

محاسبه ویژگی‌های ساختاری و الکترونی واکنش آدامانتان باکمپلکس فولرن C₂₄ آلاینده‌شده با بور و نیتروژن

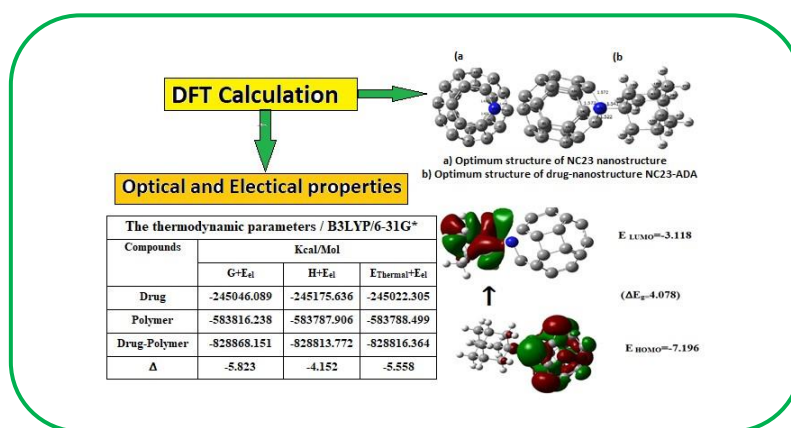
فروغ سلیمانی علویجه^۱، فرشته نادری^۲ و گیتا باقری^{۳*}

^۱ گروه شیمی دارویی، واحد شهریار، دانشگاه آزاد اسلامی، شهریار، ایران
^۲ گروه شیمی، واحد شهرقدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^۳ گروه مهندسی شیمی، واحد شهریار، دانشگاه آزاد اسلامی، شهریار، ایران

تاریخ دریافت: ۲۱ تیر ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۹ آبان ۱۴۰۳

چکیده: جایگزینی کربن با یک هترواتم در ساختار یک فولرن، امکان به‌دست آوردن ترکیب‌هایی با ویژگی‌هایی قابل تنظیم و کاربردی را فراهم می‌سازد. در این پژوهش، به روش نظری، برهم‌کنش آدامانتان و نانو ساختار فولرن C₂₄ آلاینده‌شده با بور و نیتروژن بررسی شد. اثرهای نامستقر شدن الکترونی بر روی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و میزان واکنش‌پذیری آدامانتان در حضور نانو ساختار فولرن، با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی نظریه تابع چگالی (DFT)، در سطوح نظری محاسباتی B3LYP مطالعه an. رفتار الکترونیکی و دینامیکی از طریق تحلیل اربیتال‌های پیوند طبیعی (NBO) برای محاسبه اثر انتقال‌های الکترونی ناشی از برهم‌کنش‌های فضالکترونی و همچنین برهم‌کنش‌های دوقطبی انجام گردید. جمعیت‌های اوربیتالی، نقش انتقال‌های الکترونی، انرژی اوربیتال‌های دهنده و پذیرنده الکترون، چگالی بار اتمی مولیکن روی نانو ساختار در واکنش با آدامانتان و سنج‌های ساختاری بررسی شد. برای تعیین رفتار الکترونی و واکنش‌پذیری گشتاورهای دوقطبی، انرژی‌های الکترونی، شکاف انرژی اوربیتال‌های لومو-هومو، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ) و سختی شیمیایی (η)، الکترون‌گاتیویته مولیکن (χ) محاسبه شد. مقدارهای تغییرهای انرژی آزاد گیبس (ΔG)، تغییرهای آنتالپی (ΔH) و تغییرهای آنتروپی (ΔS) نانو کمپلکس بهینه‌دارو به ترتیب عبارتند از: -۵/۸۲۳، -۴/۱۵۲ و -۰/۰۴۸- کیلوکالری برمول است. تغییرهای سنج‌های ساختاری نیز می‌تواند یکی از راه‌های توجیه انجام واکنش جذب فیزیکی از طریق انتقال‌های الکترونی بین دو سامانه باشد و نتایج نشان دادند که امکان اصلاح نانو ساختار فولرن به عنوان یک جاذب موثر برای جذب داروی آدامانتان وجود دارد.

کلید واژه: آدامانتان، انرژی جذب، نانو ساختار فولرن، نظریه تابع چگالی الکترون، سطوح نظری محاسباتی B3LYP



۱- مقدمه

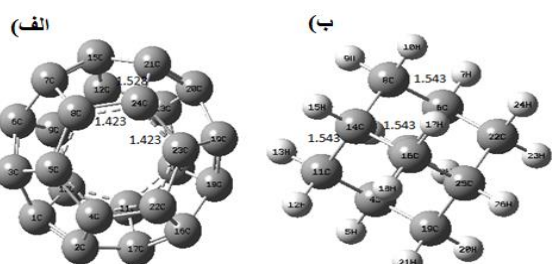
از زمان کشف فولرن‌ها، کاربردهای آنها در زمینه نانومواد بررسی شده و با توجه به سمیت کم آنها و ویژگی‌های فیزیکو شیمیایی منحصر به فرد آنها [۱]، این ترکیب‌ها نقش مهمی در پژوهش‌ها به عنوان سامانه‌های دارورسانی

و مولکول‌های فعال زیستی دارد [۲ و ۳]. فولرن‌های دارایی هترواتم‌هایی مانند نیتروژن و بور، برای طراحی نانومواد جدید با ویژگی‌های قابل تنظیم مناسب هستند. بررسی‌های مختلف، اهمیت تعداد اتم‌های آلاینده و ماهیت و موقعیت آنها در ساختار فولرن را مشخص کرده‌اند [۴-۷]. به تازگی

