

## سنتز سبز و موثر نانوکامپوزیت $Ag/g-C_3N_4$ در محیط عصاره آبی گیاه دارویی باریجه

۱- فاطمه شاهی، ۲\* - فرهاد شیرینی، ۳- بهمن شریف زاده

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی دارویی دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان

۲- استاد گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان

۳- استادیار گروه علوم مهندسی گیلان

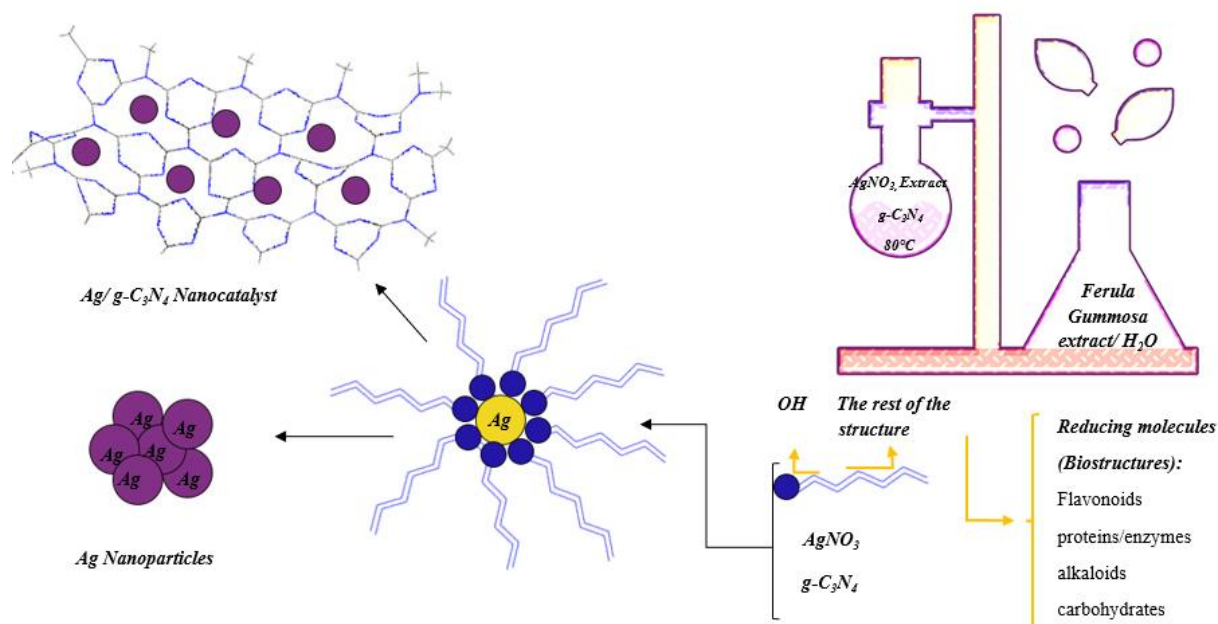
Email: [Fatemeh.shahi1996@gmail.com](mailto:Fatemeh.shahi1996@gmail.com)

Email: [fshirini@gmail.com](mailto:fshirini@gmail.com)

Email: [b.sharifzadeh89@gmail.com](mailto:b.sharifzadeh89@gmail.com)

