تحضير و تشخيص و دراسة الفعالية البيولوجية لبعض متراكبات انابيب الكاربون النانوية

فهد فرحان روكان ، عماد طه بكر ، هناء كائن صالح

قسم الكيمياء /كلية العلوم / جامعة تكريت

" Synthesis and Characteristics of Some Carbon Nanotube Composites and Studying Their Biological Activity "

Fahad Farhan Rokan , Emad Taha Bakir , Hanaa Kaen Salih

Tikrit University - College of Science - Chemistry Department

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تحضير مشتق نانوي من انابيب الكاربون النانوية متعدد الجدار (CNT) حيث حضر منها (CNTCOOH) عن طريقة الاكسدة بمزيج من حامض الكبريتيك وحامض النتريك ،حضر بعدها مركبات عضوية حلقية غير متجانسة امينية تحتوي على حلقة خماسية منتهية بمجموعة امينية ($-NH_2$)حيث تمت مفاعلة هذه المركبات مع (CNTCOOH) للحصول على متراكبات نانوية جديدة و قد شخصت هذه المتراكبات باستخدام تقنية الاشعة تحت الحمراء(FT-IR) وتقنية حيود الاشعة السينية (XRD) وتقنية المجهر الالكتروني الماسح (SEM) ،دمجت هذه المتراكبات مع دقائق الفضة النانوية ثم تمت دراسة الفعالية البيولوجية لهذه المتراكبات مع الفضة النانوية (AgNPs) وبدونها تجاه أربعة انواع من البكتريا وقد تضمنت الأنواع الاتية (*Staphylococcus aureus*) و(*Bacillus subtilis*) ممثلة عن البكتيريا الموجبة و(*Pseudomons aerugino*) و(*Escherichia coli*) ممثلة عن البكتيريا السالبة .حيث أظهرت هذه المتراكبات مع الفضة النانوية فعالية عالية تجاه تثبيط جميع أنواع البكتريا المدروسة وبنسبة اكبر من المتراكبات الخالية من الفضة النانوية ، و التي لم يظهر بعضها أي تأثير تجاه البكتريا المذكورة .

Abstract

This Article concerns the Synthesis of a Carbon Nanotube (CNT) derivative , Where (CNTCOOH) was synthesized via the oxidation process using a mixture of (H_2SO_4 and HNO_3) . Organic hetero cyclic compounds terminated with ($-NH_2$) groups were also prepared and reacted with (CNTCOOH) to yield novel CNT Nano composites . the synthesized Nano composites were Characterized using Infra-red (FT.IR) , powder X-Ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) . the synthesized Nano composites were mixed with Silver nanoparticles (AgNPs) to study their biological activity against four types of bacteria (*Staphylococcus aureus*),(*Bacillus subtilis*) representing the positive –gram bacteria , and (*Pseudomons aerugino*),(*Escherichia coli*)representing the negative –gram bacteria. The results showed that the synthesized nanocomposites with (AgNPs) have high inhibition rates towards all the above mentioned bacteria types. Whereas some of these composites didn't show any effect against the above mentioned bacteria .

المقدمة

في السنوات الأخيرة ، أكدت العديد من الدراسات زيادة مقاومة الكائنات الحية الدقيقة تجاه المضادات الحيوية.[١] ولمنع مسببات الأمراض المعدية ، يجب إجراء التطهير بشكل صحيح للقضاء على انتقال هذه المسببات من المناطق البيئية المصابة إلى المجتمع وصحة الإنسان. وقد أثبتت التراكيب النانوية المضادة للميكروبات فعاليتها للوقاية من الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض[٢] على مدار العقود الماضية ، كذلك تمت دراسة العديد من العوامل المضادة للبكتيريا النانوية مثل المعادن ، والكربون ، والجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن لإيجاد معالجة فعالة لهذه لكائنات الحية [٣] .تعد جسيمات الفضة النانوية (Ag-NPs) مرشحاً واعداً لمحاربة مسببات الأمراض،[٤] حيث تم التأكيد على أن جسيمات الفضة النانوية فعالة كمضاد للجراثيم بالإضافة الى طيف واسع من البكتيريا والفطريات وحتى الفيروسات[٥] . بالرغم من ذلك، أظهرت جسيمات الفضة النانوية اثنين من أوجه القصور الرئيسية عند تطبيقها عملياً، [٦] أولاً كون جسيمات الفضة النانوية غير مستقرة في المحلول المائي الذي يسبب تكتل الجزيئات ويؤدي إلى انخفاض في النشاط المضادة للبكتيريا، وثانياً تظهر Ag-NPs سمية عالية للخلايا البشرية والبيئة عند استخدامها بتراكيز عالية.وقد تبين أن السبب الرئيسي للتسمم الخلوي لـــ Ag-NP يعود إلى فعالية الأوكسجين (reactive oxygen species) (ROS) الذي يسبب إطلاق أيونات الفضة [٥] ،كما تم اقتراح تراكيب البنى النانوية (nanostructures) الجديدة كبدائل من خلال إضافة Ag-NPs الى المواد الداعمة لتحسين الأداء المضاد للبكتيريا وتقليل الآثار الضارة للفضة. في الآونة الأخيرة ، تم تطوير مركبات نانوية كربونية حاوية على الفضة في تركيبها متكونة من هياكل الكربون النانوية مع جسيمات الفضة النانوية لمختلف تطبيقات الطب الحيوي والتطهير[٧]. وقد لوحظ أيضًا بأن الارتباط القوي لجسيمات الفضة النانوية مع المجموعات الوظيفية على سطح المواد النانوية الكربونية يجعلها تسلك سلوك مبيد قوي للجراثيم وذات تأثير أقل سمية من سلوك جسيمات الفضة النانوية لوحدها بسبب بطئ إطلاقها داخل الخلايا.[٨] أبدى الباحثون اهتماماً

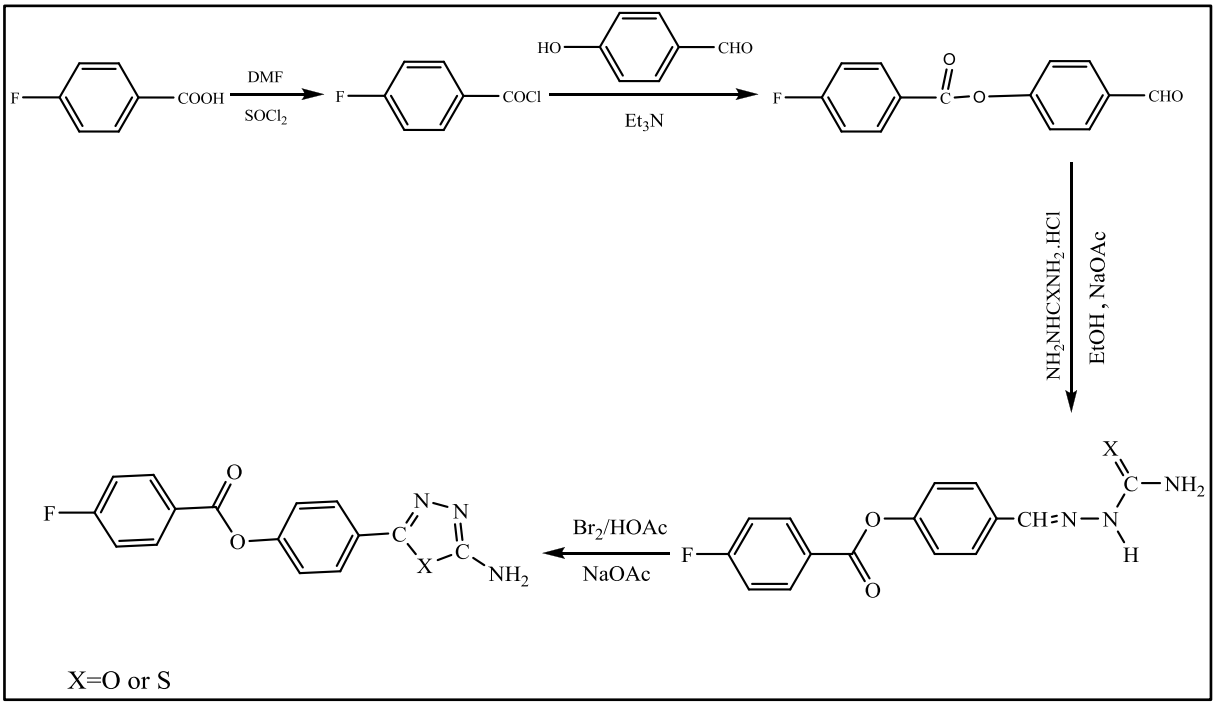
كبيراً بالأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار (SWCNTs) و متعددة الجدران (MWCNTs) باعتبارها مادة داعمة نظرًا لخصائصها الممتازة مثل المساحة السطحية العالية وثباتها الكيميائي العالي [٧] ، حيث يمكن استخدامها لتثبيت جسيمات الفضة النانوية على سطحها مع ثبات عالٍ ونشاط فعال مضادات الميكروبات [٩]. على الرغم من كون النشاط المضاد للبكتيريا في SWCNTs كان أعلى من نشاط MWCNTs ، إلا أن الكلفة الاقتصادية لتصنيع SWCNTs عالية مقارنة بكلفة تصنيع MWCNTs. ولهذا السبب، فإن المزايا الاقتصادية لـــ MWCNTs مفضلة عن تلك الخاصة بـــ SWCNTs. [١٠]، وكما تمت الاشارة اليه في بعض الدراسات السابقة إلى أن مركبات Ag-MWCNTs النانوية أظهرت فعالية عالية ضد البكتيريا وسمية اقل للخلايا مقارنةً بجزيئات الفضة النانوية لوحدها [١١] . كما اظهرت الدراسات ان مواد الـــ MWCNTs المدعومة بجسيمات الفضة النانوية تبدي تثبيطاً ملحوظاً ضد أنواع البكتيريا سالبة الجرام من نوع (Escherichia coli) و(Pseudomonas aeruginos) وسلالات البكتيريا الموجبة للجرام من نوع (Staphylococcus aureus). وقد كشف Castle et. al. [١١] أن الالتصاق القوي لجسيمات الفضة النانوية على MWCNTs يجعل Ag-NPs أقل سمية لعدم إطلاقها بسرعة إلى الخلايا. كما وقد قام Seo et al [١٢] بتحضير MWCNTs مدعمة بجسيمات Ag-NPs باستخدام الإيثانول كعامل مختزل. وأكدت هذه الدراسة أن ٣٠ ميكروغرام / مل من Ag-MWCNT المحضر أسفرت عن مستوى عالي من النشاط المضاد للبكتيريا ضد Methylobacterium spp و Sphingomonas spp مع سمية قليل تجاه الخلايا البشرية والحيوانية على حد سواء [١٢]. وقد بذلت عدة محاولات لتدعيم النشاط المضاد للبكتيريا والوظائف الخلوية لتقليل التأثير السمي من المواد المركبة من خلال الجمع بين Ag-NPs و MWCNTs [١٢-٧]. لذلك ، فإن تأثير المزج بين CNTs و Ag-NPs قد يؤدي إلى كفاءة عالية ضد الجراثيم والبكتريا. كما أثبتت بعض الدراسات أن CNTs المدعوم بـــAg-NPs تظهر نشاط عالي ضد الجراثيم ، مقارنةً بالكربون النشط لوحدة . [١٣،١٤]

