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

تحضير وتوصيف جسيمات نانوية لبعض كربونات الفلزات الأنتقالية ودراسة فعاليتها كمضاد للسرطان

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديإلى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من الطالبة

رغداء عبد اللطيف مجيد

بكالوريوس كيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة ديالى

(2009-2008)

إشراف

أ.م.د. مصطفى عبد المجيد حميد

1444هـ 2022 م

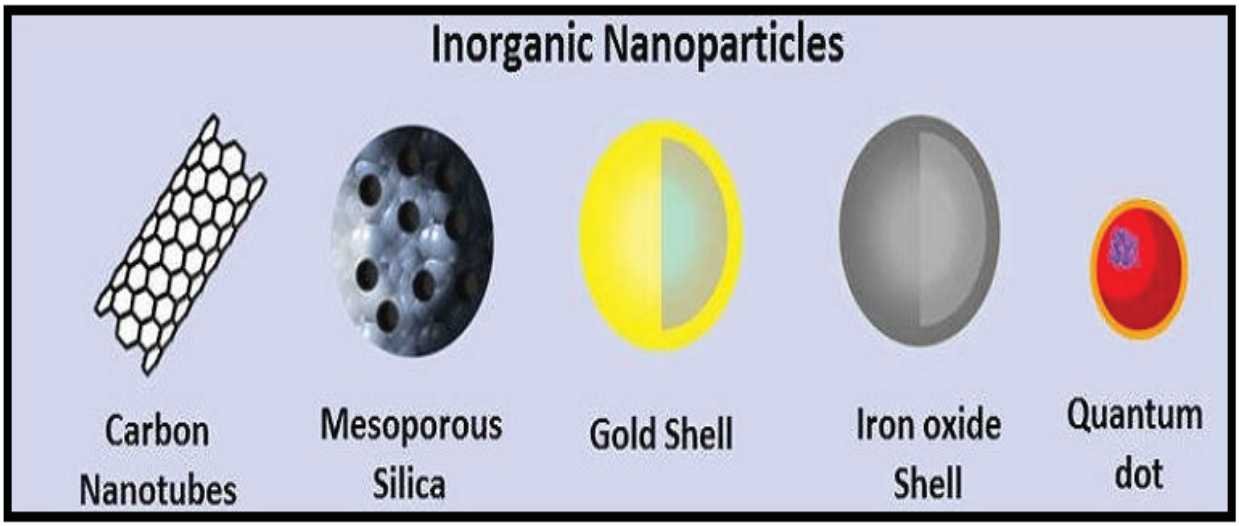
الفصل الأول

المقدمة

Introduction

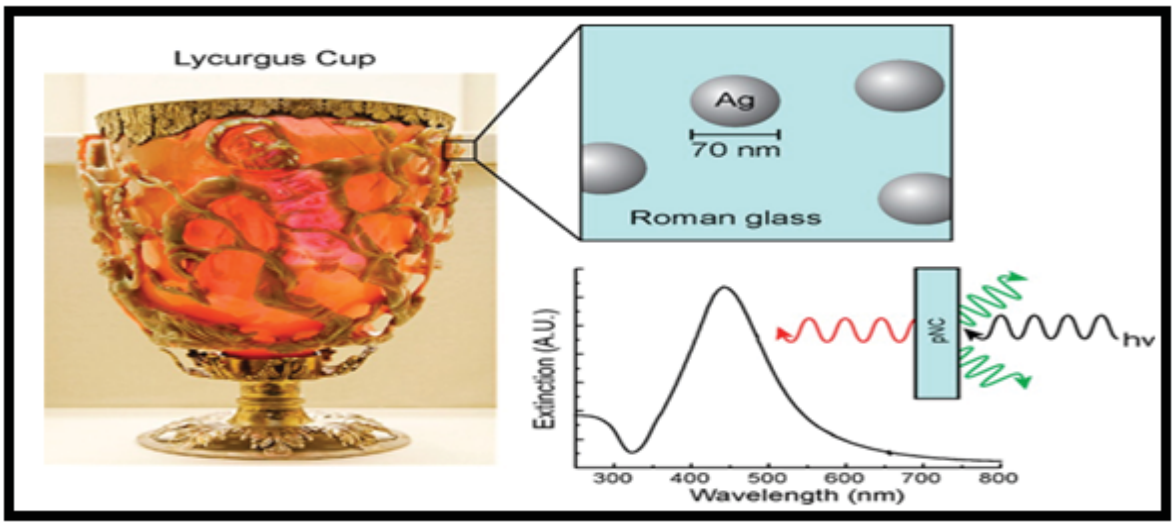
1.1تاريخ المواد اللاعضوية النانوية The history of inorganic nanomaterials

المواد اللاعضوية النانوية (inorganic nanomaterials) هي مواد يتراوح حجمها بين (1-100 نانومتر) في بعد واحد على الأقل ويمكن الحصول عليها من مصادر طبيعية ومصادر صناعية او كيميائية [1،2]. وتكون هذه الجسيمات النانوية Nanoparticles(NPs) بأشكال هندسية مختلفةكماهومبين في الشكل (1.1) [3].



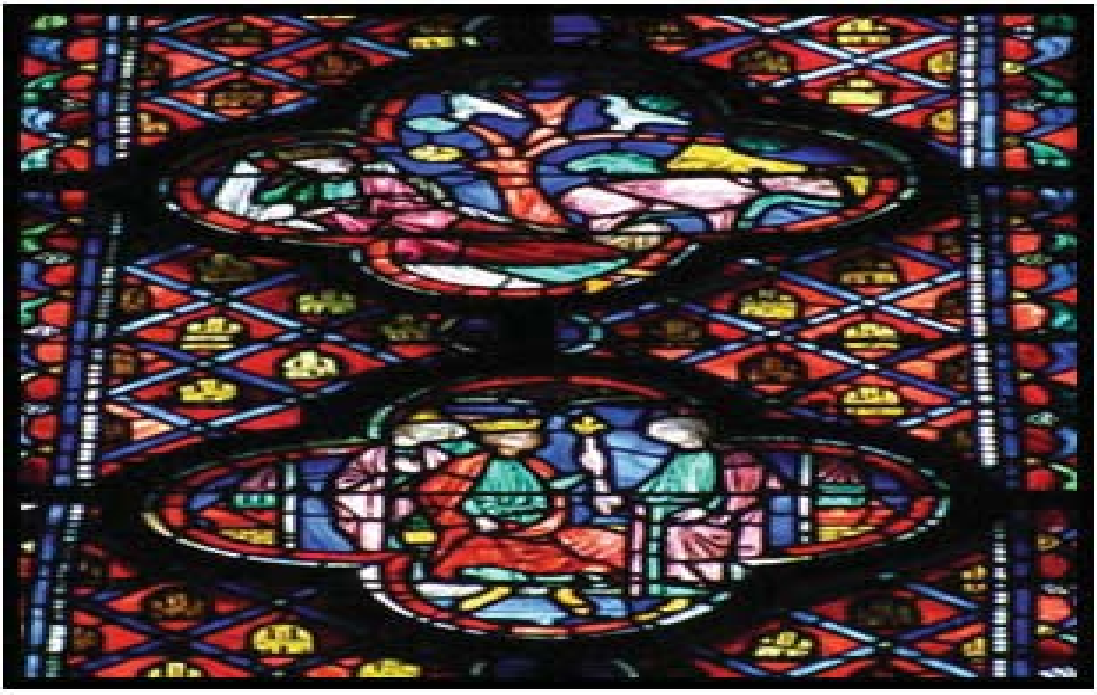
الشكل (1.1) أنواع مختلفة من الجسيمات النانوية غير العضوية

تم استخدام المواد اللاعضوية النانوية منذ عصور ما قبل التاريخ في كل من حضارة وادي النيل وبلاد ما بين النهرين أستخدم قدماء المصريين المواد اللاعضوية النانوية منذ أكثر من 4000عام. قاموابتحضير أول صبغة اصطناعية باستخدام خليط متكلس من الزجاج والكوارتز. بدأ سكان بلاد ما بين النهرين في القرن التاسع بأستخدام الخزف المصقول للزينة ذات البريق المعدني. أظهرت هذه الزخارف خصائص بصرية مذهلة بسبب وجود NPs (CuأوAg) المتميزة المعزولة داخل طبقات التزجيج الخارجية. هذه الزخارف هي مثال للجسيمات النانوية المعدنية التي تعرض ألوانا خضراء وزرقاء ساطعة متقزحة تحت ظروف إنعكاس معينة[4،5]. من أشهر الأمثلةعلى استخدام NPs المعدنية القديمة كأس زجاجي روماني Lycurgus مصنوع من زجاج مزدوج اللون يظهر ألوانا مختلفة الأحمر عندما يمر الضوء من الخلف والأخضر عندما يمر الضوء من الأمام وتحتوي على جسيمات Ag وAu النانوية و بنسبة3: 7بالإضافة إلى حوالي 10٪ من النحاس [6]. كما هومبين في الشكل (2.1) [7].



الشكل (2.1) كأس زجاجي روماني Lycurgus

تم إنتاج الزجاج الملون الأحمر والأصفر الموجود في كنائس العصور الوسطى من خلال دمج جسيمات Ag و Au، على التوالي كمامبين في الشكل (3.1) [8].

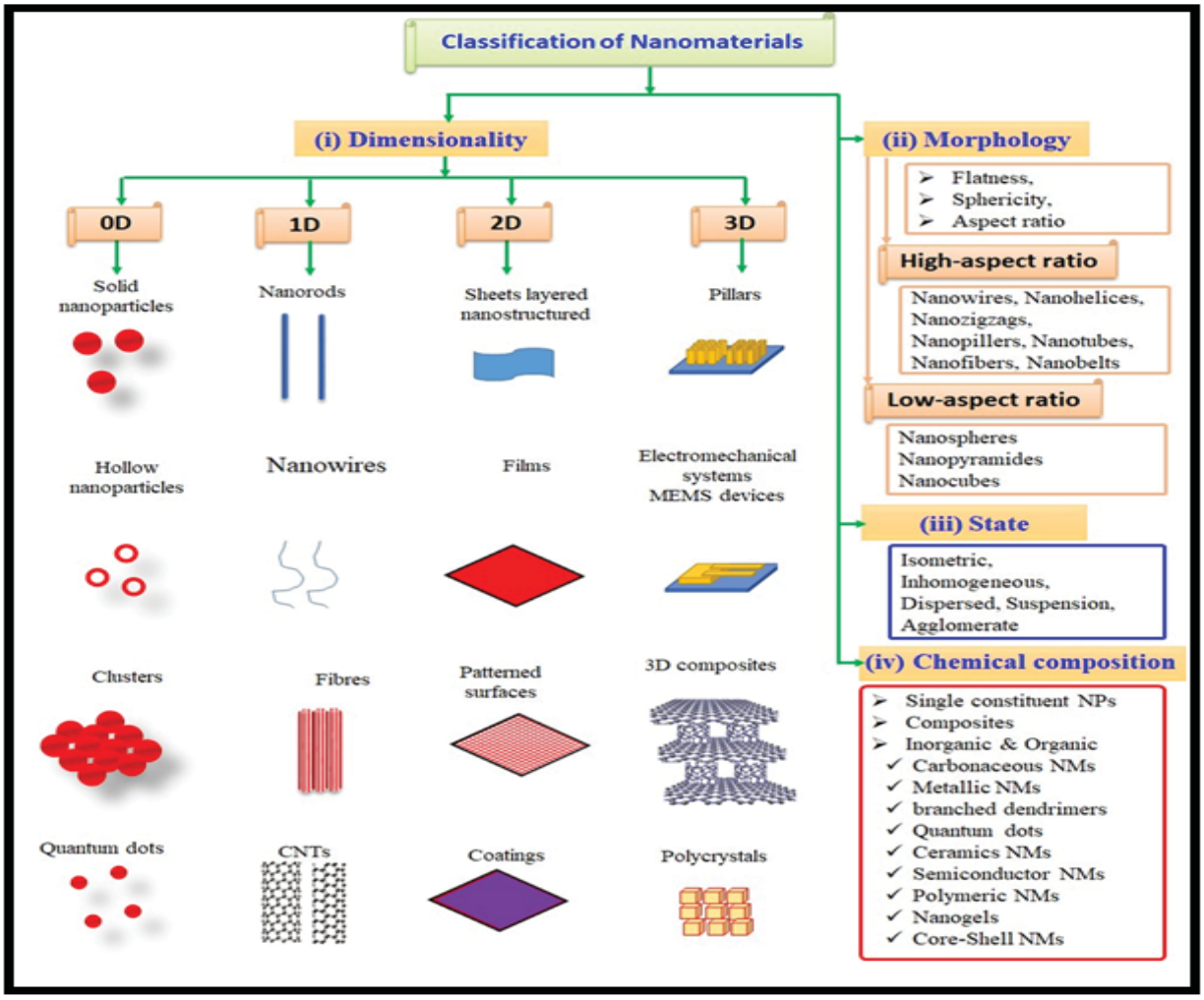


الشكل (3.1) الزجاج الملون في كنائس العصور الوسطى

يتم إستخدام NPs على نطاق واسع في مختلف المجالات الصناعية والتطبيقية والطبية في عام 2014 هناك حوالي 1814 منتجًا استهلاكيًا قائمًا على تكنولوجياالنانوومتوفر تجاريًا في أكثر من 20 دولة [9].

