). تمنع مضادات الأكسدة الضرر التأكسدي في الأطعمة

وتقلل منه عن طريق تأخير أو تثبيط الأكسدة التي تنتجها أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)، مما يؤدي إلى زيادة مدة الصلاحية والجودة. يلعب كل من بيتا كاروتين، وحمض الأسكوربيك، والعديد من الفينولات أدوارًا مهمة في مكافحة الشيخوخة، وتقليل الالتهابات، والوقاية من السرطان (Sultana et al., 2023). وقد دعت العديد من المنظمات وأنظمة الرعاية الصحية حول العالم إلى زيادة تناول الفواكه والخضراوات (Vivekananthan et al., 2003). يهدف هذا العمل إلى تقديم مراجعة للبحوث الكيميائية النباتية التي تناولت استخلاص وقياس وتحديد المواد الكيميائية النباتية النشطة بيولوجيًا. تتضمن هذه المراجعة لمحة عامة عن عملية أكسدة الدهون، وتفاصيل عن النباتات المعروفة بوصفها مصادر مضادة للأكسدة ومضادة للميكروبات، والمركبات الفينولية، ومضادات الأكسدة من الخضراوات والفواكه، والوقاية من السرطان، وتقنيات استخلاص المركبات الفينولية، وعزل وتنقية الجزيئات النشطة بيولوجيًا، والتصنيف الهيكلي للجزيئات النشطة بيولوجيًا (Sultana et al., 2023).

Camel thistle extract

1.4.1 مستخلص نبات حليب الشوك

Silybum marianum (L.) Gaertn. شوك الحليب، MT، ، عضو في عائلة Asteraceae، وقد استُخدم منذ العصور القديمة كنبات طبي. يُعدّ السليمارين، وهو مزيج من الفلافونوليجنينات الفريدة المضادة للأكسدة، المكون الحيوي الرئيسي في MT. يُستخدم السليمارين للوقاية بشكل خاص من اضطرابات الكبد والقنوات الصفراوية والحالات السرطانية، ولدعم علاج التهاب الكبد الوبائي سي، وفيروس نقص المناعة البشرية، وداء السكري، وفرط كوليسترول الدم، فضلًا عن زيادة إدرار الحليب (Raclariu-Manolică and Socaciu, 2023, Javeed et al., 2022). كما يتمتع MT بإمكانيات واعدة لتطبيقات أخرى تتراوح من الاستهلاك البشري إلى الاستغلال الصناعي، بما في ذلك استخدامه في المستحضرات الجلدية والتجميلية (Javeed et al., 2022, Kim et al., 2023). على الرغم من أن ثماره (الأكينات)، والتي غالبًا ما يشار إليها بالبذور (الشكل D1)، تحتوي على أعلى كمية من السليمارين، إلا أن أجزاء أخرى من النبات استُخدمت أيضًا كعلاجات تقليدية (Pourová et al., 2019). موطنها الأصلي جنوب أوروبا وآسيا الصغرى وجنوب الاتحاد الروسي وشمال إفريقيا، تنتشر MT في الوقت الحاضر في المناطق الدافئة والجافة في جميع أنحاء العالم، وتتم زراعتها لإنتاج السليمارين في معظم مناطق أوروبا وآسيا وأمريكا الشمالية والجنوبية وجنوب أستراليا (Marceddu et al., 2022, Drouet et al., 2018).



الشكل 7.1 المركبات النشطة الرئيسية في نبات حليب الشوك الشائعة (*S. marianum*) وهيكلاها الكيميائي (Marmouzi et al., 2021).

تتوفر المكملات الغذائية القائمة على MT في مجموعة متنوعة من التركيبات الصيدلانية، بما في ذلك الحبوب والأقراص والكبسولات أو المستخلصات القياسية، ويمكن شراؤها من الصيدليات وعبر قنوات توزيع غير خاضعة للرقابة إلى حد كبير، مثل منصات التجارة الإلكترونية (Drouet et al., 2018, Frommenwiler et al., 2022). مع ادعاءات جذابة حول فوائدها الصحية المزعومة، يستخدم المستهلكون المكملات الغذائية على أمل الحفاظ على صحتهم أو دعم حالات صحية محددة. تشير الدراسات إلى أن ما يصل إلى 43% من مرضى الكبد وما يصل إلى 87% من مرضى السرطان يستخدمون مكملات غذائية عشبية وقائية للكبد، بما في ذلك (Fenclova et al., 2019). يعزى هذا الانتشار الكبير، من بين أمور أخرى، إلى الاعتقاد الخاطئ لدى المستهلكين بأن النباتات "طبيعية"، وبالتالي فهي "آمنة" دائماً (Ekhart et al., 2025). يُعد مركب السليمارين المسؤول الرئيسي عن النشاط الدوائي لـ MT - (Aziz et al., 2021). ومع ذلك، قد تكون المكونات الفردية الموجودة في السليمارين مسؤولة بشكل انتقائي عن العديد من الأنشطة الحيوية العلاجية (Petrásková et al., 2020). وقد نوقشت آليات عمل المركبات الحيوية الرئيسية لـ MT في العديد من الدراسات، ولكنها لم تُوضَّح بالكامل بعد (Raclariu-Manolică and Socaciu, 2023). وقد قيمت فعالية ثمار MT بشكل خاص لاختبار دورها في حماية الكبد.

وقد أُفيد باستخدامها لعلاج تليف الكبد الناتج عن الأدوية، ودعم علاج التهاب الكبد وغيره من أمراض الكبد الالتهابية المزمنة (Guerrini and Tedesco, 2022) ، ولتحفيز إنتاج الحليب لدى الأمهات المرضعات (Raclariu-Manolică and Socaciu, 2023) ، كما تم بحث في آثارها على الأمراض السرطانية ومتلازمة التمثيل الغذائي (Emadi et al., 2022). في أوروبا، تمت الموافقة على استخدام السيليبينين الوريدي كترىاق للمرضى الذين يعانون من التسمم بفطر أمانيتا فالويدس، وهو فطر يسبب التسمم المميت (Kayes and Ho, 2024). بشكل عام، يُعد العلاج باستخدام المستحضرات المشتقة من نبات شوك الجمل آمناً وجيد التحمل بالجرعات الموصى بها وشروط الاستخدام المحددة، مع انخفاض معدل حدوث الآثار الجانبية مقارنةً بالعلاج الوهمي (Raclariu-Manolică and Socaciu, 2023). وقد أُبلغ عن حالة استثنائية من ردود الفعل التحسسية التي تضمنت التعرض للاستنشاق بجرعات عالية من نبات شوك الجمل المطحون (Wojas et al., 2020). التفاعلات الدوائية منخفضة (Emadi et al., 2022).