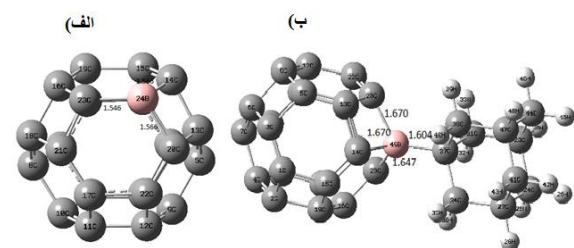
جانشینی برای تعیین میزان چسبندگی اتم اسکاندیم به ساختار میزبان محاسبه و سنجه‌هایی مانند انرژی جذب، انرژی دفع و دمای دفع مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷]. پایداری ساختارها از طریق تجزیه و تحلیل چگالی حالت‌ها و همچنین، گرادیان چگالی کاهش‌یافته برای شناسایی ماهیت تعاملات درون ساختارها بررسی شد. به طور ویژه، مواد نانوساختار کربنی و سیلیکونی به‌عنوان انتخاب‌های بسیار امیدوارکننده‌ای برای سامانه‌های ذخیره‌سازی هیدروژن استفاده شده است [۱۸]. جند و همکاران به این نتیجه رسیدند که از بین ساختارهای سیلیسکویکسان آلاییده‌شده با Be، Li، Sc و Ti، سیلیسکویکسان آلاییده‌شده با اسکاندیم بهترین نامزد برای ذخیره‌سازی هیدروژن است [۱۹]. آن‌ها همچنین BN-آدامانتان جایگزین‌شده با فلز را برای ذخیره‌سازی هیدروژن بررسی و نشان دادند که پیکربندی‌های متعددی با اهداف تعیین‌شده در طیف گسترده‌ای از فشارها و دماها برآورده می‌شوند [۲۰]. جانا و همکاران، امکان استفاده از فولرن C_{24} به عنوان حسگر زیستی برای بازهای نوکلئوتیدی دی‌ان‌ای را بررسی کردند و نشان دادند که یک برهم‌کنش شیمیایی قوی در فاز گاز بین آدنین و C_{24} به‌وجود می‌آید که نشان‌دهنده پاسخ حسگری بالاتر و زمان بازیابی طولانی‌تر است [۲۱]. نانوکمپلکس‌های مختلف متشکل از C_{24} ، $B_{12}N_{12}$ ، BC_{23} و $CB_{11}N_{12}$ ، به عنوان نانوحامل‌هایی برای داروی ضد ویروسی فوپیرواوبر در نظر گرفته شده و با توجه به نتایج، نانوکمپلکس‌های BC_{23} ، $B_{12}N_{12}$ و $CB_{11}N_{12}$ می‌توانند به عنوان حامل داروی ضد ویروسی مورد استفاده قرار گیرند [۲۲]. مطالعه‌های نظریه تابعی چگالی و نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان برای ارزیابی پتانسیل استفاده از فولرن C_{24} و مشتق‌های آن به عنوان حسگر گلوکز انجام شده است. توکادیا و همکاران، نشان دادند که در بین ترکیب‌های مورد بررسی آن‌ها، بهترین پاسخ حسگری برای $Al_{12}P_{12}$ به دست آمد [۲۳]. همچنین، تعداد زیادی از مطالعه‌ها در مورد فولرن‌های عامل‌دار با فعالیت زیستی وجود دارد [۲۴]، به‌عنوان نمونه، مشتق‌های محلول در آب C_{60} (فولرول‌ها و مشتق‌های مالونیک اسید) در زمینه علوم اعصاب مورد توجه ویژه هستند [۲۵]. مغز حاوی بسیاری از اسیدهای چرب غیراشباع است و توانایی محدودی در بازسازی بافت‌های آسیب‌دیده دارد، بنابراین عضو حساس به اکسایش ناشی از رادیکال‌های آزاد است. مشتق‌های فولرن قادر به مهار واکنش‌های زنجیره‌ای پراکسایش لیپیدی با خنثی‌کردن رادیکال‌های میانی پراکسیل هستند و از اکسایش زنجیره‌های اسید چرب جلوگیری می‌کنند [۲۶]. فعالیت آنتی‌اکسیدانی فولرن‌ها بر اساس وجود تعداد زیادی پیوند دوگانه مزدوج و انرژی کم اوربیتال‌های لومو است که می‌توانند به سرعت یک الکترون را بپذیرند [۲۷]. در سازوکار خنثی‌سازی کاتالیستی، فرض می‌شود که آنها می‌توانند با چندین عامل اکسنده بدون مصرف‌شدن، واکنش

بررسی‌هایی با ارزیابی تعامل بین فولرن‌ها و داروها یا ترکیب‌های زیست‌فعال مختلف انجام شده است. زوا و همکاران جذب ژوگلان بر روی فولرن C_{24} تمام کربن و بور آلاییده‌شده را بررسی کرده و با توجه به نتایج بررسی نظریه تابعی چگالی آن‌ها، پایداری کمپلکس ژوگلان-فولرن به طور قابل توجهی برای ساختار آلاییده‌شده با بور BC_{23} ، در مقایسه با C_{24} بهبود یافته است [۸]. تعامل بین فولرن آلاییده‌شده با سیلیکون و فلوربیروفن و داروهای سالیسیلیک اسید نیز بررسی و با توجه به نتایج، فولرن Si_2C_{58} یک حسگر مناسب و سامانه تحویل دارو برای فلوربیروفن و سالیسیلیک اسید تشخیص داده شد [۹]. هگزاپری‌هگز-بنزوکورونن تمام کربنی و مشتق‌های آلاییده‌شده آن‌ها با AIN، BN و AIP به عنوان سامانه‌های دارورسانی برای ۵-فلورواوراسیل مورد بررسی قرار گرفته اند [۱۰]. این مطالعه نشان داد که بهترین نتایج برای هگزاپری‌هگز-بنزوکورونن آلاییده‌شده با AIN و AIP به دست آمد. کریم زاده و همکاران یک پژوهش نظری در رابطه با سازوکار جذب دوکسوروبیسین در نانولوله‌های کربنی خالص و عامل‌دارشده گزارش کردند [۱۱]. نانولوله‌های کربنی تک-دیواره که با گروه‌های کربوکسیلیک اسید عامل‌دار شده بودند، پایداریترین ترکیب‌ها را ارائه کرده‌اند که اهمیت پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی را در انتخاب یا طراحی سامانه‌های تحویل دارو مشخص می‌کند. سلاپا و همکاران، جذب ملفالان را بر روی نانوکمپلکس‌هایی متشکل از C_{24} ، $B_{12}N_{12}$ ، $B_{12}C_6N_6$ ، $B_6C_{12}N_6$ و $B_6C_6N_{12}$ را بررسی کردند [۱۲]. مطالعه نظریه تابع چگالی نشان داد که پایداریترین حالت جذب شیمیایی از طریق اتم‌های اکسیژن ملفالان به دست آمده است. در بین نانوکمپلکس‌ها، نتایج امیدوارکننده‌ای برای نیترویدهای بور به دست آمد. پروین و همکاران، اثر بارگذاری داروی سیس پلاتین را بر روی کربن نیتريد گرافیتی مطالعه کردند [۱۳]. نتایج نشان داد که برهم‌کنش‌های اصلی بین اتم‌های هیدروژن، سیس پلاتین و اتم‌های نیتروژن نانومواد رخ می‌دهد. مطالعه دیگری با ارزیابی برهم‌کنش‌های بین C_{24} فولرن و آمفتامین، کتامین و مرکاپتوپورین، انجام شده است و بهترین نتایج برای مطالعات جذب در فاز گاز برای آمفتامین و پس از آن کتامین به دست آمد [۱۴]. با توجه به این مشاهده‌ها، C_{24} می‌تواند ترکیب مناسبی برای جذب دو داروی بالا باشد. در سال‌های اخیر، مواد نانوساختار مختلفی مانند نانولوله‌ها، نانوکامپوزیت‌ها و غیره برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساختارهایی مانند آدامانتان و سیلیسکویکسان به دلیل تخلخل زیاد و مساحت سطح بالا، در ذخیره‌سازی هیدروژن توجه زیادی شده است. [۱۵] و [۱۶]. در مطالعه‌های دیگر، چهار اتم هیدروژن در ساختارهای آدامانتان با چهار اتم اسکاندیم جایگزین و پس از بهینه‌سازی هندسی، ویژگی‌های مختلف مربوط به ذخیره‌سازی هیدروژن آن بررسی گردیده است. انرژی

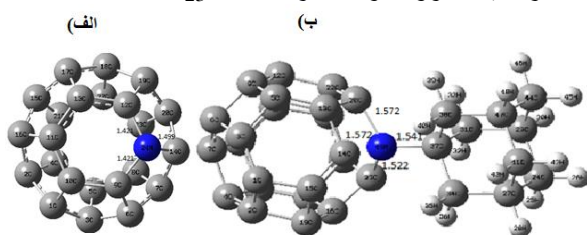
یا نیتروژن و همچنین، بور به همراه نیتروژن مشتق‌های مختلفی از نانو ساختار به‌دست آمد و هر بار داروی آدامانتان با یکی از این جایگاه‌های فعال وارد واکنش داده شد تا بدین صورت، بهینه‌ترین ساختار به‌دست آمد. همان‌گونه که در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، به ترتیب یک بار نانو ساختار از سر اتم بور و یک بار از سر اتم نیتروژن به داروی آدامانتان متصل شده است و در شکل ۴، دارو در نانو ساختاری که بور و نیتروژن با هم حضور دارند، به ترتیب یکبار از سر نیتروژن و یکبار از سر اتم بور به دارو متصل شده است.