2.1 تصنيف المواد النانوية Classification of nanomaterials

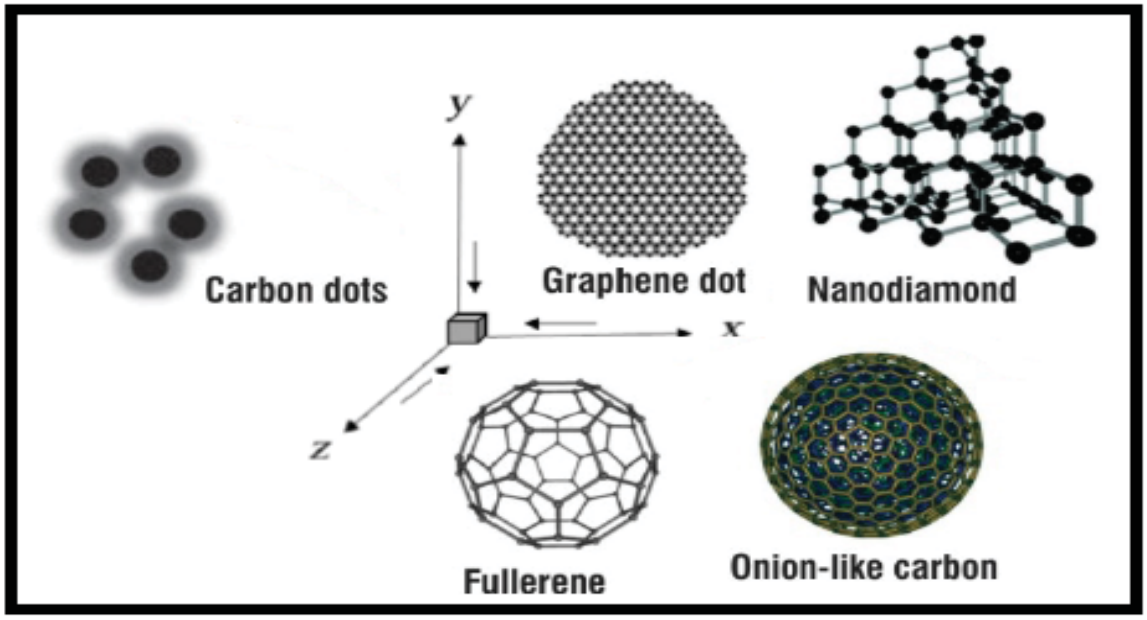
يمكن تصنيف المواد النانوية بشكل عام بناءً على مورفولوجيتها و تشكلها وتركيبها وطبيعتها الكيميائية وتكوينها والوظيفة والخواص الفيزيائية والكيميائية ودرجة التبلور يعتمد هذا التصنيف أيضًا على حجمها الذي يتراوح من 1 إلى 100 نانومتر في واحد على الأقل؛ وكذلك يمكن تصنيف المواد النانوية (NMs) Nanomaterials بالاعتماد على أبعادها إلى صفرية الأبعاد (0D) ، أحادية الأبعاد (1D)، ثنائية الأبعاد (2D) ، و ثلاثية الابعاد [10].كما هومبين في الشكل (4.1) [11].



الشكل (4.1) تخطيط لتصنيف المواد النانوية بناءً على معايير مختلفة.

1.2.1 المواد النانوية ذات الأبعاد الصفرية Zero-Dimensional Nanomaterials (0D)

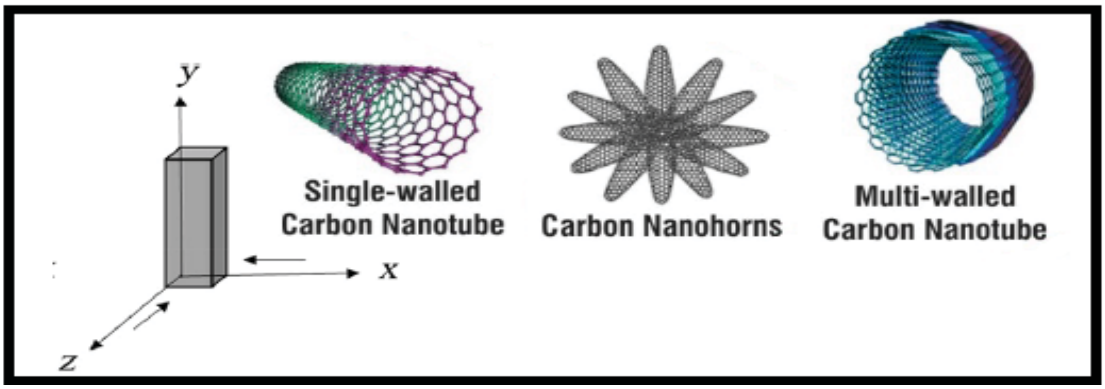
تعدُّ هذه المواد أكثرالمواد النانوية شيوعًا تكون جميع أبعادها داخل المقاييس النانوية [12].الأمثلة الأكثر شيوعًا لهذه الجسيمات هي النقاط الكمومية والمجالات الكروية المجوفة ، وعدسات النانو والفوليرين ، والجسيمات النانوية المغناطيسية[13،14]. نظرًا لاستقرارها البصري ، والتألق الضوئي المعتمد على الطول الموجي ، نفاذية الخلية ، والتوافق الحيوي فأن هذه المواد النانوية مثيرة للإهتمام في تطبيقات الإلكترونية الضوئية والطبية الحيوية [15].الشكل (5.1) يوضح الهياكل النانوية الكربونية صفرية الابعاد[16].



الشكل(5.1) الهياكل النانوية صفرية البعد.

2.2.1 المواد النانوية أحادية الابعاد One Dimensional Nanomaterials(1D)

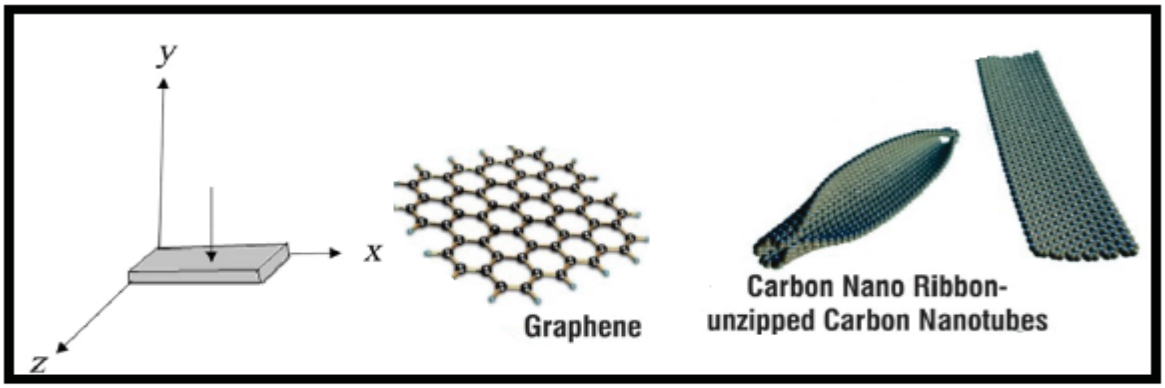
هي المواد التي يكون لها بعد واحد أكبر من 100 نانومتر والأبعاد الأخرى ضمن نطاق النانو. الأمثلة الأكثر شيوعا للجسيمات النانوية أحادية البعد هي الأنابيب النانوية ، وخيوط أوألياف نانوية ،والأقراص النانوية ،والبوليمر والمعدن[17،18]. تُظهر الهياكل النانوية غير العضوية 1D خصائص كهربائية وبصرية ممتازة ومعدل إعادة الإرتباط الإشعاعي ، واستقرار طويل الأمد مما توفر فرصًا محتملة لتصنيع الأجهزة الإلكترونية الضوئية والإلكترونية العالية الأداء [19]. الشكل (6.1) يوضح اشكالا مختلفة من المواد النانوية أحادية البعد [20] .



الشكل(6.1) الهياكل النانوية المواد النانوية أحادية البعد.

3.2.1 المواد النانوية ثنائية الابعاد Two Dimensional Nanomaterials(2D)

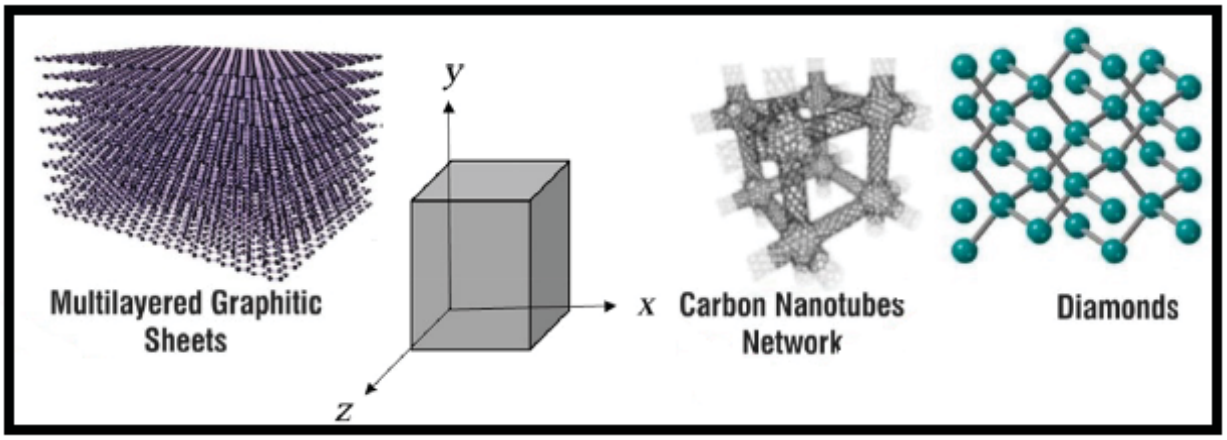
هي المواد التي يكون لها بعدين أكبر من النانو (100 نانومتر) كماهومبين في الشكل (7.1)[21]. ثنائية الأبعاد تتضمن طبقة واحدة ومتعددة الطبقات.الأمثلة الأكثر شيوعًا لهذا النوع هي الأغشية النانوية و الألواح النانوية والطلاء النانوي والأقراص النانوية وصفائح النانو. ولهذه الفئة من المواد النانوية لها تطبيقات في أجهزة الاستشعار والإلكترونيات والطب الحيوي. توفر السماكة الذرية وميكانيكية عالية وشفافية بصرية [22].



الشكل (7.1) الهياكل النانوية ثنائية البعد

4.2.1 المواد النانوية ثلاثية الأبعاد Three Dimensional Nanomaterials(3D)

هذه المواد تكون ذات ثلاثة أبعاد أكبرمن 100 نانومتر. وهذه المواد لها أما تركيبا بلوريا أوبعض خصائص النانو نتيجة احتوائها على مواد صفرية أو أحادية أوثنائية البعد هذه المواد بشكل عام غير مسامية بطبيعتها ولها العديد من التطبيقات. الأمثلة الأكثر شيوعًا للمواد النانوية ثلاثية الأبعاد الأنابيب النانوية والفوليرين والبراعم الكربونية والبلورات المتعددة [24،23]. الشكل (8.1) شكل المواد النانوية ثلاثية البعد [25].

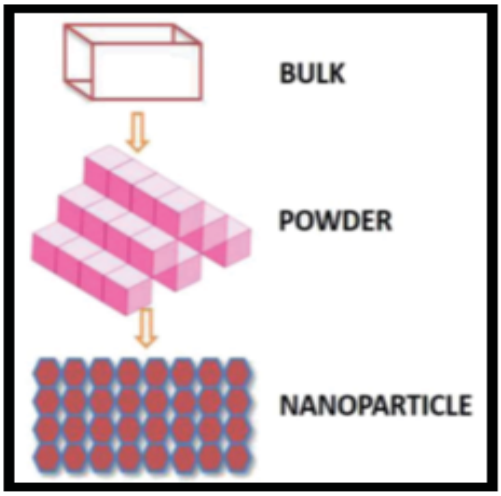


الشكل(8.1) الهياكل النانوية ثلاثية البعد.