Dispersing Agents

5.1 العوامل المشتتة

العوامل المشتتة (Dispersing Agents) أو العوامل الخافضة للتوتر السطحي (Surfactants) تلعب دوراً حاسماً في هندسة وتصنيع الجسيمات النانوية ثنائية الفلز (Bimetallic) وثلاثية الفلز (Trimetallic). تأثير هذه العوامل لا يقتصر فقط على منع التكتل، بل يمتد ليشمل التحكم في البنية الداخلية للجسيم نفسه. فيما يلي تفصيل لأهم هذه التأثيرات:-

1. التحكم في الحجم والشكل (Morphology Control) تعمل العوامل المشتتة كمواد تغطية (Capping Agents)، حيث تلتصق بأسطح معينة للبلورات النانوية أثناء نموها: تقليل الحجم: من خلال تغليف النواة المعدنية فور تشكلها، تمنع هذه العوامل إضافة المزيد من الذرات، مما ينتج عنه جسيمات ذات أقطار أصغر غالباً ما بين 20 إلى 40 نانومتر في الأنظمة المتعددة الفلزات. توجيه الشكل: يمكن للمشتت أن يلتصق بوجه بلوري محدد دون الآخر، مما يجبر الجسيم على النمو في اتجاهات معينة ليعطي أشكالاً هندسية محددة (مكعبات، أسلاك نانوية، أو كرات).

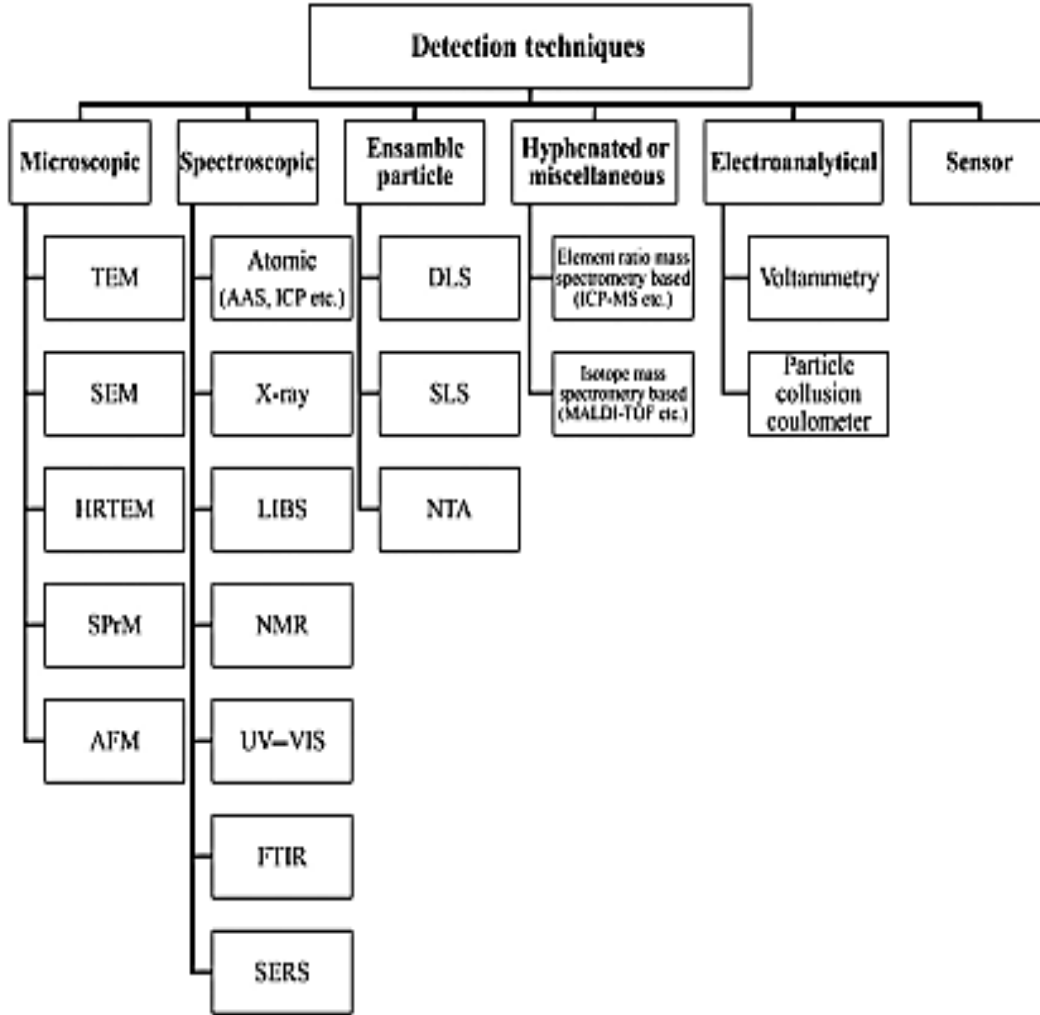
2. منع التكتل (Stability and Anti-aggregation) بما أن الجسيمات النانوية تمتلك طاقة سطحية عالية جداً، فإنها تميل طبيعياً للتكتل (Aggregation). تعمل المشتتات على منع ذلك عبر آليتين: التنافر الإلكتروني (شحن أسطح الجسيمات بشحنات متشابهة تؤدي لتنافرها (ويمكن قياس ذلك عبر جهد زيتا - Zeta Potential، حيث تشير القيم العالية إلى استقرار جيد). الإعاقة الفراغية (Steric Hindrance) السلاسل البوليمرية الطويلة للمشتت تعمل كحاجز فيزيائي يمنع الجسيمات من الاقتراب من بعضها.
3. التأثير على البنية الداخلية (Core-Shell vs Alloy) في الجسيمات ثنائية وثلاثية الفلز، يكون ترتيب المعادن داخل الجسيم حيوياً (هل هو سبيكة متجانسة أم لب وغلاف؟): تؤثر العوامل المشتتة على معدل اختزال أيونات المعادن المختلفة. باختلاف نوع المشتت، يمكن تسريع اختزال معدن (مثل الذهب) وتأخير آخر (مثل الفضة)، مما يسهل تكوين بنية اللب والغلاف (Core-Shell). تساعد المشتتات في ضمان توزيع متساوٍ للمعادن الثلاثة في الأنظمة الثلاثية (Trimetallic) لمنع انفصال الأطوار المعدنية عن بعضها.
4. تحسين الخصائص الحفزية بما أن هذه الجسيمات غالباً ما تستخدم كمحفزات، فإن المشتت يضمن بقاء مساحة السطح النوعية (Specific Surface Area) عالية جداً (Idris and Roy, 2023).