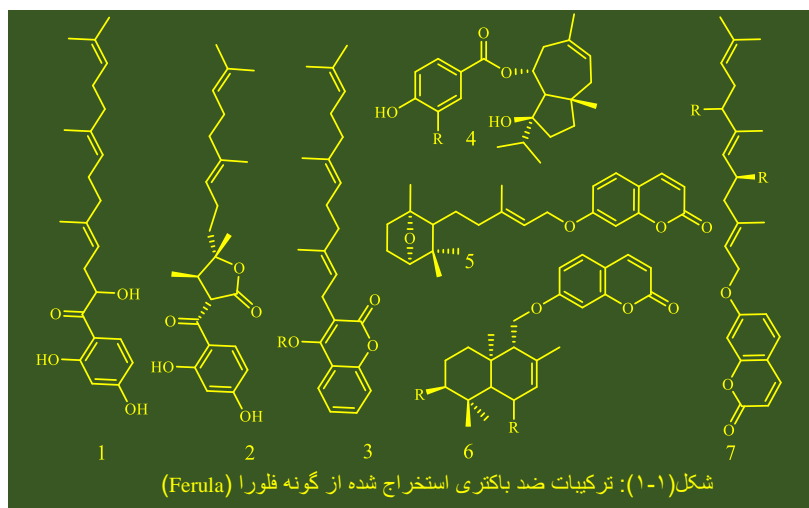
چکیده

در این پژوهش برای اولین بار نانوکامپوزیت  $Ag/g-C_3N_4$  به عنوان یک نانو کاتالیزگر در محیط عصاره آبی گیاه دارویی باریجه با نام علمی *Ferula gummosa* به روش سنتز شد و توسط آنالیزهای FT-IR، EDX-map شناسایی شد. نتایج بدست آمده نشان داد نانوذرات نقره به طور یکنواخت روی سطح نانو صفحه  $g-C_3N_4$  به عنوان بستر توزیع شده‌اند.



کلمات کلیدی: باریجه (*Ferula gummosa*)، سنتز سبز، نانوکامپوزیت، گیاهان دارویی،  $Ag/g-C_3N_4$

پوشش گیاهی هر منطقه متناسب با اقلیم آب و هوایی آن ناحیه شکل می‌گیرد. یک گیاه بخصوص گیاه دارویی در شرایط آب و هوایی خاص توانایی رشد و تکثیر دارد. در کشور ایران ۱۱ نوع اقلیم آب و هوایی موجب رشد و پرورش ۷۵۰۰ گونه‌ی گیاهی شده است. این تنوع گیاهی از دیرباز سبب استفاده گسترده گیاهان شده است به طوری که پزشکانی چون فارابی، بوعلی سینا، زکریا رازی و روزه حکیم علاوه بر داشتن دانش گیاهان دارویی از آن جهت درمان بیماران استفاده می‌کردند [1]. باریجه (Ferula gummosa). گونه‌ای از جنس Ferula و جزء خانواده چتریان است. این گیاه جایگاه ویژه‌ای در پزشکی و صنعت دارد همچنین در زمینه‌های بهداشتی آرایشی و عطر سازی نیز مورد استفاده قرار گرفته است و از نظر اقتصادی جایگاه ویژه‌ای دارد [2,3]. از مصارف سنتی باریجه می‌توان به درمان اسهال، عفونت، انگل‌های روده و آنفولانزا اشاره کرد. مطالعات گسترده انجام شده توسط بقراطی و همکاران<sup>۱</sup> مشخص کرد که این گیاه منبع غنی از ترکیبات ثانویه است که به عنوان ماده موثره کاربرد دارند (شکل (۱-۱)). در این مطالعات مشخص شد که ترکیبات ۱ تا ۴ استخراج شده از گونه فلورا خواص آنتی باکتری و ترکیبات ۵-۷ خاصیت ضد ویروس دارند [4]. طبق متون ترکیبات ثانویه از قبیل کربوهیدرات‌ها، اسانس‌ها، فلاونوئیدها و آلکالوئیدها از گیاه Ferula gummosa جداسازی و شناسایی شده‌اند. این ترکیبات قدرت احیا کنندگی دارند. [5-9].



در دنیای شیمی انقلابی بر شیوه انجام، طراحی و تولید محصولات و داروها در حال وقوع است. این انقلاب در راستای شیمی سبز و با هدف بکارگیری مواد اولیه غیر سمی و تولید محصولات با حداقل ضایعات شیمیایی است. حوزه‌های مختلفی در این راستا در حال توسعه هستند که در این بین می‌توان سنتز سبز نانو ذرات فلزی و ساخت کاتالیزورها را نام برد. کاتالیزورها بخصوص کاتالیزگرهای اسیدی در دنیای صنعت به طور انبوه کاربرد دارند تغییر ماهیت این کاتالیزگرهای شیمیایی به کاتالیزگرهای دوستدار محیط زیست از دغدغه‌های اصلی دنیای صنعت است [8]. تکنیک سنتز سبز نانوذرات فلزی در عصاره گیاهان