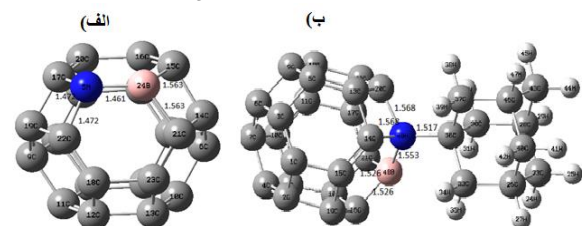
شکل ۱. الف) ساختار بهینه فولرن C_{24} و ب) ساختار بهینه داروی آدامانتان (ADA).



شکل ۲. الف) ساختار بهینه نانو ساختار BC_{23} و ب) ساختار بهینه دارو-نانو ساختار BC_{23} -ADA.



شکل ۳. الف) ساختار بهینه نانو ساختار NC_{23} و ب) ساختار بهینه دارو-نانو ساختار NC_{23} -ADA.



شکل ۴. الف) ساختار بهینه نانو ساختار BNC_{22} و ب) ساختار بهینه دارو-نانو ساختار BNC_{22} -ADA.

نشان دهند [۲۷]. مطالعه حاضر با هدف بررسی ویژگی‌های الکترونیکی، هندسی و مغناطیسی، و همچنین ویژگی‌های آروماتیک فولرن‌های مشتق‌شده از ساختار C_{24} ، یعنی BC_{23} و NC_{23} است. هدف اصلی به‌دست آوردن اطلاعاتی در مورد ویژگی‌های ترکیب‌هایی است که می‌توانند بیشتر برای طراحی حامل‌های جدید و بهبود یافته برای تحویل دارو مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، مطالعه‌های اتصال مولکولی برای بررسی استفاده بالقوه آنها به عنوان نانوحامل برای داروی آدامانتان انجام شد و از محاسبات نظریه تابعی چگالی برای تجزیه و تحلیل برهم-کنش‌های بین داروی آدامانتان و نانو کمپلکس‌های BC_{23} و فولرن C_{24} با استفاده از تحلیل اربیتال پیوند طبیعی و رزونانس مغناطیس هسته، ویژگی‌های الکترونیکی، طیف‌های جذب آدامانتان و ترکیب کمپلکس آدامانتان و فولرن C_{24} در طی فرآیند جذب بررسی شد.

۲- روش‌های تجربی و نظری

امروزه بشر برای صرفه‌جویی در زمان و هزینه از شبیه‌سازی رایانه‌ای استفاده می‌کند تا به نتایج دقیق محاسباتی دست پیدا کند و سپس متحمل هزینه‌های پژوهشی و آزمایشگاهی شود. در این پژوهش، به شبیه‌سازی رایانه‌ای انجام یک واکنش با استفاده از شیوه‌های نوین محاسباتی پرداخته شده است. نظریه کاربردی تابعی چگالی الکترون، تبدیل به یک ابزار قدرتمند و آموزنده برای مطالعه واکنش-پذیری مولکول‌های آلی و برای توصیف برهم‌کنش‌های بین-مولکولی شده است. انرژی یک مولکول تنها با تابعی از چگالی الکترون مشخص شده است. هدف از این مطالعه، شناختن جایگاه‌ها یا اتم‌های مسئول برای جذب مولکول‌های دارو بر روی سطح نانو ساختار می‌باشد. این پژوهش، یک مطالعه کاربردی-توسعه‌ای است که به بررسی کارایی نانو ساختار فولرن برای جذب داروی آدامانتان می‌پردازد و با به‌دست آوردن یک دسته از سنج‌ها، میزان واکنش-پذیری بین دارو و نانو کمپلکس را بررسی می‌کند. محاسبات مکانیک کوانتومی نظریه تابعی چگالی الکترونی و محاسبات اوربیتال مولکولی در سطوح نظری $B3LYP$ برای کمینه‌کردن انرژی ساختارهای دارو و نانو ساختار به تنهایی و در حضور یکدیگر با استفاده از برنامه گوسین نسخه ۰۹ انجام شد [۲۸].

ساختارهای هندسی کمپلکس داروی آدامانتان و نانو ساختار فولرن (C_{24}) با نرم‌افزار کم‌درا اولترا ۸ [۲۹] ترسیم شد و با روش $B3LYP$ در جهت‌های مختلف بهترین ساختار با انرژی کمینه مشخص و ساختار الکترونی پایدار، از طریق پیمایش زاویه‌های دوجهی و پیوندی و فاصله پیوندی با استفاده از برنامه هایپرکم ۶ تعیین می‌شود. در شکل ۱، ساختار بهینه فولرن C_{24} و ساختار بهینه داروی آدامانتان آورده شده است و سپس با جایگزین کردن اتم بور

۳- نتایج و بحث
۳-۱- بهینه سازی و انرژی جذب
ساختار الکترونی پایدار حاصل از واکنش، با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP بهینه شد [۳۰-۳۱]. انرژی جذب مولکول دارو به روی سطح نانوساختار با جهت گیری ها و فاصله های مختلف نسبت به هم محاسبه شد که مقدار انرژی جذب برابر ۵/۸۲۳- کیلوکالری برمول به دست آمد، که نشان می دهد واکنش جذب گرمازا و از نظر انرژی انجام پذیر است و به عنوان ساختار انتخابی برای انجام محاسبات دیگر در نظر گرفته شد. ساختار کمپلکس دارو-نانوساختار در حالت منفی ترین و بهترین انرژی جذب (۵/۸۲۳- کیلوکالری بر-مول) نشان می دهد. انرژی جذب از رابطه (۱) محاسبه شد. طبق این رابطه، انرژی الکترونی کمپلکس دارو-نانوساختار بعد از واکنش جذب می باشد. E_{Drug} و $E_{Nanostructure}$ به ترتیب انرژی های الکترونی دارو و نانوساختار در پایدارترین سطح انرژی الکترونی می باشند [۳۲].

$$\Delta G_{\text{Adsorption}} = G_{\text{Nanostructure-Drug}} - [G_{\text{Drug}} + G_{\text{Nanostructure}}] \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{Adsorption}} = H_{\text{Nanostructure-Drug}} - [H_{\text{Drug}} + H_{\text{Nanostructure}}] \quad (3)$$

جدول ۲. مقدارهای تابع های ترمودینامیکی حاصل از محاسبه های بسامد برای مولکول های دارو، نانوساختار و کمپلکس دارو - نانوساختار در سطح نظری B3LYP برحسب کیلوکالری برمول