6.1 تقنيات توصيف المتراكبات النانوية

Techniques for characterizing Nanostructures

تستخدم تقنيات عديدة لتحديد خصائص المتراكبات النانوية، مثل المجهر الإلكتروني النافذي (TEM) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لقياس حجمها وشكلها، وتشتت الضوء الديناميكي (DLS) وتحليل تتبع المتراكبات النانوية (NTA) لدراسة توزيع أحجامها في المحلول، وانكسار الأشعة السينية (XRD) لدراسة تركيبها البلوري، وطيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) وطيف الإلكترونات السينية (XPS) لتحديد تركيبها الكيميائي. ومن الطرائق الأخرى،

المجهر النووي (AFM) لدراسة تضاريس السطح، وإمكانية زينتا لقياس شحنة السطح، وطيف الكتلة بالحث التوليدي (ICP-MS) للتحليل العنصري (Idris and Roy, 2023).

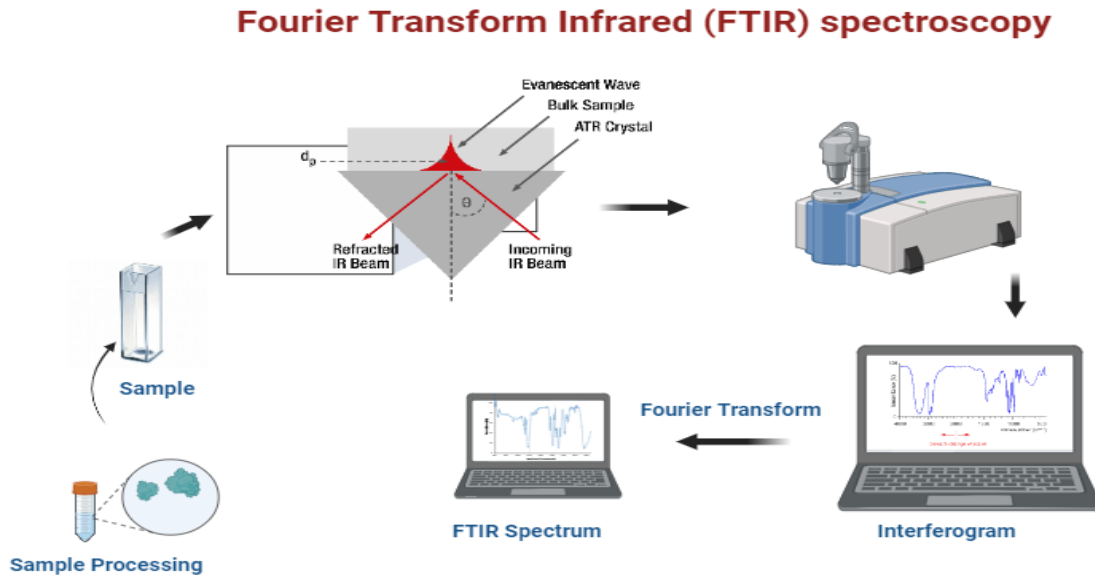


الشكل 8.1 طرق مختلفة لتوصيف المواد النانوية اللاعضوية (Roy et al., 2023).

1.6.1 مطيافية تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)

يُعدّ مطياف FTIR منهجية طيفية عالمية وواسعة الاستخدام، تعتمد على اهتزاز الذرات ودورانها (Watanabe, 2021, Gong et al., 2024). وبفضل هذا المبدأ، يُمكن الكشف عن بصمة الجزيئات ذات عزم ثنائي القطب بواسطة مطياف FTIR، نظرًا لاختلاف جميع المواد إما في نوع الذرات أو عددها أو مواقعها، مما قد يُنتج طيفًا مختلفًا. باختصار، عند تسليط شعاع من الأشعة تحت الحمراء بطول موجي مستمر على الجزيئات المستهدفة، يُمتص الضوء ذو الرقم الموجي المحدد الذي يُوفر فرق الطاقة بين مستويي الطاقة، مما يُنتج طيف الامتصاص. ونظرًا لأن

الروابط الكيميائية والمجموعات الوظيفية للجزيء المكوّن من الذرات تكون في حالة اهتزاز ثابتة، فإن مطياف FTIR قادر على الكشف عن التركيبات الجزيئية الداخلية. ومع تطور تقنية FTIR، يُمكن إجراء قياسات FTIR بطريقة النقل أو الانعكاس الكلي المُخفف (ATR) أو التصوير (Tiernan et al., 2020, Szentirmai et al., 2020). حتى الآن، أستخدم مطيافية FTIR على نطاق واسع كأداة تحليلية سريعة ودقيقة نوعيًا أو كميًا منذ عام 1970 في مجالات مختلفة مثل علوم الأغذية (Deng et al., 2020)، وتحليل الأدوية الصيدلانية (Tiernan et al., 2020)، وعلوم الحياة، وعلوم البيئة (Veerasingam et al., 2021)، والطب الصيني التقليدي، وعلوم المواد (Lazzari and Reggio, 2021)، وعلوم الطب الشرعي (Tian et al., 2022, Wei et al., 2021).



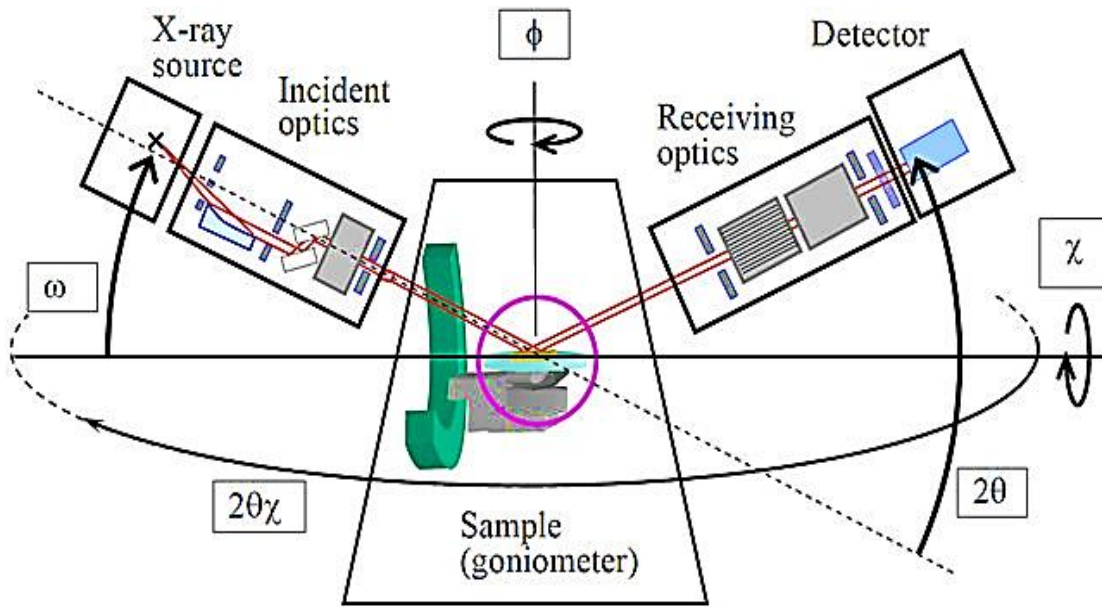
الشكل 9.1 يوضح مخطط تخطيطي لـ FTIR (Titus et al., 2019).