<sup>1</sup> Zahra Boghrati

سال‌ها پیش توسط خوزه یاکامن و همکارانش گزارش شد [9,10]. برخلاف سایر روش‌های شیمیایی از جمله روش کلونیدی [11]، سنتز سبز نانوذرات فلزی غیر سمی است و حتی در این روش امکان کنترل اندازه و شکل ذرات نیز امکان پذیر است [11-15]. در بین نانوذرات فلزی، کاربرد نانوذرات نقره در زمینه‌های مختلف گسترش یافته است. از کاربردهای نانوذرات نقره می‌توان به کاتالیز اسیدی، خاصیت ضد باکتری، ضد ویروسی، استفاده در نساجی، لوازم خانگی و غیره را نام برد. نانوذرات نقره می‌توانند واکنش را به عنوان یک اسید لوئیس ضعیف تسریع کنند [16]. طبق بررسی‌های انجام شده روی سنتز سبز نانوذرات نقره با پیش ساز نمکی  $AgNO_3$ ، می‌توان مکانیسم انجام واکنش را در ۴ مرحله خلاصه کرد [11]:

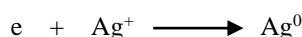
۱- هیدرولیز نمک و آب پوشی یون‌ها



۲- اکسایش ترکیبات احیا کننده



۳- احیا یون نقره



۴- تثبیت نانو ذرات نقره:

نانوذرات نقره بدست آمده می‌توانند توسط ترکیبات احیا کننده در محیط واکنش تثبیت شوند. می‌توان از ترکیباتی نظیر پلیمرها، نانو ورقه‌ها و سایر ترکیبات به عنوان بستر و تثبیت کننده استفاده کرد [17].

هدف از انجام این پژوهش، سنتز سبز نانوکامپوزیت  $Ag/g-C_3N_4$  در محیط عصاره آبی گیاه باریجه است. این نانو کامپوزیت  $Ag/g-C_3N_4$  علاوه بر کاربردهای کاتالیزگری [18]، به عنوان عوامل سیتوتوکسیک بالقوه برای حذف رادیکال‌های آزاد در رده‌های سلولی سرطانی نیز کاربرد دارد [19].

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. تکنیک‌های عمومی

ریشه گیاه *Ferula Gummosa* متعلق به استان خراسان رضوی تهیه شد. مواد شیمیایی بکار رفته به صورت عمده از شرکت مرک آلمان، فلوکا سوئیس و آلدریچ آمریکا تهیه گردیدند. طیف‌های FT-IR با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Bruker PS-15، بصورت مایع خالص یا با ساختن قرص KBr گرفته شد. فرکانس‌های ارتعاشی جذب شده بر حسب عدد موجی  $cm^{-1}$  گزارش شده‌اند. برای بررسی مورفولوژی و شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه مورد نظر از تصاویر FE-SEM و EDX-MAP بدست آمده از دستگاه Philips, XL30 با ولتاژ ۱۰۰۰ KV استفاده شد.

## ۲-۲. تهیه عصاره از ریشه گیاه به روش استخراج با حلال آب

در این مرحله از پژوهش ریشه گیاه آنگوزه متعلق به شهرستان سبزوار واقع در استان خراسان رضوی تهیه، خشک و پودر شد. ۳۰ گرم پودر ریشه و ۱۰۰۰ ml آب مقطر دیونیزه در بالن در حمام روغن قرار داده شد (با مگنت استیر شد). پس از رسیدن دما به  $100^{\circ}\text{C}$ ، سی دقیقه رفلکس انجام شد. عصاره بدست آمده پس از سرد شدن و ته نشین شدن باقی مانده ریشه سر ریز و صاف شد. عصاره بدست آمده درون یخچال، در دمای ۸ درجه سانتیگراد و در ظرف شیشه‌ای در بسته نگهداری شد. لازم به ذکر است که PH عصاره حاصل در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد برابر با ۵/۳۶ بود.

## ۲-۳. تهیه نیتريد کربن گرافیتی ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )

پودر نانوشیت که به عنوان بستر کاتالیزگر مورد استفاده قرار گرفت بر اساس روش گزارش شده قبلی سنتز شد. ابتدا ۲ گرم پودر ملامین در یک بوتله چینی ریخته شد و پس از گذاشتن در بوتله، در یک کوره حرارتی با سرعت ۵ درجه سانتیگراد در دقیقه از دمای اتاق تا دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. سپس دمای کوره با سرعت ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت و نمونه ۲ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. در نهایت پس از سرد شدن پودر زرد رنگ  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  جمع آوری شد. کلسینه شدن ملامین و تشکیل نیتريد کربن گرافیتی با طیف FT-IR بررسی شد [18,20].