الجزء العملي Experimental section

طرق التحضير Methods of Preparation

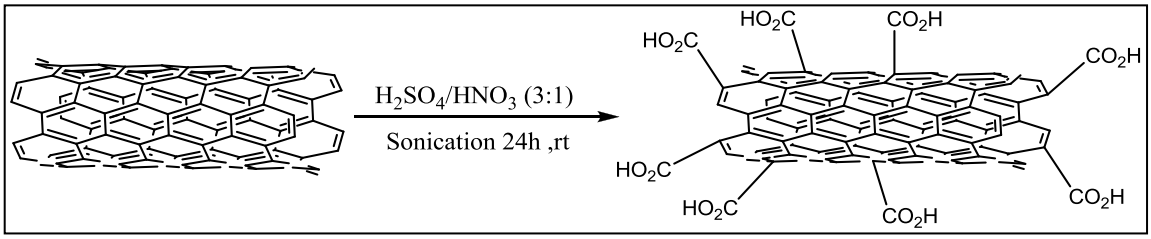
١- تحضير المركبات

4-(5-amino-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl 4-fluorobenzoate and 4-(5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenyl 4-fluorobenzoate حضرت كلوريد الفلوروبينزيل (4-fluorobenzoyl chloride) باتباع طريقة التفاعل العامة بين الحامض الكاربوكسيلي وكلوريد الثايونيل حيث تم مزج (٠,٠٦ مول) من حامض فلورالبنزويك (4-fluorobenzoic acid) مع (٠,١ مول) من كلوريد الثايونيل الحاوي على قطرة من (DMF) وترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة ليتم بعد ذلك التخلص من كلوريد الثايونيل الزائد وتقطير النواتج تحت الضغط المخلخل[١٥]. ثم أضيف (٠,١ مول) من الناتج (كلوريد الفلوروبينزيل) في (٥مل) (DMF) قطرة فقطرة الى محلول (١٢,٢ غم ، ٠,١ مول) ٤- هيدروكسي بنزالدهيد و (١٣,٥ملل) (Et_3N) في (١٠ملل) (DMF) ترك المزيج لتحريك لمدة (٢٤ساعة) رشح الراسب (4-formylphenyl 4-fluorobenzoate) واعيدت بلورته بـــ(٩٥%) ايثانول[١٦،١٧] . بعد ذلك تم اذابة (٠,٠٠٣ مول) من (4-formylphenyl 4-fluorobenzoate) في (١٠ مل) ايثانول ثم اضيف الي خليط من (٠,٠٠٩ مول) سيمكاربازايد هيدروكلورايد (semi carbazide hydrochloride) او (٠,٠١٨ مول) الثايو سيمكاربازون (thio semi carbazide hydrochloride) في منصهر خلات الصوديوم(Fused sodium acetate) ترك المزيج لتصعيد العكسي لمدة ٤٠ دقيقة ، برد و اضيف الى الماء ، رشح(مركب السيمكارازون او الثايوسيمكارازون) وأعيدت بلورته بحامض الخليك الثلجي . [١٨]ثم اضيف قطرة فقطرة من محلول البروم (٠,٦ مل) في (٥مل) حامض الخليك الى مزيج محرك مغناطيسي من (٠,٠٠٦ مل) مركب السيمكارازون او الثايوسيمكارازون و (٠,٠٤٨) خلات الصوديوم اللامائية في (٥مل) حامض الخليك ترك المزيج لتحريك لحين زوال اللون ،سكب بعد ذلك في كمية من الماء المقطر ، رشح الراسب و اعيدت بلورته باستعمال مزيج من الكحول و حامض الخليك الثلجي .[١٩]كما في المخطط التالي



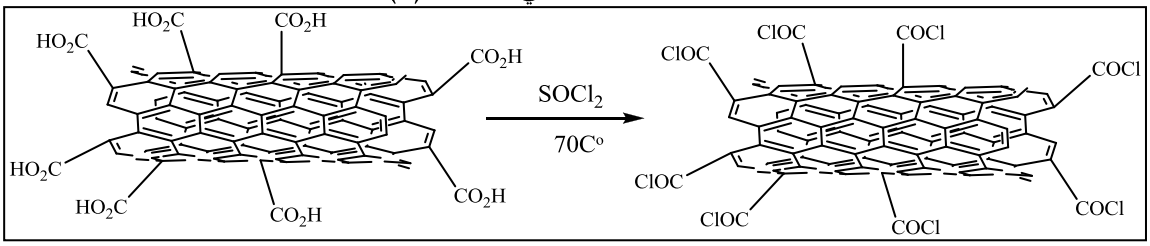
مخطط تخضير مركب الامينواوكسادايزول او الامينوثايواوكسادايزول

٢- **تحضير مشتق انابيب الكاربون النانوية حامض الكاربوكسيل CNTsCOOH**[٢١،٢٠]في دورق زجاجي ذو سعة (٢٥٠ مل) تمت إضافة (١ غم) من انابيب الكاربون النانوية متعددة الجدار الى مزيج (١٥٠ مل) من حامض النتريك وحامض الكبريتيك بنسبة (١:٣) في حمام مائي تحت تأثير الموجات فوق الصوتية ولمدة (٢٤ ساعة) بدرجة حرارة الغرفة . ثم اضيفت كمية من الماء الخالي من الايونات (١٠٠٠مل) وتم ترشيح وغسل الراسب عدة مرات للوصول الى pH=7 ، تم تجفيفه تحت الضغط المخلخل لمدة (٢٤ساعة) للحصول على MWCNTsCOOH. كما في المعادلة (١).