X-Ray Diffraction (XRD)

2.6.1 حيود الأشعة السينية

حيود الأشعة السينية هي تقنية شائعة لتحديد تركيب العينة أو بنيتها البلورية. بالنسبة للبلورات الأكبر حجمًا مثل الجزيئات الكبيرة والمركبات غير العضوية، يمكن استخدامها لتحديد بنية الذرات داخل العينة. إذا كان حجم البلورة صغيرًا جدًا، فيمكنه تحديد تركيب العينة وبلوريتها ونقاء الطور. ترسل هذه التقنية أشعة سينية من خلالها. يتم اختيار أشعة سينية لأن طولها الموجي مشابه للتباعد بين الذرات في العينة، وبالتالي ستتأثر زاوية الحيود بتباعد الذرات في الجزيء، على عكس

استخدام أطوال موجية أكبر بكثير، والتي لن تتغير بالتباعد بين الذرات. تمر الأشعة السينية بعد ذلك عبر العينة، "وترتد" عن الذرات في البنية، وتغير اتجاه الشعاع بزوايا مختلفة، ثانياً، عن الشعاع الأصلي. هذه هي زاوية الحيود. بعض هذه الحزم المنحرفة تُلغى بعضها البعض، ولكن إذا كانت للحزم أطوال موجية متشابهة، يحدث تداخل بناء. يحدث التداخل البناء عندما تضاف حزم الأشعة السينية، التي هي أعداد صحيحة متساوية في الطول الموجي، لتكوين شعاع جديد بسعة أكبر. تُترجم سعة الموجة الأكبر إلى إشارة أكبر لهذه الزاوية المحددة من الحيود. يمكن بعد ذلك استخدام زاوية الحيود لتحديد الفرق بين المستويات الذرية باستخدام قانون براغ، $\sin\theta = n\lambda/2d$ ، حيث λ هو الطول الموجي المضاف، و θ هي زاوية الحيود، و d هي المسافة بين المستويات الذرية. يمكن بعد ذلك استخدام المسافة بين الصفائح الذرية لتحديد التركيب أو البنية البلورية (Kiani, 2023).

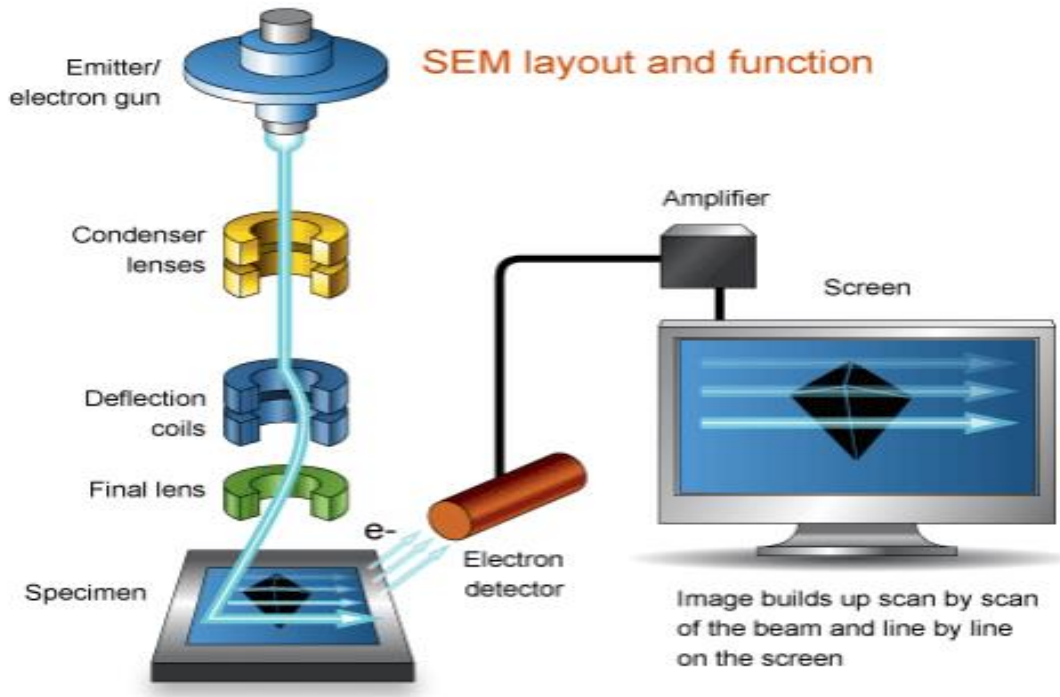


الشكل 10.1 شكل تخطيطي يوضح عملية قياس حيود الأشعة السينية (Kiani, 2023)

3.6.1 المجهر الإلكتروني الماسح Scanning electron microscope

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هو طريقة شائعة الاستخدام لتوصيف العينات الصلبة. يمكن استخدامه لدراسة العينات بتكبير عالٍ جداً (يصل إلى 500,000 مرة، حسب الجهاز المستخدم)، وذلك استناداً إلى الكشف عن إشارات مختلفة تُصدرها العينة بعد تفاعلها مع حزمة إلكترونية. يوفر هذا الفحص معلومات عن مظهر العينة (عبر الكشف عن الإلكترونات الثانوية [SE] والإلكترونات المتناثرة [BSE]). إذا اقترن المجهر الإلكتروني الماسح بكاشف يسمح بكشف الإلكترونات الثانوية (EDS) والإلكترونات المتناثرة (WDS)، على التوالي، فيمكنه أيضاً توفير معلومات عن

التركيب الكيميائي من خلال الكشف عن أطراف الطاقة أو الطول الموجي للأشعة السينية المنبعثة من العينة وتحليلها. يمكن الحصول على هذا التحليل من أحجام صغيرة جداً من العينة (قطرها عادةً أقل من 3 مم). يتطلب هذا الإجراء توحيداً باستخدام معايير معتمدة ذات تركيب معروف. تُمكن هذه الطرائق من الكشف عن العناصر من Be إلى U، إلا أن تحديد كمية العناصر الخفيفة (Be إلى O) باستخدام EDS يُمثل مشكلةً نظراً لانخفاض شدة الأطراف عند الطاقات المنخفضة. في حال توفر كلٍّ من WDS و EDS، يُمكن مناقشة أيهما الخيار الأمثل لتحليل حصوات الكلى. يُعطي تحليل WDS نتائج بحدود كشف أفضل بكثير (في الظروف المثلى، يُمكن لبعض العناصر...)(Racek et al., 2019).