ترکیبات	$G+E_{el}$	$H+E_{el}$	$E_{\text{Thermal}}+E_{el}$
دارو	-۲۴۵۲۴۶/۰۸۹	-۲۴۵۱۷۵/۶۳۶	-۲۴۵۰۲۲/۳۰۵
نانوساختار	-۵۸۳۸۱۶/۲۳۸	-۵۸۳۷۸۷/۹۰۶	-۵۸۳۷۸۸/۴۹۹
کمپلکس دارو - نانوساختار	-۸۲۸۸۶۸/۱۵۱	-۸۲۸۸۱۳/۷۷۲	-۸۲۸۸۱۶/۳۶۴
Δ	-۵/۸۲۳	-۴/۱۵۲	-۵/۵۵۸
ترکیبات	$E_0 = ZPE + E_{el}$	ZPE	E_{el}
دارو	-۲۴۵۰۲۶/۷۲۲	۱۵۲/۳۳۰	-۲۴۵۱۹۹/۴۲۰
نانوساختار	-۵۸۳۷۹۶/۳۴۰	۸۵/۳۷۶	-۵۸۳۸۷۹/۷۱۶
کمپلکس دارو - نانوساختار	-۸۲۸۸۲۵/۲۱۶	۲۴۰/۵۹۵	-۸۲۹۰۶۴/۸۱۱
Δ	-۴/۱۵۳	۱/۸۸۷	-۵/۰۴۱

جدول ۱. مقادیر انرژی های الکترونی و انرژی جذب محاسبه شده برای جذب دارو به روی سطح نانوساختار، در جدول (۱) آورده شده است.

$$E_{\text{Adsorption}} = E_{\text{Nanostructure-Drug}} - [E_{\text{Drug}} + E_{\text{Nanostructure}}] \quad (1)$$

جدول ۱. مقادیر انرژی های الکترونی و انرژی جذب محاسبه شده برای جذب دارو به روی سطح نانوساختار، در جدول (۱) آورده شده است.

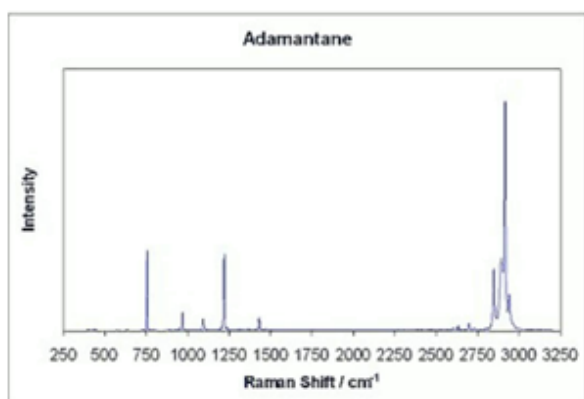
جدول ۱. مقادیر انرژی های الکترونی و انرژی جذب محاسبه شده برحسب کیلوکالری بر مول برای جذب دارو به روی سطح نانوساختار

ساختار	Electronic Energy (kcal/mol)	$E_{\text{Adsorption Energy}}$ (kcal/mol)
دارو	-۲۴۵۱۹۹/۴۲۰	-
نانوساختار	-۵۸۳۸۷۹/۷۱۶	-
کمپلکس دارو- نانوساختار	-۸۲۹۰۶۴/۸۱۱	-۵/۸۲۳

۳-۲- محاسبه های بسامد

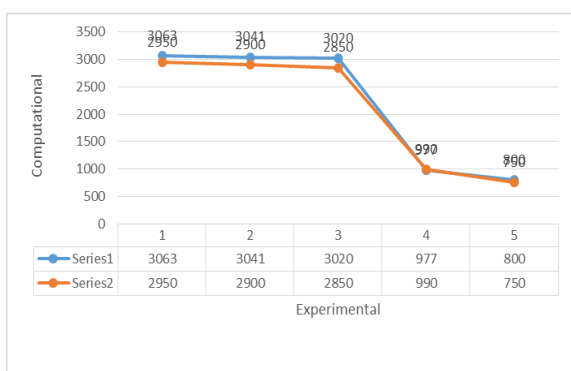
۳-۲-۱- محاسبه های تابع های ترمودینامیکی

محاسبه های بسامد برای ساختار های دارو آدامانتان و نانوساختار فولرن و همچنین کمپلکس دارو- نانوساختار با روش B3LYP انجام شد. مجموع انرژی الکترونی و انرژی ارتعاشی نقطه صفر یعنی (انرژی آستانه E_0) $(E_{el} + ZPE)$ ، مجموع انرژی الکترونی و انرژی گرمایی ناشی از حرکت های انتقالی، ارتعاشی و چرخشی ذرات $(E_{el} + T)$ ، مجموع انرژی الکترونی و آنتالپی $(E_{el} + H)$ ، مجموع انرژی الکترونی و انرژی آزاد گیبس $(E_{el} + G)$ و آنتروپی (S) برای مولکول های دارو و نانوساختار به تنهایی



شکل ۶. طیف زیرقرمز مربوط به دارو (تجربی) [۳۶].

در نمودار همگرایی (شکل ۷)، مقایسه اعداد دو طیف نظری و تجربی انجام شده است و همگرایی مناسبی را نشان می‌دهد.



شکل ۷. نمودار همگرایی داده های تئوری و تجربی.

۳-۲- نتایج طیف زیرقرمز مربوط به نانوساختار NC₂₃ در ناحیه‌های ۱۴۴۳ و ۱۴۷۱ cm⁻¹ ارتعاش‌های خمشی متوسط پیوند C-H ظاهر شده است. نوار موجود در ۱۳۵۰ cm⁻¹ نمایانگر ارتعاش کششی قوی پیوند C-N است. ارتعاش خمشی متوسط C-H در ناحیه ۱۳۰۰ cm⁻¹، ارتعاش کششی متوسط C-C در ناحیه ۱۱۹۵ cm⁻¹ و ارتعاش خمشی پیوند C=C در ناحیه ۸۵۰ cm⁻¹ مشاهده می‌شود (شکل ۸).

به بافت مورد نظر بدن از نانوساختار رها می‌شود و کار درمان را انجام می‌دهد. جدول ۳ نشان‌دهنده مقدار اختلاف انرژی آزاد گیبس برای دیگر کمپلکس‌هاست که با توجه به مقدار نشان داده شده، نانوکمپلکس NC₂₃-ADA ساختار بهینه مورد نظر است.

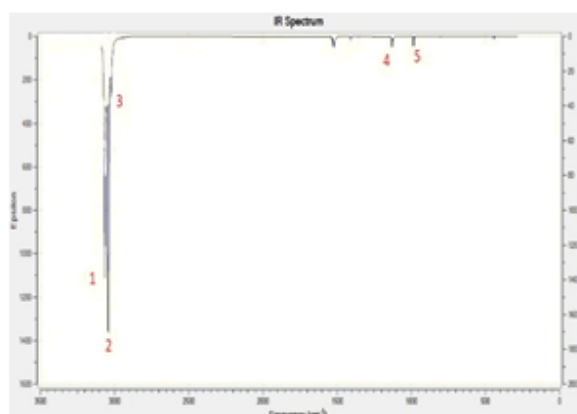
جدول ۳. مقدارهای اختلاف انرژی آزاد گیبس حاصل از محاسبه‌های بهینه‌سازی برای نانوکمپلکس-دارو

ردیف	نانو کمپلکس-دارو	اختلاف انرژی آزاد گیبس
۱	BC23-ADA	۱۶/۵۷۹
۲	NC ₂₃ -ADA	-۵/۸۲۳
۳	NC ₂₂ B-ADA	۱۴/۳۶۲
۴	BC ₂₂ N-ADA	۱۰/۰۸۴