## ۲-۴. سنتز سبز کاتالیزگر $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ در محیط عصاره گیاه دارویی

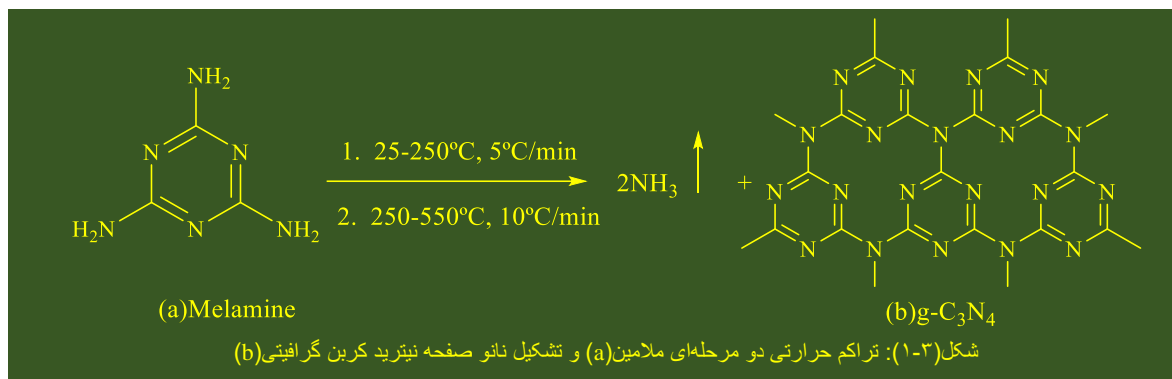
۱/۰ گرم پودر  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  درون ۹۰ میلی لیتر آب با الترا سونیک در دمای اتاق دیسپرس شد و سپس محلول نیترات نقره (۵ میلی مولار، ۵ میلی لیتر) به آن افزوده شد. پس از ۳۰ دقیقه استیر شدن، ۵ میلی لیتر عصاره ریشه گیاه آنگوزه به ظرف واکنش افزوده شد. پس از به دما رساندن محیط واکنش تا دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، کاهش یون های  $\text{Ag}$  با تغییر رنگ محیط واکنش از کرم به قهوه‌ای تیره شروع شد و تشکیل  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  پس از ۴ ساعت به پایان رسید [18,21].

## ۳. نتیجه‌گیری

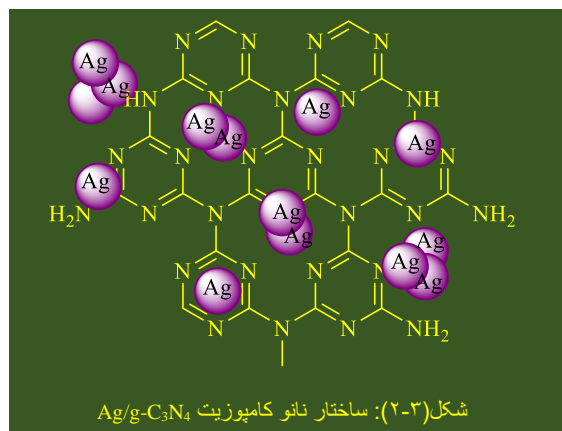
ویژگی‌های منحصر به فرد  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (نیتريد کربن گرافیتی) به عنوان یک آنالوگ گرافیت دو بعدی با انعطاف پذیری ساختاری بالا به عنوان یک ماتریکس میزبان نانوذرات معدنی جدید باعث شد که شیرینی<sup>۲</sup> و همکارانش از این ترکیب برای ساخت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  به عنوان یک نانوکامپوزیت جدید و کارآمد در تسریع واکنش مشتقات ۵-آرلیدین پریمیدین-۲، ۴، ۶- $(\text{H}_5, \text{H}_3, \text{H}_1)$ -تریون و مشتقات پیرانو-پیری میدینون استفاده نمایند. این نانو شیت از تراکم حرارتی ترکیبات نیتروژن دار نظیر ملامین به راحتی بدست می‌آید و علاوه بر زیست سازگاری از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است [20] (شکل ۱-۲). در این مطالعه برای اولین بار از عصاره آبی ریشه گیاه باریجه برای بارگذاری نانوذرات نقره روی  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  استفاده شد. نانو کامپوزیت تشکیل شده پس از سنتز توسط آنالیزهای FT-IR، EDX<sup>۳</sup>-map شناسایی شد.