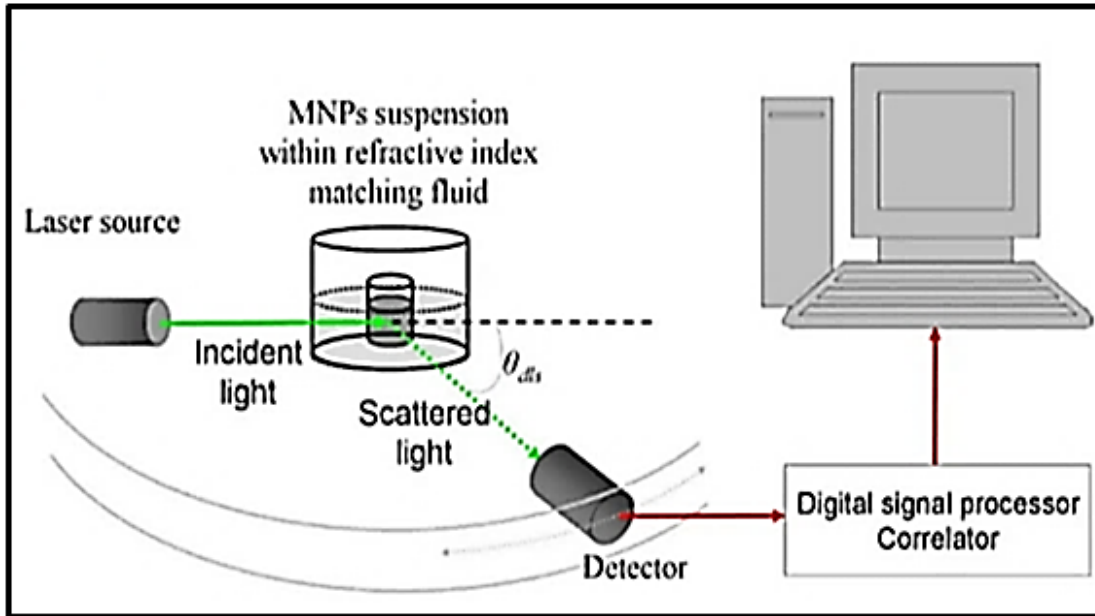
الشكل 11.1 يوضح جميع مكونات المجهر الإلكتروني الماسح (Mohammed and Abdullah, 2018).

Dynamic Light Scattering

4.6.1 تشتت الضوء الديناميكي

يُستخدم تشتت الضوء الديناميكي (DLS)، المعروف أيضاً باسم نسخة طيف ارتباط الفوتون (PCS) أو تشتت الضوء شبه المرن، لتحديد حجم المتراكبات النانوية في محلول البوليمر الغرواني المعلق. يقيس DLS الحجم الهيدروديناميكي للمتراكبات، من خلال آلية تشتت الضوء من ليزر يمر عبر محلول غرواني، ويحلل تعديل شدة الضوء المتناثر كدالة زمنية (Lim et al., 2013). ترتبط الحركة البراونية للمتراكبات بقطرها الهيدروديناميكي. كلما كان الجسم أصغر، كان انتشاره أسرع من الجسم الأكبر، وسُؤِّد أداة DLS دالة ارتباط مرتبطة رياضياً بحجم

الجسيم وقدرته على تشتت الضوء مع الزمن. استُخدمت تقنية DLS لقياس حجم مترابكات عينات الغروانية المشتتة، ولدراسة استقرار التركيبات، وللكشف عن وجود تكتل أو تجمع. تُعد تقنية DLS الأداة الأمثل لتحديد وقياس حالة تكتل المترابكات النانوية. كما يمكن قياس حجم كريات المستحلبات الدقيقة بتقنية DLS. بمقارنة بيانات صور DLS وبيانات المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)، يُمكن تحديد حالة تكتل المترابكات النانوية بسهولة. إذا كان المُعلق في صورة غير مُتجمعة، فلن يكون هناك فرق كبير في الحجم بين بيانات تحليل الحجم لكل من DLS و TEM. أما إذا كان المُعلق في صورة مُتجمعة، فسيكون قطر المترابكات المقاسة بتقنية DLS أكبر بكثير من قطر المترابكات المقاسة في تحليل حجم (Raval et al., 2019) TEM.



الشكل 12.1 جهاز تشتت الضوء الديناميكي (Zamani Kouhpanji and Stadler, 2021)