معادلة (١)

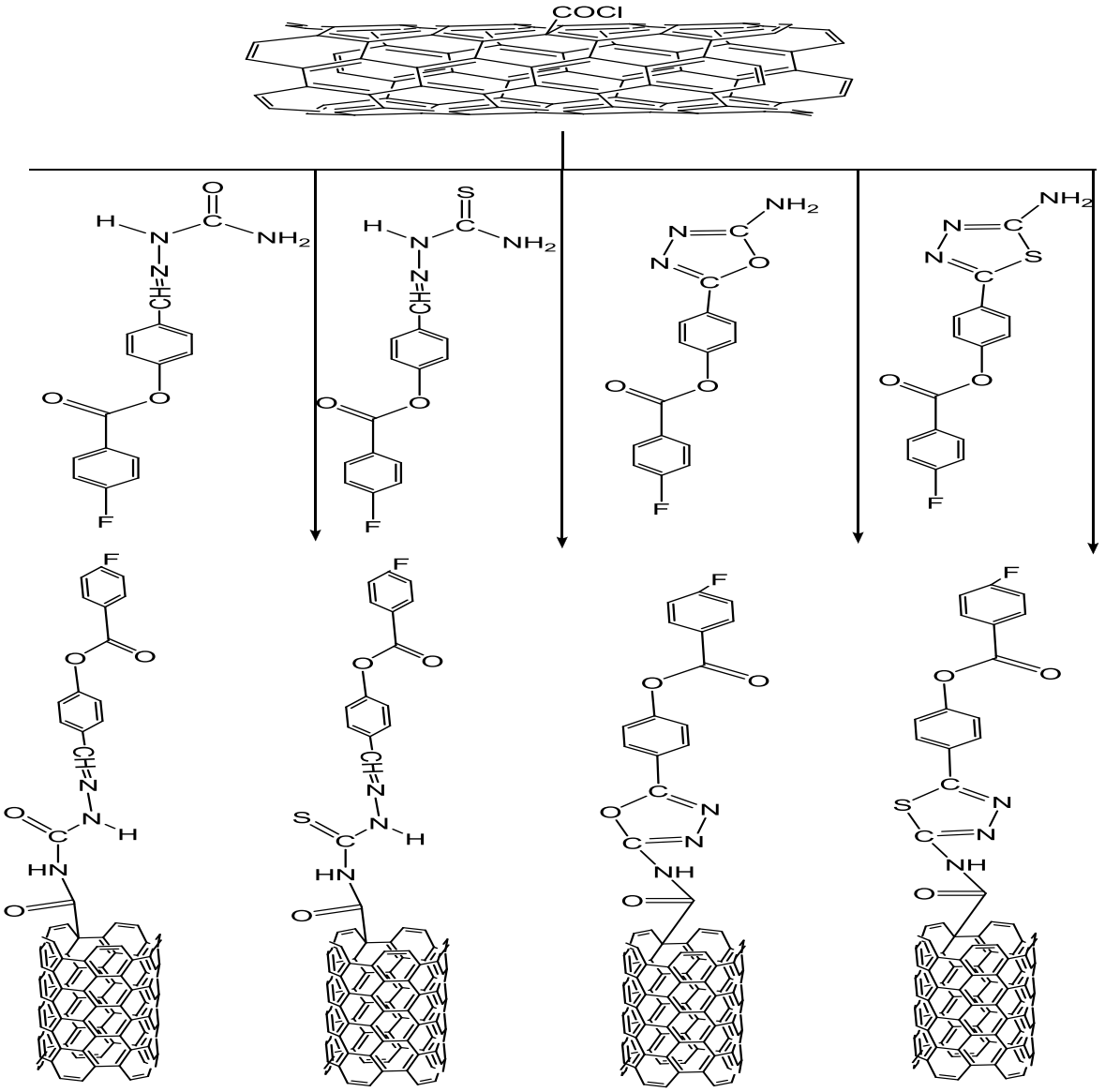
٣- **تحضير كلوريد الحامض لأنابيب الكاربون النانوية CNTsCOCl**[٢٢]في دورق زجاجي ذو سعة (٥٠ مل) تم إضافة (٠,٣ غم) من(CNTsCOOH) متعددة الجدار الى ٢٠ مل من $SOCl_2$ لتكوين محلول عالق في جو خامل من النتروجين . حرك المحلول لمدة (٢٤ ساعة) بدرجة حرارة (٧٠ ^{o}م) لتحويل مجاميع COOH الى مجاميع كلوريد الاسيل (acyl chloride) ثم رشح الراسب وغسل ب THF الجاف وجفف تحت الضغط المخلخل .كما في المعادلة (٢).



معادلة (٢)

٤- **تحضير متراكبات انابيب الكاربون النانويه**

في دورق زجاجي (٢٥ مل) تم إضافة (٠,١ غم) من ال(acyl chloride) لأنابيب الكاربون النانوية CNTsCOCl المحضر في الخطوة السابقة (٣) الى (١٠مل) من (DMF) ثم وضع تحت تأثير الموجات فوق الصوتية لمدة(٣٠ دقيقة)، وبعد ذلك تم أضفت محلول المكون من ٠,٤ غم من كل (السميكاربازون)،(الثايو سميكاربازون)، (الامينواوكسادايزول)، (الامينوثايواوكسادايزول) المذاب في ال THF على شكل قطرات مع التحريك المستمر لمدة (٦ ساعات) ، وبعد ذلك رشح الناتج وغسل بالكحول. حسب المخطط (٢).



مخطط (٢) الصيغ التركيبية لمتراكبات (السميكاربازونnFOA)، (الامينواوكسادايزولnFO)، (الثايوسميكاربازونnFSA)، (الامينوثايواوكسادايزول nFS).

٥- **تحضير جزيئات الفضة النانوية**[٢٤]حضرت جزيئات الفضة النانوية باستخدام طريقة الاختزال الكيميائية [٢٥]. باستعمال الماء المقطر . حيث تم تسخين (٥٠مل) من نترات الفضة بتركيز (٠,٠٠١ مولاري) حتى الغليان مع التحريك . أضيف الى محلول نترات الفضة الساخن محلول اخر هو (٥مل) ثلاثي سترات الصوديوم بتركيز (١%) و على شكل قطرات . خلال هذه العملية تم تحريك المحلول بشدة لحين تغير اللون الى (الارجواني المصفر) ومن ثم تم تبريد المحلول الناتج مع استمرار التحريك حتى يبرد بدرجة حرارة الغرفة (٢٠ م°) تقريبا .

٦- **تحضير Ag/MWCNTCOOH**[26,27] اضيف (٢٠ مل) من محلول الفضة المحضر في الفقرة أعلاه (٥) الى كمية محددة من (CNTsCOOH) المنتشر في ٤٠ مل من الماء المقطر باستخدام الموجات فوق الصوتية لمدة نصف ساعة ، ثم حرك المحلول الناتج لمدة ساعتين للحصول على MWCNTCOOH المعززة بايونات الفضة Ag/MWCNTCOOH. تم فصل المادة الصلبة باستخدام جهاز الطرد المركزي وجفف الراسب تحت ضغط مخلخل و بدرجة حرارة (٨٠ °م) .

٧- **تحضير الوسط الزرعي preparation of Microbiology cultur media** حضر الوسط الزرعي بحسب طريقة الشركة المجهزة له بإضافة (٣٨ غم) من مسحوق الاكار المغذي و الجاف الى لتر من الماء المقطر في دورق مخروطي و سخن المزيج حتى الذوبان ثم أغلقت فوهة الدورق بالقطن و عقم الوسط لمدة (١٥ دقيقة) في الاوتوكليف و بدرجة حرارة (١٢١ °م) و ضغط (١٥باوند/انج) برد الوسط الى (٣٠ °م) وصب في اطباق بتري و بمعدل (٢٠-١٥) مل للطبق الواحد ليتصلب ثم وضع في الثلاجة.

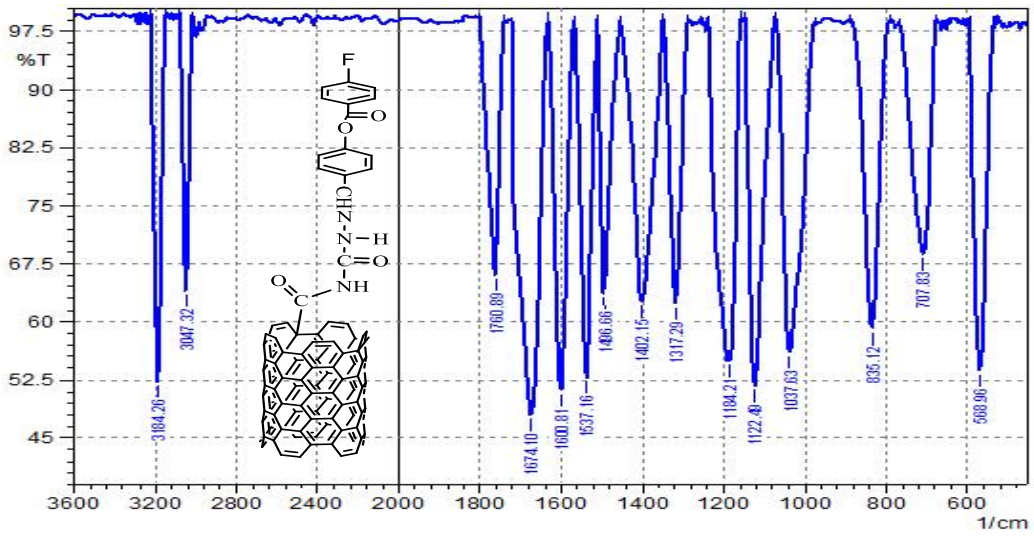
٨- **تحضير المحاليل** :تم تحضير محاليل المركبات المحضرة و المراد معرفة الفعالية البيولوجية لها بإذابة (٠,٠٢غم) من المادة الصلبة في (٥ مل) من مذيب DMSO

٩- **طريقة المعالجة** : نشرت البكتريا في الاطباق ، وعلى سطح المنبت الغذائي (الاكار) باستعمال (Loopful) بواسطة التخطيط بعد عمل الحفر في هذه الاطباق بواسطة المثقاب الفليني (Cork-borer) المعقم بالكحول او النار.أضيفت المحاليل المحضرة في الفقرة (٨) الى هذه الحفر باستعمال الماصة المايكروبية ثم وضعت في الحاضنة لمدة (٢٤ساعة)بدرجة حرارة (٣٧ °م) تم قياس التثبيط (Inhibition- zone) للمركبات باستعمال مسطرة مليمتريه .

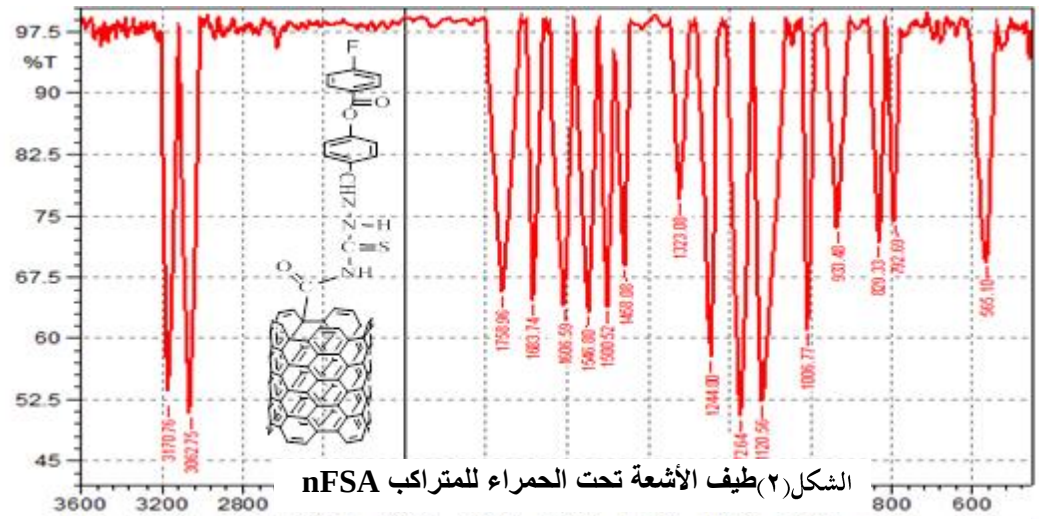
النتائج والمناقشة Results and Discussion

١- **أطياف الأشعة تحت الحمراء IR** :- سُجلت في هذه الدراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء المتراكبات النانوية المحضرة (بصورة عامة) ضمن المدى (450 – 3600) سم$^{-1}$ باستخدام أقراص KBr ،والقيم المدرجة تمثل اهم قيم لحزم الامتصاص في الجداول (١) والمبينة في الاشكال [(١) ـــ (٤)]الجدول (١) اهم حزم امتصاص (KBr,cm^{-1}) IR لمتراكبات النانوية المحضرة

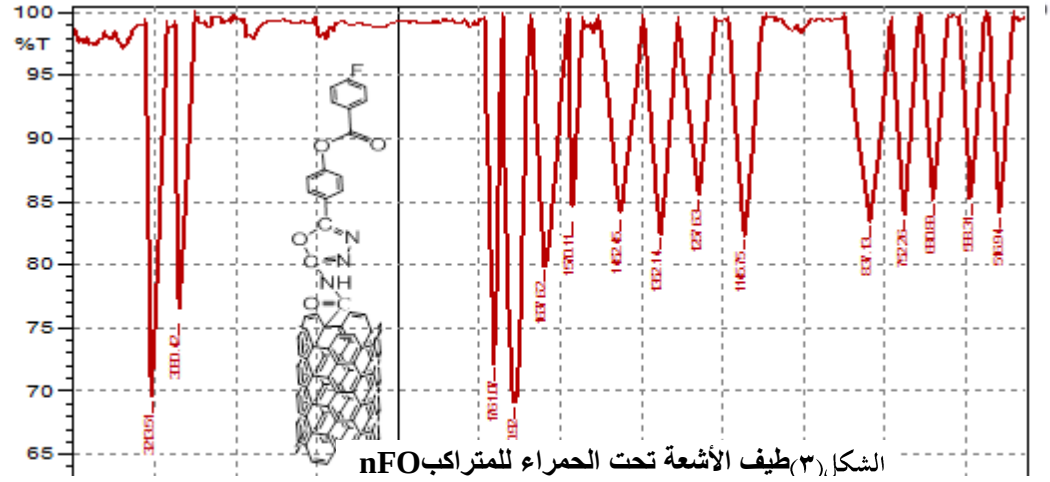
Comp. No.	νCNH (NH)	νC-H aro.	νC-C=C est.	νC-C=O ami.	νC=N imin.	νC=C	νC=S	νC-S	νNH	νC(=O)O
nFOA	٣١٨٤	٣٠٤٧	١٧٦٠	١٦٧٤	١٦٠٠	١٥٣٧	ـــــ	ـــــ	١٤٩٦	١١٨٤
nFO	٣٢١٣	٣٠٨٠	١٧٦١	١٧١٠	١٦٣٧	١٥٧٠	ـــــ	ـــــ	١٤٥٢	١٢٥٧
nFSA	٣١٧٠	٣٠٦٢	١٧٥٨	١٦٨٣	١٦٠٦	١٥٤٦	١٠٠٦	ـــــ	١٥٠٠	١٢٤٤
nFS	٣١٩٢	٣٠٥١	١٧٦٦	١٧١٠	١٦٤١	١٥٦٨	ـــــ	٦٨٠	١٤٥٨	١٢٥٥



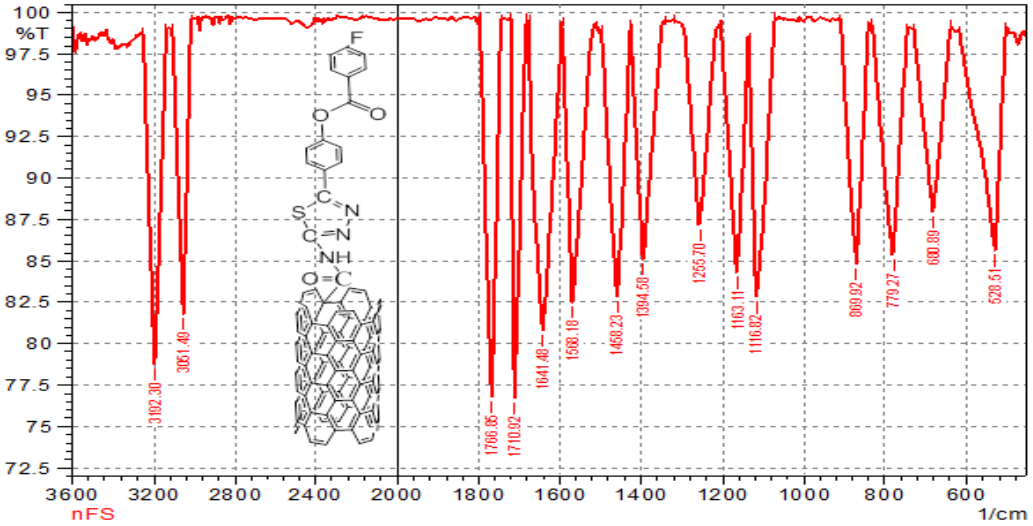
الشكل(١)طيف الأشعة تحت الحمراء للمتراكب nFOA



الشكل(٢)طيف الأشعة تحت الحمراء للمتراكب nFSA

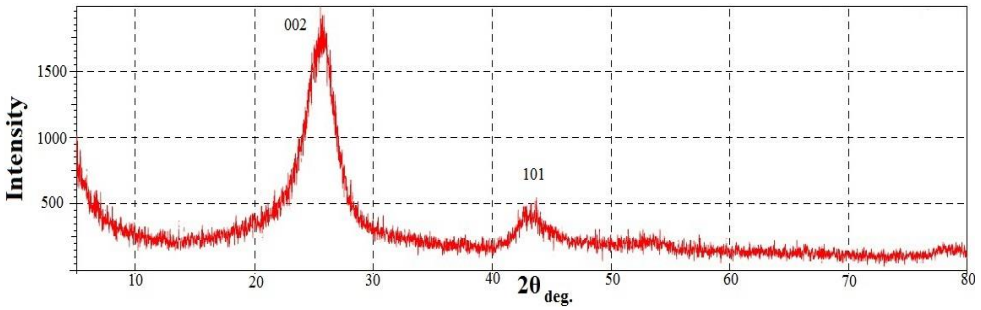


الشكل(٣)طيف الأشعة تحت الحمراء للمتراكبnFO

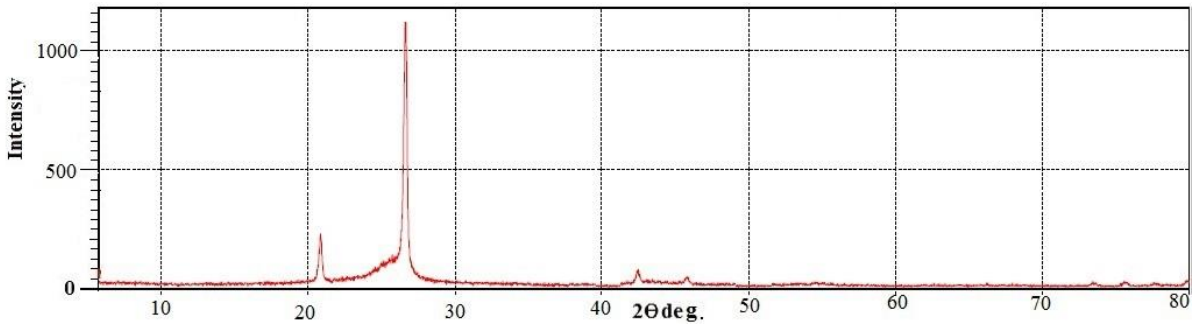


١- التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية (X-RD)

تم فحص عينة تجارية من انابيب الكاربون النانوية المتعددة الجدار (MWCNT) باستخدام حيود الأشعة السينية للتأكد من حجم الدقائق النانوية، واظهر هذا النمط من الحيود ثلاث قمم واضحة قيم ال 2θ فيها مساو لـــ (42.8° , 25.5° , 23.5°) للمسافات الفاصلة (2.10)A° , (3.48)A° , (3.77)A°على التوالي كما في الشكل (٥) ، وهي مطابقة للأدبيات[٢٢،٢٦،٢٧] كما يشير معدل حجم الدقائق النانوية الى انها (٥,٥٠٧٥ nm) كما مبين في الجدول (٢) .

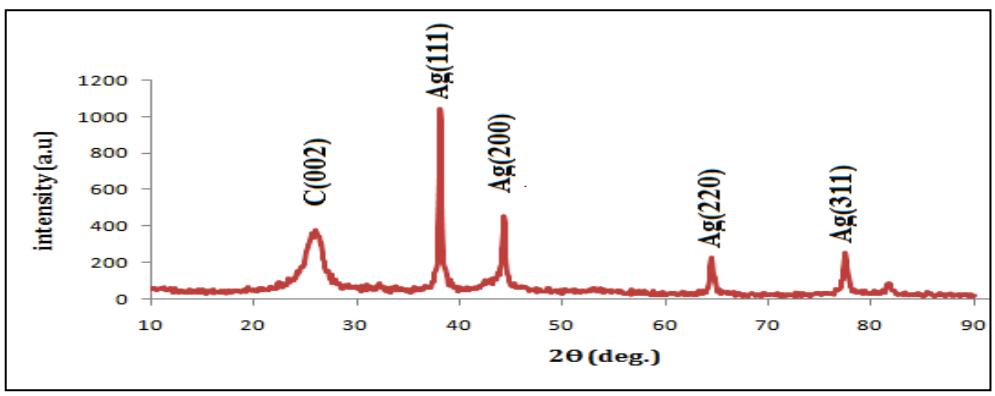


بالنسبة لمسحوق (CNTCOOH) بعد اكسدة (CNT) والحصول على (CNTCOOH) فإن قياس حيود الاشعة السينية XRD اظهر عدداً من الحزم تبدأ من 42.45^{o} , 26.66^{o} , 20.89^{o}=2θ وهي اقل شدة من حزم (MWCNT) للمسافات الفاصلة للطبقات داخل البلورة A^{o}(2.12) , A^{o}(3.34) , A^{o}(4.24)على التوالي كما موضح في الشكل (٦)، وقد كان معدل حجم للدقائق النانوية 27.695 nm كما مبين في الجدول (٢) ، و يدل زيادة الحجم على دخول مجموعة (COOH) و فصل جدران (طبقات) (CNT) .

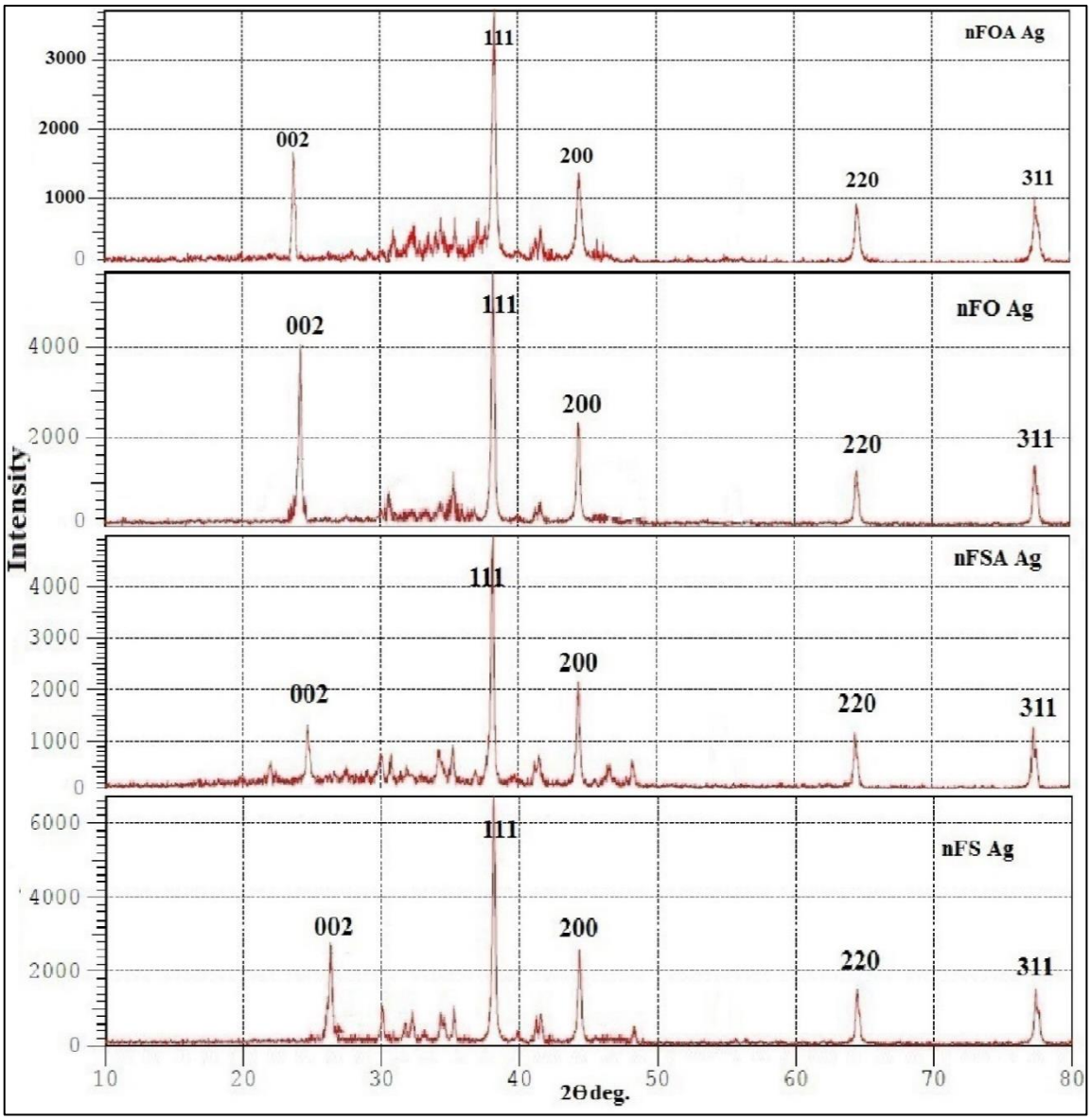


١-٢ حيود الاشعة السينية للمتراكبات Ag/MWCNTCOOH

أظهرت حيود الاشعة السينية ل Ag/MWCNTCOOH قمم رئيسية تابعة للفضة هي , $2\theta= 20.7^{o}$, 26.5^{o} , 27.2^{o} 31.6^{o} حيث كانت معاملات ميلر لها (١١١،٢٠٠،٢٢٠،٣١١) [٢٦،٢٧] مع قمم أخرى تابعة لأنابيب الكاربون النانوية وهي $2\theta=$ 43.1^{o} , 25.9^{o} حيث كانت معاملات ميلر لها (٠٠٢،١٠٠)[٢٦،٢٢] كما موضح في الشكل (٧) كما أظهرت حيود الاشعة السينية للمتراكبات Ag/MWCNTCOOH النانوية نفس القمم اضافة الى قمم تابعه للمتراكب النانوي مع ملاحظة اندماج بعضها مع حزم الفضة الطاغية و انابيب الكاربون النانوية بسبب التركيز العالي للفضة مقارنة بالتركيز القليل جدا من أنابيب الكاربون النانوية . مع ملاحظة زيادة في الشدة والتي تدل على انتشار دقائق الفضة و كذلك نقصان في معدل حجم الدقائق النانوية كما مبين في الشكل (٨) ، وكما ان حساب معدل الحجم لـ(nFOA Ag) هو(٣٠,٢١٩٩) ولـ(nFO Ag) هو(٤١,٦١٩٠) و لـ(nFSA Ag) هو(43.7100) ولـ(nFS Ag) هو(٤٢,٢٣٣٠) كما مبين في الجدول (٢) . و هذا القياس أستخدم لأثبات تجانس ووجود الفضة في هذه المتراكبات.



الشكل (٧) حيود الأشعة السينية لمركب Ag/MWCNTCOOH[٢٦]

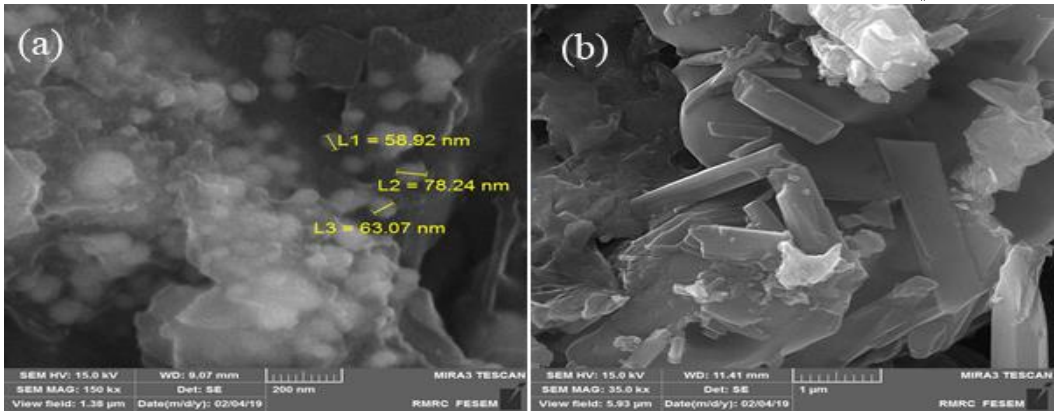


جدول(٢) معلومات حيود الاشعة السينية للمركبات المحضرة ومعدل حجم الدقائق النانوية

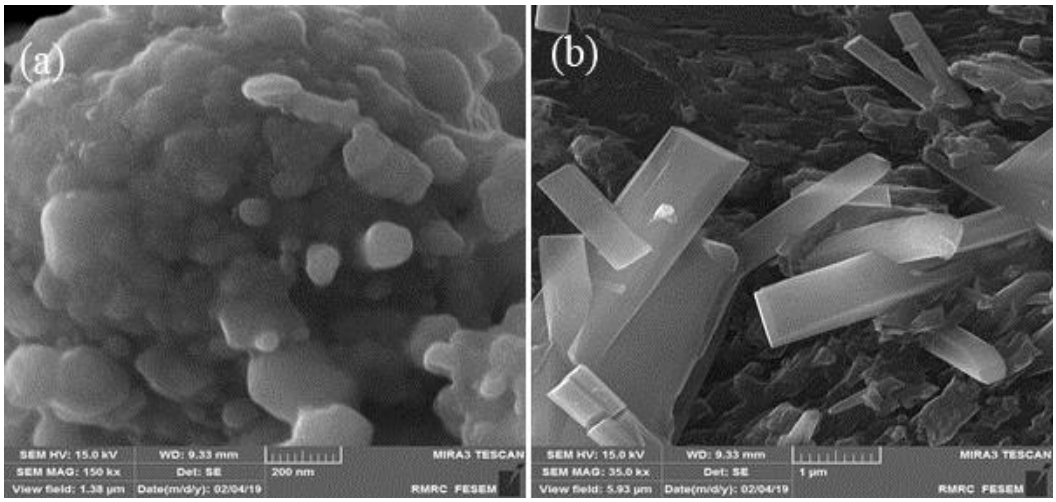
Peak no	2θ (degree)	(θ)= θ × π /180° (Radius)	FWHM (degree)	=FWHM× π /180 (Radius)	D (nm)	D av. (nm)
AgNPs						
١		0.3		0.0	20	٢١,٤٥٧٦٠٤٨
٢		0.3		0.0	18	
٣		0.6		0.0	25	
MWCNTs						
1		0	٢,٦		٣,	٥,٥٠٧٥٢٠٢٥
2		0.2	١,٤		٦,٠	

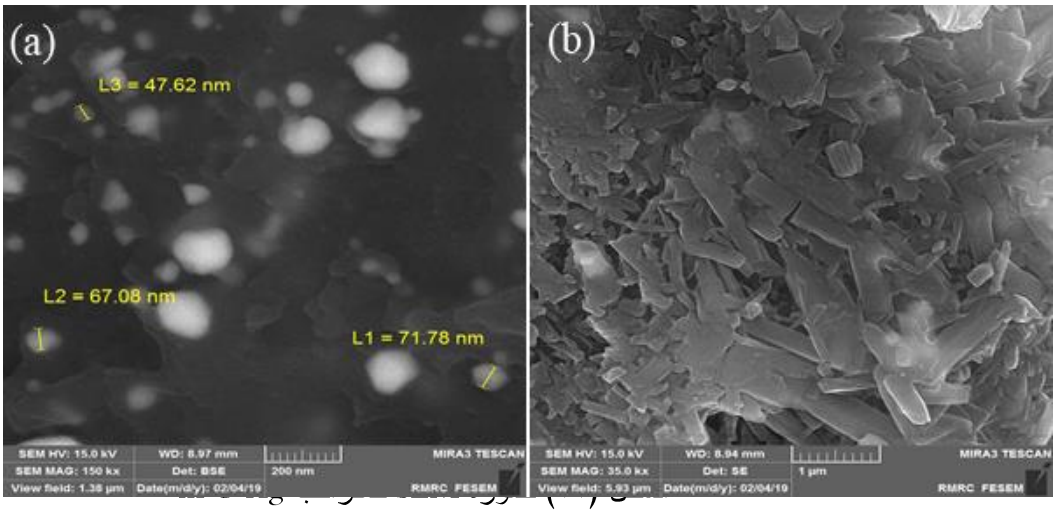
3		0.3	١,٢٤	0	٧,١	
MWCNTs–COOH						
1		0		0.0	31.5	٢٧,٦٩٥٣١٩٤
2		0.18		0.00	29.1	
3		0.37		0.0	22.4	
MWCNTs–FOA Ag						
1		0.31		0.00	29.5	٣٠,٢١٩٩٣٩
2		0.38		0.00	26.4	
3		0.67		0.00	34.7	
MWCNTs–FO Ag						
1		0.31		0.00	41.6	٤١,٦١٩٠٩٩
2		0.38		0.00	39.1	
3		0.67		0.00	44	
MWCNTs–FSA Ag						
1		0.3		0.00	41.4	
2		0.38		0.00	41.7	
3		0.67		0.00	47.9	
MWCNTs–FS Ag						
1		0.31		0.0	42.2	
2		0.38		0.00	38	
3		0.67		0.00	4	

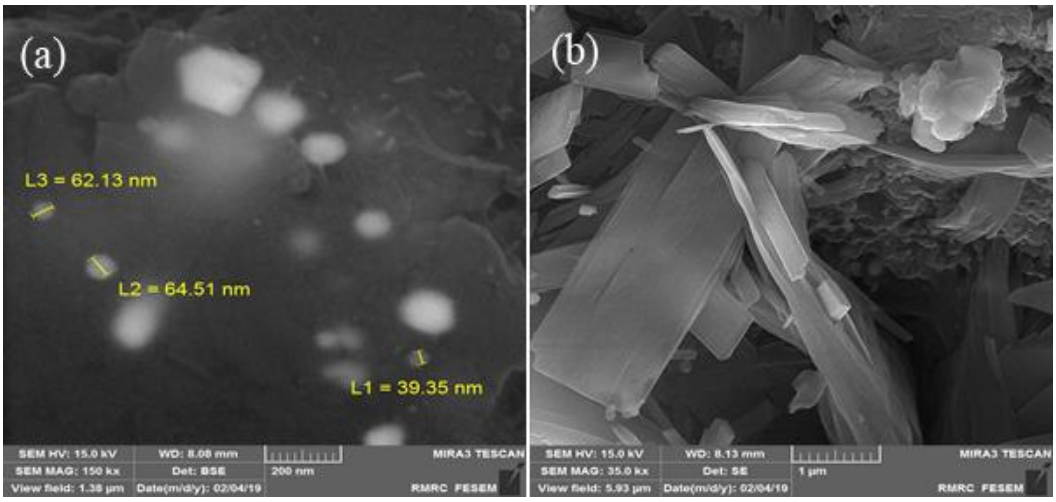
٢- **تشخيص المجهر الالكتروني الماسح (SEM)** تمت دراسة التراكيب الموروفولوجية لسطوح المتراكبات النانوية المحضرة (nFOA Ag ,nFO Ag ,nFSA Ag ,nFS Ag) باستخدام الـــSEM أظهرت تجمعات واضحة من المواد النانوية والتي تكون بشكل دقائق إضافةً الى دقائق الفضة النانوية و تشير هذه الصور إلى ان الجزيئات ذات شكل كروي او مستطيلة ومشتتة بشكل جيد كما هو موضح في الاشكال [(٩)-(١٢)]. و تكون هذه الدقائق منتشرة فوق تجمعات الطبقات حيث تظهر بشكل واضح على مورفولوجيا السطح . وقد لوحظ أيضاً تجمع للمركب العضوي الحاوي على حلقات بنزين وحلقات غير متجانسة بشكل متراكم و تكون موزعة بشكل غير متجانس و هذا يدل على ان ارتباط المركبات العضوية مع CNT يكون غير متجانس و هناك بعض التعرجات و التراكمات الواضحة في طبقات التراكم و يعود السبب الى استخدام النسب الوزنية بدل من النسب المولية .



الشكل (٩) صورة SEM للمتراكب nFOA Ag



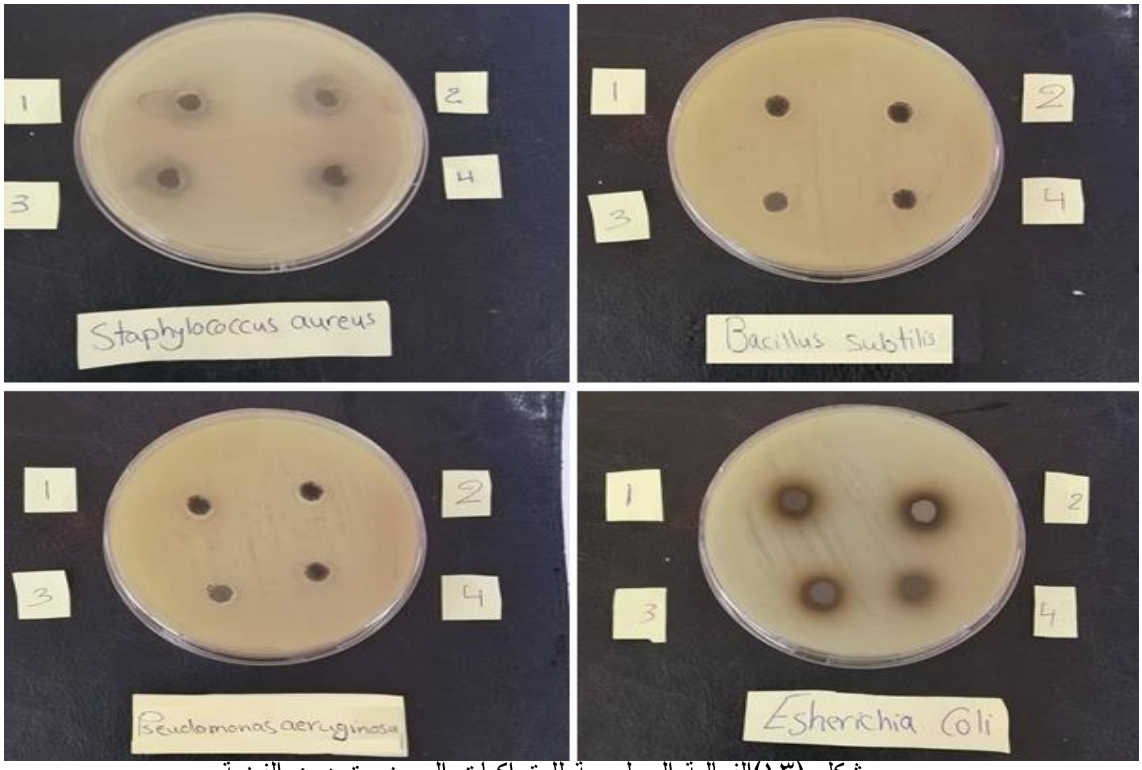




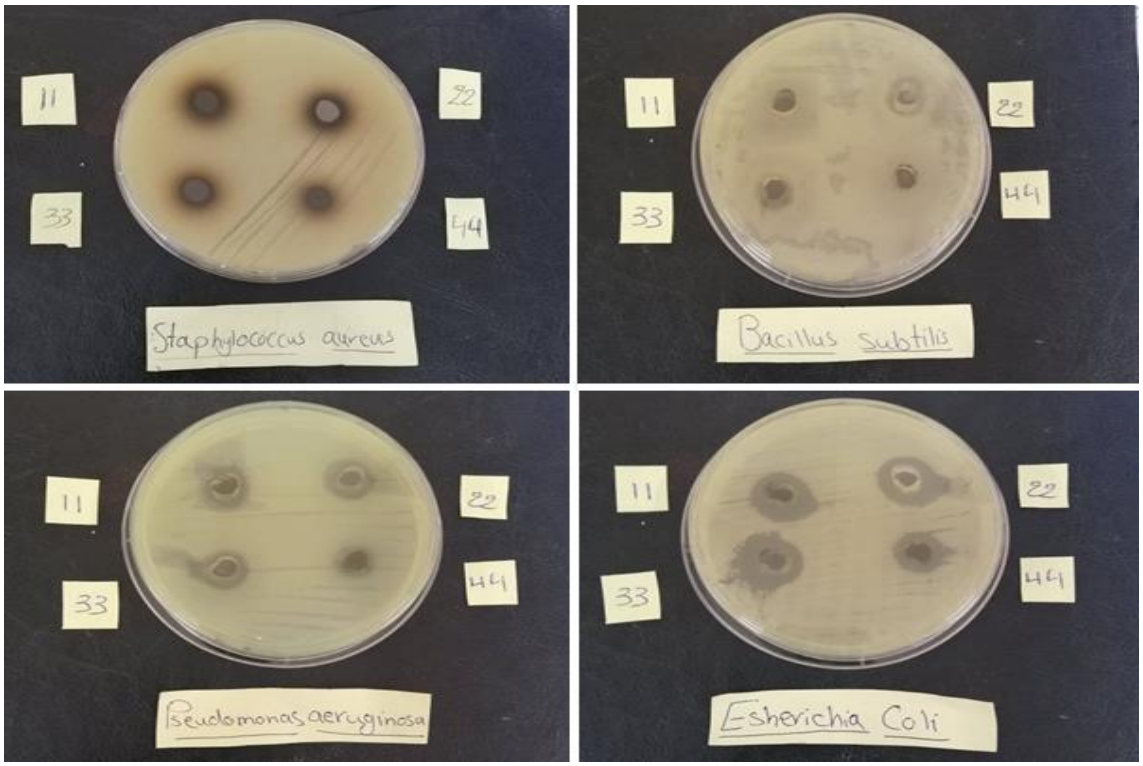
الشكل (١٢) صورة SEM للمتراكب **nFS Ag**

٤- الفعالية البايولوجية تم اختبار المتراكبات النانوية (nFO, nFS, nFOA, nFSA) كمضادات بكتيرية مع وجود دقائق الفضة النانوية وبدونها وبطريقة الانتشار بالأقراص واستعمال تركيز واحد من المتراكب (٢٠مليغرام /لتر) على اربع أنواع من البكتريا المرضية المعزولة والمشخصة مختبرياً وتعد هذه العزلات سبباً لكثير من الامراض وقد تضمنت الأنواع الاتية (*Staphylococcus*

aureus)و(*Bacillus subtilis*) ممثلة عن البكتيريا الموجبة و(*Pseudomons aerugino*)و(*Escherichia coli*) ممثلة عن البكتيريا السالبة كما في الشكلين(١٣) و(١٤) :-



شكل (١٣)الفعالية البيولوجية للمتراكبات المحضرة بدون الفضة .



شكل (١٤)الفعالية البيولوجية للمتراكبات المحضرة مع الفضة .

وتشير النتائج الموضحة في الجدول (٣)وb ان جميع المتراكبات (مع الفضة وبدونها) اظهر تثبيطاً متباينـاً علـى أنـواع البكتريا حيث كان النشاط المضاد للبكتريا اكثر فعالية على البكتريا سالبة الغرام (*Escherichia coli*) مقارنة مع باقي أنواع البكتريا ، وهذا يعود الى السمك الرقيـق فـي طبقـة (peptidoglycan) للبكتريـا سـالبة الغـرام [٢٨-٣٠] .امـا بكتريـا (*Pseudomons*

aerugino)و (*Bacillus subtilis*) فقد أبدت مقاومة تجاه المتراكبات قبل إضافة الفضة .كما تم ملاحظة ان المتراكبات الحاوية علـــى دقائق الفضة النانوية يكون لها تأثير اكبر في تثبيط البكتريا وهذا يعود الى التأثير التآزري للمتراكب مع الفضة وهذه النتيجة تتوافق مع دراسات سابقة التي اكدت ان تأثير (Ag-MWCNTs) اكبر على البكتريا من (Ag-NPs) النقية او (MWCNTs) .[8,28]

جدول (٣) a قيم الفعالية البيولوجية لبعض المتراكبات المحضر علما ان قطر دائرة التثبيط مقاسا بالملم بدون الفضة

Comp.	*ia Coli*	*Staphylococc*	*Bacill*	*Pseudomons*
1(nFSA)	١١	٩	–	–
2(nFS)	١١	١٠	٥	–
3(nFOA)	١٣	٩	–	–
4(nFO)	١٠	٩	–	٦

جدول (٣) b قيم الفعالية البيولوجية لبعض المتراكبات المحضر علما ان قطر دائرة التثبيط مقاسا بالملم مع الفضة

Comp.	*ia Coli*	*Staphylococc*	*Bacill*	*Pseudomons*
11(nFSA Ag)	١٨	١١	٨	١٤
22(nFS Ag)	١٨	١٤	١٢	١٤
33(nFOA Ag)	١٩	١٢	٨	١٤
44(nFO Ag)	١٥	١١	٦	١١

المصادر References

1- Global Report for Research on Infectious Diseases of Poverty,World Health Organization, 2012.

2- M. Rai, Ed., Nano-Antimicrobials: Progress and Prospects,Springer, Berlin, Germany, 2012

3- S. Liu, T. H. Zeng,M.Hofmann et al., "Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced grapheme oxide: membrane and oxidative stress," ACS Nano, vol. 5, no. 9,pp. 6971–6980, 2011

4- S.-J. Yu, Y.-G. Yin, and J.-F. Liu, "Silver nanoparticles in the environment," Environmental Sciences: Processes and Impacts,vol. 15, no. 1, pp. 78–92, 2013.

5- Q. H. Tran, V. Q. Nguyen, and A.-T. Le, "Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives," Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, vol. 4, no. 3, Article ID033001, 2013.

6- R. Prucek, J. Tuˇcek, M. Kilianov´a et al., "The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles," Biomaterials, vol. 32,no. 21,pp. 4704–4713, 2011

7- J. D. Kim, H. Yun, G. C. Kim, C. W. Lee, and H. C. Choi, "Antibacterial activity and reusability of CNT-Ag and GO-Ag nanocomposites," Applied Surface Science, vol. 283, pp. 227–233,2013.

8- Dinh, N.X., Quy, N.V., Huy, T.Q. and Le, A.T., 2015. Decoration of silver nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes: antibacterial mechanism and ultrastructural analysis. Journal of Nanomaterials, 16(1), p.63.

9- W. Yuan, G. Jiang, J. Che et al., "Deposition of silver nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes grafted with hyperbranched poly(amidoamine) and their antimicrobial effects,"Journal of Physical ChemistryC, vol. 112, no.48, pp. 18754–18759,2008.

10- S. M. Dizaj, A. Mennati, S. Jafari, K. Khezri, and K. Adibkia, "Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles," Advanced Pharmaceutical Bulletin, vol. 5, no. 1, pp. 19–23,2015.

11- A. B. Castle, E. Gracia-Espino, C. Nieto-Delgado, H. Terrones, M. Terrones, and S. Hussain, "Hydroxyl-functionalized and N-doped multiwalled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles preserve cellular function," ACS Nano, vol. 5, no.4, pp. 2458–2466, 2011.
12- Y. Seo, J. Hwang, J. Kim, Y. Jeong, M. P. Hwang, and J. Choi, "Antibacterial activity and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles," International Journal of Nanomedicine, vol. 9, pp. 4621–4629, 2014.
13- W. Liu, Y. Feng, H. Tang, H. Yuan, S. He, S. Miao, Immobilization of silver nanocrystals on carbon nanotubes using ultra-thin molybdenum sulfide sacrificial layers for antibacterial photocatalysis in visible light, Carbon 96 (2016) 303e310.
14- X. Yan, S. Li, J. Bao, N. Zhang, Y.X. Pan, Immobilization of highly dispersed Ag nanoparticles on carbon nanotubes using electron-assisted reduction for antibacterial performance, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 17060e17067.
15- Vogel, "Practical Organic Chemistry", Third edition, London, Ch.3 P(274-275) (1972).
16- Kubota T, Nakanishi R. J Polym Sci Part B Polym Lett 1964;2(6):655–9.
17- Schab-Balcerzak E, Jikei M, Kakimoto M. Polym J 2003;35(2):208–12.
18- Sun, X., Hong, Z., Liu, M., Guo, S., Yang, D., Wang, Y., Lan, T., Gao, L., Qi, H., Gong, P. and Liu, Y., 2017. Design, synthesis, and biological activity of novel tetrahydropyrazolopyridone derivatives as FXa inhibitors with potent anticoagulant activity. Bioorganic & medicinal chemistry, 25(10), pp.2800-2810.
19- Hana'a ka'ain Salh, Ph.D. Thesis, Baghdad University (1997).
20- Samorì, C., Sainz, R., Ménard-Moyon, C., Toma, F.M., Venturelli, E., Singh, P., Ballestri, M., Prato, M. and Bianco, A., 2010. Potentiometric titration as a straightforward method to assess the number of functional groups on shortened carbon nanotubes. Carbon, 48(9), pp.2447-2454.
21- Ji, X., Chen, Y., Wang, X. and Liu, W., 2011. Sulphate-functionalized multi-walled carbon nanotubes as catalysts for the esterification of glycerol with acetic acid. Kinetics and Catalysis, 52(4), p.555.
22- Zhou, C., Wang, S., Zhang, Y., Zhuang, Q. and Han, Z., 2008. In situ preparation and continuous fiber spinning of poly (p-phenylene benzobisoxazole) composites with oligo-hydroxyamide-functionalized multi-walled carbon nanotubes. Polymer, 49(10), pp.2520-2530.
23- Chen Y, Wang S, Zhuang Q, Li X, Wu P, Han Z. Macromolecules 2005;38(23):9873–7.
24- Mosiori, C., 2014. Synthesis Procedures for Silver Nanoparticles. Engineering International, 2(2).
25- Rashid, M.U., Bhuiyan, M.K.H. and Quayum, M.E., 2013. Synthesis of silver nano particles (Ag-NPs) and their uses for quantitative analysis of vitamin C tablets. Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences, 12(1), pp.29-33.
26- Yuan, W., Jiang, G., Che, J., Qi, X., Xu, R., Chang, M.W., Chen, Y., Lim, S.Y., Dai, J. and Chan-Park, M.B., 2008. Deposition of silver nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes grafted with hyperbranched poly (amidoamine) and their antimicrobial effects. The Journal of Physical Chemistry C, 112(48), pp.18754-18759.
27- Yamada, T., Hayashi, Y. and Takizawa, H., 2010. Synthesis of carbon nanotube/silver nanocomposites by ultrasonication. Materials transactions, 51(10), pp.1769-1772.
28- N. X. Dinh, D. T. Chi, and N. T. Lan, "Water-dispersible silver nanoparticles-decorated carbon nano materials: synthesis and enhanced antibacterial activity," Applied Physics A, 2015.
29- A.-T. Le, P. T. Huy, P. D. Tam et al., "Green synthesis of finelydispersed highly bactericidal silver nanoparticles via modified Tollens technique," Current Applied Physics, vol. 10, no. 3, pp.910–916, 2010.
30- A.-T. Le, L. T. Tam, P. D. Tam et al., "Synthesis of oleic acidstabilized silver nanoparticles and analysis of their antibacterial activity," Materials Science and Engineering C, vol. 30, no. 6, pp.910–916, 2010.