<sup>2</sup> Shirini

<sup>3</sup> Energy dispersive X-ray spectroscopy

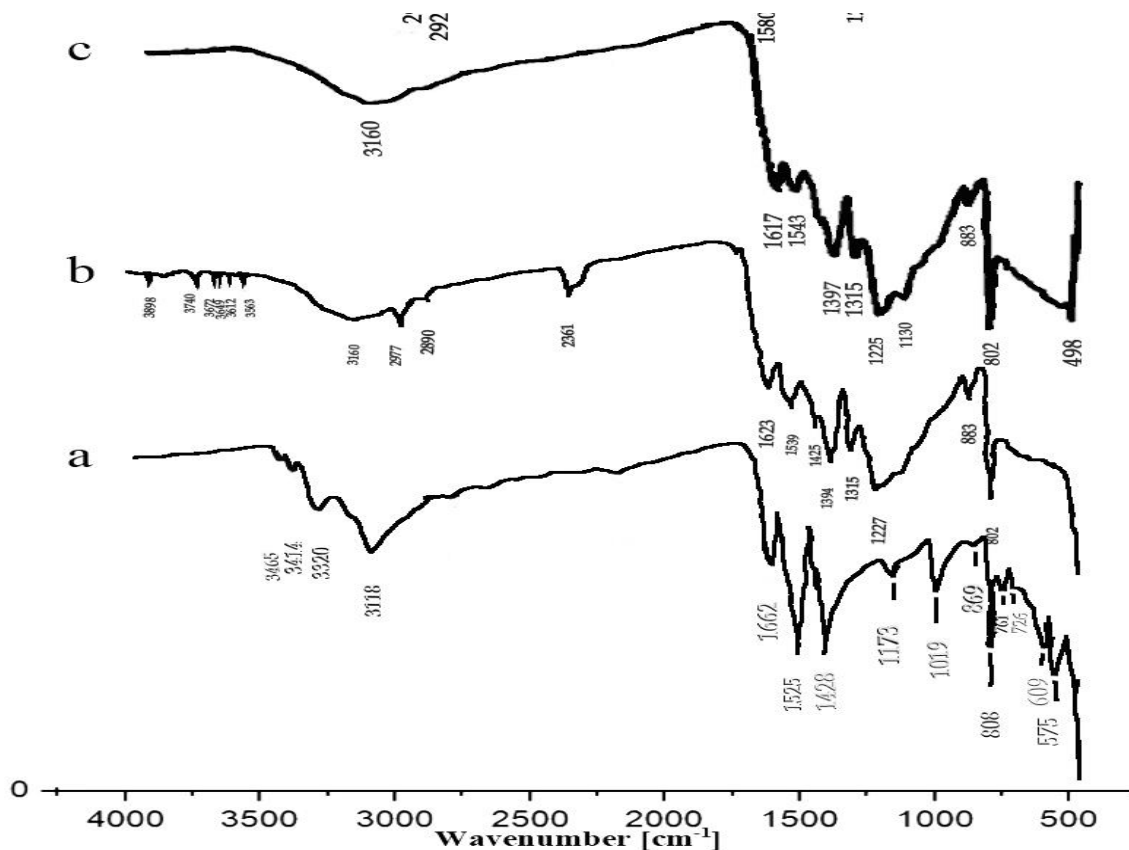


### ۱-۳. سنتز کاتالیزگر $Ag/g-C_3N_4$ در محیط عصاره آبی گیاه فلورا (Ferula Gummosa)



پس از شناسایی  $g-C_3N_4$  با طیف FT-IR سنتز سبز  $Ag/g-C_3N_4$  انجام شد. ابتدا تغییر رنگ محیط واکنش از شیری به قهوه‌ای روشن و پس از گذشت زمان به قهوه‌ای تیره به عنوان اولین شناسایی تشکیل نانوکامپوزیت در نظر گرفته شد.