Zeta potential

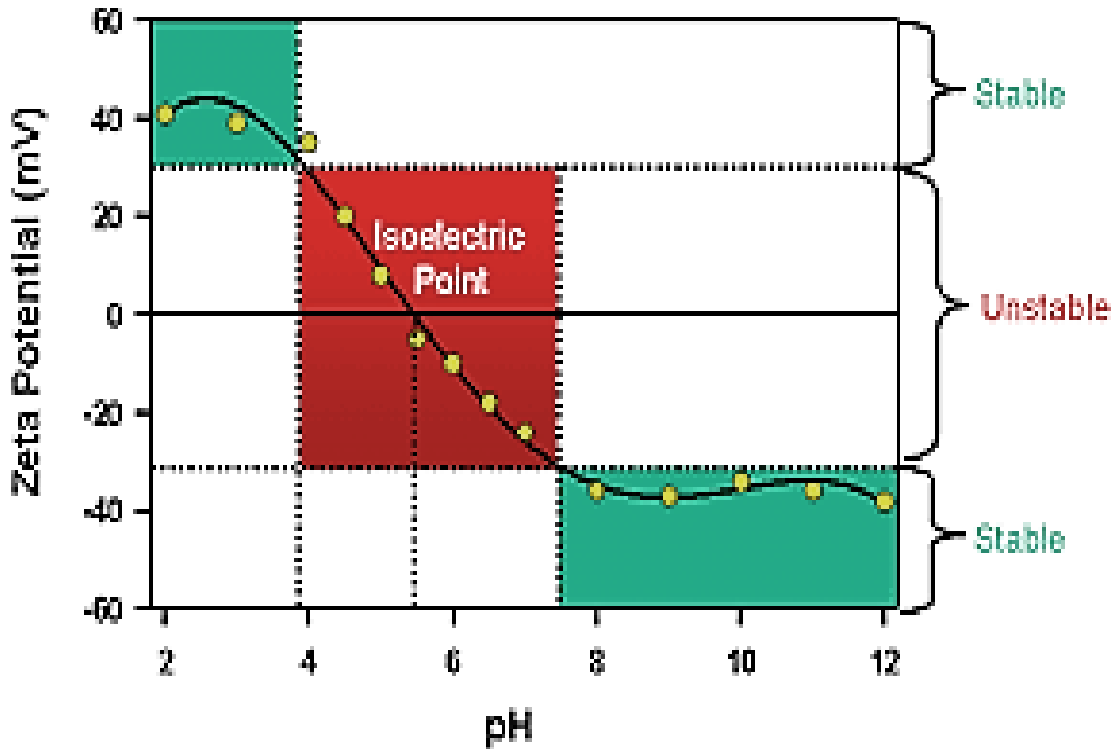
5.6.1 جهد زيتا

تحمل المترابكات النانوية أو المترابكات الغروانية شحنة سطحية معلقة. بمجرد تطبيق المجال الكهربائي، يبدأ الجسيم بالحركة نتيجةً للتفاعل بين المجال الكهربائي والجسيم المشحون. تعتمد سرعة واتجاه الحركة على المجال الكهربائي والشحنة والوسط المعلق. تُقاس سرعة الجسيم بملاحظة انزياح دوبلر في الضوء المشتت، وتُسمى السرعة المتناسبة مع الجهد الكهربائي للجسيم عند مستوى القص جهد زيتا. وبالتالي، يمكن استخدام القياس البصري لحركة الجسيم تحت تأثير المجال الكهربائي لتحديد جهد زيتا (Xu, 2008). يشير المتكثلان الكهربائي إلى حركة المترابكات تحت تأثير مجال كهربائي مُطبَّق. تُعَلَّق مترابكات العينة في مذيب ذي معامل انكسار معروف. جهد زيتا هو مقياس للشحنة الكهربائية الفعالة على سطح الجسيم النانوي، ويُحدد استقرار شحنة

المتراكبات الغروانية. عندما يحمل الجسم النانوي شحنة سطحية صافية، تُحجب هذه الشحنة بتركيز متزايد من الأيونات ذات الشحنات المعاكسة بالقرب من سطحه. تتحرك طبقة الأيونات مع الجسم النانوي، وتتشكل طبقة كهربائية مزدوجة، وهي طبقة الشحنة السطحية والأيونات ذات الشحنات المعاكسة. يُسهم فرق جهد طبقة السائل التي تحتوي على أيونات ذات شحنات معاكسة والسائل الذي يُعلّق فيه الجسم في جهد زيتا. ترتبط المتراكبات ذات جهد زيتا السالب بالأسطح ذات الشحنة الموجبة، والعكس صحيح. يُوفر مقدار جهد زيتا معلومات حول استقرار الجسم. يمثل المقدار الأعلى استقرارًا متزايدًا بسبب زيادة التنافر الكهروستاتيكي. • تميل المتراكبات إلى التجمع في نطاق ٥-٠ ملي فولت.

- المتراكبات ذات الاستقرار الأدنى تتراوح بين ± 5 mV
- المتراكبات متوسطة الاستقرار تتراوح بين ± 15 mV
- المتراكبات عالية الاستقرار تتراوح بين ± 30 mV

يُعد الرقم الهيدروجيني للمحلول عاملاً رئيساً آخر يؤثر على مقدار الشحنة في سطح المتراكبات النانوية. عند درجة حموضة معينة، يمكن إرجاع شحنة السطح إلى الصفر، وهو ما يُعرف بنقطة التساوي الكهربائي (Wadhwa et al., 2022).

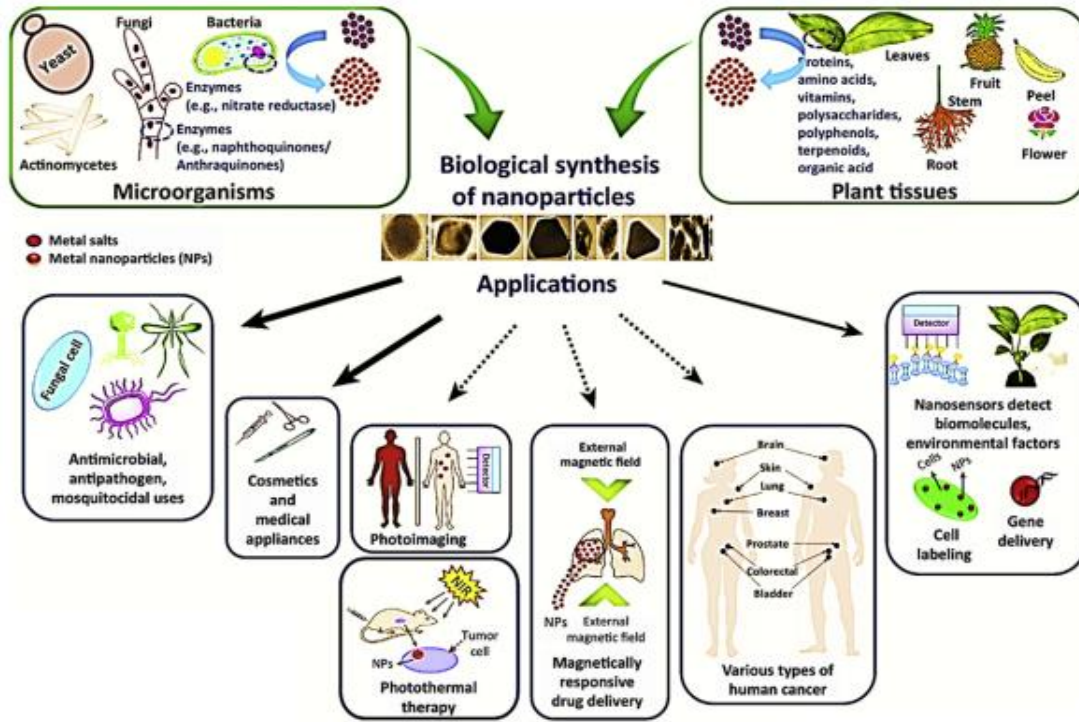


الشكل 13.1 مبدأ عمل جهد زيتا (Wadhwa et al., 2022).

7.1 تطبيقات المتراكبات النانوية الفلزية

Applications of metal Nanostructures

نظرًا لخصائصها المتعددة وخصائصها الكيميائية والتحفيزية والبنوية والمغناطيسية والكهربائية المعززة بشكل كبير، فإن للمتراكبات النانوية تطبيقات واسعة في مجال الصناعات الإلكترونية والبصرية والطاقة والبيولوجية والطبية والبيئية (الشكل 1.5). (من بين هذه التطبيقات، تناقش هذه الوحدة استخدام هذه المتراكبات النانوية في مجال التلوث البيئي (معالجة المياه) والطب النانوي لعلاج الأمراض الفتاكة (Chen et al., 2016).



الشكل 14.1 تطبيقات مختلفة للمتراكبات النانوية الفلزية (Chen et al., 2016).

