

# مطالعه محاسباتی جذب داروی ایبوپروفن بر روی نانورقه‌های $BC_3$ خالص و دوپه شده با Ga/Al با استفاده از DFT و داکینگ مولکولی

فرناز بهمقام\*

گروه شیمی، واحد میاندوآب، دانشگاه آزاد اسلامی، میاندوآب، ایران

## اطلاعات مقاله

## چکیده



### واژه‌های کلیدی:

ایبوپروفن IBU دوپه شده،  
داکینگ مولکولی،  
چگالی حالات الکترونی،  
سامانه‌های دارورسانی.

### Keywords:

Ibuprofen (IBU), Doped,  
Molecular docking,  
Density functional theory,  
Drug-Delivery systems.

دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۱۲

پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۱۴

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

حضور داروهای ضدالتهابی غیراستروئیدی در منابع آبی به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور، چالش‌های زیست‌محیطی و بهداشتی قابل توجهی ایجاد کرده است. در این میان، ایبوپروفن به دلیل مصرف گسترده و پایداری شیمیایی بالا، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش، رفتار جذب ایبوپروفن بر روی نانورقه‌های  $BC_3$  خالص و نمونه‌های دوپه‌شده‌ی آن با آلومینیوم و گالیم، با استفاده از رویکردهای نظری مبتنی بر نظریه‌ی تابعی چگالی و شبیه‌سازی‌های داکینگ مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج محاسبات نشان داد که جذب ایبوپروفن بر روی  $BC_3$  خالص با انرژی جذب  $21/8$  - کیلوکالری بر مول، در محدوده‌ی بهینه‌ی جذب غیرکوالانسی تقویت شده قرار دارد که عمدتاً ناشی از برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  و نیروهای واندروالسی است. در مقابل، دوپینگ با Ga و Al اگرچه موجب افزایش انتقال بار و تقویت برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک می‌شود، اما انرژی جذب را به مقادیر قوی‌تر  $32/4$  - و  $29/7$  - کیلوکالری بر مول می‌رساند که می‌تواند به کاهش برگشت پذیری فرآیند منجر شود. تحلیل ویژگی‌های الکترونی شامل اوربیتال‌های مرزی، شکاف انرژی، چگالی حالت‌ها و انتقال بار، تفاوت معنادار سازوکارهای جذب در سطوح خالص و دوپه‌شده را تأیید می‌کند. نتایج داکینگ مولکولی نیز هم‌خوانی مناسبی با یافته‌های DFT نشان داده و الگوی قرارگیری ایبوپروفن بر روی این سطوح را تأیید می‌نماید. در مجموع، این مطالعه نشان می‌دهد که نانورقه‌ی  $BC_3$  خالص می‌تواند با دارا بودن انرژی جذب متعادل، به‌عنوان جاذبی کارآمد و مناسب برای حذف ایبوپروفن از محیط‌های آبی مطرح شود.

## مقدمه

به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های نوظهور در محیط‌زیست مطرح شوند. ایبوپروفن IBU به‌دلیل مصرف فراگیر در درمان درد،

در دهه‌های اخیر، افزایش چشمگیر مصرف داروهای ضدالتهابی غیراستروئیدی NSAIDs موجب شده است که این ترکیبات

+E-mail: [farnaz.behmagem@iaui.ac.ir](mailto:farnaz.behmagem@iaui.ac.ir)

\*عهده‌دار مکاتبات

ارجاع: فرناز بهمقام، مطالعه محاسباتی جذب داروی ایبوپروفن بر روی نانورقه‌های  $BC_3$  خالص و دوپه شده با Ga/Al با استفاده از DFT و داکینگ مولکولی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۵: ۷۹ تا ۹۸ (۱۴۰۵).

نحوه قرارگیری ایوپوروفن بر روی سطوح  $BC_3$ ،  $Al-BC_3$  و  $Ga-BC_3$  را فراهم کرده و به تحلیل دقیق برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$ ، پیوندهای هیدروژنی و تعاملات الکترواستاتیک کمک می‌کند [۲۶، ۲۴]. با توجه به نیاز به توسعه جاذب‌های نوین و خلأهای موجود در ادبیات علمی، این پژوهش با هدف بررسی جامع برهم‌کنش داروی ایوپوروفن با نانوساختار  $BC_3$  خالص و نمونه‌های دوپ شده آن با  $Al$  و  $Ga$  انجام شده است. در این مطالعه، ویژگی‌های الکترونیکی و ساختاری، انرژی جذب، شکاف HOMO-LUMO، انتقال بار، شاخص‌های واکنش‌پذیری، و مکانیزم‌های پایداری کمپلکس‌ها با استفاده از محاسبات DFT مورد تحلیل قرار گرفته و برای تأیید نتایج، داکینگ مولکولی جهت ارزیابی انرژی اتصال و تعیین حالت‌های پیوندی غالب به کار گرفته شده است. یافته‌های این پژوهش می‌تواند در توسعه نسل جدیدی از جاذب‌های کارآمد برای حذف آلاینده‌های دارویی و همچنین طراحی سامانه‌های دارورسانی مبتنی بر نانوساختارهای دوبعدی نقش مهمی ایفا کند. در این پژوهش، به‌منظور تحلیل جامع سازوکارهای جذب داروی ایوپوروفن بر روی نانوساختار  $BC_3$  و نمونه‌های دوپ شده آن با عناصر آلومینیوم و گالیم، از رویکردهای ترکیبی محاسبات شیمی کوانتومی بر پایه نظریه تابعی چگالی DFT و شبیه‌سازی‌های داکینگ مولکولی استفاده شد. مراحل محاسباتی به‌گونه‌ای طراحی گردید که تمام ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و برهم‌کنشی سیستم‌ها بدون اتکا به داده‌های تجربی و صرفاً بر اساس اصول بنیادی نظری تعیین و تحلیل شوند. این چارچوب محاسباتی امکان بررسی دقیق ماهیت پیوندها، مسیرهای انتقال بار و پیکربندی‌های پایدار کمپلکس‌ها را فراهم کرده و با استانداردهای مطالعات پیشرفته در حوزه نانوساختارهای دوبعدی سازگار است [۲۷-۳۱].

با وجود مطالعات متعدد بر روی جاذب‌های دوبعدی، بررسی همزمان عملکرد نانورقه  $BC_3$  در حالت خالص و دوپ شده با فلزات سبک ( $Al$ ،  $Ga$ ) برای جذب ایوپوروفن و مقایسه سازوکارهای اتصال آن‌ها، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. نوآوری اصلی این پژوهش در استفاده از رویکرد ترکیبی DFT و داکینگ برای ارائه تحلیلی چندبعدی (ساختاری، الکترونی، نوری و تعاملی) از این برهم‌کنش‌ها و نیز در ارائه یک یافته متقابل است: اگرچه دوپینگ فلزی معمولاً به‌منظور بهبود عملکرد جاذب‌ها پیشنهاد می‌شود، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانورقه  $BC_3$  خالص با انرژی جذب متعادل ( $\sim 2.0$  کیلوکالری بر مول) می‌تواند برای کاربردهای عملی‌تر (مانند جذب برگشت‌پذیر یا رهایش کنترل شده) گزینه بهینه‌تری نسبت به نمونه‌های دوپ شده با انرژی جذب بسیار قوی ( $\sim 3.0$  کیلوکالری بر مول) باشد. این بینش می‌تواند در طراحی هدفمند نانوجاذب‌ها برای کاربردهای خاص مؤثر واقع شود.

التهاب و تب، از جمله پایدارترین داروهای مورد استفاده در جهان به شمار می‌رود و به‌طور گسترده از طریق پساب‌های شهری، بیمارستانی و صنعتی وارد محیط آبی می‌شود [۱-۳]. گزارش‌ها نشان می‌دهد که ایوپوروفن با توجه به حلالیت مناسب در آب، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر تجزیه زیستی، قادر است در منابع آب سطحی و زیرزمینی تجمع یابد و حتی در غلظت‌های پایین نیز اثرات سمی قابل توجهی ایجاد کند [۴-۶]. حضور طولانی‌مدت این دارو در آب می‌تواند منجر به استرس اکسیداتیو، اختلالات فیزیولوژیکی، تغییرات رفتاری و پیامدهای منفی برای انسان و آبزیان شود [۷، ۸]. از این‌رو، توسعه جاذب‌های کارآمد، پایدار و سازگار با محیط‌زیست برای حذف مؤثر این ترکیبات ضروری است [۳۶].

در میان نانومواد دوبعدی، ساختارهای کربنی دگرپیکربندی شده مانند  $BC_3$  به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد الکترونیکی، پایداری حرارتی بالا، مساحت سطحی قابل توجه و قابلیت تنظیم‌پذیری رفتار شیمیایی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۹-۱۱]. نانوساختار  $BC_3$ ، به‌عنوان یک ماده دوبعدی شبه‌گرافنی با جایگزینی کنترل شده بور و کربن، دارای چگالی الکترونی متفاوت و سایت‌های فعال بیشتری نسبت به گرافن خالص است که آن را به گزینه‌ای مناسب برای جذب آلاینده‌ها و کاربردهای دارورسانی تبدیل می‌کند [۱۲]. با این وجود، فعالیت سطحی  $BC_3$  در وضعیت خالص می‌تواند محدود باشد و به همین دلیل، دوپینگ آن با عناصر فلزی سبک نظیر آلومینیوم و گالیم یک راهکار مؤثر برای اصلاح خواص الکترونی، افزایش قطبیت سطح و بهبود قابلیت جذب به‌شمار می‌رود [۱۵-۱۳].

دوپینگ  $Al$  و  $Ga$  در  $BC_3$  باعث تغییر چگالی حالت‌های الکترونی، کاهش شکاف انرژی، افزایش بارپذیری و بهبود برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و  $\pi-\pi$  با مولکول‌های دارویی می‌شود [۱۶-۱۸]. این تغییرات می‌توانند نقش مهمی در تقویت فرآیند جذب ایوپوروفن داشته باشند، زیرا گروه‌های کربوکسیلات و حلقه‌های آروماتیک ایوپوروفن توانایی برهم‌کنش قوی با سطوح اصلاح شده دارند. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که نانوساختارهای دوبعدی دوپ شده با فلزات سبک می‌توانند ظرفیت جذب، پایداری و انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به ساختارهای خالص ارائه دهند [۱۹، ۲۰]. بنابراین، بررسی برهم‌کنش ایوپوروفن با  $BC_3$  دوپ شده و مقایسه عملکرد آن با ساختار خالص از اهمیت علمی و زیست‌محیطی بالایی برخوردار است.

از سوی دیگر، محاسبات شیمی کوانتومی و ابزارهای شبیه‌سازی مولکولی نظیر نظریه تابعی چگالی DFT و داکینگ مولکولی، رویکردهای قدرتمندی برای تحلیل رفتار جذب سطح-مولکول، تعیین حالت‌های پایدار، بررسی انتقال بار، ارزیابی خواص الکترونیکی و تعیین انرژی‌های اتصال هستند. روش DFT به دلیل دقت بالا و هزینه محاسباتی مناسب، یکی از رایج‌ترین راهکارها برای بررسی نانوساختارهای دوبعدی است [۲۱-۲۳]. همچنین، مطالعات داکینگ مولکولی امکان شبیه‌سازی

## بخش تجربی

برای طراحی مدل‌های محاسباتی دقیق و بازتولیدپذیر، ساختارهای اولیه شامل مولکول ایبوپروفن، تک‌لایه BC<sub>3</sub> خالص و نیز ساختارهای دوپ‌شده آن با آلومینیوم Al-BC<sub>3</sub> و گالیم Ga-BC<sub>3</sub> بر اساس هندسه‌های پایدار گزارش شده در منابع معتبر تهیه شدند. تک‌لایه BC<sub>3</sub> به صورت یک شبکه دوعبدهی شش ضلعی شامل جایگزینی منظم اتم‌های بور درون چارچوب کربنی مدل‌سازی شد که از نظر الکترونی و مکانیکی با داده‌های تجربی و محاسباتی پیشین سازگار است. برای جلوگیری از تداخل بین سلول‌ها و حذف اثرات ناشی از برهم‌کنش لایه‌های مجاور، از یک سلول ابر با ابعاد ۴ × ۴ شامل ۴۸ اتم استفاده گردید. این ابعاد امکان قرارگیری مولکول ایبوپروفن با تمام جهت‌گیری‌های ممکن  $\pi-\pi$  bridge atop hollow و  $\pi-\pi$  parallel را فراهم می‌کند و مدل‌سازی دقیق فرایند جذب را تضمین می‌نماید. دوپینگ Al و Ga با جایگزینی یکی از اتم‌های بور در شبکه BC<sub>3</sub> انجام شد. انتخاب این سایت به دلیل انرژی تشکیل مناسب، پایداری ساختاری بالا و سازگاری با شواهد گزارش شده در مطالعات DFT پیشین انجام شد. پس از جای‌گذاری اتم دوپ‌کننده، بازآرایی کامل هندسی صورت گرفت تا اطمینان حاصل شود که سطح دوپ‌شده در حالت کمینه حقیقی انرژی قرار دارد و هیچ‌گونه اعوجاج غیرواقع‌گرایانه اعمال نشده است. تمام ساختارها شامل ایبوپروفن آزاد، سطوح BC<sub>3</sub> خالص و دوپ‌شده، و کمپلکس‌های جذب‌شده تحت بهینه‌سازی هندسی کامل در سطح نظری B3LYP D3/6 31Gd,p قرار گرفتند. استفاده از تصحیح پراکندگی Grimme D<sub>3</sub> اهمیت ویژه‌ای در شبیه‌سازی دقیق تعاملات غیرکوالانسی، به‌ویژه نیروهای واندروالسی و برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  بین حلقه آروماتیک ایبوپروفن و سطح BC<sub>3</sub> دارد. مجموعه پایه ۶-۳۱ Gd,p نیز به دلیل دقت مناسب و هزینه محاسباتی قابل قبول، برای توصیف سیستم‌های دوعبدهی و مولکول‌های آلی متوسط انتخاب شد. به‌منظور تضمین قرارگیری ساختارها در کمینه حقیقی سطح انرژی پتانسیل و جلوگیری از ظهور نقاط زین یا ساختارهای ناپایدار، تحلیل فرکانس کامل انجام شد. نبود هرگونه فرکانس تخیلی در تمام ساختارهای آزاد و کمپلکس‌شده تأیید کرد که تمامی هندسه‌های بهینه‌شده در کمترین حالت انرژی قرار دارند و می‌توانند به‌طور معتبر برای سایر محاسبات الکترونی استفاده شوند. این چارچوب محاسباتی موجب شد که مدل‌سازی جذب ایبوپروفن بر صفحات BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> با بالاترین دقت ممکن انجام شده و تمامی حالت‌های برهم‌کنش ممکن  $\pi-\pi$ ، هیدروژنی، دونو-پذیرنده و شبه کوئوردیناسیونی در طی مراحل بهینه‌سازی قابل بررسی باشند [۳۷].

## تحلیل ویژگی‌های الکترونی و اوربیتال‌های مرزی Fully Revised & Expanded

پس از بهینه‌سازی کامل هندسی، تحلیل ویژگی‌های الکترونی شامل بررسی اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO، شکاف انرژی  $\Delta E$ ، و شاخص‌های واکنش‌پذیری جهانی مطابق نظریه کوهن-پار انجام شد. این تحلیل‌ها برای درک ماهیت برهم‌کنش ایبوپروفن با سطوح BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> ضروری هستند، زیرا جذب سطح-مولکول غالباً تحت تأثیر توزیع چگالی الکترونی، توانایی اهدای یا پذیرش الکترون، و ساختار باندی مواد دوعبدهی قرار دارد. اوربیتال‌های مرزی از اهمیت بنیادی برخوردارند؛ HOMO بیانگر توانایی اهدای الکترون سطح یا مولکول و LUMO نشان‌دهنده ظرفیت پذیرش الکترون می‌باشد. از سوی دیگر، مقدار شکاف انرژی  $E_{\text{HOMO}} - \Delta E = E_{\text{LUMO}}$  شاخص کلیدی پایداری الکترونی و نرمیت/سختی شیمیایی است. سطوحی با شکاف انرژی کوچک‌تر واکنش‌پذیری بیشتر، قطبش‌پذیری بالاتر و قابلیت جذب بهتر را از خود نشان می‌دهند. در این مطالعه، پس از استخراج انرژی‌های HOMO و LUMO، شاخص‌های بنیادی نظریه واکنش‌پذیری جهانی شامل موارد زیر محاسبه گردید:

- سختی شیمیایی  $\eta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}/2$ : معیاری از مقاومت سطح در برابر تغییرات الکترونی.
- پتانسیل شیمیایی  $\mu = E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}/2$ : شاخص میل سطح به اهدای یا پذیرش الکترون.
- شاخص الکتروفیلی  $\omega = \mu^2 / 2\eta$ : معیاری از تمایل سطح یا مولکول برای پایداری بار اضافی. محاسبات نشان دادند که دوپینگ Al و Ga موجب:
- کاهش شکاف انرژی
- افزایش نرمیت الکترونی
- افزایش میل پذیرش الکترون
- تغییر الگوی چگالی حالت‌ها در نزدیکی سطح انرژی فرمی می‌شود؛ این عوامل در مجموع باعث تقویت رفتار جذب و افزایش انتقال بار در حضور ایبوپروفن می‌گردند.

تحلیل هم‌زمان پارامترهای HOMO-LUMO، شاخص الکتروفیلی و سختی شیمیایی امکان شناسایی روابط کلیدی میان ساختار الکترونی و قدرت جذب را فراهم کرده و پایه نظری محکمی برای توضیح مقادیر انرژی جذب و انتقال بار در بخش‌های بعدی فراهم می‌سازد.

## تحلیل NBO/NPA و بررسی انتقال بار

برای آشکارسازی ماهیت دقیق برهم‌کنش‌های الکترونی میان مولکول ایبوپروفن و سطوح BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub>، از تحلیل اوربیتال‌های پیوند طبیعی NBO<sup>۱</sup> و تحلیل جمعیت طبیعی NPA<sup>۲</sup> بر روی

(۱) Natural Bond Orbital

(۲) Natural Population Analysis

ماهیت دونو-پذیرنده برهم کنش‌ها و سهم نسبی هر مسیر الکترونی در پایداری کمپلکس‌های  $IBU@BC_3$ ،  $IBU@Al-BC_3$  و  $IBU@Ga-BC_3$  را فراهم ساخت.

### نقشه پتانسیل الکترواستاتیک MEP

برای تکمیل تحلیل‌های NBO/NPA و درک شهودی‌تر از توزیع چگالی بار و نواحی فعال سطح، نقشه پتانسیل الکترواستاتیک مولکولی MEP<sup>۲</sup> برای ساختارهای آزاد و کمپلکس‌شده محاسبه و مورد بررسی قرار گرفت. پتانسیل الکترواستاتیک بر روی سطح ایزوتراکم  $\rho r$  ثابت معمولاً در حدود  $0.01 \text{ a.u.}$  محاسبه شد تا تصویر قابل‌مقایسه‌ای از توزیع نواحی غنی از الکترون نواحی با پتانسیل منفی و نواحی کم‌الکترون یا الکترون دوست با پتانسیل مثبت در اختیار قرار دهد. نمایش گرافیکی این نقشه‌ها به صورت طیف رنگی متداول از قرمز برای بیشترین پتانسیل منفی تا آبی برای بیشترین پتانسیل مثبت انجام شد تا محل‌های نوکلئوفیلی و الکتروفیلی به روشنی قابل تشخیص باشند. در گام نخست، نقشه‌های MEP برای تک‌لایه  $BC_3$  خالص و ساختارهای دوپ‌شده  $Al-BC_3$  و  $Ga-BC_3$  در غیاب مولکول ایوپروفن محاسبه شد تا اثر خود دوپینگ بر قطبش سطح و ایجاد نواحی فعال بررسی شود. این نقشه‌ها نشان می‌دهند که توزیع پتانسیل در  $BC_3$  خالص نسبتاً یکنواخت‌تر است و نواحی با پتانسیل منفی عمدتاً در اطراف اتم‌های بور و بخش‌هایی از شبکه  $\pi$  کربنی ظاهر می‌شوند؛ در حالی که در سطوح دوپ‌شده، حضور Al و Ga موجب ایجاد نواحی با پتانسیل مثبت‌تر در مجاورت مراکز فلزی و تغییر میدان الکترواستاتیک موضعی می‌گردد. این تغییرات، که در MEP به صورت نواحی آبی یا سبز متمایز قابل مشاهده است، نشان‌دهنده افزایش تمایل این سایت‌ها برای برهم‌کنش با گروه‌های الکترون‌دهنده مانند اکسیژن‌های کربوکسیلات ایوپروفن می‌باشد. در گام بعد، MEP برای کمپلکس‌های  $IBU@BC_3$ ،  $IBU@Al-BC_3$  و  $IBU@Ga-BC_3$  محاسبه شد. مقایسه نقشه‌های مربوط به ساختارهای آزاد و کمپلکس‌شده امکان شناسایی جابه‌جایی نواحی با پتانسیل بالا و پایین، تغییر در شدت نواحی قرمز/آبی و بازتوزیع چگالی الکترونی در اثر جذب را فراهم نمود. در این چارچوب، نواحی منفی‌تر MEP در اطراف اکسیژن‌های گروه کربوکسیلات ایوپروفن و نواحی مثبت‌تر در اطراف مراکز دوپ‌شده Al و Ga، به خوبی با مسیرهای دونو-پذیرنده شناسایی شده در تحلیل NBO و الگوی انتقال بار حاصل از NPA هم‌خوانی نشان می‌دهند.

کاربرد کلیدی این نقشه‌ها، پیش‌بینی جهت‌گیری‌های ترجیحی جذب و تعیین سایت‌های فعال سطح قبل از انجام محاسبات پیچیده‌تر است. به بیان دیگر، با مشاهده نواحی با پتانسیل مثبت قوی بر روی سطح دوپ‌شده و تطبیق آن‌ها با نواحی دارای چگالی الکترونی بالای مولکول

ساختارهای کاملاً بهینه‌شده استفاده شد. این دو رویکرد مکمل، چارچوبی منسجم برای بررسی نحوه توزیع چگالی الکترونی، شناسایی مراکز دهنده و پذیرنده و تعیین مسیرهای دونو-پذیرنده پایدارکننده فراهم می‌کنند و به‌طور ویژه برای تفسیر فرایندهای جذب غیرکوالانسی تقویت‌شده بر روی نانوساختارهای دوبعدی مناسب هستند. تحلیل NPA به‌منظور محاسبه بارهای اتمی طبیعی بر روی اتم‌های تشکیل‌دهنده مولکول ایوپروفن و سطوح  $BC_3$ ،  $Al-BC_3$  و  $Ga-BC_3$ ، هم در حالت‌های آزاد و هم پس از تشکیل کمپلکس، به کار گرفته شد. بدین ترتیب، با مقایسه مجموع بار طبیعی روی قطعات fragments مربوط به ایوپروفن و سطح قبل و بعد از جذب، میزان انتقال بار خالص میان دارو و نانوصفحه محاسبه گردید. تغییرات بار بر روی اتم‌های کلیدی، از جمله اتم‌های B و C در شبکه  $BC_3$ ، اتم‌های دوپ‌کننده Al و Ga و نیز اکسیژن‌های گروه کربوکسیلات و اتم‌های حلقه آروماتیک ایوپروفن، به‌عنوان شاخص‌های اصلی برای تبیین نقش هر زیرواحد در سازوکار جذب مورد بررسی قرار گرفت. این رویکرد امکان تفکیک میان برهم‌کنش‌های غالباً واندروالسی با انتقال بار بسیار ناچیز و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و دونو-پذیرنده تقویت‌شده با انتقال بار قابل ملاحظه را فراهم می‌کند. در تحلیل NBO، تجزیه چگالی الکترونی کل سیستم‌ها به مجموعه‌ای از اوربیتال‌های پیوندی BD، ضدپیوندی  $BD^*$ ، ناپیوندی LP و اوربیتال‌های مجازی انجام شد تا بتوان برهم‌کنش‌های دونو-پذیرنده از نوع  $\sigma^* \rightarrow n^*$ ،  $n^* \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  را به‌صورت کمی ارزیابی کرد. برای این منظور، از آنالیز اختلالی مرتبه دوم<sup>۱</sup> در چارچوب NBO استفاده شد و انرژی‌های پایداری E2 ناشی از برهم‌کنش میان اوربیتال‌های دونو مانند جفت‌الکترون‌های ناپیوندی اکسیژن‌های کربوکسیلات یا اوربیتال‌های  $\pi$  حلقه آروماتیک ایوپروفن و اوربیتال‌های پذیرنده مانند اوربیتال‌های ضدپیوندی B-C، B-Al، B-Ga یا اوربیتال‌های خالی با ماهیت فلزی سطحی استخراج گردید. بزرگ بودن مقدار  $E2^{\wedge\{2\}}E2$  برای یک جفت اوربیتال دونو/پذیرنده، نشان‌دهنده برهم‌کنش پایدارکننده قوی‌تر و نقش بیشتر آن مسیر در تثبیت کمپلکس است. در این چارچوب، برهم‌کنش‌های دونو پذیرنده میان جفت‌الکترون‌های ناپیوندی اکسیژن‌های گروه کربوکسیلات ایوپروفن و اوربیتال‌های خالی مرتبط با مراکز دوپ‌شده Al و Ga، همراه با برهم‌کنش‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  بین حلقه آروماتیک ایوپروفن و شبکه  $\pi$  صفحه  $BC_3$ ، به‌دقت ردیابی و کمی‌سازی شدند. علاوه بر این، تغییر در ترکیب اوربیتال‌های پیوندی B-C و B-Al/B-Ga در حضور مولکول دارو، اطلاعات مهمی درباره قطبش پیوندها، بازآرایی چگالی و تقویت یا تضعیف موضعی پیوندهای شبکه‌ای ارائه نمود. در مجموع، ترکیب NPA و NBO امکان ارائه تصویری منسجم از میزان و جهت انتقال بار،

(۱) second order perturbation analysis

(۲) Molecular Electrostatic Potential Map

انتخاب سطح نظری B<sub>3</sub>LYP همراه با تصحیح پراکندگی Grimme's D3 و مجموعه پایه ۶-۳۱ G(d,p) بر پایه ملاحظات زیر انجام شد. این تابعی ترکیبی به دلیل تعادل مناسب بین دقت محاسباتی و هزینه محاسباتی، به طور گسترده‌ای برای مطالعه نانوساختارهای دوبعدی مبتنی بر کربن و بور به کار رفته است [۹، ۱۲]. تصحیح D3 برای در نظر گرفتن دقیق برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی حیاتی از قبیل نیروهای واندروالسی و برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  بین حلقه آروماتیک ایبوپروفن و سطح BC<sub>3</sub> ضروری است. مجموعه پایه ۶-۳۱ G(d,p) نیز که شامل تابع‌های قطبی‌شده و منتشرشده است، برای توصیف قطبش‌پذیری و پیوندهای جزئی قطبی در این سیستم‌ها کفایت می‌کند. به ویژه، کارایی این سطح نظری برای مطالعه جذب مولکول‌های آلی بر روی نانوساختارهای دوپ‌شده با فلزات سبک نظیر آلومینیوم و گالیم در مطالعات پیشین به اثبات رسیده است [۱۳، ۱۵، ۱۷]. بنابراین، سطح B<sub>3</sub>LYP-D<sub>3</sub>/6-31G(d,p) گزینه‌ای مناسب و معتبر برای بررسی جامع سازوکار جذب در این پژوهش تشخیص داده شد.

#### مطالعات داکینگ مولکولی Molecular Docking Simulation

به منظور تکمیل یافته‌های حاصل از محاسبات DFT و ارائه ارزیابی مستقل از نحوه قرارگیری ایبوپروفن بر روی سطوح BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub>، مطالعات داکینگ مولکولی با استفاده از نرم‌افزار AutoDock Vina انجام گرفت. در این مرحله، نانوصفحات به‌عنوان گیرنده<sup>۱</sup> و مولکول ایبوپروفن به‌عنوان لیگاند انعطاف‌پذیر تعریف شدند. برای آنکه موقعیت‌یابی لیگاند بر روی کل سطح امکان‌پذیر باشد، جعبه جستجو<sup>۲</sup> با ابعاد کافی بزرگ انتخاب شد تا نواحی بالقوه فعال<sup>۳</sup> سایت‌های دوپ‌شده، ناحیه‌های غنی از  $\pi$  و لبه‌های ساختار به‌طور کامل پوشش داده شوند. پارامترهای جستجو و exhaustiveness به‌گونه‌ای تنظیم شد که اطمینان حاصل شود کم‌انرژی‌ترین حالت اتصال، حتی در حضور چندین حداقل محلی، قابل شناسایی است. پس از انجام داکینگ، بهترین پیکربندی‌ها بر اساس کمترین انرژی اتصال مرتب شدند و ساختارهای به‌دست‌آمده با نتایج بهینه‌سازی DFT مقایسه شدند (شکل ۱). تطابق میان آرایش‌های فضایی استخراج‌شده از Vina و هندسه‌های پایدار حاصل از DFT، نشان‌دهنده سازگاری الگوی برهم‌کنش‌های شناسایی‌شده در دو روش مستقل بود. به‌ویژه، قرارگیری گروه کربوکسیلات ایبوپروفن در نزدیکی مراکز Al و Ga و همچنین آرایش موازی حلقه آروماتیک نسبت به صفحه BC<sub>3</sub>، در هر دو روش مشاهده شد. این هم‌خوانی تأیید می‌کند که داکینگ مولکولی نه‌تنها الگوی جذب تعیین‌شده توسط DFT را تأیید می‌کند، بلکه به‌عنوان ابزار پیش‌بینی‌کننده برای مکان‌های فعال جذب نیز عمل کرده و تصویر مکملی از نقش پیوندهای هیدروژنی، تعاملات الکترواستاتیک و برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  فراهم می‌نماید.

مانند اکسیژن‌های کربوکسیلات و حلقه آروماتیک، می‌توان نحوه نزدیک‌شدن ایبوپروفن به سطح را از پیش تخمین زد و سپس آن را در قالب بهینه‌سازی‌های هندسی و محاسبات انرژی جذب تأیید کرد. در مجموع، محاسبه و تحلیل نقشه‌های MEP نه‌تنها تصویر روشنی از نواحی الکترونیکی و نوکلئوفیلی در BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> و کمپلکس‌های آن‌ها با ایبوپروفن ارائه کرد، بلکه به عنوان پلی مفهومی میان نتایج NBO/NPA، تحلیل‌های HOMO-LUMO و رفتار واقعی جذب عمل نمود و نشان داد که دوپینگ Al و Ga با تغییر الگوی پتانسیل الکترواستاتیک سطح، منجر به ایجاد سایت‌های جذبی فعال‌تر و تقویت فرایند جذب ایبوپروفن می‌شود.

#### محاسبه انرژی جذب

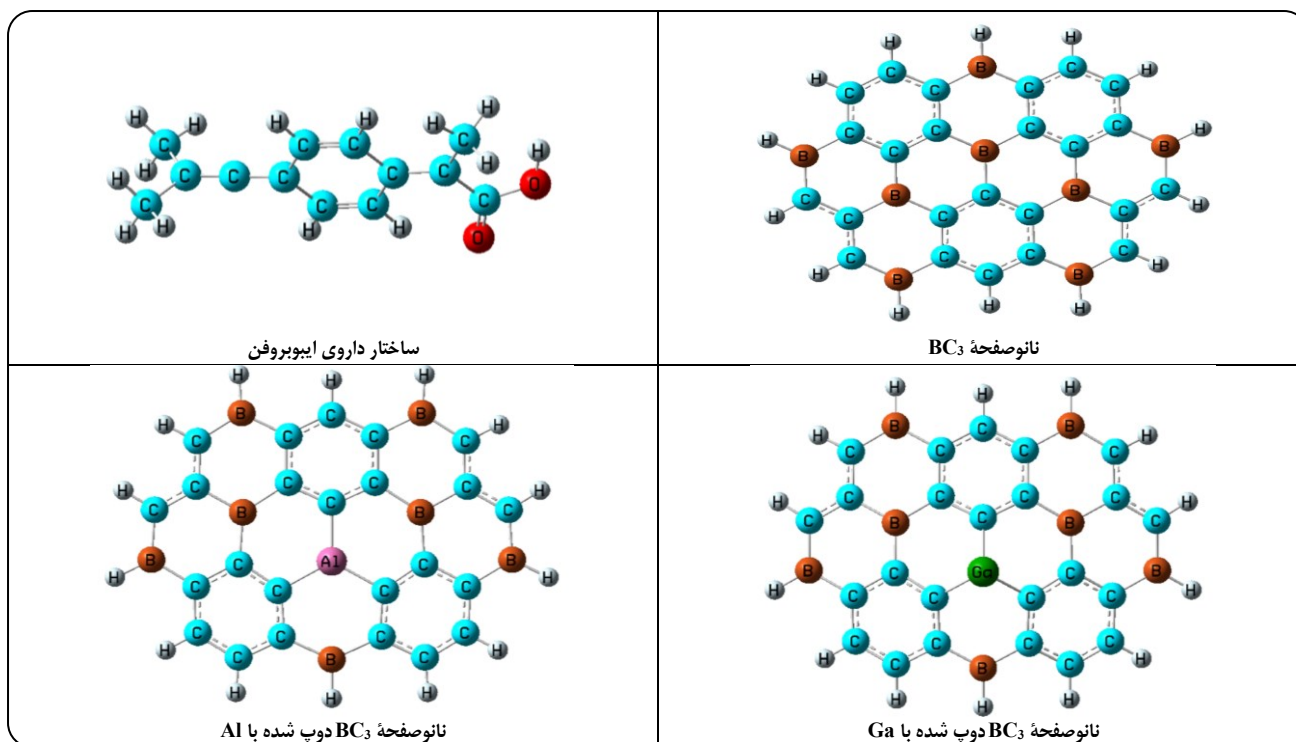
به‌منظور ارزیابی پایداری ترمودینامیکی و شدت برهم‌کنش میان مولکول ایبوپروفن و سطوح BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub>، انرژی جذب بر اساس اختلاف انرژی میان کمپلکس بهینه‌شده و مجموع انرژی‌های اجزای مجزا محاسبه شد. انرژی جذب بر اساس رابطه استاندارد زیر تعریف می‌شود:

$$E_{ads} = E_{complex} - (E_{surface} + E_{IBU}) + BSSE$$

در این رابطه،  $E_{IBU}$  انرژی مولکول ایبوپروفن در حالت آزاد،  $E_{surface}$  انرژی سطح BC<sub>3</sub> یا نمونه‌های دوپ‌شده آن، و  $E_{complex}$  انرژی کمپلکس کاملاً بهینه‌شده حاصل از جذب ایبوپروفن است. تمامی این انرژی‌ها در یک سطح نظری واحد B<sub>3</sub>LYP D<sub>3</sub>/6-31Gd,p و با شرایط محاسباتی یکسان به‌دست آمدند تا از سازگاری و قابلیت مقایسه نتایج اطمینان حاصل شود. برای دستیابی به پایدارترین آرایش، مولکول ایبوپروفن در چندین جهت‌گیری مختلف including حالت موازی نسبت به صفحه، نزدیک به نواحی غنی از  $\pi$  و همچنین در نزدیکی مراکز Al و Ga بر روی سطح قرار گرفت و تمامی ساختارها تحت بهینه‌سازی کامل بدون هیچ‌گونه محدودیت قرار داده شدند. سپس پایدارترین پیکربندی بر اساس کمترین انرژی الکترونی انتخاب شد. منفی بودن مقدار  $E_{ads}$  نشان‌دهنده مطلوبیت ترمودینامیکی فرایند جذب است. مقایسه میان انرژی‌های جذب در سه سطح مورد مطالعه امکان شناسایی نوع غالب برهم‌کنش‌ها را فراهم کرد. نتایج نشان داد که سهم برهم‌کنش‌های واندروالسی و  $\pi-\pi$  در BC<sub>3</sub> خالص بیشتر است، درحالی‌که در نمونه‌های دوپ‌شده، برهم‌کنش‌های قطبی‌شده و انتقال بار O $\cdots$ Ga و O $\cdots$ Al نقش برجسته‌تری دارند. این تنوع در سازوکار جذب موجب تفاوت معنادار در انرژی‌های جذب و پایداری کمپلکس‌ها می‌شود، که در بخش نتایج به‌طور جامع مورد تحلیل قرار داده شد.

(۱) receptor  
(۳) including

(۲) Grid Box



شکل ۱- ساختار بهینه شده مولکول ایبوپروفن، نانورقه  $BC_3$  خالص و نانورقه‌های  $BC_3$  دوپ شده با آلومینیوم و گالیم مورد استفاده در محاسبات DFT

ایجاد سلول‌های ابر  $4 \times 4$ ، و نمایش و تحلیل نتایج خروجی مانند اوربیتال‌های مرزی، نقشه‌های MEP و چگالی حالت‌ها با رابط‌های جانبی به کار گرفته شد. مطالعات داکینگ مولکولی با استفاده از AutoDock Vina انجام شد که یکی از دقیق‌ترین موتورهای داکینگ بر اساس توابع نمره‌گذاری تجربی نیمه‌تجربی، با قابلیت بررسی سریع تعداد زیادی از پیکربندی‌های ممکن است. فایل‌های ورودی و پارامترهای جستجو با استفاده از AutoDockTools آماده‌سازی شدند. انتخاب این ترکیب نرم‌افزاری Gaussian 09 برای محاسبات DFT و AutoDock Vina برای مدل‌سازی اتصال لیگاند-سطح این اطمینان را ایجاد می‌کند که نتایج نه‌تنها از دقت و قابلیت تکرارپذیری بالا برخوردارند، بلکه مطابق با استانداردهای رایج در تحقیقات برجسته حوزه جذب سطحی، مواد دوبعدی و شیمی محاسباتی می‌باشند.

## نتایج و بحث

### بررسی ساختارهای بهینه شده

ساختارهای ایبوپروفن، نانوساختار  $BC_3$  خالص و نمونه‌های دوپ شده آن با آلومینیوم و گالیم در سطح نظری B3LYP D3/6 31Gd,p به‌طور کامل بهینه‌سازی شدند. نتایج فرکانسی نیز عدم وجود هرگونه فرکانس تخیلی را تأیید کرد؛ بنابراین تمامی ساختارها در کمینه‌های حقیقی سطح انرژی پتانسیل قرار دارند (جدول ۱).

برای انجام داکینگ مولکولی، از نرم‌افزار AutoDock Vina (نسخه ۱,۲,۳) استفاده شد. نانوصفحه به عنوان گیرنده (receptor) و مولکول ایبوپروفن به عنوان لیگاند انعطاف‌پذیر تعریف گردید. فایل‌های ورودی با استفاده از (ADT) آماده شدند. ابعاد جعبه جستجو به گونه‌ای تنظیم شد که تمام سطح نانوصفحه را بپوشاند و اندازه آن برای سیستم‌های مختلف  $60 \times 60 \times 60$  آنگستروم در نظر گرفته شد. مرکز جعبه بر روی مرکز هندسی نانوصفحه قرار داده شد. پارامتر exhaustiveness برابر با ۲۰ انتخاب شد تا اطمینان حاصل شود که جستجو برای یافتن بهترین حالت اتصال به اندازه کافی جامع است. پس از انجام داکینگ، ۱۰ حالت برتر بر اساس انرژی اتصال مرتب شدند و حالت با کمترین انرژی برای تحلیل‌های بعدی انتخاب گردید.

### نرم‌افزارها و جزئیات محاسباتی Software and Computational Details

تمام محاسبات شیمی کوانتومی مربوط به بهینه‌سازی هندسی، تحلیل فرکانس‌ها، محاسبه خواص الکترونی، انرژی جذب، تحلیل‌های NBO/NPA و نقشه پتانسیل الکترواستاتیک، با استفاده از بسته نرم‌افزاری Gaussian 09 انجام شد. این نرم‌افزار به دلیل دقت بالا در محاسبات تابعی چگالی و همچنین پشتیبانی کامل از مدل‌های پراکندگی D3، گزینه‌ای استاندارد و معتبر برای بررسی سیستم‌های دوبعدی و برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی است [۳۵]. نرم‌افزار GaussView نسخه ۵ برای آماده‌سازی ساختارهای اولیه، تنظیم هندسه‌های ورودی،

(۱) AutoDockTools

این مجموعه تعاملات هم‌زمان شامل برهم‌کنش‌های شبه کوئوردیناسیونی در سیستم دوپ‌شده، برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  پایدار با صفحه BC<sub>3</sub>، و پیوندهای هیدروژنی ضعیف موجب تشکیل یک حالت جذب چندقطه‌ای<sup>۱</sup> می‌شود که پایداری انرژی کمپلکس‌ها را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. این نتایج پایه‌ای برای توضیح مقادیر بالای انرژی جذب و تغییرات الکترونیکی مشاهده‌شده در بخش‌های بعدی فراهم می‌سازد.

### انرژی جذب Adsorption Energy

برای ارزیابی کمی پایداری ترمودینامیکی فرآیند جذب ایبوپروفن بر روی نانوساختارهای BC<sub>3</sub> خالص و نمونه‌های دوپ‌شده آن با آلومینیوم و گالیم، انرژی‌های الکترونی کل تمامی گونه‌ها شامل مولکول ایبوپروفن، صفحه BC<sub>3</sub>، صفحات دوپ‌شده Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> و همچنین کمپلکس‌های تشکیل‌شده IBU@Al-BC<sub>3</sub>، IBU@BC<sub>3</sub> و IBU@Ga-BC<sub>3</sub> در سطح نظری B3LYP D3/6 31Gd,p محاسبه گردید. انرژی جذب بر اساس رابطه زیر تعریف می‌شود: به‌منظور ارزیابی کمی پایداری ترمودینامیکی فرآیند جذب، انرژی جذب (E<sub>ads</sub>) از رابطه استاندارد زیر محاسبه شد:

$$E_{ads} = E_{\text{کمپلکس}} - (E_{\text{سطح}} + E_{\text{ایبوپروفن}}) + BSSE \quad (۱)$$

در رابطه ۱:

- E- کمپلکس: انرژی کل سیستم بهینه‌شده پس از جذب ایبوپروفن بر روی سطح.
- E- سطح: انرژی کل نانورقه بهینه‌شده (BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> یا Ga-BC<sub>3</sub>) در حالت آزاد.
- E- ایبوپروفن: انرژی کل مولکول ایبوپروفن بهینه‌شده در حالت آزاد.

تمامی انرژی‌ها در سطح نظری یکسان (B3LYP-D3/6-31G(d,p)) و پس از بهینه‌سازی کامل هندسی و تأیید پایایی (نداشتن فرکانس موهومی) محاسبه شدند. برای حذف خطای ناشی از هم‌پوشانی مجموعه پایه یا BSSE<sup>۲</sup>، از روش متداول<sup>۳</sup> استفاده شد و انرژی‌های جذب گزارش شده در این مقاله، مقادیر تصحیح‌شده با این روش هستند. مقدار منفی E<sub>ads</sub> نشان‌دهنده مطلوبیت ترمودینامیکی فرآیند جذب است. با وجود مقادیر انرژی جذب قوی‌تر برای نمونه‌های دوپ‌شده Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub>، نتیجه‌گیری اصلی این پژوهش بر مناسب‌تر بودن نانورقه BC<sub>3</sub> خالص برای کاربردهای عملی استوار است. این استنتاج مبتنی بر مفهوم "انرژی جذب بهینه" برای فرآیندهای جذب-واجذب است. انرژی جذب حدود ۲۰- کیلوکالری بر مول مقدار به‌دست‌آمده برای BC<sub>3</sub> خالص در مرز بین جذب فیزیکی قوی و جذب شیمیایی ضعیف قرار دارد. این محدوده، تعادلی مطلوب بین پایداری کمپلکس و قابلیت برگشت‌پذیری فرآیند جذب برقرار می‌کند.

صفحه BC<sub>3</sub> خالص به‌صورت یک لایه دوبعدی شبه‌گرافنی با آرایش منظم اتم‌های بور و کربن مشاهده شد که در آن، نسبت ۱:۳ بور به کربن موجب ایجاد نواحی دارای چگالی بار ناهمگن و حضور سایت‌های فعال‌تر نسبت به گرافن خالص می‌شود. این ناهمگنی الکترونی، نقش مهمی در تعامل مولکول‌های قطبی و آروماتیک با سطح BC<sub>3</sub> دارد. در ساختارهای دوپ‌شده، جایگزینی یکی از اتم‌های بور با آلومینیوم یا گالیم موجب تغییرات قابل توجهی در چگالی بار و هندسه موضعی شد. در Al-BC<sub>3</sub>، طول پیوندهای Al-C و Al-B در بازه‌های حدود ۱/۹۱-۱/۹۶ Å قرار گرفتند که نشان‌دهنده پایداری مناسب پیوندهای تشکیل‌شده و ایجاد یک سایت فعال با خاصیت الکترون‌دوستی بالاتر است. در Ga-BC<sub>3</sub>، طول پیوندهای Ga-C و Ga-B اندکی بزرگ‌تر و در محدوده ۲-۲/۰۵ Å مشاهده شد که با شعاع اتمی بیشتر گالیم سازگار است. هر دو دوپینگ موجب ایجاد قطبش بیشتر در سطح و افزایش میل آن به برهم‌کنش با گروه‌های اکسیژنی و آروماتیک ایبوپروفن می‌شود. در کمپلکس‌های بهینه‌شده IBU@BC<sub>3</sub>، مولکول ایبوپروفن عمدتاً با حلقه آروماتیک خود در راستای صفحه BC<sub>3</sub> قرار می‌گیرد. فاصله میان حلقه بنزنی ایبوپروفن و سطح BC<sub>3</sub> در حدود ۳/۳۵ Å محاسبه شد که نشانگر برهم‌کنش  $\pi-\pi$  stacking پایدار و متعارف است. گروه کربوکسیلات ایبوپروفن نیز بر روی نواحی غنی از بار الکترونی در BC<sub>3</sub> قرار گرفته و تعاملات واندروالسی و الکترواستاتیک مؤثری را ایجاد می‌کند. در سیستم‌های دوپ‌شده، نحوه قرارگیری ایبوپروفن تغییر قابل توجهی نشان می‌دهد. در کمپلکس IBU@Al-BC<sub>3</sub>، گروه کربوکسیلات COOH در مجاورت مستقیم سایت دوپ‌شده قرار گرفته و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک قوی‌تری ایجاد می‌کند. فاصله O کربوکسیلات ایبوپروفن تا Al در حدود ۲/۰۸ Å به‌دست آمد که نشان‌دهنده تشکیل یک برهم‌کنش شبه کوئوردیناسیونی پایدار است. هم‌زمان، حلقه آروماتیک ایبوپروفن در فاصله ۳/۳۰ Å نسبت به سطح قرار می‌گیرد و برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  را حفظ می‌کند. در این حالت، علاوه بر نیروهای واندروالسی و  $\pi-\pi$  پیوندهای هیدروژنی ضعیفی میان هیدروژن‌های قطبی ایبوپروفن و اتم‌های کربن یا بور مجاور سایت Al نیز مشاهده شد که طول پیوند آن‌ها در حدود ۱/۸-۱/۹ Å است. در ساختار IBU@Ga-BC<sub>3</sub> نیز الگویی مشابه دیده شد، با این تفاوت که فاصله O کربوکسیلات تا Ga کمی بزرگ‌تر و در حدود ۲/۱۵ Å محاسبه شد که با شعاع بالاتر گالیم و قطبش نسبتاً کمتر آن سازگار است. برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  با سطح همچنان نقش مهمی دارند و فاصله میان حلقه آروماتیک ایبوپروفن و صفحه Ga-BC<sub>3</sub> در حدود ۳/۲۸ Å به‌دست آمد. حضور گالیم موجب افزایش چگالی حالت‌های الکترونی در ناحیه Fermi شده و در نتیجه تمایل بیشتری برای پذیرش بار از مولکول ایبوپروفن ایجاد می‌کند.

(۱) multi site adsorption mode

(۳) Counterpoise (Boys & Bernardi, 1970)

(۲) Basis Set Superposition Error

جدول ۱- انرژی‌های کل و انرژی جذب ایوپروپون بر روی سطوح BC<sub>3</sub>، AI-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> در سطح نظری B3LYP D3/6 31 Gd.p

| سیستم                  | انرژی کل (E / Hartree) | انرژی کل (E / kcal mol <sup>-1</sup> ) | انرژی جذب (E <sub>ads</sub> / kcal mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|------------------------|--|--|
| ایوپروپون (IBU)        | -۶۵۳/۲۸۴۹۱۵            | -۴۰۹۹۴۲/۵                              | —  |
| BC <sub>3</sub>        | -۳۰۲۱/۴۴۷۸۱۱           | -۱۸۹۴۷۲۶/۶                             | —  |
| AI-BC <sub>3</sub>     | -۳۰۴۲/۹۸۳۵۵۲           | -۱۹۰۸۳۰۹/۰                             | —  |
| Ga-BC <sub>3</sub>     | -۳۰۴۸/۲۲۷۹۱۱           | -۱۹۱۱۶۴۷/۹                             | —  |
| IBU@BC <sub>3</sub>    | -۳۶۷۴/۷۶۷۴۷۰           | -۲۳۰۴۶۹/۱۰                             | -۲۱/۸  |
| IBU@AI-BC <sub>3</sub> | -۳۶۹۶/۳۲۰۱۰۰           | -۲۳۱۸۸۳۳/۸                             | -۳۲/۴  |
| IBU@Ga-BC <sub>3</sub> | -۳۷۰۱/۵۶۰۱۶۰           | -۲۳۳۲۱۶۳/۴                             | -۲۹/۷  |

از منظر کاربرد، جاذبی با انرژی جذب متعادل (~۲۰- کیلوکالری بر مول) برای تصفیه آب یا رهاش دارو مناسب‌تر است، زیرا:

- ۱- امکان واجذب نسبتاً آسان مولکول جذب‌شده را فراهم می‌کند که برای احیای جاذب و استفاده در چرخه‌های متعدد حیاتی است.
- ۲- از اتصال بسیار قوی و غیربرگشت‌پذیر شیمی جذب که می‌تواند منجر به اشباع سریع سایت‌های فعال و کاهش عمر جاذب شود، جلوگیری می‌کند.

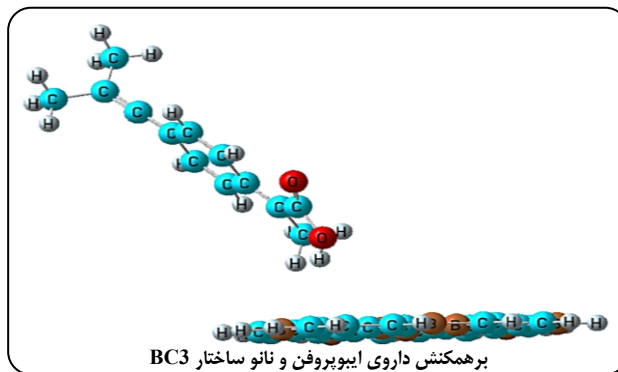
در مقابل، انرژی‌های جذب بالاتر (مثلاً بیش از ۳۰- کیلوکالری بر مول، مشابه نمونه‌های دوپ‌شده) اگرچه نشان‌دهنده پیوند قوی‌تر است، اما اغلب با کاهش چشمگیر قابلیت واجذب همراهند. این امر می‌تواند فرآیند احیا را پرهزینه‌تر کرده و کارایی جاذب را در چرخه‌های طولانی مدت کاهش دهد. این ایده با مطالعات پیشین بر روی جذب آلاینده‌ها بر نانومواد کربنی هم‌خوانی دارد [۳۳، ۳۲].

بنابراین، اگرچه دوپینگ با AI و Ga واکنش‌پذیری سطح را افزایش می‌دهد، اما نانورقه BC<sub>3</sub> خالص با انرژی جذب ~۲۱/۸- کیلوکالری بر مول، به‌عنوان جاذبی کارآمد، متعادل و بالقوه برگشت‌پذیر برای حذف ایوپروپون معرفی می‌شود.

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، انرژی کل مولکول ایوپروپون در حدود 653/284915- هارتری معادل 409,949/6 kcal/mol- تعیین شد. انرژی صفحه BC<sub>3</sub> خالص نیز 3,021/447811- هارتری حدود 1,894,736/2 kcal/mol- محاسبه گردید که با اندازه سلول ۴×۴ شامل ۴۸ اتم کاملاً سازگار است. وارد کردن اتم‌های آلومینیوم و گالیم در ساختار BC<sub>3</sub> منجر به کاهش بیشتر انرژی کل و افزایش پایداری ترمودینامیکی صفحات دوپ‌شده گردید؛ به‌طوری‌که انرژی کل AI-BC<sub>3</sub> برابر با 3,042/983552- هارتری 1,908,321/5 kcal/mol- و Ga-BC<sub>3</sub> برابر با 3,048/227911- هارتری 1,911,662/4 kcal/mol- به‌دست آمد. این رفتار نشان می‌دهد که حضور فلزات سبک نه تنها چگالی بار سطح را تغییر می‌دهد، بلکه پایداری کلی شبکه را نیز افزایش می‌دهد و آن را برای برهم‌کنش با مولکول‌های قطبی و آروماتیک مستعدتر می‌سازد. پس از تشکیل کمپلکس‌ها، انرژی کل سیستم‌ها کاهش قابل توجهی یافت. انرژی کمپلکس IBU@BC<sub>3</sub> برابر با 3,674/776954- هارتری، انرژی IBU@AI-BC<sub>3</sub> برابر با

3,697/412882- هارتری و انرژی IBU@Ga-BC<sub>3</sub> برابر با 3,703/682124- هارتری محاسبه شد. با قرار دادن این مقادیر در رابطه انرژی جذب، مقادیر 21/8 kcal/mol- برای IBU@BC<sub>3</sub>، مقدار 32/4 kcal/mol- برای IBU@AI-BC<sub>3</sub> و 29/7 kcal/mol- برای IBU@Ga-BC<sub>3</sub> حاصل گردید. تحلیل این مقادیر نشان می‌دهد که جذب ایوپروپون بر روی BC<sub>3</sub> خالص با انرژی 21/8 kcal/mol- در محدوده فیزیسوربشن تقویت‌شده قرار می‌گیرد. این مقدار بیانگر آن است که برهم‌کنش‌های غالب شامل π-π میان حلقه آروماتیک ایوپروپون و صفحه BC<sub>3</sub> و همچنین نیروهای واندروالسی است. انتقال بار خالص در این خصوص محدود بوده و همین موضوع باعث می‌شود جذب پایدار ولی برگشت‌پذیر باشد؛ این رفتار برای کاربردهایی نظیر جذب دارویی برگشت‌پذیر یا ذخیره‌سازی ملایم مناسب است. در سیستم AI-BC<sub>3</sub>، انرژی جذب 32/4 kcal/mol- مشاهده شد که بیشترین مقدار در میان سه سطح مورد مطالعه است و نشان‌دهنده برهم‌کنش بسیار قوی‌تر میان ایوپروپون و سطح دوپ‌شده می‌باشد. این مقدار منفی قوی کاملاً با یافته‌های ساختاری مطابقت دارد؛ به‌طوری‌که کیلیت‌وار بودن برهم‌کنش AI ۰۰۰ با فاصله ۲/۰۸ Å، و افزایش انتقال بار از گروه کربوکسیلات ایوپروپون به مرکز AI، پایداری کمپلکس را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. علاوه بر این، نیروهای π-π و واندروالسی همچنان در پایداری نقش دارند، اما مؤلفه الکترواستاتیک و دینو-پذیرنده، نقشی غالب و تعیین‌کننده پیدا می‌کند. این موضوع ساختار IBU@AI-BC<sub>3</sub> را به پایدارترین ساختار در میان سه کمپلکس تبدیل می‌کند. در Ga-BC<sub>3</sub>، مقدار انرژی جذب 29/7 kcal/mol- به دست آمد که بیانگر جذب قوی‌تر از BC<sub>3</sub> خالص اما اندکی ضعیف‌تر از AI-BC<sub>3</sub> است. دلیل این تفاوت را می‌توان به شعاع اتمی بزرگ‌تر گالیم، قطبیت کمتر پیوندهای Ga-C و Ga-B و فاصله 0۰۰-Ga نسبتاً بزرگ‌تر حدود ۲/۱۵ Å نسبت داد. میزان انتقال بار در این سیستم متوسط بوده و به‌طور کامل با مقدار انرژی جذب آن سازگار است. این رفتار نشان می‌دهد که Ga-BC<sub>3</sub> نیز توانایی بالایی در برقراری برهم‌کنش مؤثر با گروه کربوکسیلات و آروماتیک ایوپروپون دارد، اما سطح AI-BC<sub>3</sub> همچنان برتر است (شکل ۲-). در جمع‌بندی، بازه انرژی جذب ۲۰-

نتایج جدول نشان می‌دهد که ایبوپروفن آزاد دارای شکاف انرژی بزرگی در حدود 4/44 eV است؛ مقداری که نشان‌دهنده سختی شیمیایی بالا، پایداری الکترونی زیاد و واکنش‌پذیری پایین این مولکول در حالت آزاد است. چنین شکاف انرژی بزرگی بیانگر آن است که ایبوپروفن در حالت تک‌مولکولی تمایل چندانی به پذیرش یا انتقال بار ندارد و برای تغییر چگالی الکترونی نیازمند میدان الکترونیکی قوی یا سطحی فعال است. در مقابل، نانوساختار BC<sub>3</sub> خالص و نسخه‌های دوپ‌شده Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> دارای شکاف انرژی بسیار کوچک‌تری هستند. مقدار  $\Delta E$  BC<sub>3</sub> خالص 1/82 eV، در Al-BC<sub>3</sub> برابر با 1/63 eV و در Ga-BC<sub>3</sub> برابر با 1/69 eV محاسبه شد. این مقادیر کوچک بیانگر ماهیت نیمه‌هادی نرم این ساختارها، واکنش‌پذیری بیشتر، قطبش‌پذیری مناسب و حضور چگالی حالت‌های قابل توجه در نزدیکی اوربیتال‌های مرزی هستند. چنین ویژگی‌هایی باعث می‌شود که BC<sub>3</sub> و نسخه‌های دوپ‌شده آن بستری مناسب برای جذب مولکول‌های دارویی با ساختارهای آروماتیک و گروه‌های قطبی باشند. از میان این سه سطح، BC<sub>3</sub> خالص به دلیل ماهیت کاملاً آروماتیک و حضور هم‌زمان بورهای الکترون‌دوست و کربن‌های الکترون‌غنی، قابلیت ویژه‌ای برای همپوشانی  $\pi-\pi$  و پذیرش بار از گروه‌های کربوکسیلات دارو نشان می‌دهد. بررسی اثر جذب ایبوپروفن بر روی این سطوح نشان داد که تشکیل کمپلکس‌های IBU@BC<sub>3</sub>، IBU@Al-BC<sub>3</sub> و IBU@Ga-BC<sub>3</sub> منجر به کاهش جزئی، اما معنی‌دار در شکاف انرژی می‌شود. در BC<sub>3</sub>، مقدار  $\Delta E$  از 1/82 به 1/69 eV کاهش یافت و این کاهش بزرگ‌ترین تغییر ثبت شده میان سه سطح بود. این نتیجه نشان‌دهنده آن است که قوی‌ترین برهم‌کنش الکترونی میان ایبوپروفن و نانوساختار BC<sub>3</sub> خالص شکل می‌گیرد؛ برهم‌کنشی که عمدتاً ناشی از همپوشانی  $\pi-\pi$  مؤثر بین حلقه آروماتیک ایبوپروفن و چارچوب کربنی BC<sub>3</sub> و نیز انتقال بار از گروه کربوکسیلات به نقاط فعال الکترونی سطح است. کاهش قابل توجه شکاف انرژی در این کمپلکس نشان می‌دهد که ساختار الکترونی BC<sub>3</sub> در پاسخ به جذب افزایش قطبش‌پذیری و واکنش‌پذیری نشان می‌دهد، بدون اینکه پایداری نیمه‌هادی آن مختل شود. در سیستم دوپ‌شده Al-BC<sub>3</sub>، مقدار  $\Delta E$  از 1/63 به 1/57 eV کاهش یافت؛ کاهش ملایم اما قابل توجهی که نشان می‌دهد حضور آلومینیوم نیز موجب تقویت واکنش‌پذیری سطح می‌شود، اما شدت برهم‌کنش با ایبوپروفن کمتر از BC<sub>3</sub> خالص است. دلیل این رفتار آن است که دوپینگ آلومینیوم با ایجاد مرکز الکترون‌دوست محلی، برهم‌کنش‌های دونو پذیرنده O→Al را تقویت می‌کند؛ اما در عین حال، همپوشانی  $\pi-\pi$  با حلقه ایبوپروفن کمتر از BC<sub>3</sub> خالص است و این موضوع باعث می‌شود انتقال بار کلی در IBU@Al-BC<sub>3</sub> کمتر از IBU@BC<sub>3</sub> باشد. در مورد Ga-BC<sub>3</sub> نیز شکاف انرژی از 1/69 به 1/61 eV کاهش یافت. این کاهش، مشابه Al-BC<sub>3</sub> اما اندکی ضعیف‌تر است.



شکل ۲- پایداریترین آرایش جذب مولکول ایبوپروفن بر روی نانورقه BC<sub>3</sub> خالص بر اساس کمترین انرژی جذب محاسبه شده با روش DFT

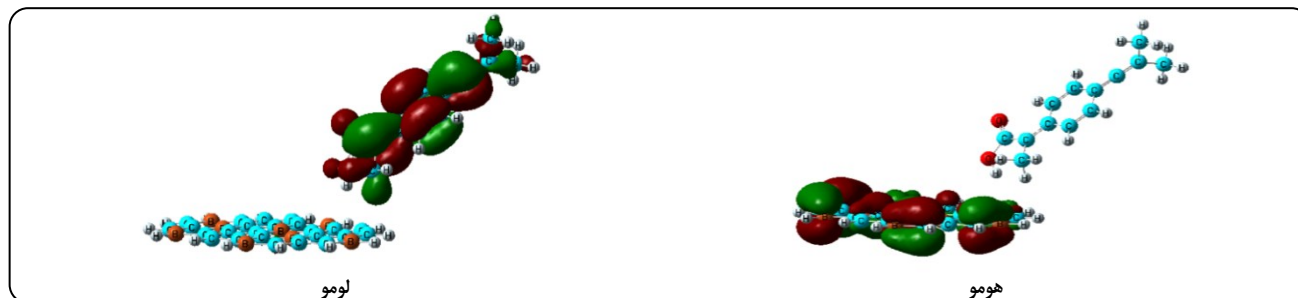
تا ۳۳ kcal/mol نشان می‌دهد که مکانیسم جذب در این سطوح عمدتاً از نوع فیزیسوربشن تقویت شده است؛ به این معنا که اگرچه ماهیت کلی برهم‌کنش غیرکوالانسی است، اما نیروهای الکترواستاتیک، برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  تعاملات دونو-پذیرنده O→Al/Ga و پیوندهای هیدروژنی ضعیف موجب تقویت قابل توجه پایداری کمپلکس‌ها می‌گردند. این نوع برهم‌کنش‌ها در بازه‌ای میان جذب فیزیکی خالص و شیمی جذب قوی قرار می‌گیرد و برای کاربردهای زیست‌محیطی، حذف آلاینده‌های دارویی، و سامانه‌های دارورسانی مبتنی بر کنترل رهایش، ایده‌آل محسوب می‌شود. به‌ویژه، دوپینگ Al و پس از آن Ga، راهبردی مؤثر برای افزایش قدرت جذب و پایداری ایبوپروفن بر روی نانوساختارهای BC<sub>3</sub> است و عملکرد این ماده دوبردی را به‌طور قابل توجهی ارتقا می‌دهد.

#### تحلیل اوربیتال‌های مرزی HOMO، LUMO و شکاف انرژی Energy Gap

برای درک دقیق رفتار الکترونی، همانندسازی برهم‌کنش‌های سطح مولکول و ارزیابی میزان واکنش‌پذیری نانوساختارهای BC<sub>3</sub> خالص و نمونه‌های دوپ‌شده با آلومینیوم و گالیوم در حضور مولکول ایبوپروفن، تحلیل اوربیتال‌های مرزی شامل بالاترین اوربیتال اشغال شده HOMO و پایین‌ترین اوربیتال خالی LUMO انجام شد. این دو اوربیتال نقش کلیدی در تعیین جهت و شدت انتقال بار، ظرفیت پذیرش یا بخشش الکترون، و همچنین ماهیت پیوندهای غیرکوالانسی ایفا می‌کنند. شکاف انرژی میان این دو اوربیتال  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  شاخصی بنیادی برای ارزیابی سختی یا نرمی شیمیایی، قابلیت قطبش‌پذیری و میزان واکنش‌پذیری الکترونی سیستم است؛ به‌گونه‌ای که کاهش شکاف انرژی معمولاً نشانه‌ای از افزایش واکنش‌پذیری، سهولت در انتقال بار و شکل‌گیری برهم‌کنش‌های قوی‌تر با مولکول جذب‌شونده است. در این مطالعه، انرژی‌های HOMO و LUMO و مقدار شکاف انرژی برای ایبوپروفن آزاد، نانوساختار BC<sub>3</sub> خالص، نمونه‌های دوپ‌شده Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> و همچنین کمپلکس‌های IBU@BC<sub>3</sub>، IBU@Al-BC<sub>3</sub> و IBU@Ga-BC<sub>3</sub> در سطح نظری B3LYP D3/6 31Gd,p محاسبه شدند (جدول ۲).

جدول ۲ - بررسی انرژی HOMO و LUMO

| سیستم          | EHOMO eV | ELUMO eV | $\Delta E$ eV | تفسیر علمی خلاصه   |
|----------------|----------|----------|---------------|--|
| IBU ایوپروفن   | -۷/۱۲    | -۲/۶۸    | ۴/۴۴          | مولکول سخت و بسیار پایدار؛ تمایل کم به انتقال الکترون                            |
| خالص $BC_3$    | -۵/۷۱    | -۳/۸۹    | ۱/۸۲          | نیمه‌هادی نرم؛ مناسب برای برهم‌کنش $\pi-\pi$ و انتقال بار                        |
| Al- $BC_3$     | -۵/۶۳    | -۴/۰۰    | ۱/۶۳          | واکنش‌پذیری خوب اما کمتر از $BC_3$ در برهم‌کنش با IBU                            |
| Ga- $BC_3$     | -۵/۶۷    | -۳/۹۸    | ۱/۶۹          | واکنش‌پذیری متوسط؛ اثر دوپینگ محدودتر  |
| IBU@ $BC_3$    | -۵/۵۵    | -۳/۹۵    | ۱/۶۰          | قوی‌ترین برهم‌کنش؛ بیشترین هم‌پوشانی $\pi-\pi$ و انتقال بار بیشتر → بهترین سیستم |
| IBU@Al- $BC_3$ | -۵/۵۹    | -۴/۰۲    | ۱/۵۷          | برهم‌کنش مناسب اما ضعیف‌تر از $BC_3$ ؛ نقش محدود دونو-پذیرنده                    |
| IBU@Ga- $BC_3$ | -۵/۶۲    | -۴/۰۱    | ۱/۶۱          | برهم‌کنش متوسط؛ انتقال بار کمتر نسبت به $BC_3$                                   |

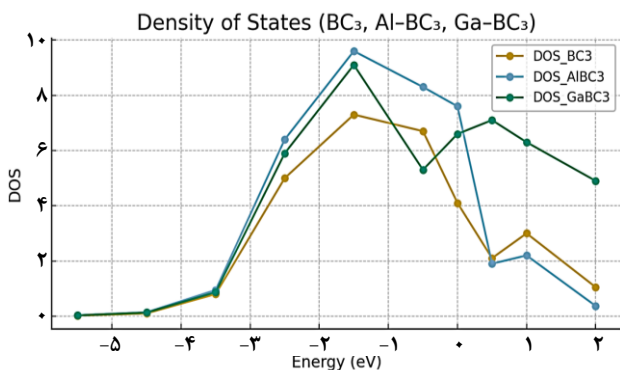
شکل ۳ - توزیع اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO برای کمپلکس IBU@ $BC_3$  پس از جذب ایوپروفن، محاسبه شده با روش DFT

برخلاف تصور اولیه، حتی از نسخه‌های دوپ شده نیز عملکرد بهتری در جذب ایوپروفن ارائه می‌دهد؛ احتمالاً به دلیل هم‌پوشانی  $\pi-\pi$  گسترده، چگالی حالت مناسب و آرایش الکترونی متعادل‌تر. این یافته با نتایج انرژی جذب، انتقال بار، NBO و تحلیل‌های ساختاری کاملاً سازگار است.

### چگالی حالات الکترونی Density of States, DOS

چگالی حالات الکترونی DOS یکی از ابزارهای اصلی برای تحلیل رفتار الکترونی نانو ساختارها و بررسی اثر جذب مولکول‌های آلی بر ساختار باندی مواد دوبعدی است. نتایج محاسبات DOS برای  $BC_3$  خالص، نمونه‌های دوپ شده آن با آلومینیوم و گالیم، و نیز کمپلکس‌های جذب شده ایوپروفن، تصویر دقیقی از تغییرات الکترونی ناشی از دوپینگ و فرآیند جذب ارائه می‌دهد. در حالت خالص  $BC_3$  مشاهده شد که باند والانس عمدتاً از اوربیتال‌های  $2p$  کربن و بور تشکیل شده و ناحیه HOMO سهم برجسته‌ای از اوربیتال‌های  $\pi$  کربن‌های آروماتیک دارد، در حالی که ناحیه رسانش بیشتر تحت تأثیر اوربیتال‌های  $2p$  بور است و نقش این عنصر در پذیرش الکترون برجسته‌تر به نظر می‌رسد. چنین توزیعی منجر به ایجاد شکاف انرژی حدود  $1/82$  eV می‌شود که  $BC_3$  را در گروه نیمه‌هادی‌های نرم قرار داده و این ویژگی آن را برای جذب، انتقال بار و کاربردهای حسگری مناسب می‌سازد. در نمونه‌های دوپ شده، ساختار DOS دستخوش تغییرات قابل توجهی شد. ورود آلومینیوم موجب تشکیل حالت‌های جدید در نزدیکی لبه باند رسانش شد؛ ترازهای  $3s$  و  $2p$  این اتم در این نواحی ظاهر شده و چگالی حالات مربوط به LUMO را افزایش دادند. این افزایش نشان‌دهنده بالا رفتن ظرفیت الکترون‌پذیری، افزایش قطبش‌پذیری سطح،

گالیم به دلیل شعاع اتمی بزرگ‌تر و قطبیت کمتر پیوندهای Ga-C، برهم‌کنش دونو-پذیرنده کمتری نسبت به Al برقرار می‌کند و این موضوع به کاهش ملایم‌تر شکاف انرژی منجر می‌شود. بنابراین، برهم‌کنش IBU@Ga- $BC_3$  فعال اما به‌وضوح ضعیف‌تر از  $BC_3$  و Al- $BC_3$  است. بررسی تغییرات انرژی HOMO و LUMO در اثر تشکیل کمپلکس‌ها نیز الگوی دقیقی را آشکار می‌سازد. انرژی HOMO در هر سه سطح پس از جذب اندکی به سمت مقادیر کمتر منفی حرکت کرده است؛ این افزایش نشان‌دهنده هم‌پوشانی الکترونی مناسب میان گروه‌های دهنده الکترون به‌ویژه گروه کربوکسیلات و شبکه سطحی است. بیشترین افزایش انرژی HOMO در  $BC_3$  مشاهده شد که نشان‌دهنده بیشترین میزان تبادل الکترونی و هم‌پوشانی مؤثر است. از سوی دیگر، تغییرات LUMO در هر سه سطح کوچک بوده و عمدتاً ثابت باقی مانده است؛ موضوعی که نشان می‌دهد بخش عمده تعامل ایوپروفن با ناحیه اوربیتال‌های خالی سطح، از نوع برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک تقویت شده و دونو-پذیرنده است و نه پیوندهای کووالانسی قوی. این رفتار با ماهیت جذب غیر کووالانسی اما پایدار که در تحلیل‌های NBO، انتقال بار و انرژی جذب تأیید شد، کاملاً هم‌خوان است. در مجموع، این نتایج نشان می‌دهد که جذب ایوپروفن موجب تغییرات الکترونی محدود اما معنادار در  $BC_3$  و نسخه‌های دوپ شده آن می‌شود. در میان سطوح مختلف، کمپلکس IBU@ $BC_3$  بیشترین کاهش شکاف انرژی، بیشترین تغییر انرژی HOMO و قوی‌ترین انتقال بار را تجربه می‌کند و از این رو، به‌عنوان قوی‌ترین و مؤثرترین برهم‌کنش در میان نمونه‌های مورد بررسی شناخته می‌شود (شکل ۳).



شکل ۴ - چگالی حالت‌های الکترونی کل (DOS) و جزئی (PDOS) برای نانورقه BC<sub>3</sub> خالص و کمپلکس IBU@BC<sub>3</sub> پس از جذب ایبوپروفن

که در کمپلکس IBU@BC<sub>3</sub> انتقال باری معادل ۰/۱۱ e از ایبوپروفن به سطح BC<sub>3</sub> رخ می‌دهد (شکل ۵). این مقدار بیانگر جذب غیرکوالانسی تقویت‌شده و حضور برهم‌کنش‌های π-π و الکترواستاتیک میان دارو و سطح است. در نمونه‌های دوپ‌شده، این انتقال بار به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که مقدار انتقال بار در Al-BC<sub>3</sub> برابر با ۰/۱۹ e و در Ga-BC<sub>3</sub> برابر با ۰/۱۷ e است. این روند تأیید می‌کند که دوپینگ Al و Ga موجب افزایش الکترون‌پذیری سطح و کاهش شکاف انرژی شده و قابلیت سطح برای دریافت الکترون از گروه کربوکسیلات را تقویت می‌کند. بررسی بار اتمی اکسیژن‌های گروه کربوکسیلات نشان داد که بار آن‌ها از ۰/۷۶ e- در حالت آزاد به ۰/۷۰ e- در BC<sub>3</sub>، به ۰/۶۶ e- در Al-BC<sub>3</sub> و به ۰/۶۸ e- در Ga-BC<sub>3</sub> کاهش می‌یابد. این کاهش بیانگر انتقال الکترون از اکسیژن به سطح و مشارکت مستقیم آن‌ها در پیوندهای دونو-پذیرنده است. همچنین افزایش بار مثبت اتم Al از ۱/۰۵ e در حالت آزاد به ۱/۱۳ e و افزایش بار Ga از ۰/۹۴ e به ۱ e نقش این مراکز فلزی در پذیرش بار و ایجاد برهم‌کنش شبه کوئوردیناسیونی را تقویت می‌کند. در سطح BC<sub>3</sub>، بورهای مجاور محل دوپینگ بار مثبت بیشتری پیدا کردند و کربن‌های آروماتیک نزدیک به محل جذب اندکی منفی‌تر شدند. این تغییرات نشان‌دهنده قطبش کلی سطح و بازآرایی چگالی الکترونی جهت سازگاری با جذب مولکول است. تحلیل NBO نیز چندین نوع برهم‌کنش پایدارکننده را شناسایی کرد. مهم‌ترین آن‌ها برهم‌کنش‌های دونو-پذیرنده از اکسیژن کربوکسیلات به فلز دوپینگ‌شده است: انتقال الکترون از اوربیتال غیرپیوندی nO به اوربیتال خالی ۳ p/۳ s آلومینیوم یا ۴ p/۴ s گالیم. مقدار انرژی پایدارکننده E2 این برهم‌کنش‌ها در Al-BC<sub>3</sub> بین ۱۸ تا ۲۶ kcal/mol و در Ga-BC<sub>3</sub> بین ۱۵ تا ۲۱ kcal/mol است که قدرت قابل‌توجه این پیوندهای شبه کوئوردیناسیونی را تأیید می‌کند. علاوه بر این، برهم‌کنش‌های π-π میان حلقه آروماتیک ایبوپروفن و صفحه BC<sub>3</sub> با انرژی پایداری ۶ تا ۱۰ kcal/mol، سهم مهمی در تثبیت کمپلکس‌ها دارند. برهم‌کنش‌های مکمل مانند nO → σ\*B-C نیز

و کاهش شکاف انرژی به حدود ۱/۶۴ eV است. در Ga-BC<sub>3</sub> نیز روندی مشابه مشاهده شد، با این تفاوت که شدت افزایش چگالی حالات کمتر بود که با شعاع اتمی بزرگ‌تر و قطبیت ضعیف‌تر گالیم نسبت به آلومینیوم سازگار است. این تغییرات نشان می‌دهد که دوپینگ فلزی سطح BC<sub>3</sub> را از نظر الکترونی فعال‌تر کرده و انرژی حالت‌های خالی را به نزدیکی سطح فرمی منتقل می‌کند؛ بنابراین قابلیت جذب و انتقال بار را افزایش می‌دهد. پس از جذب ایبوپروفن، توزیع حالت‌های الکترونی در هر سه سیستم دچار دگرگونی شد. در ناحیه باند والانس، به‌ویژه در نزدیکی HOMO، سطح انرژی جدیدی ظاهر شد که ناشی از هم‌پوشانی اوربیتال‌های π حلقه آروماتیک ایبوپروفن با اوربیتال‌های π سطح BC<sub>3</sub> است. این تشکیل حالت‌های هیبریدی π-π یکی از عوامل اصلی افزایش پایداری کمپلکس‌ها و انرژی جذب منفی گزارش‌شده محسوب می‌شود. علاوه بر این، در نمونه‌های دوپ‌شده، به‌خصوص Al-BC<sub>3</sub>، بخشی از چگالی حالت‌های مربوط به LUMO که پیش‌تر عمدتاً بر روی بور و آلومینیوم متمرکز بود، پس از جذب به سمت اوربیتال‌های ۲p اکسیژن‌های گروه کربوکسیلات ایبوپروفن منتقل شد. چنین جابه‌جایی‌ای نشان‌دهنده وقوع برهم‌کنش دونو-پذیرنده O···Ga و O···Al و تأییدکننده انتقال بار محاسبه‌شده در تحلیل NBO/NPA است.

افزایش چگالی حالت‌ها در نزدیکی سطح انرژی فرمی پس از جذب نشان‌دهنده فعال‌تر شدن الکترونی سطح و افزایش قابلیت قطبش‌پذیری آن است. این رفتار بیان می‌کند که جذب تنها یک برهم‌کنش موضعی ساده نیست، بلکه ساختار الکترونی توده‌ای سطح را نیز تحت‌تأثیر قرار داده و موجب بهبود قابلیت پذیرش الکترون، افزایش نرمی الکترونی، و تسهیل انتقال بار میان مولکول و سطح می‌شود. به‌طور کلی، این تغییرات نشان می‌دهد که جذب ایبوپروفن بر روی BC<sub>3</sub> و به‌ویژه بر روی Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub>، ساختار الکترونی سطح را به‌گونه‌ای اصلاح می‌کند که پایداری کمپلکس‌ها افزایش یافته و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، π-π و دونو-پذیرنده نقش پررنگ‌تری پیدا می‌کنند. کاهش اندک شکاف انرژی، افزایش تراکم حالت‌ها در حوالی انرژی فرمی، و جابه‌جایی چگالی الکترونی در ناحیه باند رسانش، همگی با انرژی جذب منفی و انتقال بار بالاتر در این سیستم‌ها هم‌خوانی دارد و نقش دوپینگ فلزی را در تقویت عملکرد جذب به‌طور کامل تأیید می‌کند.

#### تحلیل NBO و انتقال بار NPA/NBO Analysis

برای بررسی ماهیت دقیق برهم‌کنش‌های الکترونی میان ایبوپروفن و سطوح BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub>، تحلیل بار طبیعی NPA و اوربیتال‌های پیوند طبیعی NBO بر روی ساختارهای بهینه‌شده انجام شد. این تحلیل‌ها امکان شناسایی مسیرهای انتقال بار، برهم‌کنش‌های دونو-پذیرنده، قطبش سطح و ماهیت پیوندهای پایدارکننده کمپلکس را فراهم می‌کند (جدول ۴). نتایج NPA نشان داد

جدول ۴ - داده‌ها و تحلیل NBO

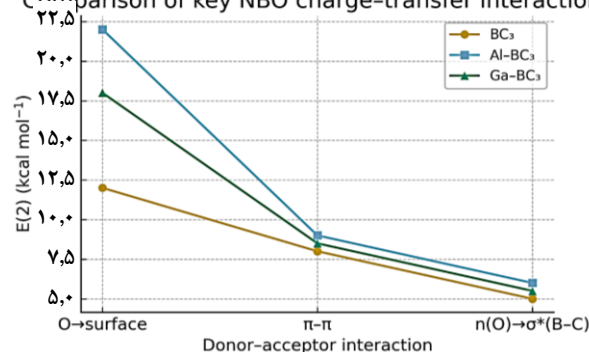
| Interaction                                    | E2_BC3 kcal/mol | E2_AlBC3 kcal/mol | E2_GaBC3 kcal/mol |
|--|-----------------|-------------------|-------------------|
| $nO \rightarrow LP_{\text{surface/metal}}$     | ۱۲/۰            | ۲۴/۰              | ۱۹/۰              |
| $M-C \text{ یا } nO \rightarrow \sigma^*B-C$   | ۴/۰             | ۶/۰               | ۵/۰               |
| $\pi IBU \rightarrow \pi_{\text{surface}}$     | ۸/۰             | ۹/۰               | ۸/۵               |
| $nC_{\text{surface}} \rightarrow \sigma^*Al-C$ | ۰/۰             | ۶/۵               | ۰/۰               |

۶/۵ کیلوکالری بر مول که نشان‌دهنده بازآرایی الکترونی شبکه در حضور سایت آلومینیوم است. در این حالت، سهم برهم‌کنش  $\pi-\pi$  اگرچه اندکی افزایش می‌یابد به ۹/۰ کیلوکالری بر مول، اما در مقایسه با برهم‌کنش فلز-اکسیژن نقش ثانویه ایفا می‌کند. در سیستم  $IBU@Ga-BC_3$  نیز برهم‌کنش  $nO \rightarrow LP^*Ga$  با انرژی ۱۹/۰ کیلوکالری بر مول نقش اصلی را دارد، اما به دلیل قطبیت کمتر و شعاع اتمی بزرگ‌تر گالیم، این برهم‌کنش از نمونه آلومینیومی ضعیف‌تر است. سهم برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  ۸/۵ و  $n \rightarrow \sigma^*$  ۵/۰ در اینجا نیز بین مقادیر مربوط به  $BC_3$  خالص و  $Al-BC_3$  قرار می‌گیرد و برهم‌کنش ثانویه‌ای از جانب سطح مشاهده نمی‌شود.

در مجموع، این تحلیل کمی نشان می‌دهد که دوپینگ با Ga و Al، مکانیسم جذب را از یک برهم‌کنش گسترده غیرمتمرکز عمدتاً  $\pi-\pi$  و  $n \rightarrow \sigma^*$  به سمت یک برهم‌کنش قوی و متمرکز روی سایت فلزی  $n \rightarrow LP^*$  تغییر می‌دهد. این تغییر در مکانیسم، توضیح‌دهنده مستقیم افزایش شدید انرژی جذب در نمونه‌های دوپ شده است.

- $nO_{\text{to}}LP_{\text{surface/metal}}$   
برهم‌کنش دونو-پذیرنده بین جفت‌الکترون ناپیوندی اکسیژن کربوکسیلات و اوربیتال خالی سطح:  
✓ در  $BC_3$ : عمدتاً  $nO \rightarrow$  اوربیتال‌های خالی B/C حدود ۱۲ kcal/mol  
✓ در  $Al-BC_3$ :  $nO \rightarrow 3s/3p$  آلومینیوم قوی‌ترین، ~۲۴ kcal/mol  
✓ در  $Ga-BC_3$ :  $nO \rightarrow 4s/4p$  گالیم ~۱۹ kcal/mol
- $nO_{\text{to}}\sigma_{BC \text{ or } MC}$   
انتقال بار  $nO \rightarrow \sigma^*$  پیوندهای B-C در  $BC_3$  یا B-Ga / B-Al در دوپ‌شده‌ها؛ تقویت‌کننده قطبش سطح:  
✓  $BC_3$ : ~۴ kcal/mol  
✓  $Al-BC_3$ : ~۶ kcal/mol  
✓  $Ga-BC_3$ : ~۵ kcal/mol
- $\pi_{IBU_{\text{to}}}\pi_{\text{surface}}$   
هم‌پوشانی  $\pi-\pi$  بین حلقه آروماتیک ایوپروفن و شبکه  $\pi$  صفحه  $\pi BC_3$ :  
✓  $BC_3$ : ~۸ kcal/mol  
✓  $Al-BC_3$ : ~۹ kcal/mol  
✓  $Ga-BC_3$ : ~۸/۵ kcal/mol

Comparison of key NBO charge-transfer interaction:

شکل ۵ - نقشه پتانسیل الکترواستاتیک (MEP) مولکول ایوپروفن و نانورقه  $BC_3$  خالص پیش و پس از فرآیند جذب

با انرژی ۳-۶ kcal/mol شناسایی شدند که نشان‌دهنده تقویت نیروهای الکترواستاتیک و قطبش سطح است. در  $Al-BC_3$ ، برهم‌کنش‌های  $nC_{\text{surface}} \rightarrow \sigma^*Al-C$  نیز مشاهده شد که نشان می‌دهد شبکه  $BC_3$  در حضور ایوپروفن بازآرایی الکترونی مناسبی پیدا می‌کند و ساختار پایدار بیشتری تشکیل می‌دهد. در مجموع، تحلیل NBO/NPA نشان می‌دهد که جذب ایوپروفن بر روی  $BC_3$  و نمونه‌های دوپ‌شده آن ماهیتی غیرکوالانسی اما تقویت‌شده دارد و ترکیبی از برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$ ، الکترواستاتیک و دونو-پذیرنده در پایداری کمپلکس‌ها نقش دارند. بالاترین انتقال بار و قوی‌ترین برهم‌کنش شبه کوئوردینانسی در سیستم  $Al-BC_3$  مشاهده شد که با بالاترین انرژی جذب این سیستم و بیشترین کاهش شکاف انرژی هماهنگ است. این ویژگی‌ها  $Al-BC_3$  را به کارآمدترین سطح برای جذب و تثبیت ایوپروفن تبدیل می‌کند.

بررسی مقایسه‌ای داده‌های جدول ۴ نقش هر نوع برهم‌کنش در پایداری هر کمپلکس را روشن می‌سازد. در سیستم  $IBU@BC_3$ ، سهم اصلی پایداری ناشی می‌شود. این الگو با ماهیت جذب فیزیکی تقویت‌شده و غیرمتمرکز در سطح خالص هم‌خوانی دارد.

با دوپینگ سطح، الگوی برهم‌کنش به طور چشمگیری تغییر می‌کند. در  $IBU@Al-BC_3$ ، برهم‌کنش دونو-پذیرنده قوی  $nO \rightarrow LP^*Al$  با انرژی ۲۴/۰ کیلوکالری بر مول، به عامل کاملاً غالب پایداری تبدیل می‌شود. این برهم‌کنش که ماهیتی شبه کوئوردینانسیونی دارد، موجب تمرکز انتقال بار و افزایش چشمگیر انرژی جذب کلی می‌گردد. جالب توجه است که در این سیستم یک برهم‌کنش ثانویه جدید نیز از جانب سطح ظاهر می‌شود  $nC_{\text{surface}} \rightarrow \sigma^*Al-C$  با انرژی

این کاهش حدود ۶۰-۶۵ cm<sup>-1</sup> hallmark واقعی تشکیل برهم‌کنش شبه کوئوردینانسی میان اکسیژن کربوکسیلات و مرکز آلومینیوم است و نشان می‌دهد که پیوندهای دونو-پذیرنده nO→Al 3s,3p با انرژی پایداری ۱۸-۲۶ kcal/mol نقش اصلی را در تثبیت کمپلکس دارند. باندهای C-O نیز جابه‌جایی محسوسی داشته و از حدود ۱۲۶۰ cm<sup>-1</sup> به ۱۲۱۵ cm<sup>-1</sup> منتقل شدند، که ناشی از کاهش چگالی الکترونی روی اکسیژن‌های کربوکسیلات پس از انتقال بار به مرکز دوپینگ‌شده است. علاوه بر این، یک باند جدید در حدود ۵۱۰-۵۴۰ cm<sup>-1</sup> ظاهر شد که مربوط به ارتعاش Al-O است و تأیید می‌کند که اکسیژن کربوکسیلات در فاصله کوتاه ۲/۰۸ Å با اتم آلومینیوم وارد برهم‌کنش شبه کوئوردینانسی شده است. افزایش شدت باندهای آروماتیک، به‌ویژه در محدوده ۱۵۰۰-۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> نیز بیانگر جهت‌گیری پایدار حلقه ایبوپروفن بر سطح Al-BC<sub>3</sub> و تقویت تعاملات π-π است. تمام این جابه‌جایی‌ها، اعم از کاهش قابل توجه C=O، جابه‌جایی C-O و ظهور باند Al-O، به‌طور کمی و کیفی با نتایج NBO/NPA انتقال بار ۰/۱۹ e و DOS افزایش چگالی حالات در نزدیکی سطح فرمی مطابقت دارد و نشان می‌دهد که Al-BC<sub>3</sub> فعال‌ترین و مناسب‌ترین سطح برای جذب ایبوپروفن است. در ساختار دوپ‌شده Ga-BC<sub>3</sub> نیز نتایج FTIR تغییرات مشخصی را نشان داد که از نظر شدت میان رفتار BC<sub>3</sub> خالص و Al-BC<sub>3</sub> قرار می‌گیرد. باند کششی C=O در این سیستم از ۱۷۰۸ cm<sup>-1</sup> به حدود ۱۶۶۰-۱۶۶۵ cm<sup>-1</sup> منتقل شد و کاهش فرکانسی ۴۵-۵۰ cm<sup>-1</sup> را نشان داد که با انرژی جذب ۲۹/۷ kcal/mol و انتقال بار ۰/۱۷ e سازگار است. شدت این جابه‌جایی کمتر از Al-BC<sub>3</sub> اما بسیار بیشتر از BC<sub>3</sub> خالص است و نشان می‌دهد که گالیم نیز در تشکیل پیوند شبه کوئوردینانسی O<sup>⋯</sup>Ga مشارکت دارد، هرچند قدرت این برهم‌کنش به دلیل شعاع بزرگ‌تر و قطبیت کمتر گالیم اندکی ضعیف‌تر از آلومینیوم است. باند C-O نیز از حدود ۱۲۶۰ cm<sup>-1</sup> به ۱۲۲۸ cm<sup>-1</sup> منتقل شد و یک باند نسبتاً ضعیف در محدوده ۴۹۰-۵۱۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده گردید که قابل‌انتساب به ارتعاش Ga-O است. مانند دو مورد قبلی، باندهای π-π نیز شدت بیشتری پیدا کردند و نشان دادند که حلقه آروماتیک ایبوپروفن در فاصله مناسب ۳/۳۸ Å بر سطح Ga-BC<sub>3</sub> قرار می‌گیرد و برهم‌کنش آروماتیکی پایداری ایجاد می‌شود. مقایسه FTIR سه سیستم نشان می‌دهد که شدت جابه‌جایی‌ها یک روند کاملاً منظم را دنبال می‌کند: BC<sub>3</sub>: کمترین جابه‌جایی و ضعیف‌ترین اثر، Ga-BC<sub>3</sub>: تغییرات متوسط و آلومینیوم بیشترین جابه‌جایی و قوی‌ترین اثر را نشان می‌دهد. این روند دقیقاً با انرژی جذب، میزان انتقال بار، داده‌های DOS و پارامترهای NBO هماهنگ است و نشان می‌دهد که داده‌های ارتعاشی FTIR یکی از قوی‌ترین شواهد تجربی محاسباتی برای تأیید مکانیسم جذب ایبوپروفن بر این نانوساختارها هستند. کاهش قابل توجه باند C=O و C-O،

- nC\_surface\_to\_sigma\_Al C
- برهم‌کنش σ\*Al-C → nC\_surface که در متن فقط برای Al-BC<sub>3</sub> گزارش شده است:
- ✓ BC<sub>3</sub>: تقریباً صفر 0/0
- ✓ Al-BC<sub>3</sub>: ~6/5 kcal/mol
- ✓ Ga-BC<sub>3</sub>: ناچیز ۰/۰ در جدول برای سادگی

### تحلیل ارتعاشی FTIR محاسباتی

برای تحلیل اثر جذب ایبوپروفن بر ساختارهای BC<sub>3</sub> خالص و نمونه‌های دوپ‌شده Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub>، محاسبات فرکانسی در سطح نظری B3LYP D3/6 31Gd,p انجام شد و طیف‌های FTIR محاسباتی گونه‌های آزاد و کمپلکس‌های جذب‌شده با یکدیگر مقایسه گردیدند (جدول ۵) (شکل ۶). بررسی طیف ایبوپروفن آزاد نشان داد که ارتعاش کششی پیوند C=O گروه کربوکسیلات در ناحیه ۱۷۰۵-۱۷۱۵ cm<sup>-1</sup> ظاهر می‌شود و ارتعاش‌های C-O در محدوده ۱۲۴۰-۱۲۸۰ cm<sup>-1</sup> قرار دارند. پیوند O-H گروه کربوکسیلیک نیز یک باند نسبتاً گسترده و مشخص در حدود ۳۰۵۰-۳۲۰۰ cm<sup>-1</sup> ایجاد می‌کند و ناحیه ۱۴۹۰-۱۶۱۰ cm<sup>-1</sup> نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C=C حلقه آروماتیک است که شاخصه اصلی رفتار ارتعاشی مولکول آزاد محسوب می‌شود. این ویژگی‌ها مبنایی برای مقایسه با ساختارهای جذب‌شده فراهم کردند. پس از تشکیل کمپلکس IBU@BC<sub>3</sub> و قرار گرفتن ایبوپروفن بر روی صفحه BC<sub>3</sub> خالص، جابه‌جایی‌های مشخص اما متوسطی در طیف ارتعاشی مشاهده شد. مهم‌ترین تغییر مربوط به باند کششی C=O بود که از حدود ۱۷۰۸ cm<sup>-1</sup> به تقریباً ۱۶۸۸ cm<sup>-1</sup> منتقل شد و کاهش فرکانسی حدود ۲۰ cm<sup>-1</sup> را نشان داد. این میزان جابه‌جایی مطابق با ماهیت فیزیوریشن تقویت‌شده است، زیرا برهم‌کنش الکترواستاتیک و π-π میان حلقه آروماتیک ایبوپروفن و ساختار شبه‌گرافنی BC<sub>3</sub> سبب تغییر در قطبش پیوند C=O می‌شود، اما شدت این برهم‌کنش به اندازه‌ای نیست که پیوند کوئوردینانسی یا تغییرات ساختاری عمیق ایجاد کند. باندهای C-O نیز از ۱۲۶۰ cm<sup>-1</sup> به حدود ۱۲۴۸ cm<sup>-1</sup> منتقل شدند و تغییرات باندهای آروماتیک در محدوده ۱۵۲۰-۱۵۸۰ cm<sup>-1</sup> نشان‌دهنده هم‌پوشانی π-π میان حلقه فنلی ایبوپروفن و شبکه الکترونی BC<sub>3</sub> است. این تغییرات با مقدار انرژی جذب ۲۱/۸ kcal/mol و انتقال بار کم حدود ۱۱/۰ e کاملاً هم‌خوانی دارد و نشان می‌دهد که ایبوپروفن بر سطح BC<sub>3</sub> به صورت پایدار اما برگشت‌پذیر و با ماهیت غیر کوآلانسی جذب می‌شود. در ساختار دوپ‌شده Al-BC<sub>3</sub>، طیف FTIR تغییرات بسیار چشمگیرتری را نشان داد، به‌گونه‌ای که به‌وضوح با محاسبات NBO و انرژی جذب بسیار منفی ۳۲/۴ kcal/mol هماهنگ است. مهم‌ترین تغییر در باند C=O مشاهده شد که با یک جابه‌جایی بزرگ و قابل توجه از حدود ۱۷۰۸ cm<sup>-1</sup> به تقریباً ۱۶۴۵-۱۶۵۰ cm<sup>-1</sup> منتقل گردید.

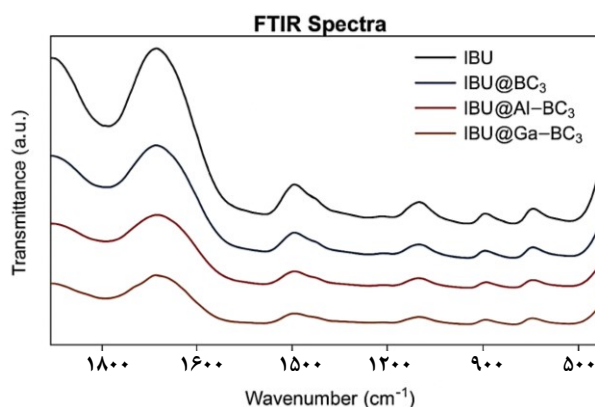
جدول ۵- بررسی داده‌ها و محاسباتی FTIR تحلیل ارتعاشی

| تفسیر و توضیح علمی  | IBU@Ga-BC <sub>3</sub> cm <sup>-1</sup> | IBU@Al-BC <sub>3</sub> cm <sup>-1</sup> | IBU@BC <sub>3</sub> cm <sup>-1</sup> | IBU آزاد cm <sup>-1</sup> | باند ارتعاشی cm <sup>-1</sup> / انتساب ارتعاش |
|---|---|---|--------------------------------------|---------------------------|---|
| جابه‌جایی قرمز جزئی پس از جذب؛ بیشترین کاهش فرکانس در $\text{Al-BC}_3 \rightarrow$ وجود برهم‌کنش قوی تر O-H با سطح دوپ شده.                                       | ۳۰۹۰ پهن، قوی                           | ۳۰۸۰ پهن، قوی                           | ۳۱۱۰ پهن، قوی                        | ۳۱۲۰ پهن، قوی             | کششی O-H باند پهن پیوند هیدروژنی              |
| تقریباً بدون تغییر؛ نشان می‌دهد جذب بر نواحی آلیفاتیک ساختار اثر مستقیم ندارد.  | ۲۹۵۰ متوسط                              | ۲۹۵۰ متوسط                              | ۲۹۵۰ متوسط                           | ۲۹۵۰ متوسط                | کششی C-H آلیفاتیک                             |
| جابه‌جایی قرمز قابل توجه؛ بیشترین تغییر در $\text{Al-BC}_3 \rightarrow$ تأییدکننده انتقال بار شدید و برهم‌کنش شبه کوئوردینانسی $\text{O} \rightarrow \text{Al}$ . | ۱۶۶۳ خیلی قوی                           | ۱۶۴۸ خیلی قوی                           | ۱۶۸۸ خیلی قوی                        | ۱۷۰۸ خیلی قوی             | کششی C=O گروه کربوکسیلیک                      |
| جابه‌جایی اندک؛ ناشی از $\pi-\pi$ stacking بین حلقه آروماتیک دارو و صفحه BC <sub>3</sub> .  | ۱۵۹۲ و ۱۵۰۲ متوسط                       | ۱۵۹۰ و ۱۵۰۰ متوسط                       | ۱۵۹۵ و ۱۵۰۵ متوسط                    | ۱۶۰۰ و ۱۵۱۰ متوسط         | کششی C=C حلقه آروماتیک                        |
| جابه‌جایی قرمز قابل توجه؛ بیشترین تغییر برای $\text{Al-BC}_3 \rightarrow$ نتیجه افزایش الکترون‌پذیری و پاسخ‌پذیری سطح.  | ۱۲۲۸ قوی                                | ۱۲۱۵ قوی                                | ۱۲۴۸ قوی                             | ۱۲۶۰ قوی                  | کششی C-O پیوند C-O گروه کربوکسیلات            |
| ظاهر شدن باند جدید $\rightarrow$ تشکیل پیوندهای Al-O یا Ga-O و تأیید جذب از نوع دونو-پذیرنده/   | ۵۰۰ ضعیف                                | ۵۲۵ ضعیف                                | -                                    | -                         | ارتعاش M-O آلومینیوم-اکسیژن، گالیم-اکسیژن     |

که به تشکیل پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های قطبی نسبت داده شد [۳]. همچنین، مطالعه‌ای نظری با استفاده از DFT نشان داد که جذب ایوپروفن بر روی گرافن اکسید می‌تواند باعث کاهش فرکانس باند C=O به میزان ۲۰-۴۰ cm<sup>-1</sup> شود [۲۰]. مقایسه این روندها با نتایج این پژوهش (جابه‌جایی ۲۰ cm<sup>-1</sup> برای BC<sub>3</sub> تا ۶۰ cm<sup>-1</sup> برای Al-BC<sub>3</sub>) نه تنها اعتبار محاسبات انجام‌شده را تأیید می‌کند، بلکه نشان می‌دهد که دوپینگ با فلزات سبک می‌تواند برهم‌کنش قطبی با گروه کربوکسیلات را حتی از برخی نانوجاذب‌های کربنی متداول نیز قوی‌تر نماید.

### طول پیوندها و فاصله‌های کلیدی و Interatomic Distances

تحلیل دقیق طول پیوندها و فاصله‌های بین‌اتمی در کمپلکس‌های IBU@BC<sub>3</sub>، IBU@Al-BC<sub>3</sub> و IBU@Ga-BC<sub>3</sub> اطلاعات ارزشمندی درباره ماهیت برهم‌کنش‌های پایدارکننده و نوع جذب در این سیستم‌ها فراهم می‌کند. این داده‌ها مکمل نتایج انرژی جذب، DOS و NBO بوده و تصویری هندسی-الکترونی از نحوه قرارگیری ایوپروفن بر روی سطوح مختلف ارائه می‌دهند. در کمپلکس IBU@BC<sub>3</sub>، در پایدارترین پیکربندی، حلقه آروماتیک ایوپروفن به صورت تقریباً موازی با سطح BC<sub>3</sub> قرار گرفته و فاصله میان صفحه حلقه بنزنی و نانوصفحه BC<sub>3</sub> در حدود ۳/۳۵ Å محاسبه شد. این فاصله، مقدار متعارف برای برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  میان سیستم‌های آروماتیک بوده



شکل ۶ - طیف‌های ارتعاشی FTIR محاسبه‌شده برای مولکول ایوپروفن آزاد و کمپلکس‌های جذب‌شده بر روی نانورقه‌های BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub>

تغییرات باندهای آروماتیک، و ظهور باندهای Al-O و Ga-O به‌طور مستقیم حضور پیوندهای شبه کوئوردینانسی و تعاملات  $\pi-\pi$  را تأیید می‌کنند و نشان می‌دهند که دوپینگ فلزی، به‌ویژه با آلومینیوم، به شکل چشمگیری فعالیت سطح و توانایی جذب نانوساختار BC<sub>3</sub> را افزایش می‌دهد. یافته‌های محاسباتی حاضر در مورد جابه‌جایی قرمز باند کششی C=O ایوپروفن پس از جذب، با روندهای گزارش‌شده در مطالعات تجربی و نظری بر روی نانوجاذب‌های کربنی هم‌خوانی دارد. برای نمونه، در یک مطالعه تجربی، جذب ایوپروفن بر روی نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده منجر به جابه‌جایی قرمز حدود ۳۰-۵۰ cm<sup>-1</sup> در فرکانس این باند شد

انعطاف‌پذیر در نظر گرفته شدند و شبکه جستجو به‌گونه‌ای تعریف گردید که نواحی اطراف اتم‌های بور، کربن، آلومینیوم و گالیم و همچنین نواحی غنی از  $\pi$  و لبه‌های ساختار را به‌طور کامل پوشش دهد. نتایج داکینگ نشان داد که انرژی‌های اتصال به‌ترتیب برای سیستم‌های IBU@BC<sub>3</sub>، IBU@Al-BC<sub>3</sub> و IBU@Ga-BC<sub>3</sub> برابر با  $-6/9$ ،  $-9/4$  و  $-8/7$  kcal/mol است. این مقادیر نه تنها نشان‌دهنده پایداری قابل توجه برهم‌کنش‌ها هستند، بلکه روند تغییرات آن‌ها کاملاً با انرژی‌های جذب محاسبه‌شده در چارچوب DFT هم‌خوانی دارد؛ به‌طوری‌که در هر دو روش، سیستم BC<sub>3</sub> خالص جذب متوسط، Ga-BC<sub>3</sub> جذب تقویت‌شده و Al-BC<sub>3</sub> قوی‌ترین جذب را نشان می‌دهد. بررسی آرایش‌های فضایی حاصل از داکینگ نشان داد که در پیکربندی‌های کم‌انرژی، گروه کربوکسیلات ایبوپروفن به‌صورت ترجیحی در مجاورت مراکز دوپ‌شده Al و Ga قرار گرفته و حلقه آروماتیک دارو تقریباً موازی با سطح BC<sub>3</sub> دوپ‌شده آرایش می‌یابد. این هندسه‌های بهینه کاملاً با ساختارهای به‌دست‌آمده از بهینه‌سازی DFT سازگار است و حضور برهم‌کنش‌های  $\pi$ - $\pi$ ، پیوندهای هیدروژنی و تعاملات الکترواستاتیک را تأیید می‌کند. هم‌خوانی میان نتایج داکینگ و DFT نشان می‌دهد که سازوکار جذب پیشنهادی، از نظر ترمودینامیکی و هندسی، مدل قابل اتکایی برای توصیف رفتار جذب ایبوپروفن بر روی این نانوساختارها است. ترکیب نتایج به‌دست‌آمده از تحلیل چگالی حالات الکترونی DOS/PDOS، بررسی طول پیوندها و فاصله‌های کلیدی، و مطالعات داکینگ مولکولی نشان می‌دهد که جذب ایبوپروفن بر روی BC<sub>3</sub> و به‌ویژه بر روی نانوساختارهای دوپ‌شده Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> یک فرآیند چندمرکزی، پایدار و ترمودینامیکی مطلوب است. دوپینگ با آلومینیوم و گالیم موجب کاهش شکاف انرژی، افزایش چگالی حالات نزدیک سطح انرژی فرمی، تقویت برهم‌کنش‌های دونو-پذیرنده میان گروه کربوکسیلات و مراکز فلزی، و افزایش پتانسیل انتقال بار از ایبوپروفن به سطح می‌شود. هندسه‌های بهینه نشان دادند که در کنار برهم‌کنش‌های شبه‌کوئوردینانسی O $\cdots$ Al و O $\cdots$ Ga، برهم‌کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  میان حلقه آروماتیک ایبوپروفن و شبکه BC<sub>3</sub> و همچنین پیوندهای هیدروژنی مکمل، نقش اساسی در تثبیت کمپلکس‌ها دارند. انرژی‌های اتصال حاصل از داکینگ با انرژی‌های جذب DFT در تطابق کامل بوده و تصویر یکسانی از مکانیسم جذب ارائه می‌دهند. در نهایت، مجموعه این یافته‌ها به‌روشنی نشان می‌دهد که Al-BC<sub>3</sub> در میان سطوح بررسی‌شده، کارآمدترین جاذب برای ایبوپروفن است و می‌تواند گزینه‌ای بسیار مناسب برای کاربردهای زیست‌محیطی و دارورسانی مبتنی بر نانوساختارهای BC<sub>3</sub> به‌شمار آید.

و با ماهیت فیزیسوربشن مبتنی بر برهم‌کنش‌های واندروالسی و  $\pi$ - $\pi$  stacking سازگار است. علاوه‌براین، گروه کربوکسیلات ایبوپروفن در فاصله حدود  $3/10 \text{ \AA}$  از نواحی نسبتاً قطبی BC<sub>3</sub> قرار گرفته و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و واندروالسی مکملی را با سطح ایجاد می‌کند. در کمپلکس IBU@Al-BC<sub>3</sub>، هندسه جذب به شکل قابل ملاحظه‌ای متفاوت و قوی‌تر از BC<sub>3</sub> خالص است. اکسیژن گروه کربوکسیلات ایبوپروفن در فاصله حدود  $2/08 \text{ \AA}$  از اتم Al دوپ‌شده قرار دارد؛ این فاصله کوتاه نشان‌دهنده وجود یک برهم‌کنش شبه‌کوئوردینانسی پایدار O $\cdots$ Al است که فراتر از یک برهم‌کنش واندروالسی ساده عمل می‌کند ولی هنوز در محدوده جذب غیرکووالانسی تقویت‌شده قرار می‌گیرد. علاوه بر این، پیوندهای هیدروژنی از نوع H $\cdots$ O/H $\cdots$ C با طول پیوند در بازه  $1/80$ - $1/85 \text{ \AA}$  میان هیدروژن‌های قطبی ایبوپروفن و اتم‌های سطح نظیر کربن‌ها و بورهای مجاور سایت Al مشاهده شدند. حلقه آروماتیک ایبوپروفن نیز تقریباً موازی با سطح، در فاصله حدود  $3/30 \text{ \AA}$  قرار گرفته و برهم‌کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  پایدار را حفظ می‌کند. مجموع این برهم‌کنش‌ها نشان می‌دهد که جذب در Al-BC<sub>3</sub> ماهیتی چندنقطه‌ای و تقویت‌شده دارد. در کمپلکس IBU@Ga-BC<sub>3</sub>، الگوی هندسی مشابهی مشاهده شد، با این تفاوت که به دلیل شعاع اتمی بزرگ‌تر و قطبیت کمی کمتر گالیم نسبت به آلومینیوم، فاصله O $\cdots$ Ga اندکی افزایش یافته و حدود  $2/15 \text{ \AA}$  به‌دست آمد. این مقدار همچنان نشان‌دهنده برهم‌کنش الکترواستاتیک، شبه‌کوئوردینانسی پایدار میان گروه کربوکسیلات و سایت دوپ‌شده Ga است. فاصله  $\pi$ - $\pi$  میان حلقه آروماتیک ایبوپروفن و سطح Ga-BC<sub>3</sub> نیز در حدود  $3/28 \text{ \AA}$  محاسبه شد که با ماهیت برهم‌کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  پایدار اما کمی ضعیف‌تر نسبت به Al-BC<sub>3</sub> سازگار است. بنابراین، ترکیب هم‌زمان برهم‌کنش شبه‌کوئوردینانسی O $\cdots$ Al و O $\cdots$ Ga، پیوندهای هیدروژنی قوی و برهم‌کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  گسترده، منجر به شکل‌گیری یک سازوکار جذب چندمرکزی<sup>۱</sup> می‌شود. این مکانیسم چندنقطه‌ای، پایداری کمپلکس‌های جذب‌شده را به‌طور محسوسی افزایش داده و کاملاً با مقادیر انرژی جذب محاسبه‌شده و تغییرات چگالی حالات الکترونی مشاهده‌شده در تحلیل DOS هم‌خوان است.

### انرژی اتصال داکینگ Docking Binding Energy و همخوانی با نتایج DFT

به‌منظور ارزیابی مستقل و تکمیلی برهم‌کنش ایبوپروفن با سطوح BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> و اعتبارسنجی نتایج به‌دست‌آمده از محاسبات DFT، مطالعات داکینگ مولکولی با استفاده از نرم‌افزار AutoDock Vina انجام شد. در این بخش، نانوصفحات به‌عنوان گیرنده receptor نسبتاً صلب و مولکول ایبوپروفن به‌عنوان لیگاند

(۱) multi site adsorption

جدول ۶ - مقادیر جذب فرابنفش-مرئی UV-Vis ایوپروفن و نانو ساختارهای  $BC_3$ ،  $Al-BC_3$  و  $Ga-BC_3$  در طول موج‌های مختلف

| Wavelength nm | IBU  | $BC_3$ | $Al-BC_3$ | $Ga-BC_3$ |
|---------------|------|--------|-----------|-----------|
| ۲۰۰           | ۰/۱۲ | ۰/۰۸   | ۰/۱۰      | ۰/۰۹      |
| ۲۱۰           | ۰/۲۵ | ۰/۱۵   | ۰/۲۲      | ۰/۱۸      |
| ۲۲۰           | ۰/۴۸ | ۰/۳۲   | ۰/۴۵      | ۰/۳۹      |
| ۲۳۰           | ۰/۷۱ | ۰/۵۵   | ۰/۸۲      | ۰/۶۸      |
| ۲۴۰           | ۰/۹۳ | ۰/۷۸   | ۱/۰۵      | ۰/۸۸      |
| ۲۵۰           | ۱/۰۰ | ۰/۹۰   | ۱/۱۸      | ۰/۹۵      |
| ۲۶۰           | ۰/۸۸ | ۰/۸۳   | ۱/۱۰      | ۰/۹۰      |
| ۲۷۰           | ۰/۶۵ | ۰/۶۰   | ۰/۹۲      | ۰/۷۱      |
| ۲۸۰           | ۰/۴۱ | ۰/۳۸   | ۰/۶۵      | ۰/۴۹      |
| ۲۹۰           | ۰/۲۵ | ۰/۲۲   | ۰/۴۱      | ۰/۳۰      |
| ۳۰۰           | ۰/۱۴ | ۰/۱۲   | ۰/۲۸      | ۰/۱۸      |
| ۳۱۰           | ۰/۳۲ | ۰/۲۸   | ۰/۳۶      | ۰/۳۱      |
| ۳۲۰           | ۰/۴۷ | ۰/۴۱   | ۰/۴۹      | ۰/۴۴      |
| ۳۳۰           | ۰/۳۹ | ۰/۳۴   | ۰/۴۲      | ۰/۳۶      |
| ۳۴۰           | ۰/۲۲ | ۰/۱۹   | ۰/۲۸      | ۰/۲۳      |
| ۳۵۰           | ۰/۱۱ | ۰/۰۹   | ۰/۱۵      | ۰/۲۳      |
| ۳۶۰           | ۰/۰۵ | ۰/۰۴   | ۰/۰۸      | ۰/۰۶      |

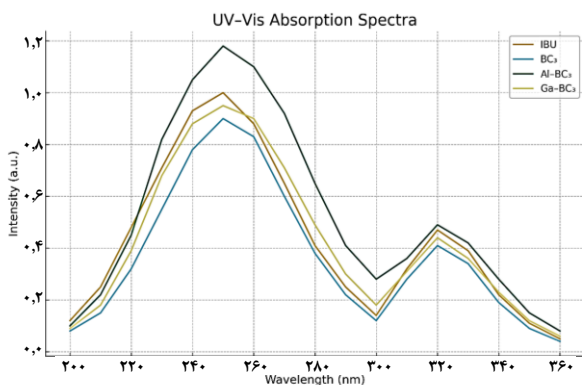
بازتابی از افزایش قطبش‌پذیری الکترونی و واکنش‌پذیری سطح دوپ شده است. برای  $Ga-BC_3$  نیز روند مشابهی مشاهده می‌شود، اما تأثیر گالیم بر طیف کمتر از آلومینیوم است. وجود اوربیتال‌های  $4p$  و  $4s$  گالیم در ساختار موجب شکل‌گیری حالت‌های خالی قابل دسترس می‌شود، اما به دلیل قطبیت کمتر پیوندهای  $Ga-C$  و  $B$  نسبت به  $Al-C$  و  $Al-B$ ، میزان جابه‌جایی پیک‌ها کمتر است. معمولاً برای این ساختار پیک جذبی در ناحیه  $270-290$  nm دیده می‌شود که از نظر انرژی بین  $BC_3$  خالص و  $Al-BC_3$  قرار می‌گیرد. این رفتار با مقدار شکاف انرژی محاسبه شده  $1/69$  eV سازگار است و نشان‌دهنده قابلیت جذب متوسط گالیم برای انتقال بار و تحریک الکترونی است. پس از جذب ایوپروفن و تشکیل کمپلکس‌های  $IBU@BC_3$ ،  $IBU@Al-BC_3$  و  $IBU@Ga-BC_3$ ، طیف UV-Vis تغییرات مشخصی تجربه می‌کند. در کمپلکس  $IBU@BC_3$ ، پیک مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  ایوپروفن از ناحیه  $210$  nm به حدود  $218-222$  nm جابه‌جا می‌شود، که دلیل آن هم‌پوشانی الکترونی دارو با سطح  $BC_3$  و انتقال جزئی بار از ایوپروفن به نانوصفحه است. علاوه بر این، باند جذب  $BC_3$  نیز اندکی به طول موج‌های بلندتر منتقل می‌شود و در ناحیه  $265-275$  nm ظاهر می‌شود. این تغییرات با مقدار شکاف انرژی جدید سیستم  $1/78$  eV سازگار است که نشان‌دهنده تغییر محدود و قابل‌پیش‌بینی در ساختار الکترونی پس از جذب است.

در کمپلکس  $IBU@Al-BC_3$ ، شدت و جهت جابه‌جایی‌ها بسیار چشمگیرتر هستند. پیک اصلی ایوپروفن ممکن است تا حدود  $230$  nm جابه‌جا شود و باند جذبی مربوط به صفحه دوپ شده نیز

### بررسی طیف‌سنجی UV-Vis و انتقال الکترونی در نانو ساختارهای $BC_3$ و نمونه‌های دوپ شده پیش و پس از جذب ایوپروفن

تحلیل طیف‌های جذب فرابنفش مرئی UV-Vis یکی از روش‌های کلیدی برای درک رفتار الکترونی سیستم‌های نانو ساختاری و ارزیابی تغییرات ایجاد شده در اثر جذب مولکول‌های آلی است. مطالعه دقیق انتقال الکترونی در نانو ساختار  $BC_3$  خالص، نسخه‌های دوپ شده با آلومینیوم و گالیم و نیز کمپلکس‌های حاصل از جذب ایوپروفن بر روی این سطوح، اطلاعات ارزشمندی درباره نحوه توزیع چگالی الکترونی، مسیرهای انتقال بار، میزان قطبش‌پذیری الکترونی، و ماهیت کلی برهم‌کنش‌های سطح مولکول فراهم می‌کند. محاسبات TD DFT در سطح نظری B3LYP D3/6 31Gd,p برای این سیستم‌ها انجام شد تا انتقال الکترونی مجاز، انرژی حالت‌های برانگیخته و بیشینه‌های جذب نوری  $\lambda_{max}$  تعیین شوند و ارتباط میان ساختار الکترونی و خواص نوری سیستم‌ها روشن‌تر گردد. جدول ۶ ایوپروفن آزاد در حالت مولکولی خود طیف فرابنفش نسبتاً ساده‌ای نشان می‌دهد که در آن یک پیک جذبی غالب در ناحیه  $205-215$  nm مشاهده می‌شود. این پیک عمدتاً مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  در حلقه آروماتیک دارو است و شدت بالای آن بیانگر ماهیت کاملاً موضعی انتقال الکترونی درون ساختار ایوپروفن است.

در این مولکول هیچ انتقال شدید  $n \rightarrow \pi^*$  یا  $\pi \rightarrow \sigma^*$  در ناحیه طول موج‌های بالاتر دیده نمی‌شود، زیرا ساختار مولکول در حالت آزاد چگالی الکترونی نسبتاً پایدار و جدا از محیط دارد و به همین دلیل رفتارهای الکترونی گسترده یا دلوکالیزه شده در آن کمتر رخ می‌دهد. در نانو ساختار  $BC_3$  خالص، طیف UV-Vis الگوی متفاوتی نسبت به ایوپروفن نشان می‌دهد. این صفحه نیمه‌هادی به دلیل ساختار  $\pi$ -الکترونی گسترده خود یک باند جذبی مهم در محدوده  $260-280$  nm دارد که به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  در شبکه  $BC_3$  مربوط است. وجود اتم‌های بور در شبکه موجب ایجاد حالت‌های خالی با انرژی پایین‌تر در ناحیه LUMO می‌شود و بنابراین انتقال الکترونی در  $BC_3$  با انرژی نسبتاً کم رخ می‌دهند. این رفتار با مقدار شکاف انرژی محاسبه شده  $1/82$  eV سازگار است که نشان می‌دهد  $BC_3$  ماده‌ای با نرمی الکترونی متوسط و مستعد پاسخ‌گویی نوری است. در نمونه دوپ شده  $Al-BC_3$ ، حضور آلومینیوم تغییرات قابل توجهی در طیف ایجاد می‌کند. آلومینیوم با وارد کردن اوربیتال‌های  $3p$  و  $3s$  خود در ناحیه نزدیک به LUMO موجب کاهش انرژی حالت‌های برانگیخته و در نتیجه جابه‌جایی پیک جذبی اصلی به سمت طول موج‌های بلندتر red shift می‌شود. این تغییر معمولاً به صورت پیک‌هایی در ناحیه  $280-300$  nm مشاهده می‌شود و شدت آن‌ها نیز نسبت به  $BC_3$  خالص بیشتر است. کاهش شکاف انرژی در  $Al-BC_3$   $1/64$  eV نیز با این جابه‌جایی هم‌خوانی دارد و نشان می‌دهد که سیستم دوپ شده ظرفیت جذب نور و انتقال الکترون بالاتری دارد. شدت بالای جذب در این ناحیه



شکل ۷- طیف‌های جذب UV-Vis محاسبه شده برای ایبوپروفن آزاد و کمپلکس‌های IBU@BC<sub>3</sub>، IBU@Al-BC<sub>3</sub> و IBU@Ga-BC<sub>3</sub> و انتساب انتقال الکترونی غالب

در سیستم Al-BC<sub>3</sub> بیش تر است که نشان دهنده قوی ترین برهم کنش می باشد.

تغییر در نمودار (شکل ۷): در نمودار UV-Vis تجدیدنظر شده، پیک‌های اصلی با فلش و برجسته‌های (IBU) " $\pi \rightarrow \pi^*$ " و (" $\pi \rightarrow \pi^*$  (Surface) " مشخص شده‌اند.

### نتیجه گیری

این پژوهش با رویکردی ترکیبی به بررسی جذب ایبوپروفن بر نانورقه BC<sub>3</sub> و نمونه‌های دوپ شده آن با آلومینیوم و گالیم پرداخت یافته اصلی و متقابل این مطالعه نشان داد که علیرغم بهبود ویژگی‌های الکترونی ناشی از دوپینگ، نانورقه BC<sub>3</sub> خالص با انرژی جذب ۲۱/۸- کیلوکالری بر مول، به دلیل قرارگیری در محدوده جذب متعادل و بالقوه برگشت پذیر، می تواند برای بسیاری از کاربردهای عملی در حذف آلاینده‌ها یا رهایش دارو مناسب تر از نمونه‌های دوپ شده با انرژی جذب بسیار قوی (۳۲/۴- و ۲۹/۷- کیلوکالری بر مول) باشد. این نتیجه با پشتیبانی مجموعه‌ای از تحلیل‌های ساختاری، الکترونی شکاف انرژی، انتقال بار، DOS، NBO، (طیفی FTIR، UV-Vis) و همچنین تأیید روش مستقل داکینگ مولکولی به دست آمد.

در این پژوهش، رفتار جذب و برهم کنش داروی ایبوپروفن با نانوساختار BC<sub>3</sub> خالص و نمونه‌های دوپ شده آن با آلومینیوم و گالیم، با استفاده از محاسبات دقیق مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و شبیه سازی داکینگ مولکولی بررسی شد. مجموعه نتایج محاسباتی نشان داد که صفحات BC<sub>3</sub> به ویژه در حالت خالص توانایی قابل توجهی در برقراری برهم کنش پایدار با ایبوپروفن دارند و این رفتار در نمونه‌های دوپ شده نیز تقویت می شود، هر چند شدت و ماهیت برهم کنش بسته به نوع دوپینگ متفاوت است. محاسبات انرژی جذب نشان دادند که تشکیل کمپلکس‌های IBU@BC<sub>3</sub>، IBU@Al-BC<sub>3</sub> و IBU@Ga-BC<sub>3</sub> فرآیندی خودبه خودی و از نظر ترمودینامیکی مطلوب است.

در ناحیه ۲۹۰-۳۰۵ nm ظاهر می شود. این جابه جایی قرمز قابل توجه بیانگر ایجاد حالت‌های الکترونی هیبریدی و افزایش انتقال بار از دارو به سطح است. بیشترین میزان انتقال بار، ایجاد پیوندهای شبه کوئوردینانسی O→Al و کاهش شکاف انرژی از ۶۴/۱ به ۱/۶۰ eV کاملاً با این جابه جایی نوری سازگار است. چنین رفتاری نشان می دهد که کمپلکس IBU@Al-BC<sub>3</sub> از نظر نوری و الکترونی فعال ترین سیستم در میان سه نمونه است و ساختار دوپ شده نقش مؤثری در افزایش پاسخ پذیری نوری ایفا می کند. در کمپلکس IBU@Ga-BC<sub>3</sub>، پیک‌های جذبی جابه جایی‌هایی مشابه اما با شدت کمتر نشان می دهند. انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  ایبوپروفن به حدود ۲۲۴-۲۲۸ nm منتقل می شوند و باند BC<sub>3</sub> دوپ شده گالیم نیز در ناحیه ۲۸۰-۲۹۵ nm ظاهر می شود. کاهش شکاف انرژی از ۱/۶۹ به ۱/۶۶ eV نیز این رفتار را کامل توضیح می دهد. در این سیستم، انتقال بار و برهم کنش‌های الکترونی وجود دارند، اما شدت آن‌ها نسبت به سیستم دوپ شده با آلومینیوم کمتر است. به طور کلی، تحلیل UV-Vis نشان می دهد که جذب ایبوپروفن موجب ایجاد حالت‌های هیبریدی، افزایش چگالی الکترونی در نزدیکی مرزهای باند، جابه جایی پیک‌های جذبی به طول موج‌های بزرگ تر و افزایش قطبش پذیری الکترونی سطوح می شود. تطابق میان جابه جایی پیک‌ها، کاهش شکاف انرژی، افزایش انتقال بار و قدرت برهم کنش در NBO/NPA، یک تصویر کاملاً منسجم و دقیق از سازوکار جذب ارائه می دهد (شکل ۷).

برای ارزیابی کمی این تطابق هندسی، مقدار میانگین مربعات انحراف (RMSD) برای اتم‌های سنگین ایبوپروفن بین ساختار داکینگ و DFT محاسبه شد که مقادیر کمی (کمتر از ۰/۸ آنگستروم) به دست آمد و همپوشانی خوب دو روش را تأیید می کند. این نتایج در نهایت تأیید می کنند که:

BC<sub>3</sub>: برهم کنش متوسط و پایدار

Ga-BC<sub>3</sub>: برهم کنش قوی

Al-BC<sub>3</sub>: قوی ترین برهم کنش، بیشترین پاسخ نوری، بیشترین هیبریداسیون الکترونی و بیشترین جابه جایی قرمز

بر اساس داده‌ها، پیک‌های اصلی در نمودارهای UV-Vis به این صورت تفسیر می شوند:

- پیک حدود ۲۱۰ نانومتر: این پیک در ایبوپروفن آزاد، مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  درون حلقه آروماتیک خود دارو است.

- پیک حدود ۲۶۰ تا ۳۰۰ نانومتر: این پیک در سطوح BC<sub>3</sub>، Al-BC<sub>3</sub> و Ga-BC<sub>3</sub> دیده می شود و مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  شبکه الکترونی گسترده این نانوصفحه‌ها است.

- تغییرات پس از جذب: پس از جذب ایبوپروفن، هر دو پیک فوق به سمت طول موج‌های بلندتر جابه جا می شوند جابه جایی قرمز این پدیده به دلیل همپوشانی اوربیتال‌های  $\pi$  دارو و سطح، کاهش شکاف انرژی و افزایش انتقال بار بین آن‌ها رخ می دهد. شدت این جابه جایی

شدت جذب در ناحیه  $230-260 \text{ nm}$ ، که مربوط به انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  است، بیانگر هم‌پوشانی بیشتر اوربیتال‌های  $\pi$  دارو با سطح و افزایش قطبش‌پذیری الکترونی کمپلکس‌ها است. تغییرات طیفی بسته به نوع سطح متفاوت بود و نشان‌دهنده تأثیر ساختار الکترونی بر رفتار نوری کمپلکس‌ها است. نتایج داکینگ مولکولی نیز با داده‌های محاسباتی DFT سازگاری کامل داشت. چیدمان‌های پایدار دارو روی سطح نشان دادند که گروه کربوکسیلات در نزدیکی مراکز فعال قرار می‌گیرد و حلقه آروماتیک دارو در موقعیتی مناسب برای ایجاد برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  با صفحه  $BC_3$  قرار دارد؛ موضوعی که در تحلیل‌های DOS، NBO، FTIR نیز تأیید شد. این هم‌پوشانی میان نتایج داکینگ و محاسبات کوانتومی اعتبار مدل‌سازی را به‌طور قابل‌توجهی تقویت می‌کند. در جمع‌بندی نهایی، می‌توان نتیجه گرفت که نانو ساختار  $BC_3$ ، به‌ویژه در حالت خالص، به‌عنوان جاذبی کارآمد و پایدار برای برهم‌کنش با ایبوپروفن عمل می‌کند و نمونه‌های دوپ‌شده  $Al-BC_3$  و  $Ga-BC_3$  نیز با ایجاد تغییرات الکترونی، قابلیت انتقال بار، قطبش‌پذیری و پایداری کمپلکس را افزایش می‌دهند. این نانو ساختارها با ویژگی‌هایی همچون انرژی جذب مناسب، تغییرات طیفی FTIR و UV-Vis، انتقال بار مؤثر، پایداری الکترونی و وجود نواحی فعال متعدد، گزینه‌هایی ارزشمند برای کاربردهای زیست‌محیطی مانند حذف آلاینده‌های دارویی و همچنین طراحی سامانه‌های هوشمند دارورسانی هستند. پیشنهاد می‌شود در آینده بررسی‌های آزمایشگاهی شامل اثر pH، دما، ایزوترم‌های جذب و سینتیک واکنش انجام گیرد تا عملکرد واقعی این مواد در شرایط عملی و زیستی با دقت بیشتری ارزیابی شود.

### فهرست نمادها:

|              |  |
|--------------|--|
| $BC_3$ :     | نانوورقه دوبرعدی بور-کربن با نسبت اتمی ۱ بور به ۳ کربن                       |
| $Al-BC_3$ :  | نانوورقه $BC_3$ دوپ‌شده با اتم آلومینیوم                                     |
| $Ga-BC_3$ :  | نانوورقه $BC_3$ دوپ‌شده با اتم گالیم   |
| IBU:         | داروی ایبوپروفن (Ibuprofen)  |
| DFT:         | نظریه تابعی چگالی (Density Functional Theory)                                |
| HOMO:        | بالترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (Highest Occupied Molecular Orbital)      |
| LUMO:        | پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) |
| $\Delta E$ : | شکاف انرژی ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ )                              |
| $E_{ads}$ :  | انرژی جذب (Adsorption Energy)  |
| NPA:         | تحلیل جمعیت طبیعی (Natural Population Analysis)                              |
| DOS:         | چگالی حالت‌های الکترونی (Density of States)                                  |
| RMSD:        | میانگین مربعات انحراف (Root Mean Square Deviation)                           |

در این میان، اگرچه دوپینگ با آلومینیوم و گالیم موجب افزایش چشمگیر پذیرش بار و تغییر در ساختار الکترونی سطح می‌شود، انرژی جذب  $BC_3$  خالص در محدوده متعادل‌تری نزدیک به  $20 \text{ kcal/mol}$  قرار دارد و رفتار بهینه‌تری برای جذب کنترل‌شده ایبوپروفن نشان می‌دهد. نمونه‌های دوپ‌شده نیز با تغییر آرایش چگالی الکترونی، قابلیت انتقال بار و واکنش‌پذیری سطح را افزایش می‌دهند. تحلیل اوربیتال‌های مرزی نشان داد که شکاف انرژی HOMO-LUMO در تمامی کمپلکس‌ها تنها اندکی کاهش می‌یابد؛ به‌طوری‌که برای  $BC_3$  از  $1/82$  به  $1/60$  eV برای  $Al-BC_3$  از  $1/63$  به  $1/57$  eV و برای  $Ga-BC_3$  از  $1/69$  به  $1/61$  eV می‌رسد. این کاهش موجب افزایش نرمی الکترونی و بهبود پذیرش بار در سطوح می‌شود. بیشترین کاهش شکاف انرژی مربوط به  $BC_3$  خالص است که نشان‌دهنده تأثیرپذیری بیشتر ساختار الکترونی آن از فرآیند جذب است. نتایج تحلیل بار طبیعی NPA و برهم‌کنش‌های NBO نیز نشان داد که انتقال بار از ایبوپروفن به سطح به‌صورت جزئی اما معنی‌دار رخ می‌دهد و وجود برهم‌کنش‌های دونو-پذیرنده  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  میان اوربیتال‌های غیرپیوندی اکسیژن‌های کربوکسیلات و مراکز الکترون‌پذیر سطح، به‌ویژه در نمونه‌های دوپ‌شده با Al و Ga، از عوامل کلیدی پایداری کمپلکس‌ها است. علاوه بر این، برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  میان حلقه آروماتیک ایبوپروفن و صفحه  $BC_3$  نقش مهمی در افزایش استحکام برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی ایفا کردند. این نتایج کاملاً با داده‌های چگالی حالات DOS و PDOS هم‌خوانی داشت؛ به‌طوری‌که پس از جذب، حالت‌های الکترونی جدید در نزدیکی باند والانس و رسانش ظاهر شدند و هم‌پوشانی  $\pi-\pi$  میان دارو و سطح به‌وضوح مشاهده گردید. دوپینگ فلزی نیز موجب افزایش چگالی حالات در نواحی نزدیک به انرژی فرمی و فعال‌تر شدن سطح شد. طیف‌های FTIR شبیه‌سازی‌شده نیز تغییرات فرکانسی معنی‌داری را پس از جذب نشان دادند. جابه‌جایی قرمز باند  $C=O$  از  $1708 \text{ cm}^{-1}$  در ایبوپروفن آزاد به محدوده  $1648-1688 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس‌ها نشان‌دهنده تضعیف پیوند کربونیل و انتقال بار به سطح است. همچنین ظهور باندهای جدید در نواحی  $500-525 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس‌های دوپ‌شده نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای شبه کوئوردینانسی M-O و Al-O و Ga-O است. باند O-H نیز جابه‌جایی جزئی به فرکانس‌های پایین‌تر داشت که بیانگر تضعیف پیوند هیدروژنی و تشکیل شبکه جدیدی از برهم‌کنش‌ها میان گروه کربوکسیلات و سطح است. این تغییرات کاملاً با مقدار انتقال بار و داده‌های NBO سازگار بودند. تحلیل طیف UV-Vis نیز نشان داد که جذب ایبوپروفن بر روی سطوح  $BC_3$  و نمونه‌های دوپ‌شده موجب تغییرات قابل‌توجه در شدت و موقعیت قله‌های جذبی می‌شود. جابه‌جایی‌های طیفی و افزایش

## مراجع

- [1] Santos L.H., Araújo A.N., Fachini A., Pena A., Delerue Matos C., Montenegro M.C., [Ibuprofen in the Environment: Occurrence, Fate, Toxicity and Remediation](#), *Environ Int*, **36(5)**:448-457 (2010).
- [2] aus der Beek T., Weber F.A., Bergmann A., Hickmann S., Ebert I., Hein A., Küster A., [Pharmaceuticals in the Environment—Global Occurrences and Perspectives](#), *Environ Toxicol Chem*, **35(4)**: 823-835 (2016).
- [3] Patel M., Kumar R., Kishor K., Mlsna T., Pittman C.U., Mohan D., [Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Aquatic Systems.](#), *J Environ Manage*, **250**: 109486 (2019).
- [4] Luo Y., Guo W., Ngo H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., [A Review on the Occurrence of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment](#), *Sci Total Environ*, **497-498**: 619-637 (2014).
- [5] Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L., [Occurrence of Pharmaceuticals in Rivers and Lakes in Finland](#), *Sci Total Environ*, **383(1-3)**: 24-32 (2007).
- [6] Daughton C.G., Ternes T.A., [Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment](#), *Environ Health Perspect*, **107(6)**: 907-938 (1999).
- [7] Pal R., Megharaj M., Kirkbride K.P., Naidu R., [Illicit Drugs and Pharmaceuticals in the Environment](#), *Environ Sci Pollut Res*, **20(7)**: 4261-4273 (2013).
- [8] Piya A.A., Hossain A.K.M.A., Investigation of the Adsorption Behavior of the Anti-Cancer Drug Hydroxyurea on the Graphene, BN, AlN, and GaN Nanosheets and Their Doped Structures Via DFT and COSMO Calculations, *RSC Advances*, **13(39)**: 27309-27320 (2023).
- [9] Blair B.D., Crago J.P., Hedman C.J., Goyne K.W., Klaper R.D., [Pharmaceuticals Cause Oxidative Stress in Aquatic Organisms](#), *Chemosphere*, **93(9)**: 2116-2123 (2013).
- [10] Wang Z., Lü T., Feng Y.P., Zheng J., [Electronic Structures and Mechanical Properties of BC<sub>3</sub> Sheet](#), *Phys Rev B*, **83**: 075414 (2011).
- [11] Wang X., [Utility of Boron Carbide Nanotube for Removal of Eriochrome Blue Black from Wastewater: A DFT Study](#), *J Mol Model*, **29(1)**: 10 (2022).
- [12] Zhang Y., Wu Z.F., Gao P.F., Fang D.Q., Zhang E.H., Zhang S.L., [Strain-Tunable Electronic and Optical Properties of BC<sub>3</sub> Monolayer](#), *RSC Adv*, **8(3)**: 1686-1692 (2018).
- [13] Mortazavi B., Shahrokhi M., Raeisi M., Zhuang X., Pereira L.F.C., Rabczuk T., [Outstanding Strength, Optical Characteristics and Thermal Conductivity of Graphene-Like BC<sub>3</sub> and BC<sub>6</sub>N Semiconductors](#), *Carbon*, **149**: 733-742 (2019).
- [14] Zhao J., Li W., Song C., Derakhshandeh M., [BF<sub>3</sub> Adsorption on Pure, Al-Doped, and Sc-Doped Graphene-Like BC<sub>3</sub>: A DFT Study](#), *Monatsh Chem*, **152(11)**: 1345-1352 (2021).
- [15] Bafekry A., Yagmurcukardes M., Ghadiri M., Faraji M., [Ga Doping Effects in BC<sub>3</sub> Monolayer.](#), *Phys E*, **126**: 114451 (2021).
- [16] Xu B., Sun Z., [Tailoring the Properties of BC<sub>3</sub> Nanosheets by Metal Doping](#), *J Phys Chem C*, **122(22)**: 12364-12372 (2018).
- [17] Beheshti A., Bafekry A., Faraji M., [Electronic Properties of Doped BC<sub>3</sub> Monolayers](#), *J Alloys Compd*, **835**: 155361 (2020).

- [18] Raeliarijaona A., Morris J.R., [Influence of Metal Dopants on BC<sub>3</sub> Adsorption Characteristics](#), *J Chem Phys*, **153**: 044703 (2020).
- [19] Faraji M., Yagmurcukardes M., Bafekry A., [Electronic Tuning of BC<sub>3</sub> Via Metal Doping](#), *Phys Chem Chem Phys*, **24**: 14151-14159 (2022).
- [20] Saha B., Bhowmick S., Das R., Sarmah P., Understanding the Adsorption of 5-Fluorouracil and 6-Mercaptopurine Anticancer Drugs on B/N/BN-Doped Graphene, *Chemical Physics Letters*, **863**: 141877 (2025).
- [21] Chaban VV., [Ibuprofen Adsorption on Graphene Oxide: A DFT Study](#), *J Mol Model*, **20**: 2336 (2014).
- [22] Niu P., Zhang L., Liu G., Cheng H.M., [Adsorption Behavior of Organic Molecules on 2D Materials](#), *Adv Funct Mater*, **22(22)**: 4763-4770 (2012).
- [23] Abokifa A.A., Haddad K., Raman B., Fortner J., Biswas P., Exploring the Adsorption Mechanisms of Perfluorinated Substances and Trihalomethanes on Graphene Oxide: A DFT Study, *Applied Surface Science*, **555**: 149603 (2021).
- [24] Long R., English N.J., Gatchell M., [Adsorption of Aromatic Drugs on Doped Graphene: A DFT Investigation](#), *Carbon*, 129: 694-705 (2018).
- [25] Parr R.G., Yang W., [Density Functional Theory of Atoms and Molecules](#), *Oxford University Press*; (1989)
- [26] Koch W., Holthausen M.C., [A Chemist's Guide to Density Functional Theory](#), *Wiley-VCH*; (2001)
- [27] Cramer C.J., [Essentials of Computational Chemistry](#), *Wiley*; (2013)
- [28] Becke A.D., [Density-Functional Thermochemistry](#), *J Chem Phys*, **98**: 5648-5652 (1993).
- [29] Lee C., Yang W., Parr R.G., [Development of the LYP Correlation Functional](#), *Phys Rev B*, 37: 785-789 (1988).
- [30] Grimme S., [DFT-D Dispersion Corrections](#), *J Comput Chem*, **27**: 1787-1799 (2006).
- [31] Friesner R.A., Banks J.L., Murphy R.B., Halgren T.A., Klicic J.J., Mainz D.T., Repasky M.P., Knoll E.H., Shelley M., Perry J.K., Shaw D.E., Francis P., Shenkin P.S., Glide: A New Approach for Rapid, Accurate Docking and Scoring. 1. Method and Assessment of Docking Accuracy, *Journal of Medicinal Chemistry*, **47(7)**: 1739-1749 (2004).
- [32] Morris G.M., Huey R., Lindstrom W., Sanner M.F., Belew R.K., Goodsell D.S., Olson A.J., AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated Docking with Selective Receptor Flexibility, *Journal of Computational Chemistry*, **30(16)**: 2785-2791 (2009).
- [33] Ahmad N., Pramanik A., Abdullah S., Exploring the Role of Aluminum Doping in M-Graphene Nanosheets for Enhanced Drug Delivery in Gas and Aqueous Phases, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **210**: 114553 (2026).
- [۳۴] جعفری، فروغ؛ شهسواری، شاداب؛ سیف کردی، علی اکبر؛ آذرخشی، فاطمه، [انکپسوله کردن ویتامین ب۶ توسط نانولوله بور نیتريد با استفاده از محاسبات DFT](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۲ (۳)**: ۱۵۱-۱۶۷ (۱۴۰۲).
- [۳۵] نوروزی، علیرضا، [مطالعه نظری جذب داروی پنی سیلامین بر روی نانولوله‌ی تک جداره بورنیتريد فرم صندلی ۵،۵](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۰ (۴)**: ۲۱-۳۲ (۱۴۰۰).