3.1 طرائق تحضير المواد النانوية

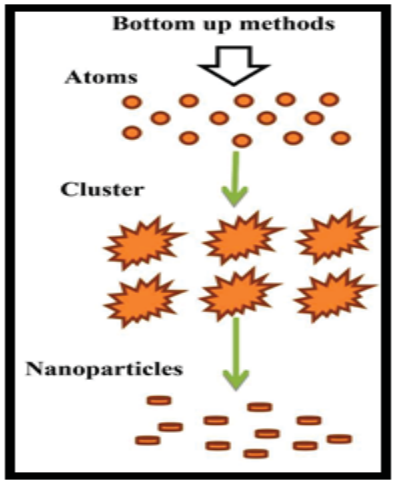
Methods of metallic nanoparticle preparation

تحضر الجسيمات النانوية بنهجين أساسيين من أعلى إلى الأسفل(Top-down) ومن أسفل إلى أعلى (Bottom-up)، الاختلاف الرئيس بهذه الطريقتين في بدء مادة تحضير الجسيمات النانوية[27،26].إذ في طريقة من الأعلى للأسفل يتم في هذه الطريقة تشمل تقسيم المواد الصلبة الكبيرة المنتظمة إلى أجزاء أصغر لتشكيل جسيمات نانوية، بواسطة معالجات فيزيائية وكيميائية مختلفة ويشمل طرقًا مثل الطحن الميكانيكي ، والاستئصال بالليزر ، والاستئصال الحراري ومع ذلك ، فأن جودة الجسيمات النانوية التي يتم تحضيرها بهذه الطريقة تكون مقبولة لكنها تكون ضعيفة بالمقارنة مع المواد التي تنتجها طريقة من الأسفل إلى الأعلى. [29،28]. من مميزات هذه الطريقة إنتاج واسع النطاق ، و لا تتطلب أي تنقية كيميائية ولهذه الطريقة عيوب منها تقنية باهظة الثمن ، توزيعات الحجم والشكل تكون غير متناسقة ، صعوبة التحكم في معاملات الترسيب كذلك تظهر عيوب بسبب معدات الطحن [30]. يمكن توضيح هذه الطريقة في الشكل (9.1) [31].



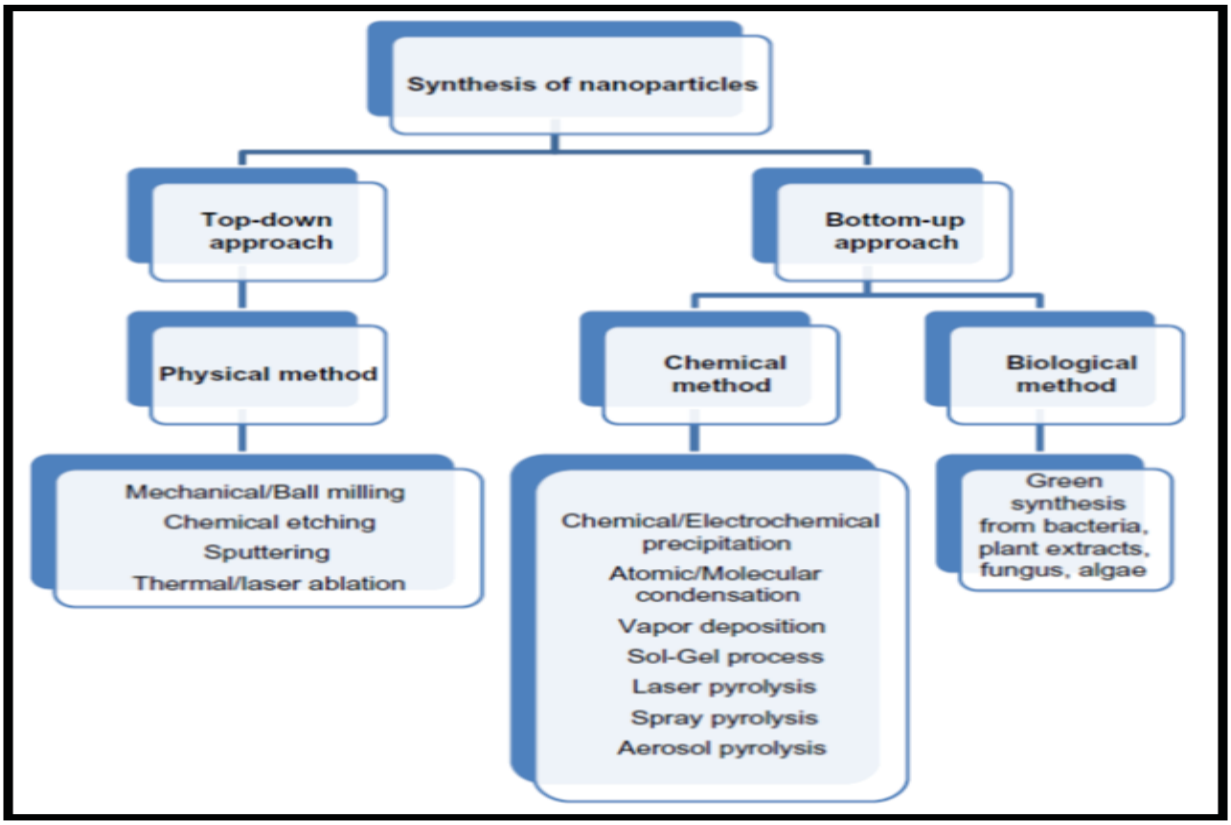
الشكل (9.1) تحضير الجسيمات النانوية بواسطة طريقة من الاعلى للأسفل.

أما في الطرق من أسفل إلى أعلى تكون الذرات والجزيئات هي مادة البدء عادةً ما تستخدم هذه الطريقة لتحضير معظم المواد النانوية (1-100 نانومتر)، فهي تؤدي دوراً أساسيًا في إنتاج الهياكل النانوية والمواد النانوية [32]. يشمل المسار التصاعدي التجميع الذاتي ، والإشعاع بالميكروويف والمعالجة الحرارية. في التجميع الذاتي تنظم الذرات أو الجزيئات نفسها في هياكل نانوية مرتبة عن طريق التفاعلات الكيميائية والفيزيائية. أما التجميع الموضعي هو الأسلوب الوحيد الذي يمكن عن طريقه وضع ذرات مفردة أو جزيئات أو مجموعة بحرية واحدة تلو الأخرى.طرق التخليق الكيميائي الرطب (هلام محلول ، مستحلب دقيق ، والتساقط المشترك) هي أمثلة على الأساليب التصاعدية [33،34]. ومن مميزات هذه الطريقة تكون رخيصة الثمن وذات جودة عالية وتطبيقاتها أكثر [30]. يمكن توضيح هذه التقنية في الشكل (10.1) [35].



الشكل (10.1) تحضيرالجسيمات النانوية بواسطة عملية ميكانيكية طريقة من الاسفل إلى الأعلى.

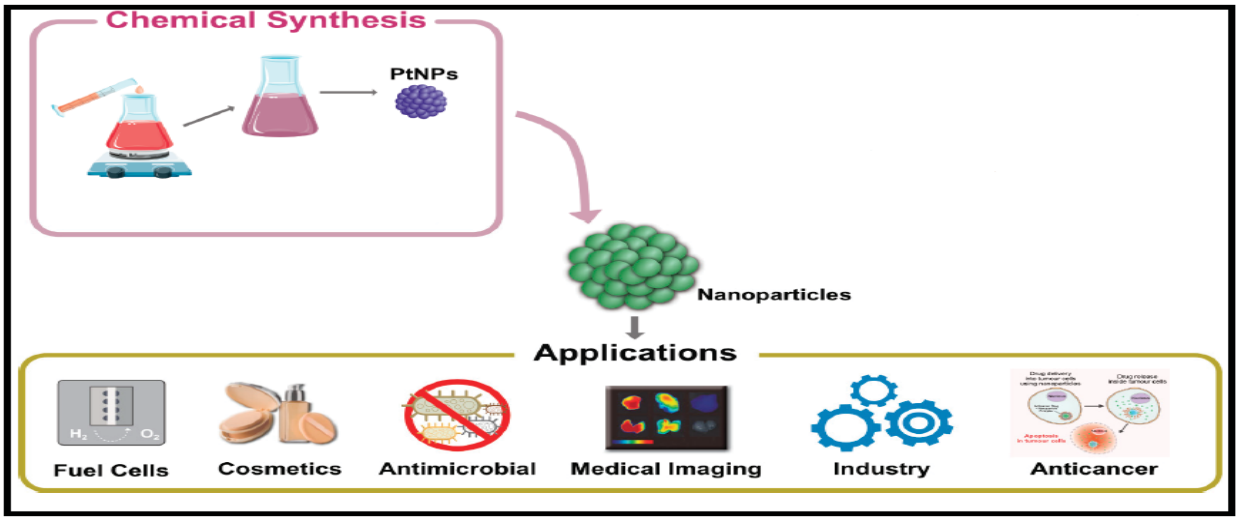
ويمكن تقسيم طرق التخليق Nanomaterials إلى ثلاث مجموعات (فيزيائية ،كيميائية،بيولوجية). كما موضحة في الشكل (11.1) [36] .



الشكل (11.1) طرق تخليق المواد النانوية

1.3.1 الطرائق الكيميائية Chemical Methods

تتبع الطرق الكيميائية النهج التصاعدي. تتمثل المزايا السائدة للطرق الكيميائية في إمكانية التحكم في حجم المادة النانوية والتشكل والحصول على مواد نانوية عالية الاستقرار. ومع ذلك ، فهي تتطلب كيماويات خطرة للتصنيع [38،37].ومن هذه الطرق التي تعتمد على هذا النهج هي الاختزال الكيميائي(Chemical reduction) [39]. طريقة الهلام (سول – جل) (Sol-gel method)[40]، المستحلب الميكروي (Micro Emulsion) [41]، المذيبات الحرارية (Solvothermal)[42] ،الكهرو كيميائية (Electrochemical) [43]، والترسيب المشترك (Co-Precipitation) ، الكيمياء الضوئية (Photochemical) [44]. الشكل (1. 12) يوضح تحضير الجسيمات النانوية بأستخدام الطريقة الكيميائية [45].



الشكل (12.1) تحضير الجسيمات النانوية بأستخدام الطريقة الكيميائية

2.3.1 الطرائق البيولوجية Biological Methods

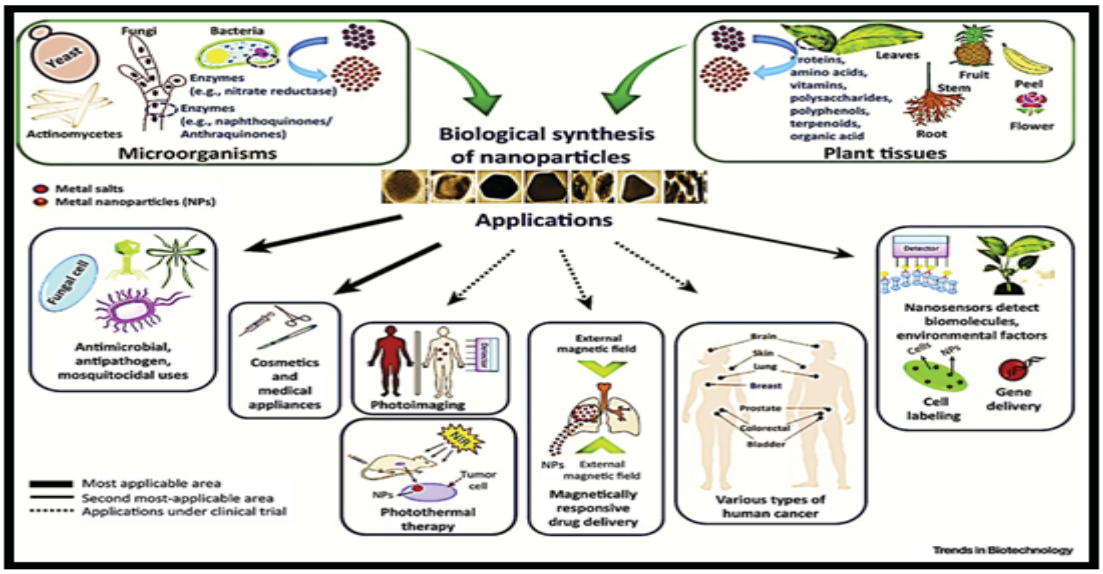
تتضمن الطرق البيولوجية لتحضير الجسيمات النانوية استخدام الكائنات الحية الدقيقة المختلفة وإنزيماتها والمنتجات النباتية مثل العزلات والمستخلصات. تضمنت مناهج الكيمياء الخضراء تقنيات جديدة لعمليات التوليف والتطبيقات العديدة للمواد الكيميائية لتقليل التهديد على الصحة والبيئة يتم تقسيم تخليق الجسيمات النانوية المعدنية الطبيعية الحيوية إلى فئتين:-

الأولى : التخفيض الحيوي في هذه الطريقة يتم اختزال أيونات المعادن كيميائيًا إلى شكل مستقر بيولوجيًا باستخدام الكائنات الحية الدقيقة وإنزيماتها. الهياكل النانوية المعدنية المتكونة مستقرة وخاملة بطبيعتها ويمكن فصلها بأمان عن العينة الملوثة .

الثانية: الامتصاص الحيوي هذه طريقة فريدة لتخليق الجسيمات النانوية ؛إذ يسمح للكاتيونات المعدنية في الوسط المائي بالارتباط بجدار خلية الكائن الحي مما يؤدي إلى تكوين جسيمات نانوية مستقرة بسبب جدار الخلية أو تفاعل الببتيد.