Catalytic Applications

1.7.1 التطبيقات التحفيزية

حظيت المتراكبات النانوية ثلاثية الفلزات مؤخرًا باهتمام متزايد بوصفها محفزات نانوية واعدة في تفاعلات الأكسدة والتحلل والاختزال. في إحدى الدراسات، أظهرت المتراكبات النانوية الفلزية السبائكية خصائص هيكلية وفيزيائية ممتازة مقارنةً بنظيراتها السائبة، على سبيل المثال، تحسن في ذوبان المواد الصلبة مع انخفاض حجم المتراكبات. فضلًا عن ، فإن جزيئات Ag-Au المصنعة باللون الأخضر والموزعة جيدًا تم الحصول على متراكبات نانوية من السبائك بطريقة بسيطة من

A. خطوة واحدة باستخدام مستخلص نبات براعم *S. aromaticum* ومستخلص أوراق *marmelos* كعوامل تثبيت/اختزال حيوي، *acacia auriculiformis* كمادة خافضة للتوتر السطحي طبيعية (الشكل 7). اختبر الأداء التحفيزي لمترابكات النانو ثلاثية الفلزات Ag-Au-Pd الناتجة عن LE (بنسبة ذرية 5.26:2.16:1.0) وLE+CE (بنسبة ذرية 11.36:13.14:1.0) كمحفز نانوي لعملية أكسدة الجلوكوز لتوفير حمض الجلوكونيك في ظروف معتدلة دون أي تهوية خارجية. فضلا عن ، أظهرت مترابكات النانو ثلاثية الفلزات المُحضرة أنشطة مضادة للبكتيريا فعالة ضد بكتيريا *Escherichia coli* كنموذج لبكتيريا سالبة الجرام (Nasrollahzadeh et al., 2020).



الشكل 15.1 رسم تخطيطي لتصنيع مترابكات نانوية ثلاثية الفلزات ونشاطاتها التحفيزية في أكسدة الجلوكوز و/أو التطبيقات المضادة للميكروبات (Nasrollahzadeh et al., 2020).

باستخدام مستخلصات جذور الكزبرة في نظام مائي دون استخدام أي عوامل اختزال/مواد خافضة للتوتر السطحي خارجية (Binod et al., 2018). استُخدمت مترابكات النانو من السبائك ثلاثية الفلزات (كروية، حوالي 70 nm) كمحفز نانوي فعال وقابل لإعادة التدوير لاستشعار غازات مثل الميثانول والإيثانول والأمونيا والأسيتون. في دراسة أخرى، أنتج مترابكات نانوية ثلاثية الفلزات من *Vitex agnus-castus* بطريقة صديقة للبيئة باستخدام مستخلص مائي من نبات *Vitex agnus-castus*، إذ أظهرت هذه المترابكات النانوية ثلاثية الفلزات (كروية وملتصقة، 5-25 نانومتر) إمكانية المعالجة التحفيزية الفعالة لمياه الصرف الصحي، وتحلل الأصباغ العضوية مثل البنفسجي البلوري والأزرق (Dobrucka, 2021). بشكل عام، كانت العديد من المواد النشطة بيولوجيًا في نبات *Vitex agnus-castus* L، مثل الفلافونويدات المحبة للدهون (كريسوسبيلينول د

وكاستيسين)، والفلافونويدات الهيدروكسيلية، والجليكوسيدات الإيريديويدية (أغنوسيد وأوكوبين)، مسؤولة عن تكوين متراكبات نانوية ثلاثية الفلزات (Dobrucka, 2021). فضلا عن ، أظهرت متراكبات النانو ثلاثية الفلزات المسامية من الذهب والبلاديوم والروديوم أنشطة تحفيزية ملحوظة لاختزال البار-نيتروفيينول، والذي يمكن استخدامه لإزالة اللون من مياه الصرف الصحي من خلال التحلل التحفيزي لأصباغ الأزو. بالإضافة إلى ذلك، يمكن إزالة الأمين الناتج من مياه الصرف الصحي عن طريق الامتزاز على الدولوميت الناتج عن النفايات الصلبة الصناعية (Sahoo et al., 2015).

2.7.1 علاج وتشخيص السرطان Cancer Therapy and Diagnosis

لا يزال السرطان أحد أهم تحديات الصحة العامة في جميع أنحاء العالم، حيث يؤثر على ملايين الأفراد والأسر كل عام. يتميز السرطان بالنمو والانتشار غير المنضبط للخلايا غير الطبيعية في الجسم، مما قد يؤدي إلى مضاعفات صحية خطيرة، وفي النهاية، الوفاة. ويتجلى تعقيد السرطان في أنواعه العديدة، ولكل منها أسبابها وأنماط تطورها واستجاباتها العلاجية المميزة. تسهم عوامل مثل العوامل الوراثية وخيارات نمط الحياة والتعرضات البيئية والالتهابات في خطر الإصابة بالسرطان، مما يجعل الوقاية والكشف المبكر أمرًا بالغ الأهمية في مكافحة هذا المرض. وقد تكثفت الجهود المبذولة لمعالجة مشكلة السرطان في السنوات الأخيرة، مع التقدم في البحث والتكنولوجيا وخيارات العلاج. وقد أظهرت طرق الكشف المبكر، مثل الفحوصات والاختبارات الجينية، نتائج واعدة في تحسين معدلات البقاء على قيد الحياة من خلال تحديد السرطانات في مراحل أكثر قابلية للعلاج. كما تعمل الابتكارات في الطب الشخصي والعلاج المناعي على إعادة تشكيل نماذج العلاج، وتقديم مناهج مصممة خصيصًا تستهدف خصائص محددة لخلايا السرطان (Hashem et al., 2025). تُعدّ المتراكبات النانوية ثلاثية الفلزات، المكونة من ثلاثة الفلزات مختلفة، ابتكارًا واعدًا في مجال تقنية النانو لعلاج السرطان. ويستكشف العلماء خصائصها الفريدة، مثل مساحة السطح المحسنة، والخصائص البصرية القابلة للضبط، والتوافق الحيوي المحسن، مما يُعزز بشكل كبير فعالية العلاجات، مثل توصيل الأدوية المُستهدفة والعلاج الضوئي الحراري (Andoh et al., 2024). ومن خلال هندسة هذه المتراكبات النانوية لاستهداف الخلايا السرطانية تحديدًا، يهدف الباحثون إلى تقليل الضرر الذي يلحق بالأنسجة السليمة مع تعظيم الآثار العلاجية. فضلا عن ، يُمكن أن تُؤدي التأثيرات التآزرية للفلزات المُدمجة إلى تحسين قدرات التصوير والتشخيص، مما يُتيح الكشف المُبكر عن الأورام وعلاجها بدقة أكبر. يمثل هذا النهج متعدد الأوجه أحدث التطورات في المعركة المستمرة ضد السرطان، مما يوفر الأمل في خيارات علاجية أكثر فعالية وأقل تدخلًا (Hashem et al., 2025, Pourmasoumi et al., 2024).