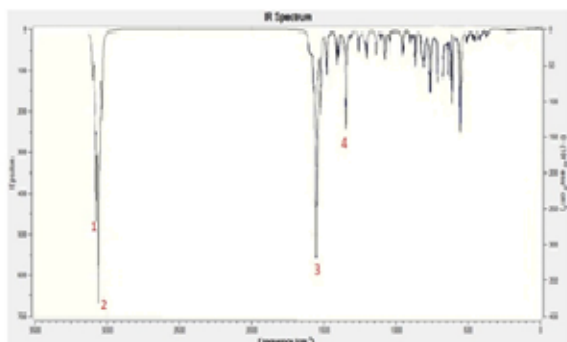
۳-۳- تحلیل نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز

۳-۳-۱- نتایج طیف زیرقرمز دارو

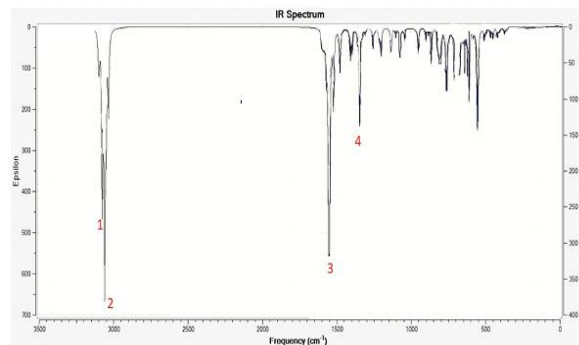
از نتایج محاسبه‌های نظریه بسامدهای ارتعاشی، طیف‌های زیرقرمز دارو، نانوساختار و کمپلکس-NC₂₃ ADA با برنامه گوسوویو ۵ به دست آمد که در طیف زیرقرمز نظری مربوط به دارو در ناحیه‌های ۳۰۲۰، ۳۰۴۱ و ۳۰۶۳ cm⁻¹ بسامدهای ارتعاش کششی متوسط پیوندهای C-H، در ناحیه ۹۷۷ cm⁻¹، بسامد ارتعاش کششی پیوند C-C و در ناحیه ۸۰۰ cm⁻¹، ارتعاش خمشی قوی پیوندهای C-H ظاهر شده‌اند (شکل ۵). نتایج محاسبه‌های تجربی طیف زیرقرمز مربوط به دارو در ناحیه‌های ۲۸۵۰، ۲۹۰۰ و ۲۹۵۰ cm⁻¹ بسامدهای ارتعاش کششی متوسط پیوندهای C-H، در ناحیه ۹۹۰ cm⁻¹، بسامد ارتعاش کششی متوسط پیوندهای C-C و در ناحیه ۷۵۰ cm⁻¹، ارتعاش خمشی قوی پیوندهای C-H ظاهر شده‌اند (شکل ۶) [۳۶].



شکل ۵. طیف زیرقرمز مربوط به دارو (نظری).



شکل ۹. طیف زیرقرمز مربوط به نانوکمپلکس NC₂₃-ADA



شکل ۸. طیف زیرقرمز مربوط به نانوساختار NC₂₃ (نظری).

۳-۴- پتانسیل الکتروستاتیکی مولکول

یکی از ویژگی‌های مفید برای مطالعه واکنش‌پذیری، تعیین پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی می‌باشد. پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی (MEP) نشان می‌دهد که ناحیه‌ای با بیشترین بار منفی قرمز و محل مناسبی برای حمله مولکول الکترون‌دوست است. همچنین، ناحیه‌ای با بیشترین بار مثبت، به رنگ آبی و محل مناسبی برای حمله مولکول هسته‌دوست می‌باشد. پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی از این نظر حائز اهمیت است که برای نشان دادن اندازه مولکول، شکل مولکول به صورت مرکزهای با پتانسیل الکتروستاتیکی منفی و مثبت، به صورت یک محدوده رنگی به کار می‌رود. به طور کلی جایگاه‌های هسته‌دوست و الکترون‌دوست در یک مولکول با پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی مشخص می‌شود و می‌توان جایگاه‌های فعال برای شرکت در واکنش را پیش‌بینی نمود [۳۷].

۳-۵- تفسیر پتانسیل الکتروستاتیکی

در نانوکمپلکس NC₂₃-ADA، چگالی بار مثبت و طیف آبی رنگ بر روی بخش میانی ساختار دارو و بر روی اتم‌هایی از دارو غالب است که در مجاورت هترواتم نیتروژن الکترون‌کشنده قرار گرفته‌اند و محل مناسبی برای حمله هسته‌دوست به شمار می‌آید. همچنین، چگالی بار منفی بر روی نقاطی از نانوساختار غالب است و به این ترتیب، مرکزهای واکنش‌پذیر در نانوکمپلکس NC₂₃-ADA مشخص می‌شود. شکل ۱۰، طرح‌واره‌ای از پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی محاسبه‌شده با نظریه میدان خودسازگار (SCF) برای نانوکمپلکس NC₂₃-ADA از دو زاویه دید مرکزهایی با پتانسیل الکتروستاتیکی منفی و مثبت به صورت محدوده‌های رنگی قرمز و آبی نشان داده شده است.

۳-۳- نتایج طیف زیرقرمز مربوط به نانوکمپلکس NC₂₃-ADA

در ناحیه‌های ۳۰۶۳ و ۳۰۷۷ cm⁻¹، بسامدهای ارتعاش کششی متوسط پیوند C-H، در ناحیه ۱۶۰۳ cm⁻¹، بسامد ارتعاش کششی متوسط پیوند C=C و در ناحیه ۱۳۵۰ cm⁻¹، ارتعاش کششی قوی پیوند C-N مشاهده می‌شود (شکل ۹).

همان‌طور که در طیف‌های زیرقرمز مربوط به دارو، نانو ساختار و نانوکمپلکس NC₂₃-ADA مشاهده می‌شود، تغییرهایی در عددهای موجی مربوط دارو، نانو ساختار و نانوکمپلکس NC₂₃-ADA مشاهده می‌شود که این تغییرها بستگی به تغییر بسامدهای گروه‌های عاملی موجود در ساختار آنها دارد که با توجه به الکترونگاتیوی و الکترو پوزیتیو بودن بعضی از گروه‌های عاملی موجود در ساختارها، انتقال‌های الکترونی و جابجایی در نوارها مشاهده می‌شود. به‌طور نمونه، بسامد ارتعاشی پیوند C-H در دارو از ۳۰۴۱ و ۳۰۶۳ cm⁻¹ به ۳۰۶۰ و ۳۰۷۷ cm⁻¹ در نانو کمپلکس NC₂₃-ADA جابه‌جا می‌شوند و بسامد ارتعاشی پیوند C=C موجود در نانوساختار از ۸۵۰ به ۱۶۰۳ cm⁻¹ در نانوکمپلکس NC₂₃-ADA جابه‌جا می‌شود، ولی بسامد ارتعاش کششی پیوند C-N موجود در نانوساختار و کمپلکس دارو-نانو ساختار بدون تغییر در ناحیه ۱۳۵۰ cm⁻¹ مشاهده شد. بدین ترتیب، با بررسی در جابجایی نوارها و بررسی انتقال‌های الکترونی واکنش‌پذیر بودن دارو و نانوساختار قابل تفسیر است.