هذه التقنيات لها عدد من المزايا تعبر طريقة فعالة من حيث التكلفة وصديقة للبيئة ؛إذ إنَّ المواد النانوية ذات الحجم التركيبي الناتجة عن التخليق الحيوي تكون غير سامة وقابلة للتحلل البيولوجي بطبيعتها وكذلك التغلب على مشاكل مضاعفات التفاعل والتكلفة العالية ومسألة السلامة للطرق التقليدية ، ويمكن توسيع نطاقها بسهولة لإنتاج على نطاق واسع. بالإضافة إلى ذلك ، لاتتضمن الطريقة البيولوجية إستخدام الضغط العالي والطاقة ودرجة الحرارة والمواد الكيميائية السامة وتستهلك طاقة أقل . إنَّ أفضل ميزة هي قدرة التوليف

البيولوجي على تحسين الخصائص البيولوجية ، والتوافر البيولوجي ، والنشاط الحيوي ، والتوافق الحيوي وتقليل سميتها. ومع ذلك ، ومن عيوب هذه الطريقة يصعب التحكم في الشكل والحجم والنمو .كما إنَّ NPs الناتجة قد تفتقر إلى الأستقرار مقارنة بتلك التي تم الحصول عليها بإستخدام الطرق الفيزيائية والكيميائية [48، 47،46]. الشكل (13.1) يوضح تحضير الجسيمات النانوية بإستخدام الطريقة البيولوجية [49].



الشكل (13.1) تحضير الجسيمات النانوية بأستخدام الطريقة البيولوجية.

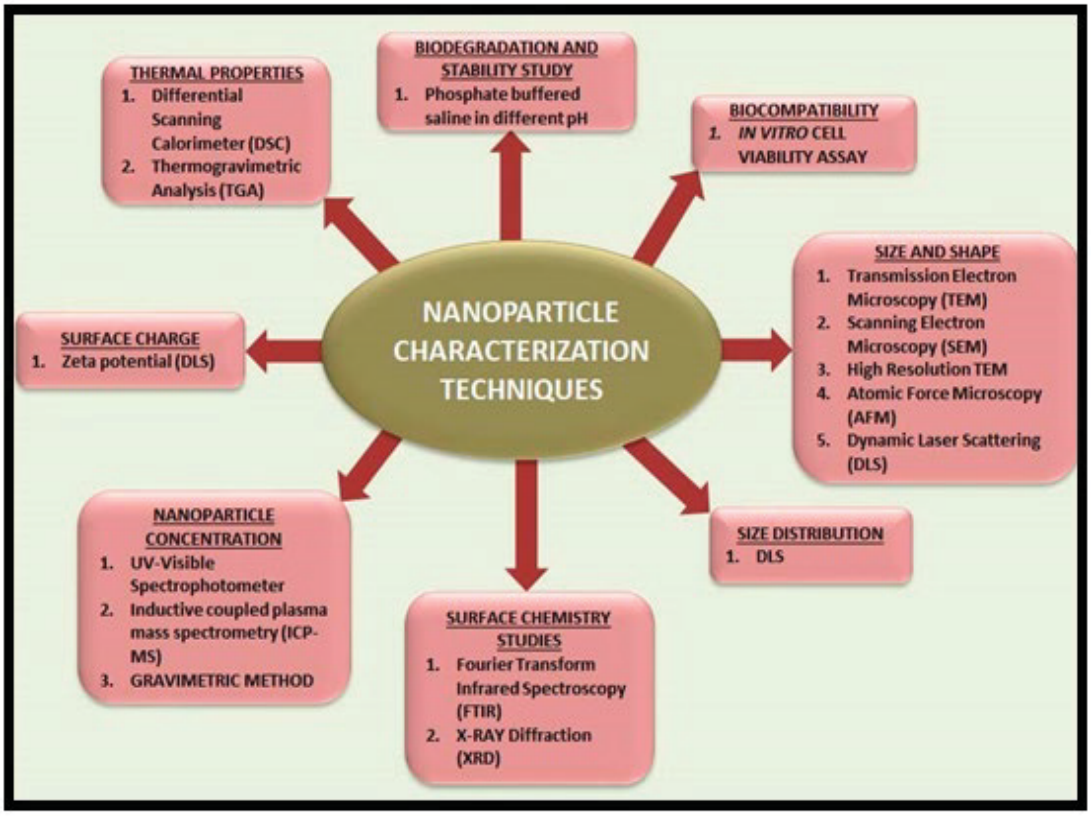
3.3.1 الطرائق الفيزيائية physical Method

يمكن تحضير المواد النانوية بأحدى الطرق الفيزيائية مثل ضغطًا ميكانيكيًا أو إشعاعات عالية الطاقة أو طاقة حرارية أو طاقة كهربائية للتسبب في تآكل المواد أو الإنصهار أو التبخر أو التكثيف.ومن مزايا الطرق الفيزيائية إنها نقية لعدم أستخدام المواد الكيمياوية ويكون حجمها وشكلها موحد أما عيوبها النفايات الناتجة أثناء التخليق تجعل العمليات الفيزيائية مكلفة اقتصاديا. إضافة إلى تكلفتها العالية ،كما إنَّ التعرض للأشعاع يتطلب طاقة عالية ودرجة حرارة وضغط وأستقرار أقل من أكثر الطرق الفيزيائية شيوعًا لتوليد NPs الطحن الكروي عالي الطاقة ، والأستئصال بالليزر ، وتكثيف الغاز الخامل ، وترسيب البخار الفيزيائي (Physical vapor deposition (PVD ، والإنحلال الحراري بالليزر، الترسيب بالرش المهبطي (Sputter Deposition) ، والتحلل الحراري باللهب(flame pyrolysis) [51،50].

4.1 طرق تشخيص المواد اللاعضوية النانوية

Methods for Characterization Inorganic Nanomaterials

الخواص التي يتم دراستها في توصيف وتشخيص NMs هي الشكل، الحجم ،توزيع الحجم، التكتل، شحنة السطح و مساحة السطح.إذ إنه يتم تشخيص المواد النانوية في فحوصات كيميائية وفيزيائية عدة قد يؤثر الحجم وتوزيع الحجم والتطبيقات الممكنة لـ NPs. بالإضافة إلى ذلك ، يتم فحص التركيب البلوري لـ NPs وتكوينها الكيميائي بدقة كخطوة أولى بعد تخليق الجسيمات النانوية.ستؤثر طرق القياس الموثوقة والقوية لـ NPs بشكل كبير على امتصاص هذه المواد في التطبيقات التجارية [52،53]. ومن طرق التشخيص المواد النانوية ؛ كما هو مبين في الشكل (14.1) [54].تحليل المجهر الألكتروني (SEM) ، تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) ، تحليل المجهر الإلكتروني (TEM) ، المسح المجهري النفقي (STM) ، الفحص المجهري للقوة الذرية (AFM) ، مطيافية رامان ، مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئي (UV-vis) ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، والتحليل الطيفي للإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS) ، وتشتت الضوء الديناميكي (DLS) وإنحراف الأشعة السينية (XRD) [55].

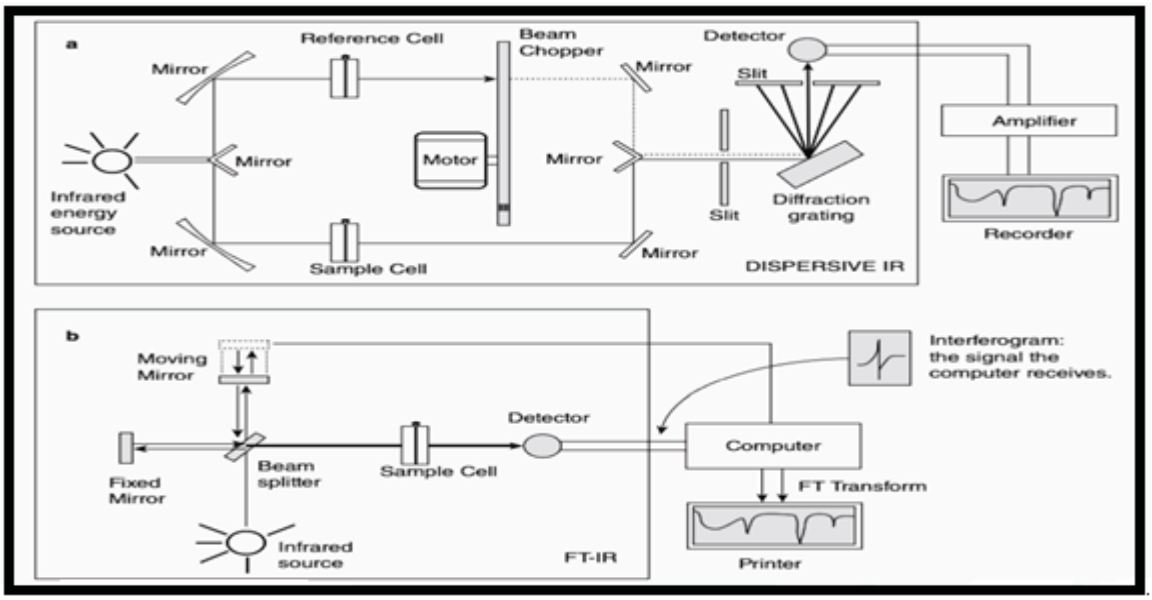


الشكل (14.1)أنواع مختلفة من تقنيات توصيف المواد النانوية.

1.4.1مطيافية فورية الأشعة تحت الحمراء

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

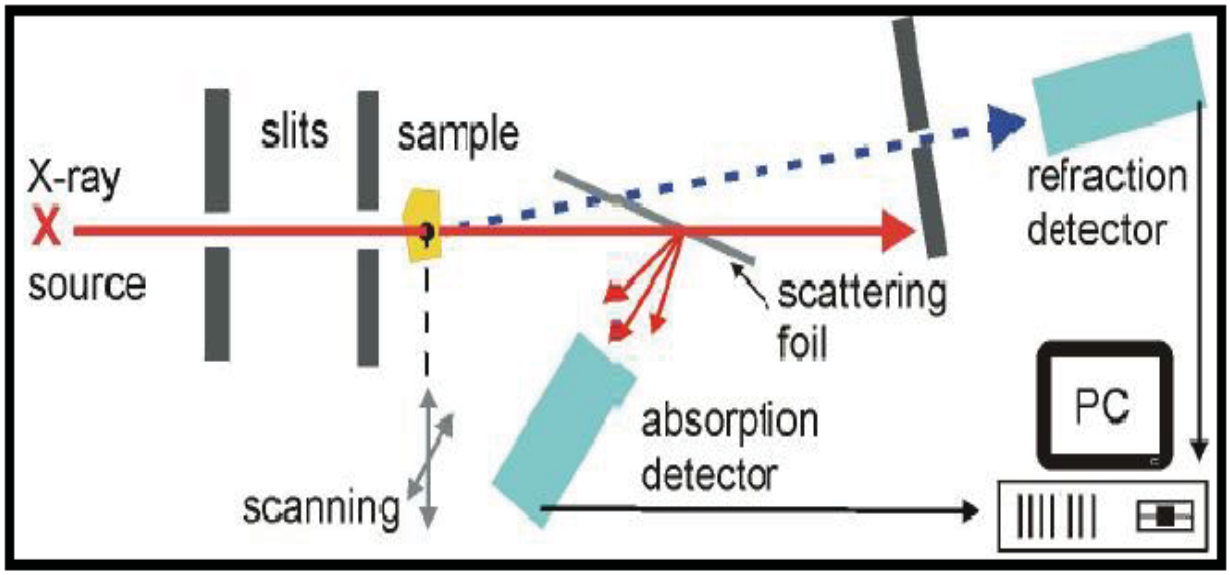
هو قياس تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع المادة عن طريق الانعكاس أو الانبعاث أو الإمتصاص.تستخدم لتحديد ودراسة المواد الكيميائية أو المجموعات الوظيفية في أشكال غازية أو صلبة أوسائلة وتشخيص المركبات الكيميائية عن طريق متابعة التغيرات والأزاحات في حزم أمتصاص المجاميع الفعالة الموجودة ضمن التراكيب الداخلية للمركبات قبل وبعد حصول التفاعل .من مميزات FTIR الحساسية العالية ، ومقياس التداخل العالية و التصوير الطيفي وغير مكلفة ماديا . يتم إجراء هذه التقنية باستخدام جهاز يسمى مقياس طيف الأشعة تحت الحمراء او(مقياس الطيف الضوئي) ينتج طيف للأشعة تحت الحمراء.يعتمد قياس FTIR على اهتزازات الروابط الجزيئية المتمركزة على ترددات مختلفة ونوع الربط. ويمكن تصويرطيفFTIR برسم بياني لأمتصاص ضوء الأشعة أو النفاذية على المحور الرأسي مقابل العدد الموجي أوالتردد على المحور الأفقي [56،57 ،58]. بهذه التقنية نحصل على أطياف مفردة ويحسب متوسط معلومات الامتصاص على حجم فتحة محدد مسبقا فيتم الحصول على الطيف المرغوب بعد أن قام مخطط التداخل بطرح طيف الخلفية من طيف العينة تلقائيا بواسطة برنامج تحويل فوريه للكومبيوتر [59].كما موضح في الشكل (15.1) [60].