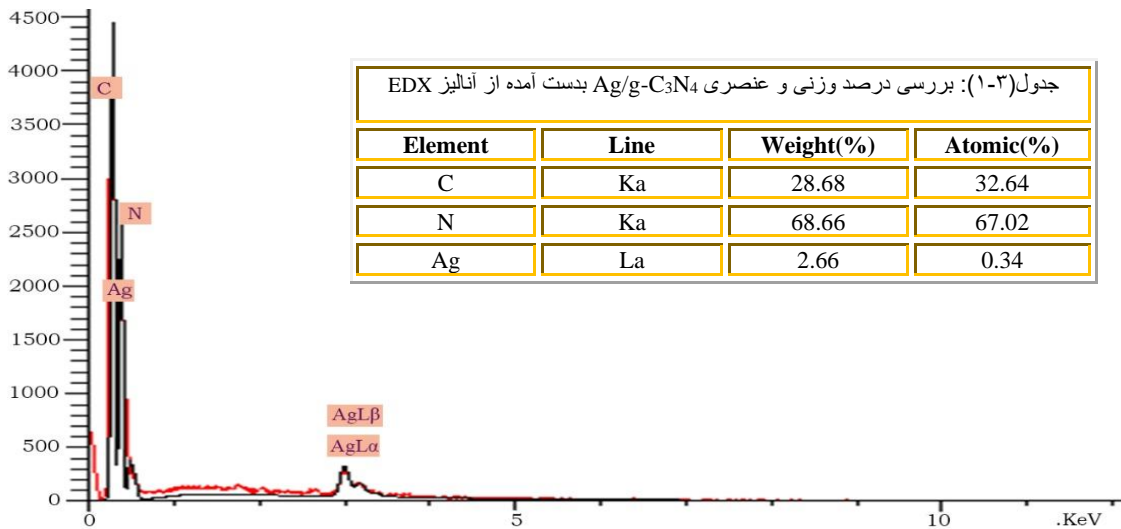
### ۲-۳. بررسی طیف FT-IR



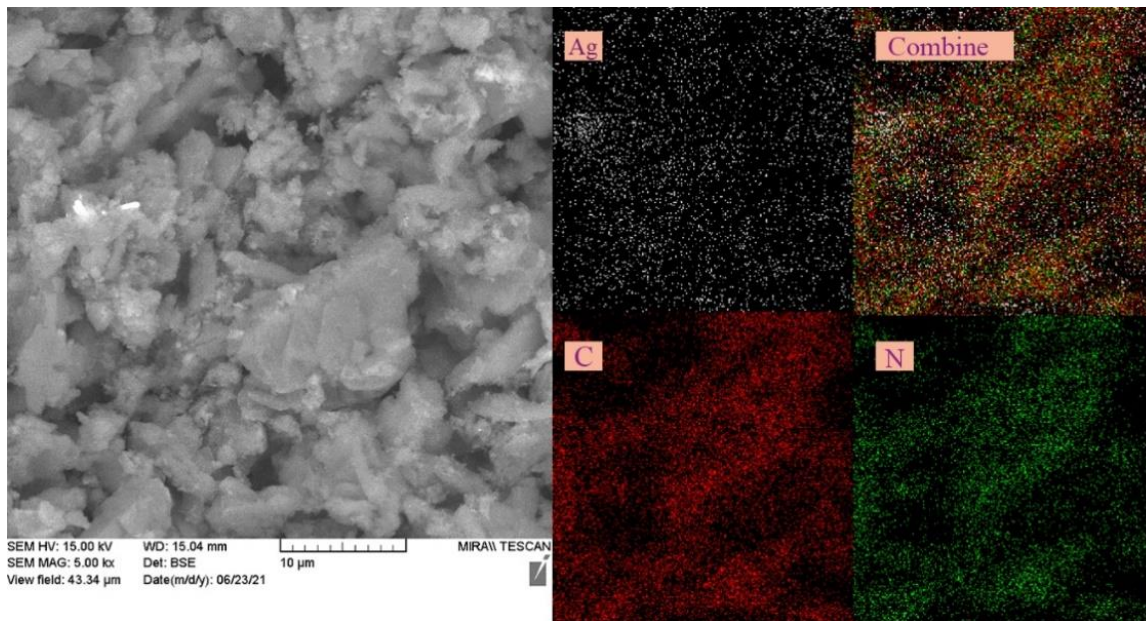
شکل (۳-۳): طیف FT-IR ملامین (a)، نانو صفحه  $g-C_3N_4$  (b)، نانو کاتالیزگ  $Ag/g-C_3N_4$  (c)