۳-۶- اندیس های واکنش پذیری مولکول

نظریه تابعی چگالی، روش مفیدی برای بررسی ویژگی های ساختارهای شیمیایی بر اساس اندیس واکنش پذیری مولکول ها می باشد. برای یک سامانه n الکترونی با انرژی کل (E) و پتانسیل شیمیایی خارجی $(v(r))$ ، میزان سختی شیمیایی (η) ، الکترون دوستی (w) ، الکترون گاتیوی (χ) ، نرمی شیمیایی (S) ، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ) و بیشینه میزان اندیس بار الکترونی (ΔN_{max}) در حالت تعادلی در دمای (T) بر اساس معادله های ذیل محاسبه می شود:

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r),T} = -\mu \quad (4)$$

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r),T} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r),T} \quad (5)$$

$$S = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{v(r),T} \quad (6)$$

طبق نظریه پائولینگ، الکترون گاتیویته (χ) به عنوان توانایی یک اتم در مولکول برای جذب الکترون و الکترون-دوستی (w) ، به عنوان مقیاسی از قدرت الکترون دوستی مولکول ها بیان می شود. پتانسیل شیمیایی (μ) مولکول، با نظریه کوپمانز محاسبه می گردد.

$$\mu = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} = -\chi \quad (7)$$

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad (8)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (9)$$

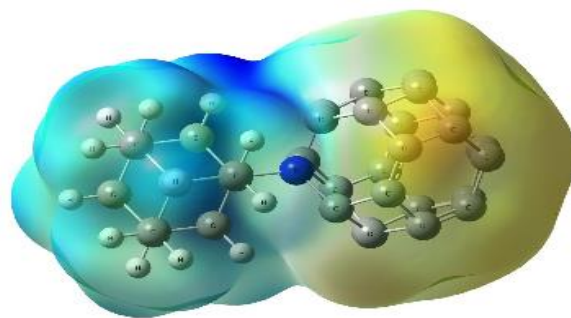
$$w = \left(\frac{\mu^2}{2\eta}\right) \quad (10)$$

$$N_{max} = \frac{-\mu}{\eta} \text{ in reaction: } \Delta N_{max} = \frac{-(\mu_A - \mu_B)}{2(\mu_A + \mu_B)} \quad (11)$$

$$EI = -E_{HOMO} \quad (12)$$

$$EA = -E_{LUMO} \quad (13)$$

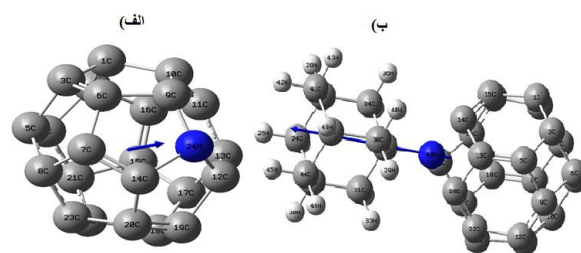
میزان گشتاور دوقطبی بر حسب دمای (D) ، پتانسیل شیمیایی الکترونی، سختی شیمیایی، الکترون دوستی، الکترون گاتیویته، نرمی شیمیایی، بیشینه میزان اندیس بار



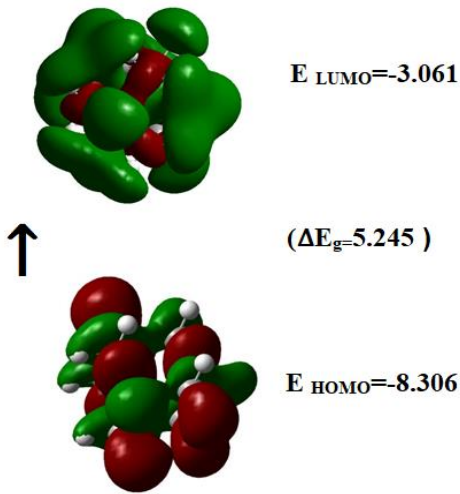
شکل ۱۰. طرح واره پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی.

در بسیاری از ترکیب های هتروسیکل دارای الکترونهای π مزدوج، انتقال چگالی الکترونی درون مولکولی از جفت الکترون اوربیتال دهنده π (پیوندی یا غیرپیوندی) به اوربیتال های ضدپیوندی پذیرنده الکترون از طریق پیوندهای مزدوج یگانه-دوگانه، موجب تغییراتی در قطبش پذیری و گشتاور دوقطبی مولکول می شود. گشتاور دوقطبی، مقیاسی از عدم تقارن در پخش بار مولکول می باشد. گشتاور دوقطبی (μ) برحسب دمای یکی از عوامل مؤثر بر روی انرژی و پایداری صورت بندی های متفاوت ترکیب های شیمیایی است [۳۸].

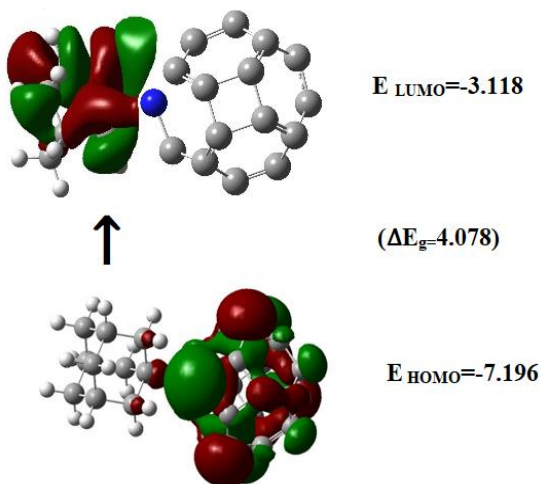
گشتاورهای دوقطبی محاسبه شده برای ترکیب های نانو ساختار NC_{23} ، نانوکمپلکس NC_{23} -ADA در شکل ۱۱ آورده شده است. نتایج محاسبه ها در سطح نظری $B3LYP/6-31G^*$ نشان می دهد که گشتاور دوقطبی کمپلکس NC_{23} -ADA برابر $5/4082$ دبای و گشتاور دوقطبی نانو ساختار NC_{23} برابر $0/8042$ دبای است و ساختار دارو به دلیل تقارنی که دارد، قطبیتی ندارد و گشتاور دوقطبی برای آن گزارش نمی شود. براساس نتایج حاصل از محاسبه های اربیتال پیوند طبیعی، گشتاور دوقطبی ترکیب ها به ترتیب از نانو ساختار NC_{23} به نانوکمپلکس NC_{23} -ADA افزایش یافته است. این مسأله با استفاده از اثرهای رزونانسی ناشی از عدم استقرار الکترونی از دارو به نانو ساختار و نیز از نانو ساختار به مولکول دارو در نانوکمپلکس NC_{23} -ADA قابل توجیه می باشد.



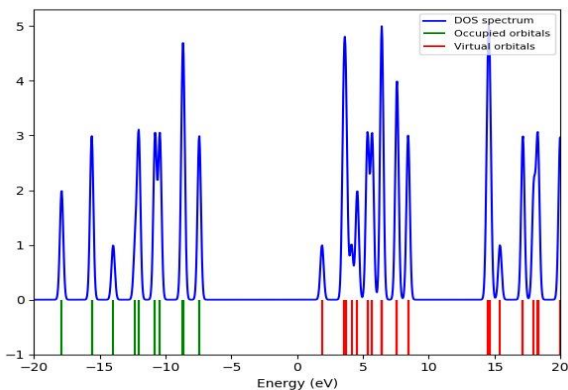
شکل ۱۱. بردارهای گشتاورهای دوقطبی برحسب دمای برای (الف) نانو ساختار NC_{23} و (ب) نانوکمپلکس NC_{23} -ADA.