8.1 أهداف البحث

Research objectives

تكتسب المتراكبات النانوية ثنائية وثلاثية الفلز أهمية متزايدة لما تتمتع به من إمكانات هائلة المتراكبات النانوية متعددة الفلزات (Bi- and Tri-metallic Nanostructures) يهدف توليف هذه المتراكبات إلى الجمع بين الخصائص المرغوبة لكل فلز على حدة، أو خلق خصائص تآزرية (Synergistic) جديدة وغير متوقعة بفضل التفاعل بين الفلزات المكونة لذلك أهداف دراسة توليف متراكبات نانوية ثنائية وثلاثية الفلز بطرائق مختلفة ودراسة توصيفها وتطبيقاتها تتمحور حول النقاط الرئيسية التالية:-

1. توليف المتراكبات النانوية: تحضير متراكبات نانوية ثنائية وثلاثية الفلزات باستخدام طرائق كيميائية وخضراء (صديقة للبيئة) تتسم بقلّة التكلفة والكفاءة العالية.
2. ضبط الحجم، الشكل، والاستقرارية لتفادي تكتل المتراكبات وضمان الحصول على خصائص تآزرية (Synergistic) فريدة.
3. تشخيص المتراكبات المُخلقة بدقة باستخدام تقنيات المجهر الإلكتروني (SEM) وحيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل العنصري (EDX).
4. دراسة القدرة التنشيطية للمتراكبات ضد البكتيريا المقاومة، وقياس سميتها الخلوية تجاه الخلايا السرطانية (مثل الكبد وسرطان الدم).
5. تقييم مدى سلامة المتراكبات النانوية على الخلايا السليمة لضمان إمكانية تطبيقها في المجال الطبي بأمان

Abstract

Abstract

In this study, bimetallic and trimetallic Nanostructures were prepared using a novel, simple, inexpensive, and environmentally friendly method. This involved different preparation techniques, including chemical (co-precipitation), green chemistry (using a milk thistle seed extract), and physical methods using ultrasound and microwaves. The effects of adding different dispersing agents on the size of the prepared Nanostructures were also investigated. These agents included PVP, castor oil, and olive oil. The prepared bimetallic Nanostructures were: $ZnFe_2O_4$ (chemical), $Fe_{1.26}Mn_{0.74}O_3$ (green chemistry), Cr_2FeO (with the addition of olive oil), $Fe_2O_5Sr_2$ (with the addition of PVP), and $ZnFe_2O_4$ (with the addition of castor oil and microwaved $ZnFe_2O_4$). As for the trimetallic Nanostructures $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ chemical, $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ green chemistry, $Cr_2Fe_{0.91}Mg_{0.09}O_4$ by adding olive oil, $SrZn_2Fe_{16}O_{27}$ by adding PVP, $Fe_{1.38}Mn_{0.5}Zn_{0.41}O_4$ by adding castor oil, $Fe_{1.38}Mn_{0.5}Zn_{0.41}O_4$ using microwave Bimetallic and trimetallic Nanostructures were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), zeta potential (ZP), and dynamic optical scattering (DLS). The biological activity of Nanostructures as anticancer agents was investigated using both chemically prepared $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ and green chemistry-based methods at various concentrations on hepatocellular carcinoma (HCC) and leukemia (HL-60) cells over 48 hours. The activity of the bimetallic and trimetallic Nanostructures was also measured against two bacterial species (*P. aeruginosa* and *S. aureus*). X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the average crystalline size of the prepared bimetallic Nanostructures to be 31.20, 20.25, 22.37, 34.47, 31.16, and 23.64 nm, respectively. The average crystalline size of the tertiary Nanostructures was 20.67, 39.79, 37.11,

28.50, 36.28, and 46.45 nm, respectively. The ZP zeta potential of the divalent Nanostructures was measured as follows: 28-, 15.2-, 12.8-, 21.9-, 26.7-, 26.7- mV, while the ZP zeta potential of the trivalent Nanostructures was measured as follows: -39.1 , -0.9 , -29.8 , -17.1 , -29.08 , -29.08 mV. The average grain size using dynamic light scattering (DLS) for bimetallic Nanostructures was 539.8, 887.4, 5053.3, 439.3, 398.7, and 398.7 nm, respectively. The average grain size of trimetallic Nanostructures, as determined by DLS, was 601.9, 1266.4, 1041.0, 2795.7, 1097.4, and 1097.4 nm, respectively. The average crystal size in scanning electron microscopy (SEM) for bimetallic Nanostructures was 31.20, 20.25, 22.37, 34.47, 31.16, and 23.64 nm, respectively. The average crystal size in SEM for trimetallic Nanostructures was 31.20, 20.25, and 34.47 nm, respectively. 22.37, 34.47, 31.16, 23.64. As for the results of measuring the effectiveness of trimetallic Nanostructures as anticancer agents on HCC liver cancer cells and HL-60 leukemia cells through the MTT test using an ELISA device, by adding different concentrations (0, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000) ppm to the HCC liver cancer cell line and the HL-60 leukemia cell line, the results showed that the highest survival rate of liver cancer cells was at a concentration of 10 ppm and after 48 hours of chemical incubation of $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ was 81.53%, while the highest survival rate of cells for the green $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ Nanostructures was at a concentration of 250 ppm, 112.21% respectively, and the survival rate at the highest concentration was (70.27, 83.64) $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ (chemical, $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ green). The effectiveness of the trimetallic Nanostructures on HL-60 leukemia cells was measured consecutively. The results showed the highest survival rate of HL-60 leukemia cells at a concentration of 1000 ppm (103.89%) after 48 hours of incubation for the nanocomposite ($Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$ chemical), while the highest survival rate of HL-60 leukemia cells was at a concentration of 100 ppm after 48

hours (98.41%) for the nanocomposite ($\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ green). The minimum inhibitory concentration (MIC) was also measured on the isolates of two types of bacteria (*P. aeruginosa* and *S. aureus*) resistant to the test to determine the minimum inhibitory concentration (MIC) of the Nanostructures ZnFe_2O_4 , $\text{Fe}_{1.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$, Cr_2FeO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Sr}_2$, for the compounds $\text{Fe}_{1.83}\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.41}\text{O}_4$, prepared chemically, and $\text{Fe}_{1.83}\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.41}\text{O}_4$, prepared by green chemistry. To estimate the MIC of the studied materials, an ELISA was performed using successive concentrations of (4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024) $\mu\text{g/mL}$ with Mueller-Hinton Broth medium. All Nanostructures showed excellent activity in inhibiting the growth rate of antibiotic-resistant bacteria. To confirm the non-toxicity of the prepared Nanostructures, a hemolysis test was performed at three different concentrations of all prepared particles. The results demonstrated the non-toxicity of these particles and indicated that they can be utilized in the pharmaceutical industry.

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



Synthesis of Bi- and Tri-Metallic Nanostructures by Different Methods and Study of Their Characterization and Applications

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

Zina Ali Badeer

Supervised by

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

2026 A.D.

1447 A.H.