در طیف FT-IR مربوط به  $Ag/g-C_3N_4$  و  $g-C_3N_4$  (شکل (۳-۳) طیف b و c) پیک مربوط به پیوند ارتعاشی کششی هتروسیکلیک C=N در ناحیه ۱۶۲۳ و پیکهای مربوط به تریس-اس-تری آزین در نواحی ۱۲۲۶، ۱۳۱۴، ۱۳۹۲، و ۱۵۳۹ مشاهده شدند. همچنین پیکهای مشاهده شده در ناحیه ۱۸۰۰ به ساختار تری آزین و ۲۹۰۰-۳۵۰۰ به گروههای -NH باقی مانده از ترکیبات نسبت داده می شود. پس از بررسی کامل طیفهای بدست آمده، پیک مربوط به آمین نوع یک در نانو ورقه و نانو کامپوزیت شکل (۳-۳) طیف b و c مشاهده نشد که گواه از کلسینه شدن کامل ملامین (شکل (۳-۳) طیف a) است [20].

### ۳-۳. مطالعات EDX نانوکامپوزیت $Ag/g-C_3N_4$



شکل (۳-۴): آنالیز EDX از نانو کامپوزیت  $Ag/g-C_3N_4$  و بررسی ذرات نقره انکوبه شده روی سطح نانوشیت



شکل (۳-۵): تصاویر EDX از نانو کامپوزیت  $Ag/g-C_3N_4$  و بررسی ذرات نقره انکوبه شده روی سطح نانوشیت

EDX یا EDS تکنیکی است که در آن سطح یک نمونه توسط یک اشعه الکترونی درون میکروسکوپ تحت بمباران قرار می‌گیرد. این عمل باعث تهییج الکترون‌های عناصر سطح نمونه می‌شود و این الکترون‌ها برای به تعادل رسیدن و بازگشت به ترازهای انرژی پایین‌تر انرژی خود را به صورت اشعه ایکس منتشر می‌کنند. اشعه ایکس منتشر شده از هر عنصر منحصر به فرد است و تراز انرژی مخصوص خودش را دارد. با این ترفند اتم‌های موجود در نمونه مشخص می‌شوند [21,22].

نقشه برداری عنصری  $Ag/g-C_3N_4$  با استفاده از EDX (Thermofisher) متصل به FE-SEM برای تجزیه و تحلیل ترکیب عنصری و توزیع نانوذرات بر روی نانوکامپوزیت انجام شد. نمودار بدست آمده از ترکیب سنتز شده وجود عناصر  $Ag$ ،  $C$  و  $N$  را به خوبی نشان می‌دهد (شکل ۳-۴)) همچنین درصد وزنی و عنصری گزارش شده با مقالات هم خوانی داشت (جدول ۳-۱)). نقشه برداری EDX (شکل ۳-۵)) به وضوح نشان می‌دهد که نانو ذرات نقره به طور یکنواخت روی سطح  $g-C_3N_4$  توزیع شده‌اند. آنالیزهای TEM، FE-SEM و XRD برای تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات در حال بررسی است.