الشكل (15.1) تخطيط لمطيافية الأشعة تحت الحمراء

2.4.1 حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD)

تستخدم بنطاق واسع في التحليل الكيميائي الكمي والنوعي خاصة في المجاهر الإلكترونية هذه الأشعة مشابهة للضوء ولكن الطول الموجي لها قصير تقنية التصوير تعتمد على تسجيل الشدة التي تمرخلال جسم ما بإستخدام أجهزة الكشف ممايسمح بجعل الهيكل الداخلي مرئي وذلك بسبب الإختلاف المحلي في الامتصاص يعتمد XRD على قدرة البلورات على حيود الأشعة السينية بطريقة تسمح بدراسة دقيقة لهيكل الطور البلوري تحتوي أنماط الحيود المسجلة على مساهمات مضافة للعديد من السمات الهيكلية الدقيقة يتم إجراء مسح قصير للأجهزة لقياسات XRD. بعد ذلك يتم وصف طرق تحليل الطور وقياسات الإجهاد المتبقية [61]. كماهومبين في الشكل (16.1).يوفرXRD معلومات عن الهياكل والمراحل والتوجهات الكريستالية المفضلة والمعلمات الهيكلية الأخرى ، مثل متوسط حجم الحبيبات ، والتبلور ، والإنفصال ، وعيوب البلورات[62،63].

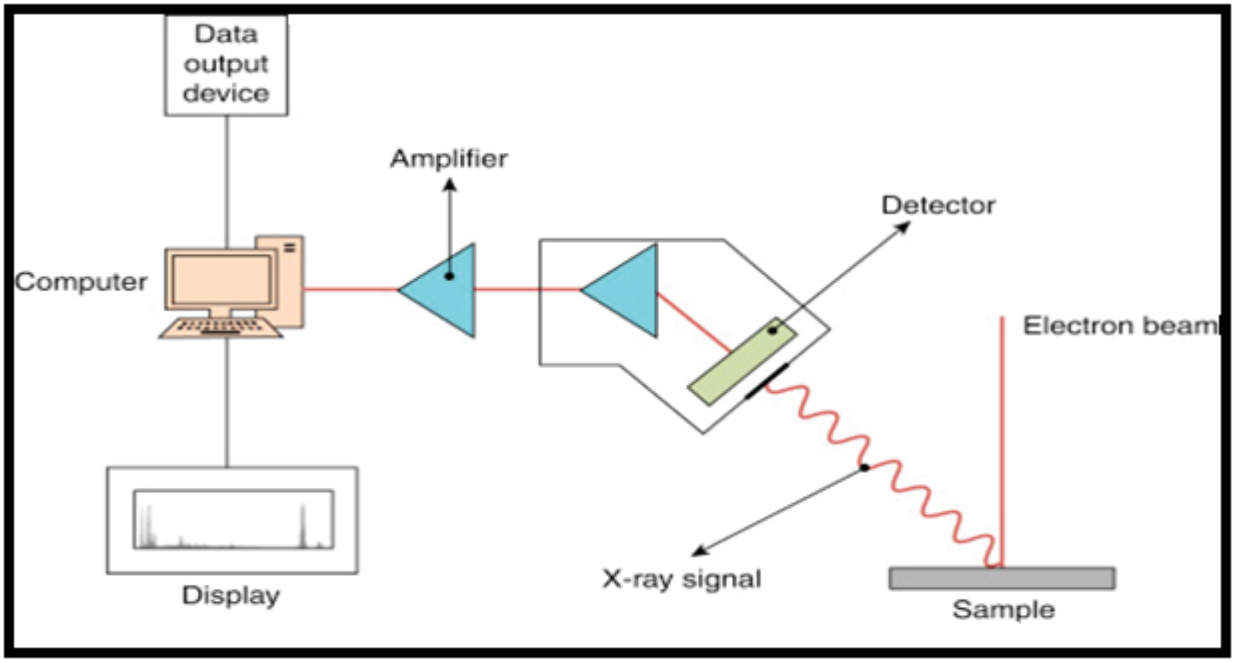


الشكل (16.1) جهاز حيود الأشعة السينية

3.4.1 الأشعة السينية المشتتة للطاقة Energy dispersive x-ray analysis(EDX)

تقنية تستخدم لتحليل العناصر القريبة من السطح وتقدير النسبة لها في موقع مختلف وهذا يعطي خريطة شاملة للعينة و يتضمن تطبيق EDX تقييم المواد وتحديدها ، وتحديد التلوث . تتفاعل العينات مع الحزمة وتنتج أشعة سينية مميزة. نظرًا لمبدأ عدم احتواء أي عنصر من العناصر على نفس طيف إنبعاث الأشعة السينية ، يمكن التمييز بينها وقياس تركيزها في العينة . الأشعة السينية هي نتيجة الحزمة الأولية لتفاعل

الالكترون مع نواة ذرة العينة. ستثير شعاع الإلكترون الأساسي الالكترون في نواة الذرة ، ويخرجه من النواة ويخلق ثقبا الكترونيا . سيحل إلكترون من الغلاف الخارجي (طاقة أعلى) للذرة محل الإلكترون المقذوف المفقود ويطلق الأشعة السينية الزائدة. تتكون الأشعة السينية المنبعثة من سلسلة الأشعة السينية (الناتجة عن تباطؤ الإلكترون) والأشعة السينية المميزة (الناتجة عن إلكترون الغلاف العالي الذي يملأ ثقب الإلكترون في قشرة النواة) لا تعد استمرارية الأشعة السينية ذات أهمية قصوى لتحديد العناصر في العينة وتحتاج إلى تحديدها للتمييز بينها. يتم المساهمة في شدة استمرارية الأشعة السينية بواسطة عوامل مثل تيار المسبار ، والجهد المتسارع المزود ، والعدد الذري للعينة. من ناحية أخرى ، سيتم تسجيل خاصية الأشعة السينية بواسطة مطياف تشتت الطاقة لقياس التركيبة الأولية في العينة [64]. تعد تقنية التوصيف هذه ذات صلة بالمبدأ الأساسي للجدول الدوريإذيحتوي كل عنصر من عناصر الجدول الدوري على تكوين ذري فريد يعطي مجموعة معينة من القمم على طيف إشعاع الأشعة السينية [65]. يمكن توضيح طيف الأشعة السينية المشتت للطاقة في الشكل (17.1) [66].

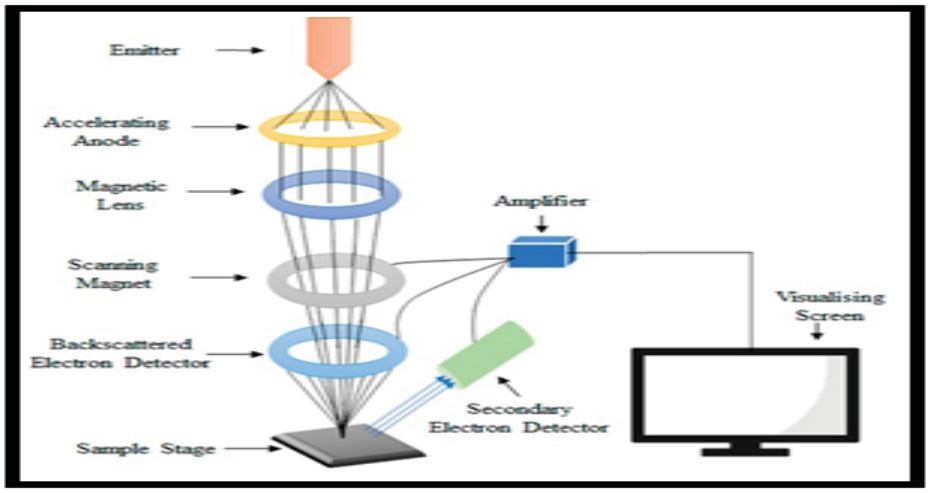


الشكل (17.1) طيف الأشعة السينية المشتت للطاقة

4.4.1 المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM)

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) هو مجهر إلكتروني قوي وسطح شائع يصور سطح العينة بإستخدام مسح شعاع الإلكترون عالي الطاقة. يقوم SEM بتكبير الصورة بأستخدام الالكترونات بدلا من الضوء الذي

تستخدمه المجاهر التقليدية كما هو مبين في الشكل (18.1) [67]. تستخدم المجهر الإلكتروني الماسح يقوم بأنشاء صور مكبرة باستخدام الأكترونات بدل موجات الضوء . إنَّ حدة الدقة هو خاصية جوهرية بسبب الطول الموجي الذي يتراوح من nm (400-700) إذ تتفاعل الأطوال الموجية الأقصر للأشعاع بقوة أكبر مع المواد النانوية [68].يعتمد مبدأ عمل SEM على توليد حزم إلكترونية لها خصائص مغناطيسيةحيث يتفاعل المجال المغناطيسي مع العينة لإنتاج إلكترونات ثانوية ومتفرقة تستخدم في الكشف. يتم تطبيق SEM في العديد من المجالات مثل العلوم البيولوجية والعلوم المادية والطب الحيوي يستخدم تطبيقSEM لتوصيف الخلايا وأسطح الأعضاء والأنسجة بناءً على صور ثلاثية الأبعاد [69].



الشكل (18.1) مخطط للمجهر الالكتروني الماسح

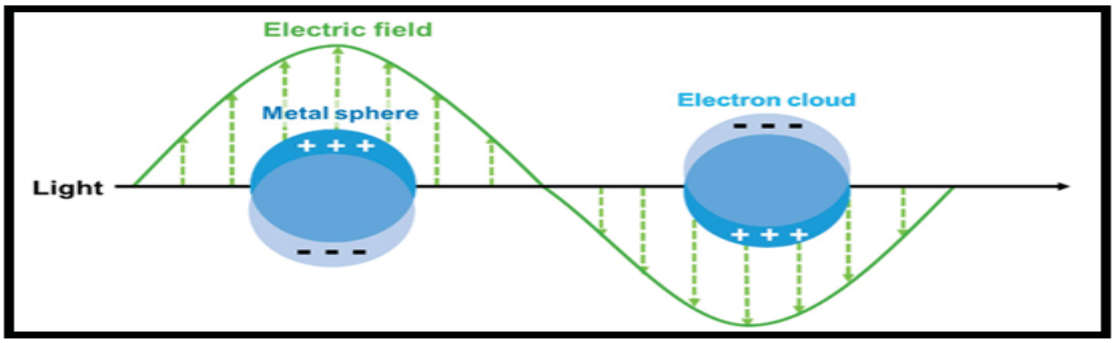
5.1 خصائص المواد اللاعضوية النانوية

Properties of Inorganic Nanomaterials

أهمية المواد اللاعضوية النانوية تكمن في الخصائص الكمية المميزة نظرا لصغر الحجم وكبر السطح ايضا فإن نسبة مساحة سطح المادة النانوية إلى كتلتها تكون أكبر من نفس النسبة في الجزيئات الكبيرة وهذا يؤدي إلى زيادة السرعة للتفاعل الكيميائي . التأثير الكمي له دور فعال في سلوك المواد النانوية ؛لأنه في المواد الكبيرة توجد نسبة صغيرة من الذرات بالقرب من السطح ولكن في المواد النانوية توجد نسبة كبيرة من الذرات بالقرب من المواد النانوية السطحية ولها خصائص مختلفة تمأما وهي زيادة الطاقة السطحية ، زيادة مساحة سطح الذرات ،زيادة الحبس الكمي ،وتقليل العيوب مقارنة بالجسيمات الكبيرة [70،71].