شکل ۱۲. نمودار اوربیتال مولکولی دارو.



شکل ۱۳. نمودار اوربیتال مولکولی نانوکمپلکس $NC_{23}-ADA$.



شکل ۱۴. نمودار چگالی حالتها برای مولکول دارو.

الکترونی، انرژی الکترونیخواهی، شکاف انرژی اوربیتالهای مولکولی ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) و انرژی یونش (EI) برحسب الکترونولت به روش DFT/B3LYP در سطح $B3LYP/6-31G^*$ محاسبه و نتایج در جدول ۴ آورده شده است.

کمیت (ΔN) میزان انتقال بار در سامانه را نشان می‌دهد. اگر ($\Delta N > 0$) یعنی مثبت باشد، نشانگر انتقال الکترون از نانوساختار (B) به مولکول دارو (به عنوان پذیرنده الکترون) (A) و اگر ($\Delta N < 0$) یعنی منفی باشد، حاکی از انتقال الکترون از مولکول دارو (به عنوان دهنده الکترون) (A) به نانوساختار (B) می‌باشد [۳۹].

نتایج حاصل از محاسبه‌های $B3LYP/6-31G^*$ نشان می‌دهد زمانی که مولکول دارو در حضور نانوساختار قرار می‌گیرد، شکاف انرژی در نانوکمپلکس $NC_{23}-ADA$ ($E_g = 4/0.78$) نسبت به شکاف انرژی در مولکول دارو (شکل‌های ۱۲ و ۱۳) به تنهایی ($E_g = 5/2.45$) کاهش یافته است و انتقال‌های الکترونی بین دو تراز آسان‌تر خواهد بود. بدین ترتیب، میزان سنج سختی کمتر شده و میزان انرژی یونش و نیز مقدارهای الکترونگاتیویته کاهش و سنج نرمی و الکترون-دوستی افزایش یافته است. چنین تغییرهایی را می‌توان از طریق اثرهای القایی الکترون‌کشندگی گروه‌های نیترو در نانوساختار توجیه کرد. نمودار چگالی حالتها برای مولکول دارو و نانوکمپلکس $NC_{23}-ADA$ به‌ترتیب در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ نمایش داده شده‌اند.

جدول ۴. اندیس‌های واکنش‌پذیری برای مولکول دارو، نانوساختار و نانوکمپلکس $NC_{23}-ADA$ بر حسب الکترونولت

ویژگی‌های الکترونی / $B3LYP/6-31G^*$	ترکیب		
	دارو	نانوساختار	دارو-نانوساختار
E_{HOMO}	-۸/۳۰۶	-۷/۲۶۸	-۷/۱۹۶
E_{LUMO}	-۳/۰۶۱	۰/۴۹۶	-۳/۱۱۸
Energy gap (E_g)	۵/۲۴۵	۷/۷۶۴	۴/۰۷۸۴
Ionization potential (EI)	۸/۳۰۶	۷/۲۶۸	۷/۱۹۶
Electron affinity (EA)	۳/۰۶۱	-۰/۴۹۶	۳/۱۱۸
Electronegativity (χ)	۵/۶۸۳۵	۳/۳۸۶	۵/۱۵۷
Global hardness (η)	۲/۶۲۲۵	۳/۸۸۲	۲/۰۳۹
Chemical potential (μ)	-۵/۶۸۳۵	-۳/۳۸۶	-۵/۱۵۷
Global electrophilicity (ω)	۶/۱۴۹	۱/۴۷۶	۶/۵۲۱
Chemical softness (S)/ (eV^{-1})	۰/۱۹۰۶	۰/۱۲۸۷	۰/۲۴۵۲
Dipole Moment/ (Debye)	-	۰/۸۰۴۲	۵/۴۰۸۲
ΔN_{max}	۲/۱۶۷۲۰	۰/۸۷۲۲۳	۲/۵۲۹۱۸
ΔN (in reaction)	-	-	۰/۱۷۶۶

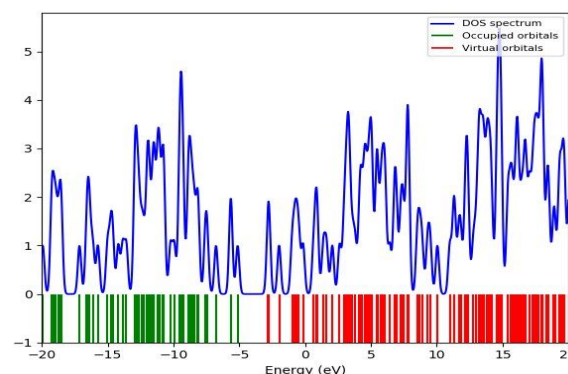
نمودار اوربیتال مولکولی آنها، با پیمایش سنجه‌های ساختاری همانند زاویه‌های دوجهی و پیوندی و فاصله پیوندی داروی آدامانتان و نانوساختار فولرن، بهترین ساختار با انرژی کمینه مشخص و ساختار الکترونی پایدار با استفاده از محاسبه‌ها در سطح نظری B3LYP تعیین می‌شود. از بین همه جهت‌های مورد بررسی برای برهم-کنش دارو و نانوساختار، بهترین ساختار با انرژی کمینه ساختار ۱ با انرژی جذب ۵/۸۲۳- کیلوکالری برمول می-باشد که نشان می‌دهد واکنش جذب گرمازا بوده و از نظر انرژی انجام‌پذیر است. میزان تغییر انرژی آزاد گیبس و تغییر آنتالپی بین نانوکمپلکس NC₂₃-ADA به ترتیب برابر ۵/۸۲۳- و ۴/۱۵۲- کیلوکالری برمول و تغییر آنتروپی برابر ۰/۰۴۸- کیلوکالری برمول کلین بر اساس نتایج حاصل از محاسبه‌های انجام‌شده در سطح نظری B3LYP به‌دست آمد. با توجه به این‌که میزان تغییرهای انرژی آزاد گیبس و تغییرهای آنتالپی محاسبه‌شده، گرمازا بودن واکنش را توجیه می‌نماید، اثرهای نامستقر شدن الکترونی نیز در تعیین افزایش پایداری ناشی از رزونانس دارو- نانوساختار موثر می‌باشد. رابطه مستقیمی بین تغییر سنجه‌های ساختاری و مقدار عدم استقرار الکترونی بین نانوساختار و مولکول دارو وجود دارد. بنابراین، تغییرهای سنجه‌های ساختاری نیز می‌تواند یکی از راه‌های توجیه انجام واکنش جذب فیزیکی از طریق انتقال‌های الکترونی بین دو سامانه باشد. بنابراین، امکان اصلاح نانوساختار فولرن به عنوان یک جاذب موثر برای جذب مولکول آدامانتان وجود دارد. این نتایج دریچه‌ای به سوی اصلاح شیمیایی فولرن‌ها برای گسترش کاربرد آنها در پزشکی و دارورسانی فراهم می‌نماید.

*عهدہ دار مکاتبات

ایران، استان تهران، شهریار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهریار

منابع

- [1] K. Aschberger, H. J. Johnston, V. Stone, R. J. Aitken, C. L. Tran, S. M. Hankin, S. A. Peters, F. M. Christensen. Regul. Toxicol. Pharmacol. **58**, 473 (2010).
- [2] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, G. K. Bonn, Int. J. Nanomed. **2**, 639 (2007).
- [3] H. Kazemzadeh, H. Mozafari. Drug Discov. Today, **24**, 898 (2019).
- [4] F. László, M. László. Rep. Prog. Phys. **64**, 649 (2001).
- [5] M. Antonietti Lopez, N. Salas, A. Primo, Adv. Mater, **31**, 1805719 (2019).
- [6] J. Chattopadhyay, T. S. Pathak, D. Pak. Molecules **27**, 670 (2022).