## ۵. مراجع

۱. غلامرضا امین، کتاب گیاهان دارویی سنتی ایران انتشارات معاونت پژوهشی وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی ۱۳۷۰.
۲. محمد آزاد بخت، " رده بندی گیاهان دارویی" نشر طبیب شیراز، ۱۳۷۸.
۳. عمران عالیشان، منصور امیدی، روش‌های آزمایشگاهی سیتوژنتیک انتشارات دانشگاه تهران ۱۳۸۷
- [4] Boghrati, Z.; Iranshahi, M., (2019), "Ferula Species: A Rich Source of Antimicrobial Compounds", *Journal of Herbal Medicine*, Vol. 16,.
- [5] Kouyakh, E. T.; Naghavi, M. R.; Alayhs, M., (2008), "Study of the Essential Oil Variation of Ferula Gummosa Samples from Iran", *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 44, No. 1, pp 124–126.
- [6] Ghasemi, Y.; Faridi, P.; Mehregan, I.; Mohagheghzadeh, A., (2005), "Ferula Gummosa Fruits: An Aromatic Antimicrobial Agent", *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 41, No. 3, pp 311–314.
- [7] Mandegary, a L. I.; Sayyah, M.; Reza, M., (2004), "ANTINOCICEPTIVE AND ANTI-INFLAMMATORY ACTIVITY OF THE SEED AND ROOT EXTRACTS OF FERULA GUMMOSA BOISS IN MICE AND RATS Department of Toxicology and Pharmacology , Faculty of Pharmacy , Tehran University", Vol. 12, No. 2,.
- [8] Clark, J. H., (1999), "Green Chemistry: Challenges and Opportunities", *Green Chemistry*, Vol. 1, No. 1, pp 1–8.
- [9] Gardea-Torresdey, J. L.; Gomez, E.; Peralta-Videa, J. R.; Parsons, J. G.; Troiani, H.; Jose-Yacaman, M., (2003), "Alfalfa Sprouts: A Natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles", *Langmuir*, Vol. 19, No. 4, pp 1357–1361.
- [10] Gardea-Torresdey, J. L.; Parsons, J. G.; Gomez, E.; Peralta-Videa, J.; Troiani, H. E.; Santiago, P.; et al., (2002), "Formation and Growth of Au Nanoparticles inside Live Alfalfa Plants", *Nano Letters*, Vol. 2, No. 4, pp 397–401.
- [11] Maillard, M.; Giorgio, S.; Pileni, M. P., (2003), "Tuning the Size of Silver Nanodisks with Similar Aspect Ratios: Synthesis and Optical Properties", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 11, pp 2466–2470.
- [12] Morales-Lozoya, V.; Espinoza-Gómez, H.; Z. Flores-López, L.; Sotelo-Barrera, E. L.; Núñez-Rivera, A.;



- Cadena-Nava, R. D.; et al., (2021), "Study of the Effect of the Different Parts of *Morinda Citrifolia* L. (Noni) on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Activity", *Applied Surface Science*, Vol. 537, No. September 2020, pp 147855.
- [13] Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S. M.; Sajjadi, M., (2019), *An Introduction to Nanotechnology*, 1st ed. Elsevier Ltd.
- [14] An, K.; Somorjai, G. A., (2012), "Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis", *ChemCatChem*, Vol. 4, No. 10, pp 1512–1524.
- [15] Roy, N.; Gaur, A.; Jain, A.; Bhattacharya, S.; Rani, V., (2013), "Green Synthesis of Silver Nanoparticles: An Approach to Overcome Toxicity", *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Vol. 36, No. 3, pp 807–812.
- [16] Zielińska, A.; Skwarek, E.; Zaleska, A.; Gazda, M.; Hupka, J., (2009), "Preparation of Silver Nanoparticles with Controlled Particle Size", *Procedia Chemistry*, Vol. 1, No. 2, pp 1560–1566.
- [17] Mock, J. J.; Barbic, M.; Smith, D. R.; Schultz, D. A.; Schultz, S., (2002), "Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 116, No. 15, pp 6755–6759.
- [18] Nagajyothi, P. C.; Pandurangan, M.; Vattikuti, S. V. P.; Tettey, C. O.; Sreekanth, T. V. M.; Shim, J., (2017), "Enhanced Photocatalytic Activity of Ag / g-C 3 N 4 Composite", *Separation and Purification Technology*, Vol. 188, pp 228–237.
- [19] Godwin, M. A.; Mahithashri, K.; Shiney, O. J.; Bhagat, M.; Praseetha, P. K., (2019), "Metal Incorporated G-C 3 N 4 Nanosheets as Potential Cytotoxic Agents for Promoting Free Radical Scavenging in Cancer Cell Lines", pp 5448–5455.
- [20] Kamali, F.; Shirini, F., (2021), "An Efficient One-Pot Multi-Component Synthesis of Spirooxindoles Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposite as a Green and Reusable Catalyst in Aqueous Media", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1227,.
- [21] Sarangapany, S.; Mohanty, K., (2020), "Facile Green Synthesis of Ag @ G-C 3 N 4 for Enhanced Photocatalytic and Catalytic Degradation of Organic Pollutant", *Journal of Cluster Science*, Vol. 5,.
- [22] Mohammadi, P.; Heravi, M. M.; Sadjadi, S., (2020), "Green Synthesis of Ag NPs on Magnetic Polyallylamine Decorated Extract : Efficient Catalyst for Reduction of Dyes", pp 1–11.