1.5.1 الخصائص البصرية Optical properties

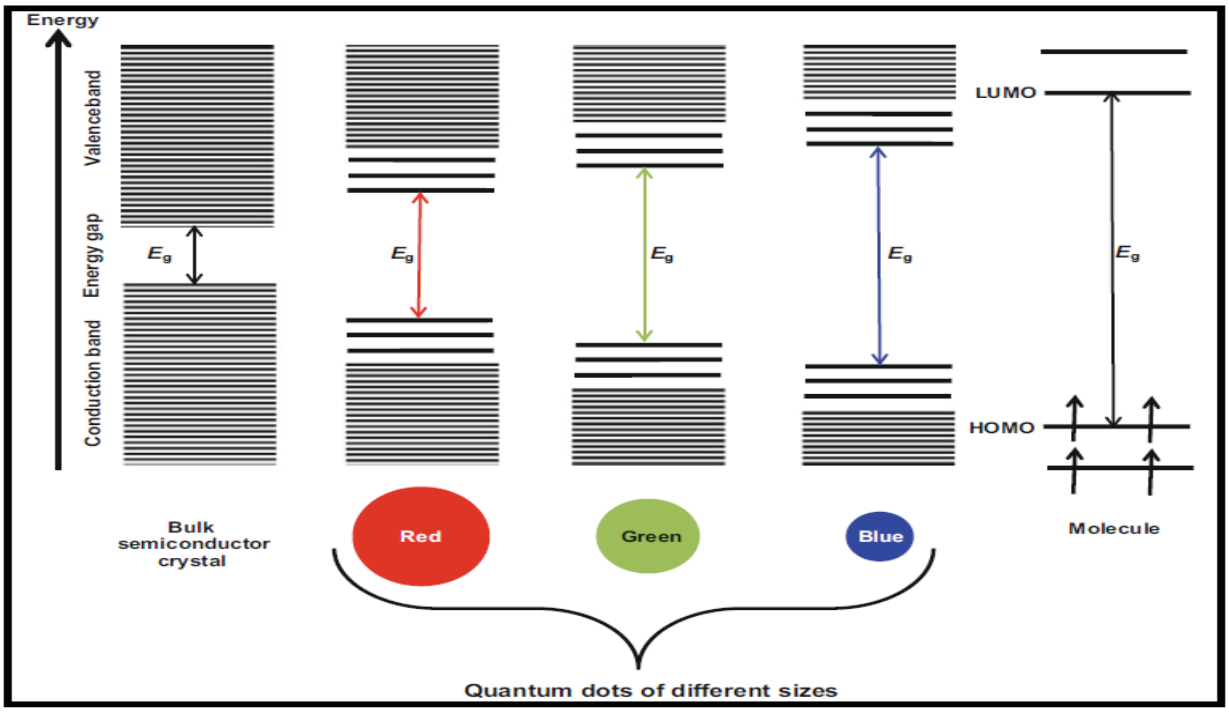
يمكن تحديد الخصائص البصرية عن طريق مبادئ الإضاءة الأساسية وقانون بير لامبرت إذ تمتلك المواد النانوية خواصا بصرية ذات قيمة تكنولوجية عالية لأن أطيافها تحتوي على بنيتها الإلكترونية وهذا يختلف بشكل واضح عن الجزيئات الكبيرة [72]. عند تقليل الحجم للمادة إلى حجم النانو يؤدي إلى التغير في الخواص البصرية للمادة بطريقتين مختلفتين هما الحبس الكمومي Quantum confinement للإلكترونات داخل الجسيمات النانوية ورنين البلازمون السطحي surface plasmodium ringing. إذا تم تقليل حجم المادة إلى ما دون الطول الموجي de-Broglie يحدث حبس كمي للشحنات وتبدو مستويات الطاقة منفصلة الشكل (19.1) يوضح كيف تصبح مستويات الطاقة أكثر تميزا عند تقليل المواد الكتلية إلى ثنائية البعد ثم إلى أحادية البعد وأخيراً إلى بعد صفري يجعل حصر مستويات الطاقة مظهر المادة مختلفًا لأنه يؤدي إلى تغيير لون المادة [73،74].



الشكل (19.1) رسم تخطيطي لتفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع قضبان نانوية ومجال نانوي.

2.5.1 الخصائص الالكترونية Electronic property

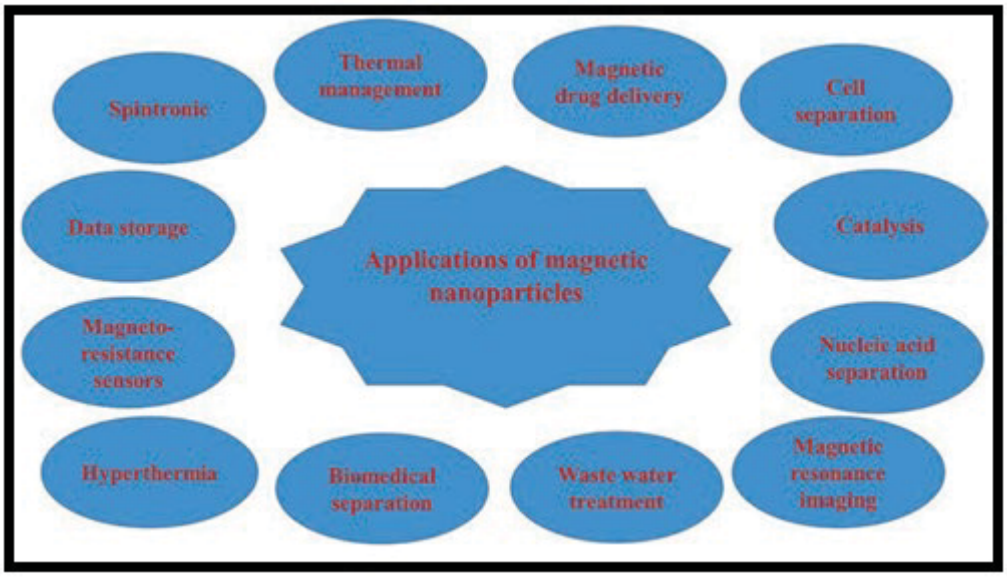
تعتمد الخصائص الإلكترونية لـ NPs على حجمها ومساحة سطحها وتركيبها الكيميائي وتعديلها[75].يمكن اعتبار التركيب الإلكتروني للجسيمات النانوية وسيطا بين المستويات الدقيقة للذرة والبنية الصلبة للكتلة إذ يمكن للمواد النانوية إنَّ تحمل طاقة أكبر بسبب منطقة حدودها السطحية. عند تقليل حجم الجسيمات الكبيرة إلى جسيمات نانوية ، تستبدل الكثافة المستمرة للحالات في نطاق التوصيل بمجموعة من مستويات الطاقة الكامنة التي ترفع فجوة النطاق [76].(Band gap) الفصل بين مستويات الطاقة المجاورة يزداد مع تقليل الأبعاد [77]. كما مبين في الشكل (20.1) [78].



الشكل (20.1) الفصل بين مستويات الطاقة واتساع فجوة النطاق

3.5.1 الخاصية مغناطيسية Magnetic property

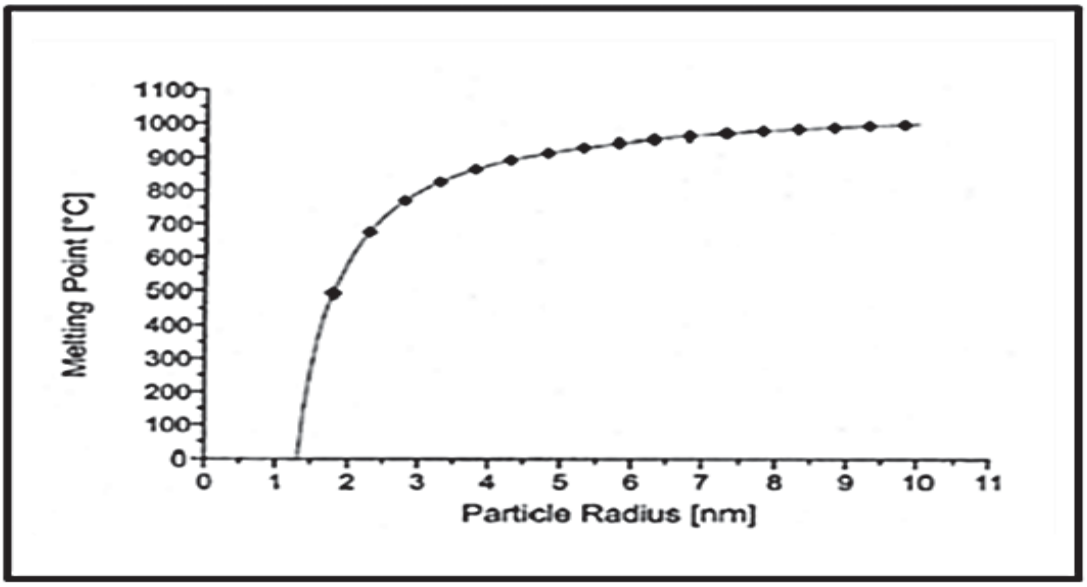
مجال المواد النانوية المغناطيسية مثير للأهتمام إذ تمتاز المواد النانوية بنسبة مساحة كبيرة إلى الحجم مما ينعكس على خصائصها و يمكن ملاحظة سلوك فيرو مغناطيسية (ferromagnetic) في المواد التي ليست فيرو مغناطيسية (antiferromagnetic) في جزيئاتها الكبيرة [79].تُظهر المواد النانوية مجموعة متنوعة من السلوك المغناطيسي غيرالمعتاد بسبب تأثيرات السطح أو الواجهة ، بما في ذلك كسر التناظر ، أو البيئة الإلكترونية ، أو نقل الشحنة والتفاعل المغناطيسي. علاوة على ذلك ،وبسبب النسبة الكبيرة من مساحة السطح إلى الحجم للبنى النانوية ، تختبر الذرات المكونة إقترانا مغناطيسيًا مختلفا مع الذرات المجاورة مقارنة بالمواد السائبة. تعتمد مغناطيسية الجسيمات الدقيقة أيضًا على بنية المجال المغناطيسي للمواد المغناطيسية. يشار إلى الجسيمات المغناطيسية الحديدية الأصغر من الحجم الحرج بالجسيمات أحادية المجال التي تظهر مغناطيسية موحدة بينما تمتلك الجسيمات الأكبر ذات المجالات المتعددة مغناطيسية غير منتظمة [80]. تستخدم الجسيمات النانوية المغناطيسية المغلقة في العديد من التطبيقات كما هو مبين في الشكل (21.1) [81].



شكل (21.1) التطبيقات المحتملة للجسيمات النانوية المغناطيسية.

4.5.1 الخواص الحرارية Thermal properties

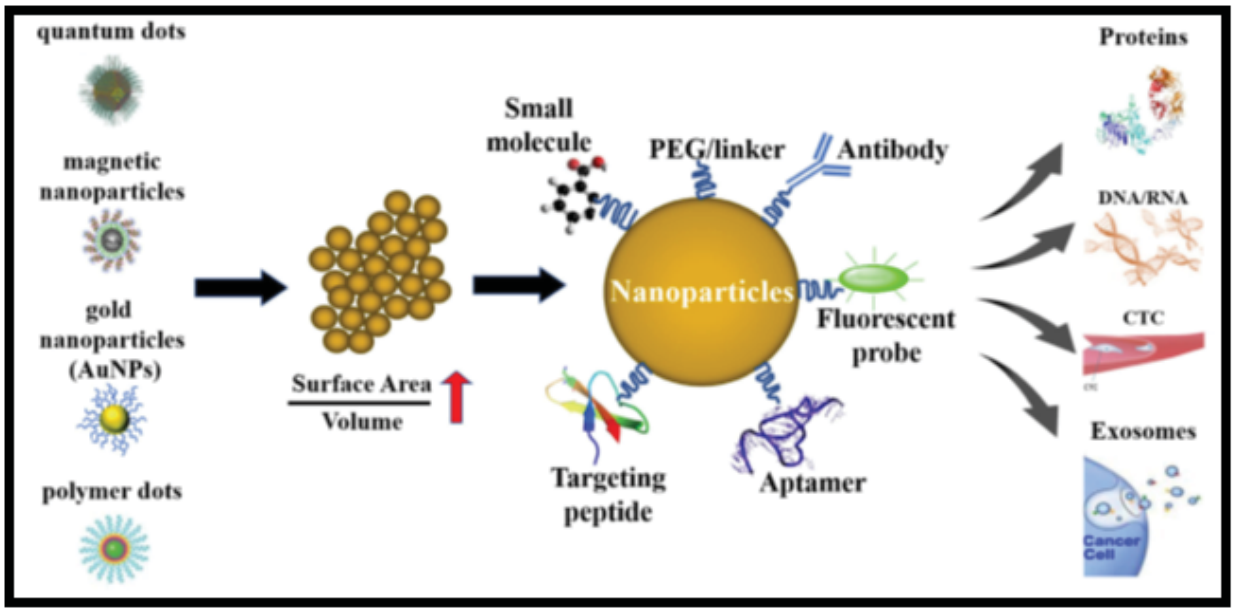
الخواص الحرارية للمواد النانوية تتغير و خاصة درجة الإنصهار عندما يقترب الحجم المادي للمواد إلى المقاييس النانوية. إنَّ إنخفاض درجة الإنصهار الأكثر وضوحا فالمواد النانوية جميعها تنصهرفي درجات حرارة منخفضة مقارنة بجزيئاتها الكبيرة مع إنخفاض حجم الجسيمات تحدث التغيرات في نقطة الإنَّصهار لان المواد النانوية لها نسبة أكبر من السطح إلى الحجم من المواد الكبيرة، مما يغير في خصائصها الحرارية بشكل كبير. هذا الإنخفاض في درجة الإنصهار هو كلما صغر حجم البلورة النانوية كلما زادت مساهمة الطاقة السطحية في الطاقة الكلية للنظام وبالتالي كان الإنخفاض في درجة الإنصهار أكثر إثارة[82].الشكل (22.1) يبين العلاقة بين حجم الجسيمات ونقطة إنصهار جسيمات الذهب النانوية حرارة ومن الواضح ان نقطة الأنصهار تنخفض كلما أنخفض حجم الجسيمات النانوية [83].



الشكل(22.1) العلاقة بين درجة حرارة الإنصهار وقطر الجسيمات النانوية.

5.5.1 الخواص البيولوجية Biological properties

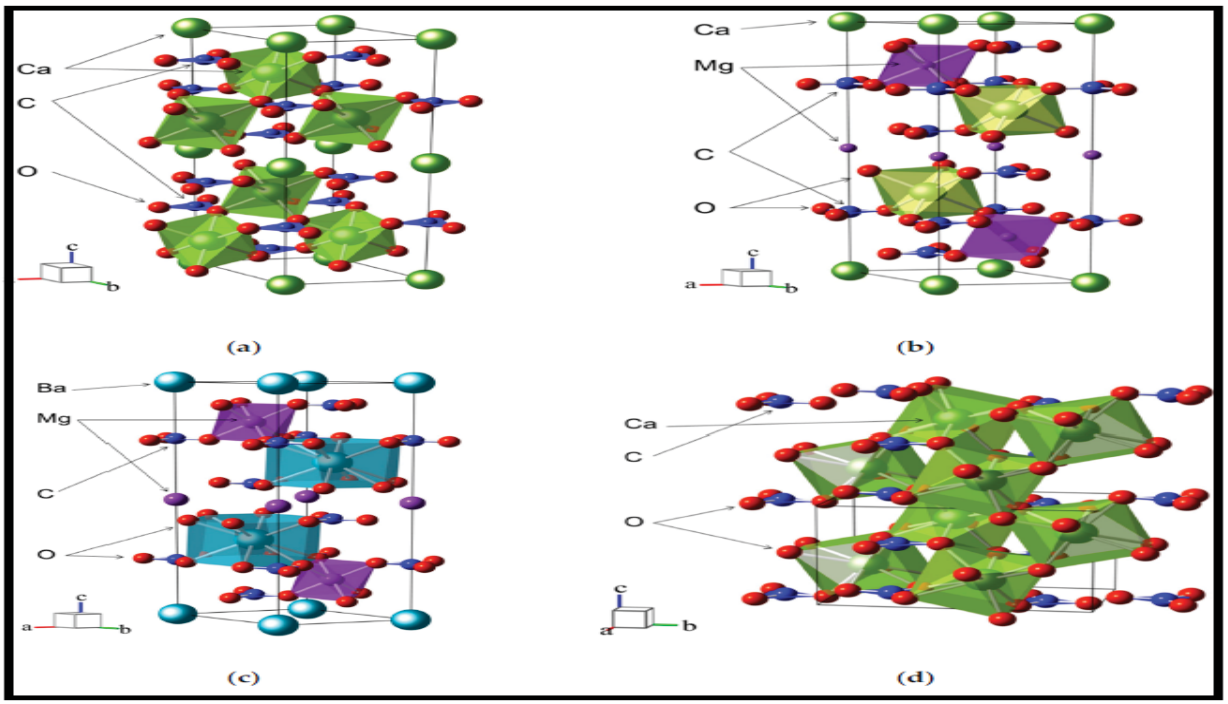
أكتسبت المواد اللاعضوية النانوية الأهتمام في كل من التطبيق العلمي والعملي عند مقارنتها مع الطرق التقليدية في علاج السرطان (الجراحة، العلاج الكيميائي، العلاج الإشعاعي) .إذ تمتاز هذة المواد النانوية بالثبات الجيد ، والتركيب السهل والتوافق الحيوي العالي والسمية المنخفضة وتفاعل سطحها وقدرتها على توصيل الأدوية إلى الاجزاء المصابة والمقاومة وكل هذا يجعل الجسيمات النانوية اللاعضوية مثالية الاستخدام في علاج السرطان [84]. يمكن أن تكون جسيمات المواد اللأعضوية النانوية مفيدة في المجالين البحثي والتطبيقي مثل التصوير الحيوي وأجهزة الاستشعار الحيوية ، وإيصال الدواء المستهدف / المستدام ، وعلاج الاستئصال الضوئي نظرًا لخصائصها الخاصة مثل رنين البلازمون السطحي (SPR) Surface plasmon resonance تمكن ظاهرة SPR الجزيئات اللاعضويمن تحويل الضوء إلى حرارة وتشتيت الحرارة الناتجة لتدمير الخلايا السرطانية عن طريق تشعيع الجسيمات النانوية سابقًا [85]. تكمن الميزة الأساسية لأستخدام الجسيمات النانوية اللاعضوية في الكشف عن السرطان في مساحة سطحها الكبيرة إلى نسبتا إلى الحجمها الصغير مقارنة بالنسبة للمواد كبيرة الحجم . نتيجة لهذه الخاصية ، يمكن إنَّ تغطي أسطح الجسيمات النانوية بأجسام مضادة وجزيئات صغيرة وببتيدات. عن طريق تقديم روابط ربط مختلفة للخلايا السرطانية ، يمكن تحقيق تأثيرات متعددة التكافؤ ، والتي يمكن أن تحسن نوعية وحساسية الفحص. يمكن تحسين المستشعرات الحيوية باستخدام المواد النانوية لتوفير استهداف محددالشكل (23.1) يوضح عمل تقنيةالنانوفي تشخيص السرطان [86].



شكل (23.1) عمل تقنيةالنانوعلى تحسين الكشف عن السرطان وتشخيصه.

6.1 كاربونات الفلزات العناصرالإنتقالية Carbonates of the transition elements

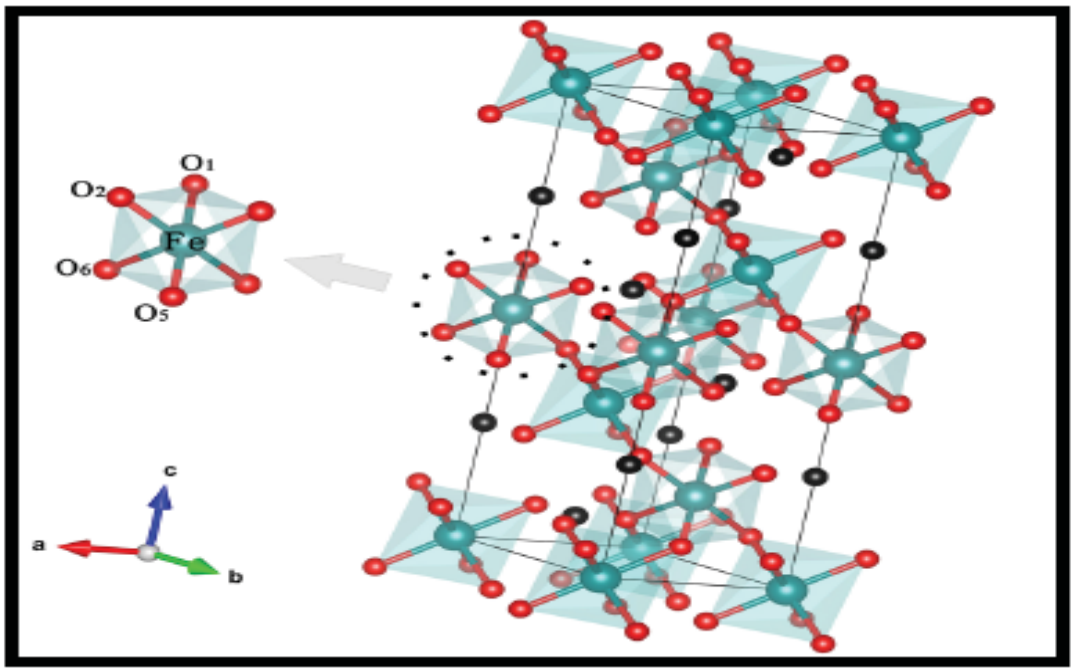
تم الكشف عن وجود الكربونات الفلزية في الغلاف الجوي بسبب التفاعل الكيميائي مع عوامل الغلاف الجوي على سطح العديد من مواد الأكسيد المستخدمة في التقنيات البصرية والإلكترونية [87،88]. وتوجد كربونات الفلزات في العديد الرواسب الارضية وتلعب دوراًفي تبادل الكربون على كوكبنا [89،90]. ويمكن تصنيف الكربونات بشكل رئيس إلى قسمين وهي الكربونات اللاعضوية والعضوية اعتمادًا على الأختلاف الهيكلي [91،92] تستخدم مركبات الكربونات الفلزية اللاعضويةعلى نطاق واسع في البصريات وتكنولوجيا النانو[93،94]. نظرًا للسمات المحددة للبنية البلورية تتميز هذه المواد في كثير من الحالات بإنَّكسار عالي للاشعة وشفافية في النطاق الطيفي فوق البنفسجي ، مما يجعلها مواد مهمة للاستخدام في الأجهزة البصرية في نطاق الأشعة فوق البنفسجية [95،96]. تتكون الكربونات الطبيعية من أكثر من 60 معدنًا ويمكن تقسيم الكربونات المكونة للصخور البسيطة والمزدوجة إلى ثلاث مجموعات رئيسية بناءً على تشابه الهياكل: الكالسيتcalcite والدولوميتdolomite والأراجونيتaragonite . تظهر هياكل هذه البلورات في الشكل (24.1) الكالسيت هو الأكثر وفرة من جميع معادن الكربونات [97].



الشكل (24.1) الهيكل البلوري (A) $CaCO_3$ (calcite)، $CaMg(CO_3)_2$ (dolomite) (B)، $BaMg(CO_3)_2$ (norsethite) (C)، $CaCO_3$ (aragonite) (D)

تتميز الكربونات الفلزية الخالية من الماء بنوع الكالسيت (ثلاثي الزوايا ، متدرج الشكل) ، ونوع الدولوميت (ثلاثي الزوايا ، معيني السطوح) ، ونوع الأراجونيت (معيني الشكل) [98].$FeCO_3$ (Siderite)معدن الحديد شائع في الظروف البيئية الخالية من الأكسجين بما في ذلك البحيرات والأنهار والرواسب البحرية وحتى في المواد خارج كوكب الأرض مثل النيازك. الحديد غير مستقر بشكل خاص في المحاليل المائية لأنه يتفاعل بسهولة مع الأكسجين (المذاب) مؤكسدًا للحديد والترسيب كأكاسيد الحديد أو أوكسي هيدروكسيدات ، بما في ذلك الجيوثايت goethite والهيماتيت hematite والمغنتيت magnetite والمغيميت maghemite والفريهيدريتferrihydrite لذلك يمكن استخدام السديريت كمتتبع جيد للكشف عن ظروف الأكسدة والاختزال البيئية القديمة. بالإضافة إلى ذلك يتشكل ثاني أكسيد الكربون والهيدروكربونات عندما يتفاعل السديريت مع الماء لتكوين المغنتيت ، والذي يمكن استخدامه كمتتبع لتتبع أنشطة الحياة في ظروف خارج كوكب الأرض. تعتبر معادن كربونات الحديد مفيدة جدًا في التفاعلات الجيوكيميائية عن طريق إستخدام تحليل النظائرالمستقرة [99،100،101]. يستخدم الخام الغني بالحديد عادة لاستخراج الحديد ، والذي يستخدم كمخزون خام لصناعة الصلب [102]. كربونات الحديد $FeCO_3$ عبارة عن مادة بسيطة ذات ترتيب هيكلي

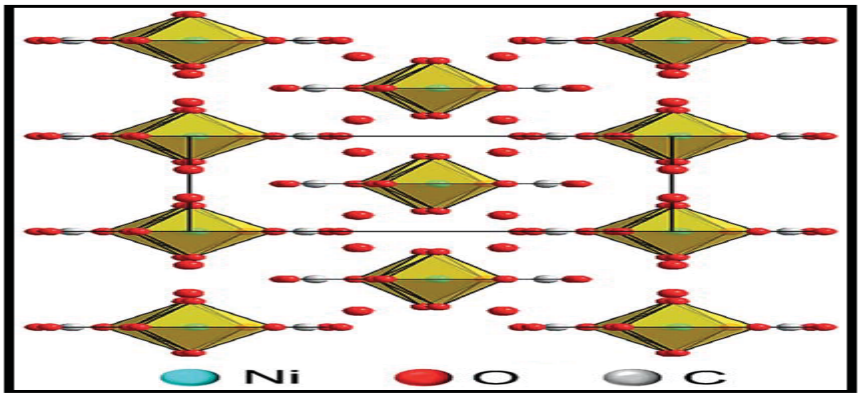
يوفر تحقيقًا مثاليًا تقريبًا لنظام Isang المغناطيسي ثلاثي الأبعاد في البلورات. الشكل (25.1) يبين الهيكل البلوري لـ $FeCO_3$-siderite [103].



الشكل (25.1) الهيكل المعين الوجهي لبلورة سيدريت

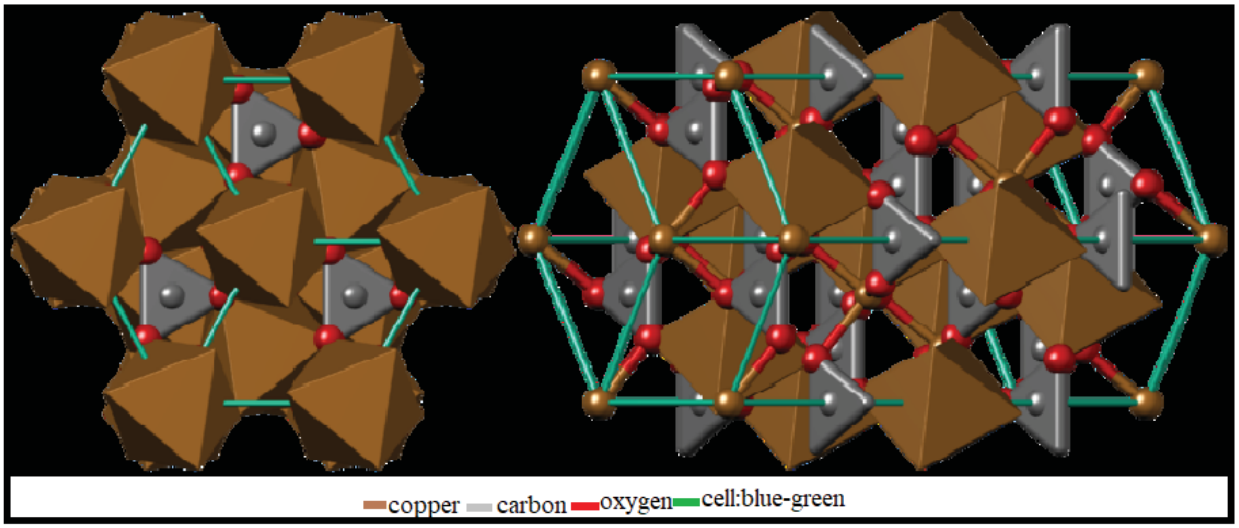
تعد الكربونات الحاملة للحديد تلعب دورًا مهمًا في دورة الكربون العميقة للأرض ، مما يجذب اهتمأما كبيرًا لدراسات الخصائص الفيزيائية لمثل هذه المركبات تحت تباين معايير الديناميكا الحرارية. يلعب تكوين كربونات الحديد ($FeCO_3$) داخليًا داخل أنابيب الصلب الكربوني دورًا مهمًا في تحديد معدل تآكل الفولاذ الأساسي. تكون الطبقة المتكونة قادرة على تقليل حركيات التآكل بما يزيد عن مرتبة من حيث الحجم من خلال العمل كحاجز إنتشار للأنواع النشطة كهربيًا و حجب المواقع النشطة على سطح الفولاذ.تعدّ كربونات النيكل أملاحًا غير عضوية ذات لون أخضر فاتح ينتج غازات سامة عند التسخين .كذلك هي مركبات بسيطة بسيطة في الكيمياء الجيولوجية لنمذجة المخاطر المحتملة للتلوث بالنيكل في الأنظمة المائية وللعمليات الصناعية كمواد أولية للمحفزات[99]. إنَّ أهم كربونات النيكل هي كربونات النيكل الأساسية بالصيغة $Ni_4CO_3(OH)_6(H_2O)_4$ الكربونات التي يُرجح وجودها في المختبر هي $NiCO_3$ وهكساهيدراته عبارةعن مواد صلبة خضراء مغنطيسية. العديد من معادن كربونات النيكل معروفة مثل ،Hellyerite($NiCO_3$•5.5/6.0H_2O)، nullaginiten [$Ni2CO_3(OH)_2$]،gaspeite($NiCO_3$) otwa- yite[$Ni(OH)_2$•$NiCO_3$•H_2O] ،zaratite [$Ni_3(CO_3)(OH)_4$•4H_2O]. الشكل (26.1) يبين

البنية البلورية ل hellyerite. تستخدم كربونات النيكل في عملية الطلاء الكهربائي ومن أجل تحضير أول أكسيدالنيكل ،وصنع الزجاج الملون ،وكمحفزفي معالجة مياه الصرف الصحي [104].



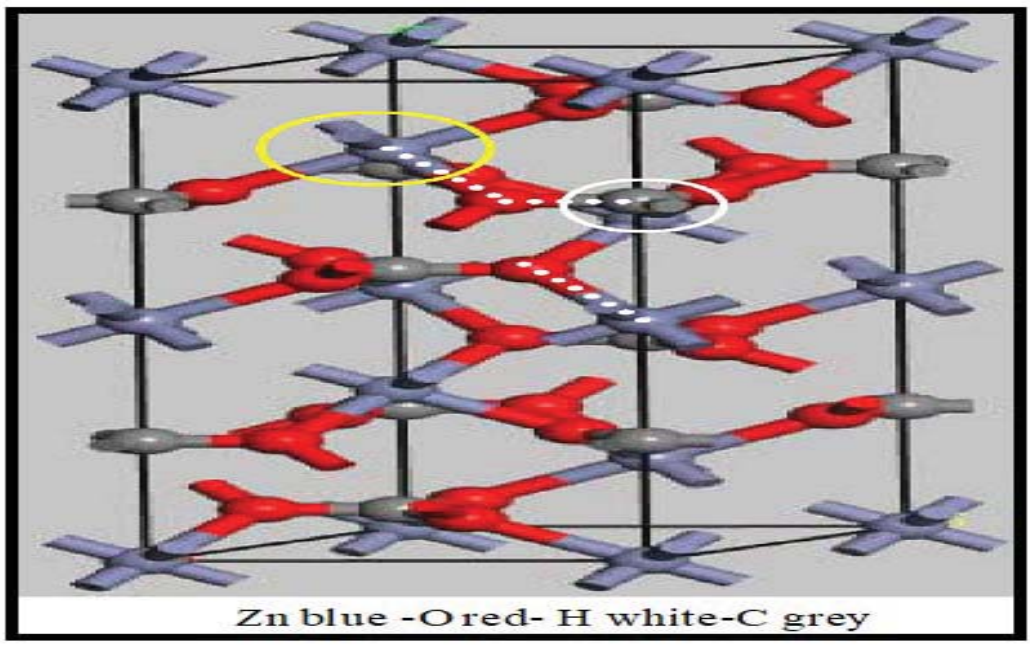
الشكل (26.1) البناء الرئيس للبنية البلورية للهيليريت الاصطناعي

كاربونات النحاس مركبات صلبة لونها أزرق مخضر و لكن من الممكن إنَّ يتراوح لونه ما بين الأزرق الناصع و الأخضر بسبب مدى نسبة وجود كربونـات النحاس و كربونات النحاس القاعدية (الزنجار) ، و صيغته الكيميائية $CuCO_3$ و درجة إنصهارها 200 درجة سيليزية و قابل للتفكك عند 290 درجة سيليزية. كان يستخدم كصباغ و لازال يستخدم كربونات النحاس الثنائي لصناعة ألوان الرسامين . كما كان في السابق يستخدم في صناعة أحمر الشفاة على الرغم من سموميته للأنسان. وفي المبيدات الحشرية وفي مبيدات الفطريات [105]. الشكل (27.1) يوضح التركيب البلوري لكربونات النحاس .



الشكل (27.1) التركيب البلوري لكربونات النحاس (II)

كربونات الزنك مركب غير عضوي بالصيغة ZnCO3 مادة صلبة بيضاء عديم الرائحة غير قابلة للذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان بشكل طفيف في المحاليل الحمضية وقاعدة ضعيفة . موجود في الطبيعة مثل معدن smithsonite يتم تحضيره بمعالجة المحاليل الباردة لكبريتات الزنك مع بيكربونات البوتاسيوم عند التسخين ($Zn_5 (CO_3)_2 (OH)_6$). يتحول إلى كربونات الزنك الأساسية [106].كربونات الزنك لها بنية نفس بنية كربونات الكالسيوم[107]. الشكل (28.1) يوضح الهيكل البلوري لكربونات الزنك (II) [108].



الشكل(28.1) التركيب البلوري لكربونات الزنك (II)

$ZnCO_3$له أهمية في مختلف قطاعات الصناعة. إذ تم استخدامها في أجهزة التنفس لفعاليتها في إزالة الغازات السامة مثل ثاني أكسيد الكبريت SO_2 و HCN. أحد التطبيقات الأخرى هوإنتاج جزيئات أكسيد الزنك متناهية الصغر (ZnO). ويستخدم بشكل أساسي في المراهم ويحل محل الكربونات غير النقية المسماة calamine يستخدم في إزالة الغبار عن الأسطح الملتهبة كمادة قابضة و ماصة. ويستعمل في الدهانات والبلاستيك والسيراميك والبطاريات [109].

7.1 التوليف الأخضر للجسيمات النانوية باستخدام الكركم

Green synthesis of nanoparticles using turmeric

إكتسبت تقنية الكيمياء الخضراء في تحضير مواد النانواهمية كبيرة ؛ لإنها تستخدم المستخلصات النباتية والعديد من المصادر الحيوية التي تعد أداة بديلة واعدة مقارنة بالطرق الفيزيوكيميائية التقليدية بطريقة غير سامة ونظيفة وصديقة للبيئة [110،111]. تتمثل ميزة استخدام المواد النباتية في تصنيع الجسيمات النانوية في إنها لا تتطلب عمليات معقدة [112]. الكيمياء الخضراء هي بديل مستدام لطرق التخفيض التقليدية التي تتطلب مواد طبيعية لها سلوك مزدوج لعوامل الاكسدة والإختزال [113]. الكركم هو عضو في عائلة الزنجبيلية ، وموطن ثابت في غرب في الهند وبعض جنوب شرق آسيا. يوجد في أماكن رطبة ،مظللة على أطراف الغابات الرطبة أو الأراضي العشبية وأيضًا في الغابات الرطبة المتساقطة الأوراق وشبه دائمة الخضرة. لقرون عديدة تم استخدام الكركم في آسيا لخصائصه العلاجية مثل علاج اليرقان وتورم الجسم ، أنشطة التئام الجروح ، أمراض الكبد وتنقية الدم. علاوة على ذلك فقد تم استخدامه في العديد من الأنشطة البيولوجية ضد مرض السكري والجذام والالتهابات والسرطان وأمراض الأوعية الدموية القلبية [114]. في دراسة سابقة ، تم تصنيع AuNPs حيويًا باستخدام الزيوت الأساسية من الكركم ، وأظهرت البنى النانوية الناتجة نشاطا مضادًا للأكسدة ومضادًا للبكتيريا ومضادًا للالتهابات وسأما للخلايا ضد خلايا سرطان الثدي [115]. يعزى النشاط الدوائي للكركم بشكل رئيس إلى وجود الكركمين (CUR) هو مركب فينولي ذو لون أصفر لامع طبيعي ، مستخلص من جذور نبات الكركم ، والذي يستخدم بشكل عام كعوامل تلوين ومضافات غذائية. تشمل خصائصه العلاجية الحقيقية مضادات الأكسدة ،مضاد للسرطان ،مضاد لالتهاب المفاصل ، مضاد للالتهابات ، مضاد للميكروبات ، مضاد للأعصاب ، مضاد للقلب [116]. أثبت الكركمين إنه آمن مع الحد الأدنى من السمية ؛إذ يتبوأ مرتبة عالية ليتم التصويت عليه كمرشح محتمل لإعداد الجسيمات النانوية الاصطناعية الخضراء [117،118].لذلك تم في هذة الدراسة استخدام مستخلص الكركم المائي في تحضير جسيمات الكاربونات الفلزية النانوية ومقارنة فعاليتها كمضادات سرطانية مع كاربونات الفلزية النانوية المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك .

8.1 اهداف الدراسة Objectives of the study

تشير إحصائيات هناك نسبة عالية من الاصابة بالسرطان لذلك هناك حاجة ملحة إلى مناهج مبتكرة ، بما في ذلك تقنية النانو، من أجل تشخيص السرطان وعلاجه بكفاءة حاليًا ، تستخدم علاجات الأورام الخبيثة الإشعاع وبعض المواد الكيميائية والجراحة لتحسين طرق العلاج ، يجمع الباحثون بين التأثيرات المثبطة المختلفة على الخلايا السرطانية. في بعض الأحيان، تستخدم الأدوية المضادة للسرطان طرق عدة لتدمير الأورام . تعتمد التطورات الحديثة في توصيل الأدوية الان على الجسيمات النانوية ذات الخصائص الخاصة. يمكن أن تكون هذه كربونات الفلزات النانوية حاملة واعدة ليس فقط للجزيئات السامة للخلايا ولكن أيضًا للأجسام النانوية المختلفة. ولهذا الغرض من هذة الدراسة :-

1. تحضير كربونات الفلزات النانوية (NPs) بطرق مختلفة الترسيب الكيميائي المشترك والكيمياء الخضراء باستخدام مستخلص نباتي .
2. دراسة فعالية كربونات الفلزات النانوية (NPs) على خط خلايا سرطانية مختلفة .
3. دراسة سمية كربونات الفلزات النانوية (NPs) .