شکل ۱۵. نمودار چگالی حالت‌ها برای مولکول نانوکمپلکس NC₂₃-ADA.

تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی مرزی را می‌توان به‌عنوان شاخصه خوبی از واکنش‌پذیری یک ترکیب در نظر گرفت. یکی از توصیف‌کننده‌های مبتنی بر این انرژی‌ها، تفاوت بین انرژی هومو و لومو است که می‌توان آن را با استفاده از ناخالصی تنظیم کرد. نتایج نشان می‌دهد که شکاف‌های بزرگتر هومو-لومو، همراه با واکنش‌پذیری کمتر و پایداری بیشتر، برای فولرن‌های C₂₄ به‌دست آمد و این تفاوت، نتیجه انرژی‌های لومو محاسبه-شده در سطح نظری B3LYP/6-31G+ است. انرژی‌های اوربیتال‌های مولکولی مرزی نشان می‌دهد که حضور اتم‌های نیتروژن، انرژی اوربیتال‌های هومو را کاهش و انرژی تراز لومو را در مقایسه با C₂₄ خالص افزایش می‌دهد.

نمودار چگالی حالت‌های ایجادشده از دارو و نانوکمپلکس NC₂₃-ADA تاییدی بر مقدارهای محاسبه‌شده اندیس‌های واکنش‌پذیری است. آخرین خط سبز موجود در نمودار ژگالی حالت‌ها نشان‌دهنده ی مقدار هومو و اولین خط قرمز نشان دهنده مقدار لومو ساختار است و همان-گونه که مشاهده می‌شود، اختلاف بین هومو و لومو در نانوکمپلکس NC₂₃-ADA نسبت به داروی خالص کمتر بود و این بدین معناست که با کاهش انرژی شکاف، انتقال-های الکترونی بهتر انجام می‌شود و همان‌گونه که از مقدارهای اندیس‌های واکنش‌پذیری نیز می‌توان فهمید، مقدار سختی در نانوکمپلکس NC₂₃-ADA نسبت به داروی خالص کمتر و نرمی آن بیشتر می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از محاسبه‌های مکانیک کوانتومی در سطح نظری B3LYP، نشان‌دهنده ویژگی‌های ساختاری، پیوندی و برهم‌کنش‌های الکترونی و میزان واکنش‌پذیری داروی آدامانتان در حضور نانوساختار فولرن می‌باشد. ساختار الکترونی بسیار پایدار این ترکیب‌ها، علاوه بر

- H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016).
- [27] Z. Li, H. Wan, Y. Shi, P. Ouyang, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **44**, 1886 (2004).
- [28] J. M. Seminario, P. Politzer, *Modern density functional theory: a tool for chemistry*, Eds. Elsevier, Amsterdam (1995).
- [29] Y. Wang, X. Cheng, X. Yang, X. Yang, *J. Sol. Chem.* **36**, 869 (2006).
- [30] N. L. Hadipour, A. Ahmadi Peyghan, H. Soleymanabadi, *J. Phys. Chem. C* **119**, 6398 (2015).
- [31] F. Azarakhshi, D. Nori-Shargh, H. Attar, N. Masnabadi, H. Yahyaei, N. Mousavi, E. Boggs, *Mol. Simul.* **37**, 1207 (2011).
- [32] N. Masnabadi, D. Nori-Shargh, F. Azarakhshi, H. Zamani Ganji, M. Abbasi, A. Kasaei, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* **187**, 305 (2012).
- [33] D. E. Arthur, *Petrol. Res.* **5**, 170e180 (2020).
- [34] O. R. Pop, A. Căta, I. M. C. Ienașcu, *Chem.* **5**, 2376 (2023).
- [35] J. C. Escobar, *J. Mol. Graph. Model.* **218**, 225 (2018).
- [36] Z. Rostami, A. Hosseinian, A. Monfared, *J. Mol. Graph. Model.* **81**, 60 (2018).
- [37] J. Majumder, O. Taratula, T. Minko, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **144**, 57 (2019).
- [38] R. Madannejad, N. Shoaie, F. Jahanpeyma, M. H. Darvishi, M. Azimzadeh, H. Javadi, *Chem. Biol. Interact.* **307**, 206 (2019).
- [39] Z. Li, L. Wang, Y. Li, Y. Feng, W. Feng, *Compos. Sci. Tech.* **179**, 10 (2019).
- [7] Y. Gao, Q. Wang, G. Ji, A. Li, J. Niu, *RSC Adv.* **11**, 5361 (2021).
- [8] V. D. Zoua, P. Fouegue, A. D. T. Bouba, M. O. Ntieche, R. A. Abdoul, *Comput. Theor. Chem.* **1222**, 114077 (2023).
- [9] E. Çatal, Ö. Baglayan, A. Köroglu, C. Parlak, Ö. Alver, *J. Ind. Chem. Soc.* **100**, 101046 (2023).
- [10] M. Vatanparast, Z. Shariatinia, *J. Fluor. Chem.* **211**, 81 (2018).
- [11] S. Karimzadeh, B. Safaei, T. C. Jen, *J. Mol. Liq.* **322**, 11489 (2021).
- [12] C. A. Celaya, L. F. Hernández-Ayala, F. B. Zamudio, J. A. Vargas, M. Reina, *J. Mol. Liq.* **329**, 15528 (2021).
- [13] M. Perveen, S. Nazir, A. W. Arshad, M. Shamim, K. Ayub, M. A. Khan, J. Iqbal, *Biophys. Chem.* **267**, 106461 (2020).
- [14] S. K. Jana, N. N. Som, P. K. Jha, *J. Mol. Liq.* **383**, 122084 (2023).
- [15] T. H. Le, M. P Kim, C. H. Park, Q. N. Tran, *Mater.* **17**, 666 (2024).
- [16] L. M. Shaker, A. A. Al-Amiery, W. K. Al-Azzawi, *Discover.* **19**, 3 (2024).
- [17] P. Parkar, K. B. Nerkar, A. Chaudhar, *Silicon* **26**, 1 (2024).
- [18] M. Saeed, H. M. Marwani, U. Shahzad, A. M. Asiri, M. M. Rahman, *J. Energy Stor.* **81**, 110418 (2024).
- [19] C. Gend, R. Konda, A. Chaudhari, *Polyhedron* **230**, 116235 (2023).
- [20] C. Gend, R. Konda, A. Chaudhari, *Mater. Chem. Phys.* **319**, 129339 (2024).
- [21] S. K. Jana, D. Chodvadiya, N. N. Som, P. K. A. Jha, *Diam. Rel. Mater.* **129**, 109305 (2022).
- [22] K. A. Soliman, S. Abdel Aal, *Diam. Rel. Mater.* **117**, 108458 (2021).
- [23] N. A. Tukadiya, S. K. Jana, B. Chakraborty, P. K. Jha, *Surf. Interfaces*, **41**, 103220 (2023).
- [24] T. Da Ros, F. Cataldo, T. Da Ros, Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, pp. 1-21 (2008).
- [25] J. Grebowski, P. Kazmierska, A. Krokosz, *Biomed. Res. Int.* 751913 (2013).
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci,