

انکپسوله کردن ویتامین ب۶ توسط نانولوله بور نیتريد

با استفاده از محاسبات DFT

فروغ جعفری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

شاداب شهسواری*

گروه مهندسی شیمی، واحد ورامین-پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

علی اکبر سیف کردی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

فاطمه آذرخشی

گروه شیمی، واحد ورامین-پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

چکیده: در این تحقیق به طریق نظری برهمکنش نانولوله بور نیتريد (۶،۶) با طول 8 nm با ویتامین ب۶ (پیریدوکسال فسفات) مورد بررسی قرار گرفت و اثرات نامستقر شدن الکترونی، برهمکنش‌های دوقطبی-دوقطبی و دافعه‌های فضایی بر روی خواص ساختاری و الکترونی و میزان واکنش پذیری ویتامین ب۶ (پیریدوکسال فسفات) در حضور نانولوله بور نیتريد (۶،۶) تک دیواره با طول 8 \AA آنگستروم، با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی نظریه تابعی چگالی، در سطح نظری محاسباتی B3LYP و سری پایه $6-31G^*$ مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه به منظور تعیین خاصیت رسانایی الکتريکی و رفتار شیمیایی نانولوله‌های بور نیتريد در واکنش با ویتامین ب۶، انرژی‌های الکترونی، ممان‌های دوقطبی، شکاف انرژی اوربیتال‌های مولکولی هومو-لومو، سختی شیمیایی (11)، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ) و الکترون‌گاتیویته مولیکن (χ) و انرژی جذب (E_{Ad}) در فاز گازی و حلال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که انرژی جذب در فاز گازی و حلال به ترتیب با $12/962$ - و $7/895$ - کیلوکالری بر مول می‌باشد که نشان می‌دهد واکنش جذب در هر دو فاز از نظر انرژی انجام پذیر است. در فاز گازی شکاف انرژی در مخلوط کپسوله شده ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، ($E_g = 3/517$ الکترون ولت) نسبت به شکاف انرژی در مولکول ویتامین ب۶ به تنهایی ($E_g = 4/561$ الکترون ولت) کاهش یافته است. در مخلوط کپسوله شده ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، با کاهش شکاف انرژی E_g ، میزان پارامتر سختی کمتر شده، همچنین پارامتر نرمی کاهش یافته و مقادیر الکترون‌گاتیوی و الکتروفیلیسیته افزایش یافته است.

*E-mail: Sh.shahsavari@srbiau.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

واژه‌های کلیدی: انکپسوله کردن ویتامین ب۶، انرژی جذب، نانولوله بور نیتريد، محاسبات مکانیک کوانتومی

KEYWORDS: Encapsulation of Vitamin B6, Adsorption energy, Boron nitride nanotube, Quantum mechanical calculations (DFT)

مقدمه

در محلول‌های آبی، خواص نانولوله باید به شدت بهبود یابد. نانولوله‌های بور نیتريد در مقایسه با نانولوله‌های کربنی، خواص جالب زیادی از خود بروز می‌دهند مثل مقاومت در برابر اکسید شدن در دماهای بالا. نانولوله‌های کربنی بسته به قطر نانولوله و کایرالیته می‌توانند به عنوان رسانا یا نیمه رسانا عمل کنند، اما تمام نانولوله‌های بور نیتريد نیمه رسانا هستند. نانولوله بور نیتريد عایق جریان برق است (همانند الماس) [۴].

به دلیل خواص ویژه نانولوله‌های بور نیتريد، مانند خواص مکانیکی ویژه، پایداری شیمیایی، پایداری گرمایی، خواص الکتریکی و مهم‌تر از همه زیست سازگاری بالا، به تازگی مجامع علمی توجه بیشتری به نانولوله‌های نیتريد بور نسبت به نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهند. در تحقیقات زیادی ثابت شده است که این نوع نانولوله‌ها دارای زیست سازگاری بالا و توانایی برهمکنش با مولکول‌های آلی از جمله پروتئین‌ها و DNA هستند. علاوه بر این مشخص شده که نانولوله‌های نیتريد بور برای سلول سمی نبوده و آسیبی به DNA وارد نمی‌کنند. این ویژگی‌ها آنها را به نانوحامل‌هایی مناسب برای کاربردهای پزشکی و جایگزینی برای نانولوله‌های کربنی تبدیل کرده است. نانولوله‌های نیتريد بور، مانند نانولوله‌های کربنی حلالیت کمی در محیط‌های آلی دارند. همچنین عاملدار کردن آنها با مولکول‌های مختلف، ویژگی منحصر به فردی به عنوان نانوحامل‌های هدفمند و هوشمند برای مقاصد پزشکی می‌باشد [۵-۹].

انکپسوله کردن^۱ به مفهوم ایجاد یک لایه پوششی در اطراف مواد فعال زیستی برای محافظت از ترکیبات حساس یا حفظ عطر و طعمی است که ممکن است در طول فرآوری یا نگهداری از بین بروند. انکپسوله کردن از سویی می‌تواند حمل و نقل آنها را آسان‌تر و حلالیت‌شان را افزایش دهد و از سوی دیگر آزادسازی این مواد در محصولات غذایی را به صورت کنترل شده برای ما امکان‌پذیر سازد. در این تکنیک انواع طعم‌ها، اسانس‌ها، روغن‌ها، آنزیم‌ها، میکروارگانسیم‌ها و... توسط ترکیبات بیوپلیمر مانند کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و چربی‌ها پوشش داده می‌شوند. به دلیل خواص ویژه نانولوله‌های بور نیتريد مانند؛ خواص مکانیکی ویژه، پایداری شیمیایی،

مزیت‌های فناوری نانو در صنعت غذا از جمله امکان غنی سازی و کپسوله کردن و حفظ ترکیبات فراسودمند جهت رسانش کنترل شده آن‌ها به سلول هدف، امکان پوشاندن طعم‌های نامطلوب، کاربرد در بسته بندی‌های فعال و هوشمند و هم چنین کاربرد در تشخیص کیفیت و ایمنی مواد غذایی موجب تمایل بسیاری از شرکت‌ها جهت استفاده از این فناوری شده است؛ به طوری که طی چند سال اخیر فناوری نانو به عنوان جزء مهمی از صنعت غذا تبدیل شده است و بسیاری از شرکت‌های مطرح در صنایع غذایی به تحقیق و توسعه در این زمینه پرداخته اند و برخی از محصولات حاصل از این فناوری را روانه بازار نموده و برخی دیگر از محصولات آن‌ها در انتظار ورود به بازار هستند. گردش مالی قابل توجهی که در محصولات این فناوری وجود دارد، مبین این اهمیت می‌باشد. لذا ضروری است تا شرکت‌های صنایع غذایی ایرانی نیز ورود جدی به این عرصه داشته باشند تا ضمن افزایش کیفیت محصولات خود، از ارزش افزوده قابل توجهی که در این فناوری ایجاد شده بهره مند گردند [۱].

کپسوله کردن دارو درون نانولوله، یکی از روش‌های مهم در حمل دارو و رساندن آن به بافت هدف است که می‌تواند توسط نانولوله‌ها انجام می‌شود. نانولوله‌های کربنی به عنوان سیستم‌های داروسازی مؤثر، پتانسیل خوبی را برای درمان سرطان نشان می‌دهد و نیز توانایی تشکیل پیوند را با گیرنده‌های خاص سلول و مولکول‌های هدف درون سلولی، برای تحویل هدفمند عوامل درمانی دارند. همچنین نانولوله‌ها بدون آسیب رساندن به غشای سلول قادر به سوراخ کردن غشا و عبور از آن می‌باشند. دارو می‌تواند درون نانولوله کپسوله و در طی عبور از بدن محافظت شود و بعد از رسیدن به محل مورد نظر، با رهایش دارو از نانولوله، مواد کپسوله کننده از بین رود. داروی کپسوله شده درون نانولوله باید متناسب با قطر و اندازه نانولوله باشد [۲-۳].

نانولوله‌های کربنی در علم پزشکی کاربرد فراوانی دارند، می‌توان به کاربرد کپسوله کردن دارو مطابق با فضای خالی درون نانولوله به عنوان حاملی برای داروسازی اشاره نمود و دارای اهمیت زیادی در موضوع حمل دارو در درمان بیماری‌ها از جمله سرطان می‌باشد. برای افزایش پایداری نانولوله در محیط زیستی و حلالیت نانولوله به خصوص

(۱) Encapsulation

در پژوهشی در سال (۲۰۱۵) میکرو انکپسوله کردن ویتامین‌ها انجام شد. این مطالعه نشان می‌دهد که اسکوربیک اسید می‌تواند درون نانولوله میسل محصور سازی شده و در برابر عوامل محیطی مانند دما، رطوبت، pH و نور محافظت شود [۱۲]. گورین^۳ و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهشی به بررسی انکپسولاسیون و تثبیت بتا-کاروتن با استفاده از مجتمع‌های آمیلوز پرداختند. هدف در مطالعه حاضر، کپسوله سازی بتا کاروتن در ترکیبات آمیلوز- سورفاکتانت و آمیلوز / نشاسته اسکوربیل پالمیتات AsCP می‌باشد [۱۳]. پارک و سانگ^۴ (۲۰۱۷) در پژوهشی به بررسی توسعه نانوساختار لیپیدی حامل‌ها برای کپسوله کردن و آزاد کردن کنترل شده ویتامین D3 پرداختند. نانوساختار لیپیدی برای کپسول کردن ویتامین دی ۳، یک ویتامین لیپوفیلی با همگن سازی با فشار بالا با موفقیت ساخته شد. هدف در این تحقیق بررسی نانو ساختارها در زمینه کپسوله کردن ویتامین می‌باشد [۱۴]. سیریا^۴ و همکاران (۲۰۱۳) در پژوهشی به بررسی کپسوله کردن لیپوزومی اسکوربیک اسید پرداختند. تجویز داخل وریدی ویتامین سی باعث کاهش استرس شده و در بعضی موارد باعث بهبود عملکرد فیزیولوژیک در افراد بزرگ سال می‌شود [۱۵]. گوئر^۵ و همکاران (۲۰۱۴) در پژوهشی به بررسی کپسوله کردن فلوئورو اتانول‌ها در نانولوله‌های بور نیتريد دارای نقص ساختار که یک مطالعه نظریه تابعی چگالی پرداختند. در این تحقیق هدف کپسوله کردن اتانول و فلوئورو اتانول در نانولوله‌های بور نیتريد ناقص و بدون غلظت هیدروژن با استفاده از روش تئوری DFT مورد بررسی قرار گرفت [۱۶]. کرامر^۶ (۲۰۰۴) در پژوهشی به بررسی کپسوله کردن و کنترل رها سازی ویتامین ب۲ پرداختند. هدف از این تحقیق ارزیابی کپسوله کردن و کنترل رهاسازی ویتامین B2 از نانوذرات آلژینات / کیتوزان است [۱۷]. کروگر^۷ و همکاران (۲۰۰۶) در پژوهشی به بررسی ثبات لیپوزومی اسکوربیک اسید در ماتریس غذایی پرداختند. که اسکوربیک اسید را درون لیپوزوم‌های DPPC و انکپسوله کردند. نتایج نشان داد که اسکوربیک اسید درون لیپوزوم در سیستم‌هایی که حاوی غلظت کاتالیزوری یون‌های مس هستند ثبات قابل توجهی دارد. سرعت اکسیداسیون اسکوربیک اسید تا ۳۰۰ برابر نسبت به اسکوربیک اسید آزاد کاهش یافته بود [۱۸].

امروزه بشر برای صرفه جویی در زمان و هزینه از شبیه سازی کامپیوتری استفاده می‌کند تا به نتایج دقیق محاسباتی دست پیدا کند

پایداری گرمایی، خواص الکتریکی و مهم‌تر از همه زیست سازگاری بالا، توانایی برهمکنش با مولکول‌های آلی از جمله پروتئین‌ها و DNA هستند. علاوه بر این، مشخص شده است که نانولوله‌های بور نیتريد برای سلول سمی نبوده و آسیبی به DNA وارد نمی‌کنند. این ویژگی‌ها آنها را به نانوحامل‌هایی مناسب برای کاربردهای پزشکی و جایگزینی برای نانولوله‌های کربنی تبدیل کرده است.

ویتامین‌های گروه ب همراه غذا وارد بدن می‌شوند و به کمک ناقل‌هایی که در دیواره روده وجود دارد به خون منتقل و در مجاورت اشعه ماوراء بنفش تخریب می‌شوند. این دسته از ویتامین‌ها جزء ویتامین‌های محلول در آب می‌باشند از این رو در بدن ذخیره نمی‌شوند پس میزان مورد نیاز آن باید روزانه مصرف گردد تا مبتلا به کمبود آن نشویم. ویتامین ب۲ زمانی فعال می‌شود که مولکول فسفر دریافت کند و این قابلیت را پیدا نماید که در فعالیت‌های مهم سوخت ساز بدن عمل کند. ب۲ در فعال شدن ویتامین ب۳ و ب۶ نیز دخالت دارد. در بدن ما تبدیل ب۲ به فرم فعال آن تحت تأثیر آنزیم‌های مربوط به غده تیروئید می‌باشد. پروسه کپسوله سازی اثر محافظتی روی میسل‌ها در برابر آسیب دیدگی نوری ویتامین‌ها دارند [۱۰].

ویتامین ب۶ از ویتامین‌های محلول در آب بوده و به حرارت و اسید مقاوم می‌باشد، البته اکسیداسیون، قلیا و نور ماورا بنفش به ویتامین ب۶ آسیب می‌رساند. تقریباً ۵۰ درصد این ویتامین در روند پختن و فرآوری از بین می‌رود. حالت کوانزیمی این ویتامین پیریدوکسال فسفات است که در حضور فسفات و به کمک آنزیم پیریدوکسال کیناز از پیروکسیدین، پیریدوکسال و پیریدوکسامین (اشکال مختلف ب۶) بدست می‌آید و نقش بسیار مهمی در واکنش‌های بیوشیمیایی دارد. فرم فعال آن به صورت پیریدوکسال فسفات تبدیل می‌شود که یک کوانزیم برای سنتز اسیدهای آمینه، انتقال دهنده‌های عصبی (سروتونین، نوراپی نفرین)، اسپینگو لیپیدها و آمینو لوولینیک اسید است. در طی انتقال اسیدهای آمینه، پیریدوکسال فسفات به طور پیوسته به پیریدوکسامین فسفات تبدیل می‌شود. گرچه پیریدوکسین و ویتامین ب۶ هنوز هم به عنوان مترادف، به ویژه توسط محققان پزشکی استفاده می‌شود، این عمل اشتباه است و گاهی گمراه کننده است. اکثراً ویتامین ب۶ در نهایت به پیریدوکسیک اسید تجزیه می‌شود و در ادرار دفع می‌شود [۱۱].

در ادامه کارهای تحقیقاتی انجام شده روی انکپسوله کردن ویتامین‌ها، داروها و مواد غذایی و ... توسط /ومادوی^۱ و همکاران

(۱) Umadevi, et al.
(۳) Gorain, et al.
(۵) Guerra, et al.
(۷) Kruger, et al.

(۲) Gorain, et al.
(۴) Siria, et al.
(۶) Cramer

لازم به ذکر است که اثرات نامستقر شدن الکترونی (استریوالکترونی)، از جمله عواملی هستند که بر روی خواص ساختاری و الکترونی و میزان واکنش پذیری ساختارهای شیمیایی بسیار تاثیرگذارند و توجیه کننده میزان پایداری و یا واکنش پذیری ترکیبات می باشند. وجود هترواتم ها در حلقه می تواند باعث اثر استریوالکترونی شود که به نوبه خود اثرات محسوسی بر صورت بندی و در نهایت واکنش پذیری دارند مطالعات نشان می دهد که وجود گروه الکترون کشنده مانند هالوژن ها یا آلوکسی (O-R) در کربن مجاور هترواتم، در حالتی پایدارند که استخلاف در حالت محوری باشد [۲۱ و ۲۲].

منظور از بهینه سازی، به دست آوردن پایدارترین حالت ساختار است در واقع عمل بهینه سازی هر ساختار برای رسیدن به ساختاری با حداقل انرژی و نیروی وارد بر هر اتم در شبکه یا مولکول مورد نظر انجام می شود تا پایدارترین وضعیت اجزای آن سیستم مشخص شود. همچنین علت استفاده از تابعیت B3LYP برای بررسی جذب ویتامین ب۶ روی نانولوله بور نیتريد (۶،۶) این است که مطالعات اخیر [۲۱-۲۳] نشان می دهد که تابعیت های چگالی B3LYP نتایج بهتری را در محاسبات انرژی های برهمکنش، پایداری برهمکنش های غیر کووالانسی، ویژگی های ترموشیمیایی، سینتیکی و سد انرژی های فعال سازی می دهد. محاسبات فرکانس برای مولکول ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد (۶،۶) و همچنین سیستم ویتامین ب۶- نانولوله بور نیتريد (۶،۶) با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31G* در فاز گازی و حلال انجام گرفته است. مجموع انرژی الکترونی و انرژی ارتعاشی نقطه صفر، یعنی (انرژی آستانه E_0)^۱ $(E_{el} + ZPE)$ مجموع انرژی الکترونی و انرژی گرمایی^۲ ناشی از حرکات انتقالی، ارتعاشی و چرخشی ذرات $(E_{el} + T)$ ، مجموع انرژی الکترونی و آنتالپی^۳ $(E_{el} + H)$ ، مجموع انرژی الکترونی و انرژی آزاد گیبس^۴ $(E_{el} + G)$ و آنتروپی^۵ (S) حاصل از آن در جداول ۲ آورده شده است. علاوه بر این، مقادیر تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی ΔS ، ΔH ، ΔG و ΔE_0 را برای واکنش ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد (۶،۶) در سطح نظری B3LYP/6-31G*، در جداول ۳ نشان داده شده است.

تحلیل NBO^۶ توسط محاسبات در سطح نظری B3LYP/6-31G* برای ترکیبات مذکور با استفاده از برنامه NBO 5.G انجام شده است [۲۴]. انرژی اوربیتال های مولکولی و اختلاف انرژی اوربیتال های واکنش دهنده برای ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد آرمچیر با استفاده از تحلیل NBO

و سپس متحمل هزینه های آزمایشگاهی شود، در این پروژه به شبیه سازی کامپیوتری برهمکنش ویتامین ب۶ با نانولوله بور نیتريد (۶،۶) با استفاده از شیوه های نوین محاسباتی پرداخته شده است. با توجه به اینکه مطالعات نظری صورت گرفته در رابطه با توانایی نانولوله های بور نیتريد در جذب و کپسوله نمودن ویتامین ها بر روی بستر نانوحامل ها محدود است از این رو هدف اصلی در این تحقیق مطالعه نظری برهمکنش ویتامین ب۶ (پیریدوکسال فسفات) با نانولوله بور نیتريد (۶،۶) به عنوان سیستم های دارورسان به روش محاسبات مکانیک کوانتومی تابع دانسیته الکترون می باشد. در شیمی محاسباتی از روش های ریاضی، آماری، محاسبات عددی و رایانه ای در حل معادلات تعادلی و معادلات حرکتی مربوط به پدیده های فیزیکی و شیمیایی استفاده می شود و ابزار شیمی محاسباتی را می توان به دو دسته کلی محاسبات مکانیک مولکولی و مکانیک کوانتومی تقسیم کرد. اساس محاسبات مکانیک کوانتومی نظریه اوربیتال مولکولی می باشد که از تقریب اوربیتال مولکولی هارتری فاک استفاده می شود. از میان روش های مکانیک کوانتومی می توان به معادله موجی شرودینگر، نمایش برداری دیراک، جوردان و محاسبات ماتریسی هایزنبرگ و بورن اشاره کرد. از میان روش های مذکور، نمایش برداری دیراک روش گسترش یافته تری در مقایسه با روش های دیگر است. معادله موجی شرودینگر از میان روش های فوق، شناخته شده تر می باشد [۱۹].

بخش محاسباتی

هدف اصلی از این تحقیق سنجش و ارزیابی اثرات نامستقر شدن الکترونی، دافعه های فضایی و برهمکنش های دوقطبی- دوقطبی بر روی خواص ساختاری و الکترونی و میزان واکنش پذیری ساختارهای ویتامین ب۶ (پیریدوکسال فسفات) و نانولوله بور نیتريد آرمچیر (۶،۶) تک دیواره با طول ۸ آنگستروم می باشد. روش های به کار گرفته شده، ابزاری جهت تعیین خصوصیات ساختاری و الکترونی هر یک از ترکیبات ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد (۶،۶) به تنهایی و در حضور یکدیگر با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی نظریه تابعی چگالی و محاسبات اوربیتال مولکولی در سطح نظری B3LYP/6-31G* توسط برنامه Gaussian 09 [۲۰] در فاز گازی و حلال بهینه شده که انرژی الکترونی، ممان دوقطبی، طول پیوند، زاویه پیوندها و بارهای جزئی اطلاعاتی هستند که از خروجی های opt به دست می آیند.

(۱) Sum of Electronic and Zero-Point Energies

(۳) Sum of Electronic and Thermal Enthalpies

(۵) Entropy

(۲) Sum of Electronic and Thermal Free Energies

(۴) Sum of Electronic and Thermal Enthalpies

(۶) Natural Bond Orbital

نتیجه‌ها و بحث

بهینه‌سازی و انرژی جذب

ساختار هندسی مولکول‌های ویتامین ب۶ (پیریدوکسال فسفات) و نانولوله بور نیتريد آرمچير (۶۶) با طول ۸ nm، به ترتیب توسط برنامه‌های کم‌درا^۱ و نانوتیوب مدلر^۲ ترسیم شده و با روش B3LYP و مجموعه پایه *6-31G از نظر انرژی بهینه شد. هدف اصلی از این پژوهش ارزیابی نظری میزان واکنش‌پذیری ویتامین ب۶ در حضور میدان نانولوله بور نیتريد از طریق واکنش انکپسوله کردن ویتامین ب۶ توسط نانولوله بور نیتريد (۶۶) با طول ۸ nm می‌باشد. ساختار الکترونی بسیار پایدار حاصل از واکنش این ترکیبات، از طریق اسکن کردن زوایای دووجهی و پیوندی و فاصله پیوندی بین ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد آرمچير (۶۶) با طول ۸nm تک دیواره با استفاده از محاسبات نظری تعیین می‌شود (شکل‌های ۱-۳).

علاوه بر ساختار اصلی مورد بررسی به صورت قرار گرفتن ویتامین ب۶ در درون بستر نانولوله بور نیتريد جهت کپسوله کردن ویتامین ب۶ و ویتامین ب۶ در جهات مختلفی از بستر نانولوله بور نیتريد قرار گرفت و انرژی‌های الکترونی ساختارهای حاصل از واکنش به روش محاسبات نیمه تجربی PM6 محاسبه شد. از بین تمامی جهت‌های مورد بررسی برای برهمکنش ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد، بهترین ساختار با انرژی کمینه بدست آمد. سپس ساختار الکترونی پایدار (با انرژی کمینه) حاصل از واکنش با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی در سطح نظری *B3LYP/6-31G بهینه شد.

مقادیر انرژی الکترونی، انرژی جذب بین ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد (۶۶) در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به جدول ۱ مقادیر انرژی الکترونی نانولوله بور نیتريد (۶۶) و داروی ویتامین ب۶ و سیستم ویتامین ب۶ / نانولوله بور نیتريد (۶۶) بهینه شده با استفاده از روش *B3LYP/6-31G به ترتیب ۲۱۰۹۹۷۳،۸۱۷-، ۷۲۶۸۹۱،۳۷۴- و ۲۸۳۶۸۷۸،۱۵۳- کیلوکالری بر مول محاسبه شده است که انرژی سیستم ویتامین ب۶ / نانولوله بور نیتريد (۶۶) منفی‌تر است و نشان دهنده پایداری بیشتر سیستم ویتامین ب۶ / نانولوله بور نیتريد (۶۶) است. بنابراین سیستم ویتامین ب۶ / نانولوله بور نیتريد (۶۶) با انرژی جذب منفی‌تر، از نظر ترمودینامیکی مساعدتر بوده و بیانگر برهمکنش قوی‌تر دارو با نانولوله بور نیتريد و پایداری بیشتر ویتامین ب۶ / نانولوله بور نیتريد (۶۶) می‌باشد. همچنین با توجه به جدول ۱، انرژی جذب مولکول ویتامین ب۶

محاسبه شده است. پارامترهای ساختاری و دانسیته بار، شکاف انرژی اوربیتال‌های مولکولی مرزی، اندیس‌های واکنش‌پذیری شامل سختی شیمیایی (η)، الکترونگاتیویته مولیکن (χ)، الکتروفیلیسیته (w)، نرمی شیمیایی (S)، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ) و ماکسیمم میزان انتقال بار الکترونی (Δnmax) برای ساختارهای ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد (۶۶) با طول ۸ nm به تنهایی و در حضور یکدیگر با استفاده از تحلیل NBO به صورت کمی محاسبه شده است. همچنین در این تحقیق میزان رسانایی ساختارهای الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبه شکاف انرژی اوربیتال‌های مولکولی هومو-لومو نشان دهنده خصلت نیمه رسانایی نانولوله بور نیتريد (۶۶) با طول ۸ nm می‌باشد [۲۴]. لازم به ذکر است که محاسبات مربوط به توابع ترمودینامیکی و فرکانس‌های ارتعاشی برای ساختارهای مذکور در فاز گازی و فاز حلال انجام شده و اثرات حلال پوشی و نقش حلال در میزان واکنش‌پذیری این ترکیبات ویتامین ب۶ در حضور نانولوله بور نیتريد بررسی شده است. اهمیت حلال روشن است، زیرا با وجود ترکیبات قطبی، حلالی خالص با قطبیت بیشتر مانند آب، ارجحیت واکنش‌پذیری نزدیک به فاز آبی را فراهم می‌کند. در این بررسی انرژی جذب بین ویتامین ب۶ (پیریدوکسال فسفات) و نانولوله بور نیتريد آرمچير (۶۶) با طول ۸nm، مطابق رابطه ۱ محاسبه می‌شود [۲۴ و ۲۵]:

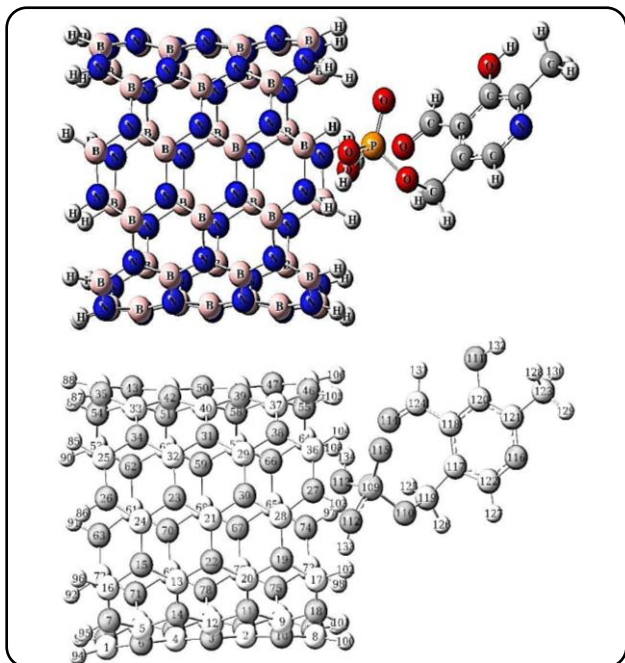
$$\Delta E_{\text{adsorption}} = E(\text{ویتامین ب۶} / \text{نانولوله بور نیتريد}) -$$

$$[E(\text{نانولوله بور نیتريد}) + E(\text{ویتامین ب۶})] \quad (1)$$

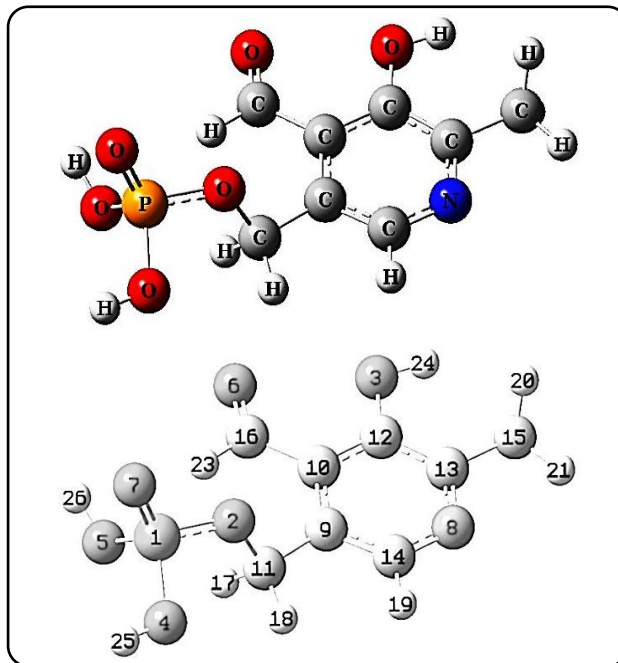
در این رابطه (ویتامین ب۶ / نانولوله بور نیتريد) نشان دهنده انرژی الکترونی ساختار حاصل از کپسوله کردن ویتامین ب۶ در حضور نانولوله بور نیتريد می‌باشد و انرژی‌های (ویتامین ب۶) E و (نانولوله بور نیتريد) E به ترتیب انرژی‌های الکترونی ساختار ویتامین ب۶ به تنهایی و نانولوله بور نیتريد آرمچير (۶۶) با طول ۸ nm به تنهایی می‌باشد. بنابراین محاسبات تعیین توابع ترمودینامیکی، فرکانس‌های ارتعاشی و اندیس‌های واکنش‌پذیری بر روی ساختار بهینه ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد (۶۶) با طول ۸ nm تک دیواره انجام می‌شود تا با بدست آوردن یک سری پارامترها از هر سری از محاسبات میزان واکنش‌پذیری بین ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد (۶۶) با طول ۸ nm مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

(۱) Chem Draw

(۲) Nanotube Modeler



شکل ۳- ساختار بهینه ویتامین ب ۶- نانولوله بور نیتريد (۶،۶) با طول $(C_{12}H_{27}B_{30}N_{31}O_2S) \text{ \AA nm}$



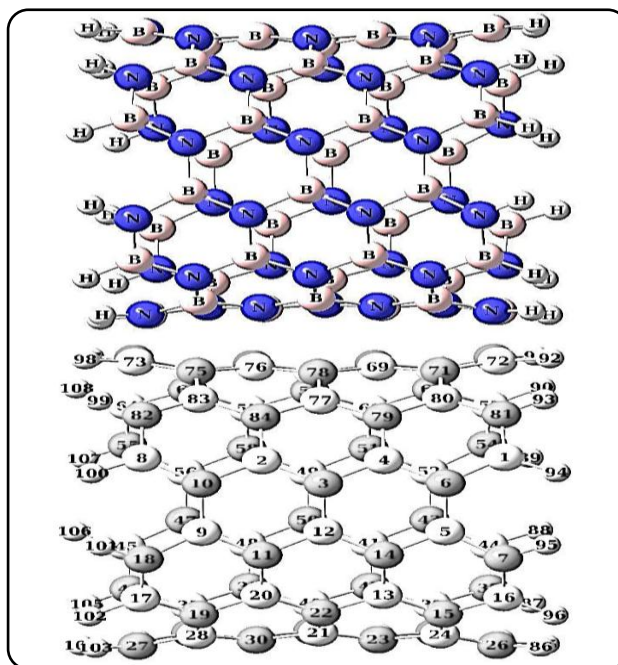
شکل ۱- ساختار بهینه ویتامین ب ۶ $(C_{12}H_7NO_2S)$

جدول ۱- انرژی جذب محاسبه شده برحسب کیلوکالری بر مول، برای واکنش جذب ویتامین ب ۶ درون نانولوله بور نیتريد

ویتامین ب ۶- نانولوله بور نیتريد	ویتامین ب ۶	نانولوله بور نیتريد	$\Delta E_{\text{adsorption}}$
-۲۸۳۶۸۷۸/۱۵۳	-۷۲۶۸۹۱/۳۷۴	-۲۱۰۹۹۷۳/۸۱۷	-۱۲/۹۶۲

محاسبات توابع ترمودینامیکی در فاز گازی

محاسبات فرکانس برای مولکول‌های ویتامین ب ۶ و نانولوله بور نیتريد (۶،۶) و همچنین مخلوط ویتامین ب ۶- نانولوله بور نیتريد (۶،۶) در فاز گازی با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31g* انجام شده است که مجموع انرژی الکترونی و انرژی ارتعاشی نقطه صفر یعنی (انرژی آستانه E_0)^(۱) $(E_{el}+ZPE)$ ، مجموع انرژی الکترونی و انرژی گرمایی^(۲) ناشی از حرکات انتقالی، ارتعاشی و چرخشی ذرات $(E_{el}+T)$ ، مجموع انرژی الکترونی و آنتالپی^(۳) $(E_{el}+H)$ ، مجموع انرژی آزاد گیبس^(۴) $(E_{el}+G)$ و آنتروپی^(۵) (S) حاصل از آن در جدول ۲ آورده شده است. جدول ۳ مقادیر تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی ΔG ، ΔH ، ΔS و ΔE_0 و $\Delta E_{\text{terminal}}$ را برای واکنش ویتامین ب ۶ و نانولوله بور نیتريد (۶،۶) با طول ۸ nm در فاز گازی نشان می‌دهد.



شکل ۲- ساختار بهینه نانولوله بور نیتريد (۶،۶) با طول $(B_{48}H_{24}N_{48}) \text{ \AA nm}$

درون نانولوله بور نیتريد (۶،۶) با طول ۸ nm برابر ۱۲/۹۶۲- کیلوکالری بر مول می باشد، که نشان می‌دهد واکنش جذب گرمازا بوده و از نظر انرژی در دمای محیط انجام پذیر است.

(۱) Sum of Electronic and Zero-Point Energies

(۲) Sum of Electronic and Thermal Free Energies

(۳) Sum of Electronic and Thermal Enthalpies

(۴) Sum of Electronic and Thermal Enthalpies

(۵) Entropy

(۶) Natural Bond Orbital

جدول ۲- مقادير توابع ترموديناميكي حاصل از محاسبات فرکانس برای مولکولهای ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد و مخلوط ویتامین ب۶- نانولوله بور نیتريد در فاز گازی برحسب کيلو کالری بر مول

ترکیبات	G+E _{el}	H+E _{el}	E _{Thermal} +E _{el}	E ₀ = ZPE+E _{el}	ZPE	E _{el}	S
ویتامین ب۶	-۷۲۶۸۰۱/۶۲	-۷۲۶۷۶۲/۲۲۸	-۷۲۶۷۶۲/۸۲۱	-۷۲۶۷۷۳/۲۰۷	۱۱۸/۱۶۷۰۳۶	-۷۲۶۸۹۱/۳۷۴	۰/۱۳۲۱۱
نانولوله بور نیتريد	-۲۱۰۹۵۶۱/۹	-۲۱۰۹۴۸۶/۸۸	-۲۱۰۹۴۸۷/۴۷	-۲۱۰۹۵۲۰/۴	۴۵۳/۴۱۶۱۳۶	-۲۱۰۹۹۷۳/۸۲	۰/۲۶۵۱۵۵
ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد	-۲۸۳۶۳۶۷/۶	-۲۸۳۶۲۶۰/۵۸	-۲۸۳۶۲۶۱/۱۷	-۲۸۳۶۳۰۵/۶۷	۵۷۲/۴۸۱۱۳۸	-۲۸۳۶۸۷۸/۱۵	۰/۳۵۸۸۲۵

جدول ۴- انرژی جذب محاسبه شده برای واکنش جذب ویتامین ب۶ درون نانولوله بور نیتريد در فاز حلال برحسب کيلو کالری بر مول

ΔE _{adsorption}	نانولوله بور نیتريد	ویتامین ب۶	ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد
-۷/۸۹۴	-۲۱۰۹۹۸۱/۹۹۶	-۷۲۶۹۰۷/۱۹۵	-۲۸۳۶۸۹۷/۸۶

انرژی جذب مولکول ویتامین ب۶ درون نانولوله بور نیتريد (۶.۶) با طول ۸nm در فاز حلال برابر ۷.۸۹۴- کيلو کالری بر مول می باشد، که نشان می دهد واکنش جذب گرمازا بوده و از نظر انرژی در حلال آب انجام پذیر است.

با انجام محاسبات فرکانس در فاز آبی، فرکانسهای ارتعاشی و توابع ترموديناميكي برای ویتامین ب۶ نانولوله بور نیتريد و مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، میزان تغییرات (Δ) توابع ترموديناميكي و میزان آنتالپی حلال پوشی (ΔΔH_{adsorption}) و انرژی آزاد گیبس حلال پوشی (ΔΔG_{adsorption}) واکنش محاسبه شد. جداول ۵ و ۶ مقادير پارامترهای ترموديناميكي و تغییرات این توابع ΔH، ΔG، ΔS و ΔE₀ و ΔE_{thermal} را برای واکنش جذب ویتامین ب۶ درون نانولوله بور نیتريد در فاز آبی (حلال آب) نشان می دهد. بر اساس نتایج حاصل از محاسبات انجام شده در سطح نظری B3LYP/6-31G*، مقادير تغییرات اختلاف انرژی آزاد گیبس (ΔG_{reaction}) حلال پوشی، تغییرات آنتالپی (ΔH_{reaction}) حلال پوشی و تغییرات آنتروپی (ΔS_{reaction}) در واکنش ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد در فاز آبی به ترتیب عبارتند از: ۰/۵۵۸-، ۶/۵۰۵- و ۰/۰۴۰- کيلو کالری بر مول جدول ۶ میزان اختلاف تغییرات آنتالپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس در فاز آبی و گازی از رابطه زیر بدست می آید:

$$\Delta\Delta H_{adsorption} = \Delta H_{(in\ gas\ phase)} - \Delta H_{(in\ aqueous\ phase)} = 4/966 - (-6/505) = (-11/471)$$

$$\Delta\Delta G_{adsorption} = \Delta G_{(in\ gas\ phase)} - \Delta G_{(in\ aqueous\ phase)} = 3/522 - (-4/080) = (-0/558)$$

جدول ۳- تغییرات توابع ترموديناميكي برای واکنش جذب ویتامین ب۶ درون نانولوله بور نیتريد در فاز گازی برحسب کيلو کالری بر مول

ΔG	ΔH	ΔS	ΔE ₀	ΔE _{Thermal}
-۴/۰۸۰	-۴/۰۸۰	-۰/۰۳۸	-۱۲/۰۶۴	۱۰/۸۷۹-

بر اساس نتایج حاصل از محاسبات انجام شده در سطح نظری B3LYP/6-31G*، مقادير تغییرات اختلاف انرژی آزاد گیبس (ΔG)، تغییرات آنتالپی (ΔH) و تغییرات آنتروپی (ΔS) بین مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد با ترکیبات ویتامین ب۶ و نانولوله به تنهایی در فاز گازی به ترتیب عبارتند از: ۴/۰۸۰-، ۱۱/۴۷۱- و ۰/۰۳۸- کيلو کالری بر مول. این تغییرات حاصل اختلاف انرژی بین مخلوط واکنش و مواد واکنش دهنده می باشد.

محاسبات توابع ترموديناميكي در فاز آبی

به منظور بررسی اثرات حلال، واکنش کپسوله کردن ویتامین ب۶ درون نانولوله بور نیتريد در حضور حلال قطبی آب مورد بررسی گرفت. برای در نظر گرفتن اثر حلال، محاسبات با استفاده از معادله انتگرال مدل پیوستار قطبش پذیر^۱ (iefpcm) انجام شد [۲۶]. مقادير انرژیهای الکترونی برحسب کيلو کالری بر مول در فاز حلال در سطح نظری B3LYP/6-31G* برای هر سه ترکیب ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد و مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد محاسبه شد. جدول ۴ انرژیهای الکترونی محاسبه شده در حلال آب برای ویتامین ب۶ نانولوله بور نیتريد و مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد و همچنین انرژی جذب محاسبه شده برای واکنش جذب ویتامین ب۶ درون نانولوله بور نیتريد برحسب کيلو کالری بر مول را نشان می دهد. با توجه به جدول ۴ مقادير انرژی الکترونی نانولوله بور نیتريد (۶.۶) و داروی ویتامین ب۶ و سیستم ویتامین ب۶ / نانولوله بور نیتريد (۶.۶) بهینه شده با استفاده از روش B3LYP/6-31G* به ترتیب ۲۱۰۹۹۸۱،۹۹۶-، ۷۲۶۹۰۷،۱۹۵- و ۲۸۳۶۸۹۷،۰۸۶- کيلو کالری بر مول محاسبه شده است.

(۱) Integral equation formalism polarizable continuum model (iefpcm)

جدول ۵- مقادیر توابع ترمودینامیکی حاصل از محاسبات فرکانس برای ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد و مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد در فاز حلال بر حسب کیلوکالری بر مول

ترکیبات	G+E _{el}	H+E _{el}	E _{Thermal} +E _{el}	E ₀ = ZPE+E _{el}	ZPE	E _{el}	S
ویتامین ب۶	-۷۲۶۸۱۷/۴۲۳۴	-۷۲۶۷۷۸/۱۹۱۴	-۷۲۶۷۷۸/۷۸۴۴	-۷۲۶۷۸۹/۱۱۲۶	۱۱۸/۰۸۲۹۴۹۳	-۷۲۶۹۰۷/۱۹۵۱	۰/۱۳۱۵۸۳
نانولوله بور نیتريد	-۲۱۰۹۵۷۰/۴۳۶	-۲۱۰۹۴۹۷/۰۵۶	-۲۱۰۹۴۹۷/۶۴۹	-۲۱۰۹۵۳۰/۸۱۱	۴۵۱/۱۸۴۷۱۰۱	-۲۱۰۹۹۸۱/۹۹۶	۰/۲۶۶۶۳
ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد	-۲۸۳۶۳۸۸/۴۱۷	۲۸۳۶۲۸۱/۷۵۳	-۲۸۳۶۲۸۲/۳۴۶	-۲۸۳۶۳۲۶/۹۰۹	۵۷۰/۱۷۶۹۲۱۳	-۲۸۳۶۸۹۷/۰۸۷	۰/۳۵۷۷۵۲

جدول ۷- مقایسه طیف IR ویتامین ب۶ بصورت محاسباتی و تجربی بر حسب (Cm⁻¹)

طیف IR ویتامین ب۶ بصورت محاسباتی		طیف IR ویتامین ب۶ بصورت تجربی	
۱	۳۷۴۵	۱	۳۳۸۷
۲	۳۱۷۳ و ۳۲۲۳	۲	۲۹۹۳ و ۳۱۰۰
۳	۱۷۰۴	۳	۱۶۸۷
۴	۱۶۷۹	۴	۱۶۴۶
۵	۱۶۵۷	۵	۱۶۵۰
۶	۱۳۸۹ و ۱۴۷۵	۶	۱۴۵۲ و ۱۵۲۰
۷	۱۳۲۷ و ۱۳۳۴	۷	۱۲۸۲
۸	۱۲۵۴	۸	۱۲۵۳
۹	۱۱۳۳	۹	۱۱۱۴
۱۰	۱۰۵۸ و ۱۰۷۴	۱۰	۱۰۴۴
۱۱	۸۹۳ و ۸۷۸ و ۸۴۸	۱۱	۹۷۶

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۷ و طیفهای ۴ و ۵ همگرایی داده های تجربی و محاسباتی کاملاً قابل مشاهده و در توافق خوب با یکدیگر است که نشان دهنده صحت محاسبات است.

نتایج طیف IR مربوط به نانولوله بور نیتريد

در ناحیه $U = 3603 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش کششی پیوندهای N-H ظاهر شده است. در ناحیه $U = 2628 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش کششی پیوندهای B=N ظاهر شده است. پیک باریکی که در ناحیه $U = 1498 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای B-N-B می باشد. در ناحیه $U = 1443 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1410 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1333 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاشات خمشی پیوندهای N-H ظاهر شده است. در ناحیه $U = 780 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 693 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس های ارتعاشات خمشی B-N-B ظاهر شده است (شکل ۶).

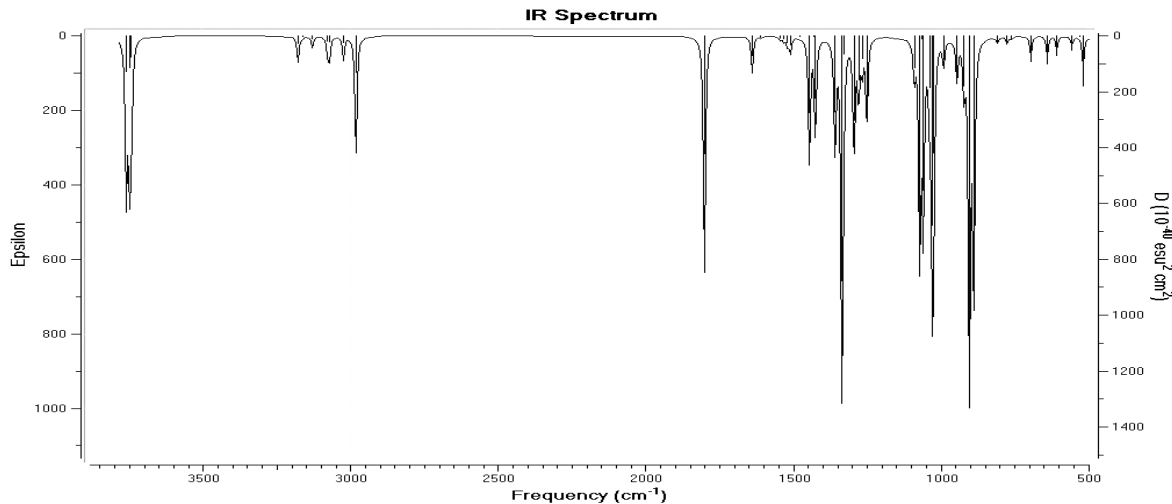
جدول ۶- تغییرات توابع ترمودینامیکی برای واکنش جذب ویتامین ب۶ درون نانولوله بور نیتريد در فاز حلال بر حسب کیلوکالری بر مول

ΔG	ΔH	ΔS	ΔE_0	$\Delta E_{\text{thermal}}$
-۰/۵۵۸	-۶/۵۰۵	-۰/۰۴۰	-۶/۹۸۵	-۵/۹۱۳

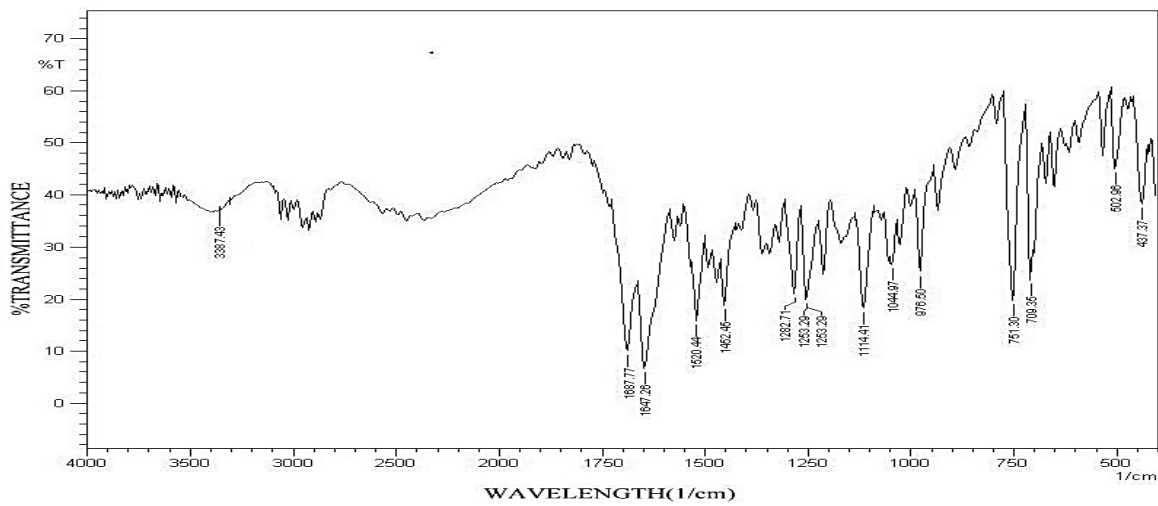
بر اساس نتایج بدست آمده از محاسبات توابع ترمودینامیکی، واکنش جذب بر سطح نانولوله بور نیتريد در فاز گازی و فاز آبی (حلال آب) از نظر انرژی انجام پذیر می باشد.

بررسی نتایج طیف زیر قرمز IR

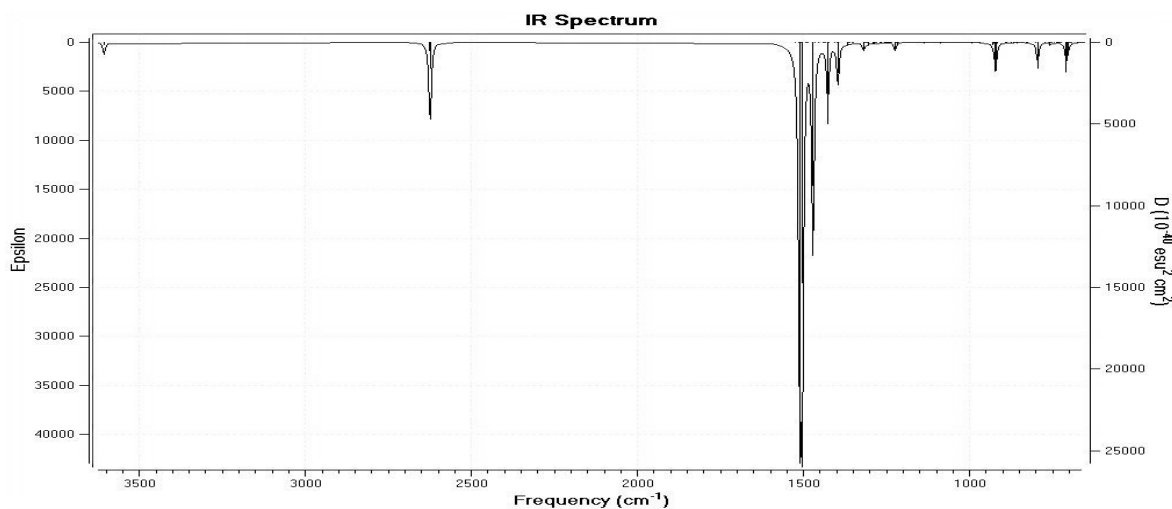
از روی نتایج محاسبات فرکانس های ارتعاشی طیف های IR ترکیبات ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد و مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد بدست آمده و در شکل های ۴ تا ۶ مشهود است. نتایج طیف IR مربوط به ویتامین ب۶: در ناحیه $U = 3745 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش کششی پیوندهای O-H ظاهر شده. در نواحی $U = 3173 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 3223 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H در C-H و C=C-H هیدروکربن های آروماتیک ظاهر شده است. در ناحیه $U = 1794 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O متصل به حلقه آروماتیک ظاهر شده است. دو پیک متوسط در ناحیه $U = 1679 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1657 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=N می باشد. پیک هایی در ناحیه $U = 1594 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1572 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده که مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می باشد. در ناحیه $U = 1475 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1389 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش خمشی C-H هیدروکربن های آروماتیک ظاهر شده است. پیک هایی که در ناحیه $U = 1334 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1327 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1296 \text{ cm}^{-1}$ به صورت پهن و باریک ظاهر شده مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-N و P=O می باشد. فرکانس ارتعاشات کششی پیوندهای C-O و C-C و در ناحیه $U = 1074 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1058 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1133 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است. چند پیک در نواحی $U = 848 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 878 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 893 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده و مربوط به فرکانس های ارتعاش خمشی خارج از صفحه های C-H در C-H هیدروکربن های آروماتیک می باشد. (شکل ۴).



شکل ۴- طيف IR تنوري مربوط به ویتامین ب۶



شکل ۵- طيف IR تجربي ویتامین ب۶ [۲۷]



شکل ۶- طيف IR تنوري مربوط به نانولوله بور نیتريد (۶,۶)

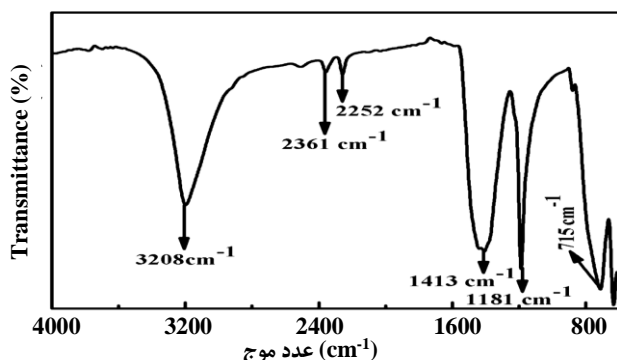
ارتعاشات کششی پیوندهای B-N-B می‌باشد. در نواحی $U = 1466 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1474 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1458 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاشات خمشی پیوندهای N-H ظاهر شده است. در ناحیه $U = 1405 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1420 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1397 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش خمشی C-H هیدروکربن‌های آروماتیک ظاهر شده است. در ناحیه $U = 1435 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1428 \text{ cm}^{-1}$ پیک‌های باریکی ظاهر شده مربوط به ارتعاشات کششی پیوند P=O می‌باشد. فرکانس ارتعاشات کششی پیوند های C-O در ناحیه $U = 1001 \text{ cm}^{-1}$ به صورت پیک پهن و باریک ظاهر شده. فرکانس ارتعاشات کششی پیوندهای P-O و C-N و C-C در ناحیه $U = 1085 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1093 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است. در نواحی $U = 922 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 880$ و $U = 848$ پیک‌هایی ظاهر شده و مربوط به فرکانس‌های ارتعاشات خمشی خارج از صفحه‌ای C-H در C=C-H هیدروکربن‌های آروماتیک می‌باشد. در نواحی $U = 780 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 696 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 680 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس‌های ارتعاشات خمشی پیوندهای B-N-B ظاهر شده است (شکل ۸).

توزیع بار اتمی مولیکن

یکی از کاربردهای NBO شناسایی بارهای مولیکن^۱ می‌باشد. براساس توانایی هر اتم در جذب الکترون، بر روی هر اتم در ترکیب مقادیری تعلق می‌گیرد که بیانگر بار مولیکن است. در مجموع بار جزئی اتم‌ها در یک ترکیب خنثی صفر خواهد شد. مولیکن تعریف خود را بر پایه داده‌های طیف‌های اتمی نهاد. او فرض کرد که توزیع دوباره الکترون در طی تشکیل ترکیب به گونه‌ای است که در آن یک اتم به کاتیون (با از دست دادن الکترون) و اتم دیگر به آنیون (با گرفتن الکترون) تبدیل می‌شود. اگر یک اتم دارای انرژی یونیزاسیون و الکترون خواهی بالا باشد، احتمالاً در هنگام تشکیل پیوند، الکترون‌ها را به سوی خود می‌کشد. بنابراین به عنوان الکترون‌گاتیو شناخته می‌شود. از طرف دیگر اگر انرژی یونش و الکترون خواهی آن، هر دو کوچک باشد تمایل دارد تا الکترون از دست بدهد. بنابراین به عنوان الکتروپوزیو طبقه بندی می‌شود. این مشاهدات تعریف مولیکن را به عنوان مقدار متوسط انرژی یونش و الکترون خواهی عنصر معرفی می‌کند [۲۴]. در نتایج حاصل از تحلیل NBO با انجام محاسبات در سطح نظری B3LYP/6-31G* میزان توزیع بار اتمی مولیکن بر روی اتم‌های ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد به تتهایی و در حضور یکدیگر با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی محاسبه شده و نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که دانسیته بار بر روی اتم‌هایی که در واکنش الکترونی شرکت می‌کنند تغییر می‌کند (جدول ۷).

جدول ۸- مقایسه طیف FTIR بور نیتريد بصورت محاسباتی و تجربی

طیف IR بور نیتريد بصورت محاسباتی		طیف IR بور نیتريد بصورت تجربی	
۱	۳۶۰۳	۱	۳۲۰۸
			کششی N-H
۲	۲۶۲۸	۲	۲۳۶۱
			کششی B=N
۳	۱۴۹۸	۳	۱۴۱۳
			کششی B-N-B
۴	۱۳۳۳ و ۱۴۱۰ و ۱۴۴۳	۴	۱۱۸۱
			خمشی N-H
۵	۶۹۳ و ۷۸۰	۵	۷۱۵
			B-N-B



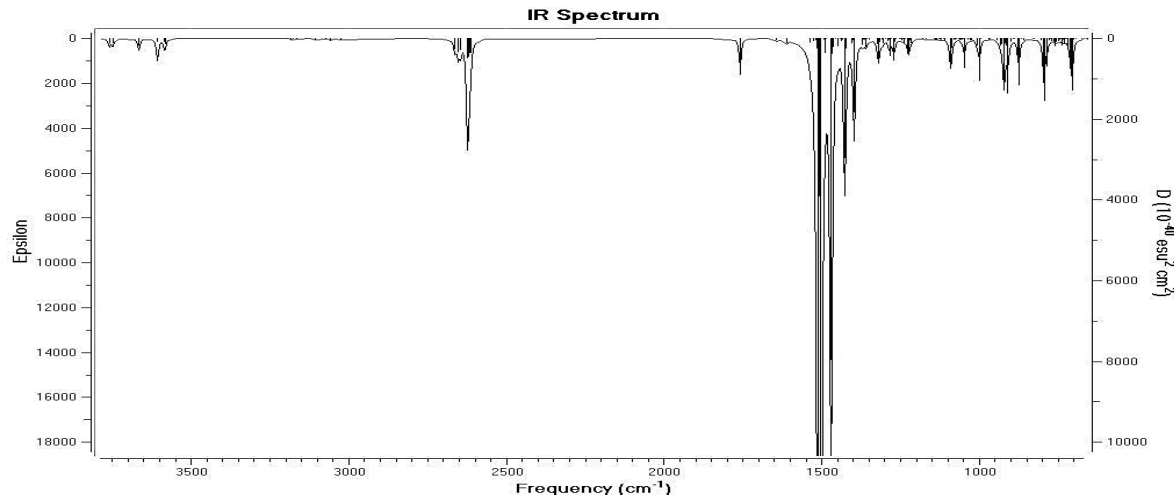
شکل ۷- طیف IR تجربی مربوط به نانولوله بور نیتريد (۶،۶) [۲۸]

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۸ و طیف‌های ۶ و ۷ همگرایی داده‌های تجربی و محاسباتی کاملاً قابل مشاهده و در توافق خوب با یکدیگر است که نشان دهنده صحت محاسبات است.

بررسی طیف IR مخلوط ویتامین ب۶- نانولوله بور نیتريد

در ناحیه $U = 3743 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش کششی مربوط به پیوند N-H ظاهر شده است. در ناحیه $U = 3605 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش کششی مربوط به پیوند O-H مولکول ظاهر شده است. در نواحی $U = 3173 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 3219 \text{ cm}^{-1}$ پیک‌های ضعیفی برای ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H مربوط به C=C-H هیدروکربن‌های آروماتیک ظاهر شده است. در ناحیه $U = 2622 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای B=N ظاهر شده است. در ناحیه $U = 1755 \text{ cm}^{-1}$ فرکانس ارتعاش کششی گروه کربونیل C=O متصل به حلقه آروماتیک ظاهر شده است. دو پیک متوسط در ناحیه $U = 1519 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1512 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=N حلقه می‌باشد. پیک‌هایی در ناحیه $U = 1496 \text{ cm}^{-1}$ و $U = 1481 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده و مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه C=C آروماتیک می‌باشد. پیک باریکی که در ناحیه $U = 1481 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده مربوط به

(۱) Mulliken atomic charges



شکل ۸- طیف IR مربوط به مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد (۶,۶) با طول ۸nm در فاز گازی

که این دو ترکیب در حضور یکدیگر نشان می‌دهد که تغییر پارامترهای ساختاری در نواحی درگیر برهمکنش قابل ملاحظه می‌باشد. براساس نتایج حاصل از محاسبات انجام شده، رابطه مستقیمی بین تغییرات پارامترهای ساختاری و مقادیر انرژی‌های رزونانسی ناشی از عدم استقرار الکترونی محاسبه شده وجود دارد. بطوری که هر چه میزان انرژی رزونانس ناشی از انتقال الکترونی در پیوندی بیشتر باشد، تغییر پارامترهای ساختاری آن پیوند نیز بیشتر است [۲۲].

در بررسی تغییرات پارامترهای ساختاری شامل طول پیوندها، زوایای پیوندی و زوایای دووجهی در مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، مشاهده شده که طول پیوندها و زوایای پیوندی و دووجهی مربوط به اتم‌های درگیر واکنش تغییر می‌کند. که می‌تواند یکی از راه‌های توجیه انجام برهمکنش الکترونی بین ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد باشد.

در مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، طول پیوند $\Gamma_{N55-B64} = 1/420.89$ از نانولوله بور نیتريد نسبت به همین پیوند در نانولوله بور نیتريد به تنهایی $\Gamma_{N55-B64} = 1/421.75$ کوتاه‌تر شده و طول پیوندهای $\Gamma_{O113-H134} = 0.97769$ و $\Gamma_{N55-H107} = 1/0.1399$ نسبت به همین پیوندها در ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد به تنهایی، $\Gamma_{O5-H26} = 0.97224$ و $\Gamma_{N55-H107} = 1/0.1199$ بلندتر شده است.

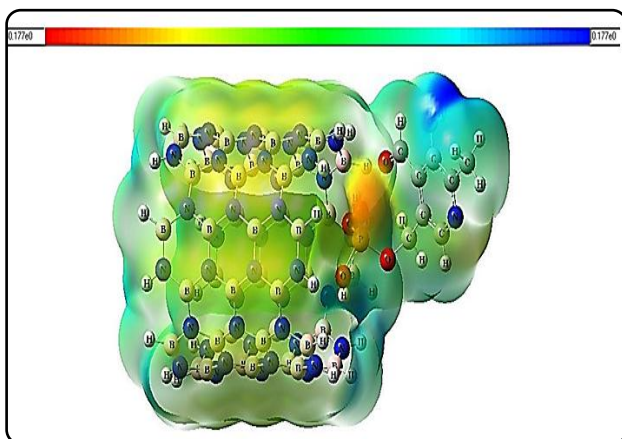
در مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، زاویه‌های پیوندی $\theta_{115-109-113} = 116/36$ و $\theta_{109-113-134} = 111/14$ و $\theta_{64-55-107} = 117/04$ و $\theta_{114-124-131} = 119/47$ نسبت به این زوایای پیوندی در ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد به تنهایی، به ترتیب $\theta_{64-55-107} = 117/62$ و $\theta_{1-5-26} = 109/43$ و $\theta_{7-1-5} = 114/11$ و $\theta_{6-16-23} = 119/99$ کوچکتر یا بزرگتر شده است.

جدول ۹- توزیع بار اتمی مولیکن برای اتم‌های ویتامین ب۶ به تنهایی و در حضور نانولوله بور نیتريد با استفاده از محاسبات در سطح نظری **B3LYP/6-31G***.

توزیع بار اتمی مولیکن				
اتم‌ها	ویتامین ب۶	اتم‌ها	ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد	Δq
۱ P	۱/۱۷۴۶۴۲	۱۰۹ P	۱/۲۰۷۷۶۸	۰/۰۳۳۱۲
۲ O	-۰/۵۰۹۲۵۵	۱۱۰ O	-۰/۵۲۳۸۶۶	۰/۰۱۴۶۱
۳ O	-۰/۵۹۹۳۹۶	۱۱۱ O	-۰/۶۳۹۳۸۲	۰/۰۳۹۹۹
۴ O	-۰/۶۵۱۰۵۲	۱۱۲ O	-۰/۶۳۰۴۸۲	۰/۰۲۰۵۷
۵ O	-۰/۶۷۰۱۴۶	۱۱۳ O	-۰/۶۹۸۸۸۷	۰/۰۲۸۷۴
۶ O	-۰/۳۸۵۳۰۵	۱۱۴ O	-۰/۴۵۳۸۸۳	۰/۰۶۸۵۸
۷ O	-۰/۵۲۰۶۴۱	۱۱۵ O	-۰/۵۷۹۲۸۰	۰/۰۵۸۶۴
۸ N	-۰/۴۵۹۸۹۷	۱۱۶ N	-۰/۴۵۵۷۴۴	۰/۰۰۴۱۵
۹ C	-۰/۸۳۷۶۲	۱۱۷ C	-۰/۸۸۴۵۲	۰/۰۰۴۶۹
۱۰ C	-۰/۷۱۷۶۱	۱۱۸ C	-۰/۷۵۸۴۵	۰/۰۰۴۰۸
۱۱ C	-۰/۱۶۰۹۳۳	۱۱۹ C	-۰/۱۵۳۳۷۵	۰/۰۰۷۵۵
۱۲ C	-۰/۲۴۹۱۱۷	۱۲۰ C	-۰/۲۵۹۴۴۲	۰/۰۰۱۳۲
۱۳ C	-۰/۲۹۶۶۳۳	۱۲۱ C	-۰/۲۹۹۷۷۴	۰/۰۰۳۱۴
۱۴ C	-۰/۰۲۶۴۱۰	۱۲۲ C	-۰/۰۰۲۸۰۲	۰/۰۰۲۳۶۰
۱۵ C	-۰/۵۷۴۰۰۴	۱۲۳ C	-۰/۵۷۳۸۸۷	۰/۰۰۰۱۱
۱۶ C	-۰/۰۳۸۴۱	۱۲۴ C	-۰/۲۳۴۵۹۷	۰/۰۰۳۰۷۵

پارامترهای ساختاری

پارامترهای ساختاری با استفاده از محاسبات در سطح نظری **B3LYP/6-31G*** برای ترکیبات ویتامین ب۶ به تنهایی و در حضور نانولوله بور نیتريد محاسبه شده است. مقایسه تغییرات پارامترهای ساختاری در ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد به تنهایی با زمانی



شکل ۹- شمایی از پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) محاسبه شده توسط تئوری میدان خودسازگار (SCF) برای ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، سیستمی با ۱۳۴ اتم و ۶۵۶ الکترون، خنثی و در حالت پایه

تعیین پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی، یکی از خصوصیت‌های مفید برای مطالعه واکنش پذیری می باشد. پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) نشان می‌دهد که ناحیه‌ای با بیشترین بار منفی، به رنگ قرمز بوده که محل مناسبی برای حمله مولکول الکترون دوست می‌باشد. همچنین ناحیه‌ای با بیشترین بار مثبت، به رنگ آبی بوده و محل مناسبی برای حمله مولکول هسته دوست می باشد. از این حیث، MEP حائز اهمیت است که به منظور نشان دادن اندازه مولکول، شکل مولکول به صورت مراکز با پتانسیل الکتروستاتیک منفی و مثبت، به صورت یک محدوده رنگی به کار می‌رود. به طور کلی موقعیت‌های هسته دوست و الکترون دوست در یک مولکول توسط MEP مشخص می شود و می توان موقعیت های فعال برای شرکت در واکنش را پیش بینی نمود [۳۱-۲۹].

اندیس های واکنش پذیری مولکول

در بسیاری از ترکیبات هتروسیکل شامل الکترون های π مزدوج، انتقال دانسیته الکترونی درون مولکولی از جفت الکترون اوربیتال دهنده π (پیوندی یا غیر پیوندی) به اوربیتال های ضدپیوندی پذیرنده الکترون، از طریق پیوند های مزدوج یگانه - دوگانه، موجب تغییراتی در قطبش پذیری و ممان دوقطبی مولکول می شود. اساساً، ممان دوقطبی یک مقیاسی از عدم تقارن در پخش بار مولکول می باشد. ممان دوقطبی (μ برحسب دبا^۲)، یکی از عوامل مؤثر بر روی انرژی و پایداری صورتبندیهای متفاوت ترکیبات شیمیایی می باشد. روش نظریه تابعی چگالی روش مفیدی برای بررسی ویژگی های

در مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، زاویه های دووجهی $\phi_{110-109-113-134} = -9/64$ و $\phi_{107-55-64-108} = -5/13$ و $\phi_{66-64-55-107} = 171/34$ و $\phi_{120-118-124-114} = -178/45$ و $\phi_{115-109-113-134} = -38/58$ و $\phi_{120-118-124-131} = 2/36$ نسبت به این زاویه ای دووجهی در ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد به تنهایی، به ترتیب $\phi_{66-64-55-107} = 170/35$ و $\phi_{115-109-113-134} = 22/29$ و $\phi_{110-109-113-134} = -104/18$ و $\phi_{107-55-64-108} = -6/27$ و $\phi_{120-118-124-131} = -176/94$ و $\phi_{120-118-124-114} = 3/11$ و بزرگتر شده است. بنابراین اختلاف در پارامترهای ساختاری در مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد با مواد اولیه واکنش دهنده (نانولوله بور نیتريد و ویتامین ب۶ را می توان با افزایش انرژی های رزونانسی ناشی از نامستقرار الکترونی از سوی مولکول ویتامین ب۶ به نانولوله بور نیتريد و نیز با افزایش انرژی های رزونانسی ناشی از نامستقر شدن الکترونی از سوی نانولوله بور نیتريد به مولکول ویتامین ب۶ توجیه نمود. بنابراین تغییرات پارامترهای ساختاری می تواند یکی از راه های توجیه انجام واکنش جذب فیزیکی از طریق انتقالات الکترونی بین دو سیستم درگیر در واکنش باشد [۲۲].

پتانسیل الکتروستاتیک مولکول^۱

یکی از خصوصیت های مفید برای مطالعه واکنش پذیری تعیین پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی می باشد. پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی نشان می‌دهد که ناحیه ای با بیشترین بار منفی به رنگ قرمز بوده و محل مناسبی برای حمله مولکول الکترون دوست می باشد. همچنین ناحیه ای با بیشترین بار مثبت، به رنگ آبی بوده و محل مناسبی برای حمله مولکول هسته دوست می باشد، از این نظر حائز اهمیت است که به منظور نشان دادن اندازه و شکل مولکول به صورت مراکز با پتانسیل الکتروستاتیک منفی و مثبت، به صورت یک محدوده به کار می‌رود. به طور کلی موقعیت های هسته دوست و الکترون دوست در یک مولکول مشخص می شود و می توان موقعیت های فعال برای شرکت در واکنش را نیز پیش بینی نمود [۲۹]. در مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد، به دلیل اثر القایی الکترون کشندگی نیتروژن حلقه هتروسیکل، دانسیته بار مثبت بر روی اتم های حلقه هیدروکسی پیریدین غالب است. با رزونانس دانسیته بار را به سمت مرکز واکنش (اکسیژن های گروه فسفات) هدایت می شود و دانسیته بار منفی بر روی اتم های اکسیژن اطراف فسفر در ویتامین ب۶ (بخشی که درگیر واکنش بوده) غالب است و به این ترتیب مراکز واکنش پذیر در این کمپلکس مشخص می شود (شکل ۹).

(۱) MEP (Molecular electrostatic potential)

(۲) Debye

جدول ۱۰- اندیس‌های واکنش پذیری برای ویتامین ب ۶، نانولوله بور نیتريد و مخلوط مولکول ویتامین ب ۶- نانولوله بور نیتريد بر حسب واحد الکترون ولت

ویتامین ب ۶	نانولوله بور نیتريد	ویتامین ب ۶- نانولوله بور نیتريد	اندیس‌های واکنش پذیری
-۶/۷۲۳۳	-۶/۴۷۳۲	-۶/۲۸۶۰	$E_{HOMO} / (eV)$
-۲/۱۶۱۸	-۰/۰۷۲۱	-۲/۷۶۸۸	$E_{LUMO} / (eV)$
۴/۵۶۱۴	۶/۴۰۱۱	۳/۵۱۷۱	Energy gap (Eg) / (eV)
۶/۷۲۳۳	۶/۴۷۳۲	۶/۲۸۶۰	Ionization potential (EI) / (eV)
۲/۱۶۱۸	۰/۰۷۲۱	۲/۷۶۸۸	Electron affinity (EA) / (eV)
۴/۴۴۲۵	۳/۲۷۲۶	۴/۵۲۷۴	Electronegativity (χ) / (eV)
۲/۲۸۰۷	۳/۲۰۰۵	۱/۷۵۸۵	Global hardness (η) / (eV)
-۴/۴۴۲۵	-۳/۲۷۲۶	-۴/۵۲۷۴	Chemical potential (μ) / (eV)
۴/۳۲۶۷	۱/۶۷۳۲	۵/۸۲۷۹	Global electrophilicity (ω) / (eV)
۱/۱۴۰۳	۱/۶۰۰۲	۰/۸۷۹۲	Chemical softness (S) / (eV ⁻¹)
۳/۳۷۱۳	۰/۰	۶/۳۳۲۹	Dipole Moment / (Debye)
۱/۹۴۷۸	۱/۰۲۲۵	۲/۵۷۴۵	ΔN_{max}
-	-	۰/۱۰۶۷	ΔN_{max} (in reaction)

انرژی آن مرتبط است. بررسی شکاف انرژی اوربیتال های مولکولی هومو - لومو، نشان می‌دهد که یک مولکول نرم شکاف انرژی کوچکی دارد و یک مولکول سخت شکاف انرژی بزرگی دارد. برهمکنش‌های اوربیتالی پایدار کننده با کاهش سطح انرژی اوربیتال پذیرنده الکترون و افزایش سطح انرژی اوربیتال دهنده الکترون افزایش می‌یابد [۳۵ و ۳۶]. همچنین در مخلوط کپسوله شده ویتامین ب ۶- نانولوله بور نیتريد، با کاهش شکاف انرژی Eg، میزان پارامتر سختی کمتر شده، همچنین پارامتر نرمی کاهش یافته و مقادیر الکترون‌گاتیوی و الکتروفیلیسیته افزایش یافته است همچنین در مخلوط ویتامین ب ۶- نانولوله بور نیتريد در مقایسه با ویتامین ب ۶، سطح انرژی اوربیتال مولکولی هومو بالاتر رفته و سطح انرژی اوربیتال مولکولی لومو پایین‌تر آمده، چنین تغییراتی را می‌توان از طریق اثرات القایی الکترون کشندگی گروه P=O و اثرات رزونانسی الکترون دهنده‌گی گروه هیدروکسی در مخلوط توضیح داد. در اثر واکنش جذب مولکول ویتامین ب ۶ درون نانولوله بور نیتريد، این اثرات دوگانه القایی الکترون دهنده‌گی گروه هیدروکسی و الکترون کشندگی گروه P=O خود را نشان داده و منجر به چنین تغییراتی می‌شود.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از محاسبات مکانیک کوانتومی در سطح نظری B3LYP/6-31G* و تحلیل NBO، نشان دهنده ویژگی‌های ساختاری،

ساختارهای شیمیایی براساس اندیس واکنش‌پذیری مولکول‌ها می‌باشد. میزان گشتاور دوقطبی (برحسب دبا)، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ)، سختی شیمیایی (η)، الکتروفیلیسیته (w)، الکترون‌گاتیویته (χ) و نرمی شیمیایی (S)، میزان انتقال بار (ΔN_{max}) در حالت تعادلی در دمای T شکاف انرژی اوربیتال‌های مولکولی هومو - لومو، انرژی الکترون‌خواهی (EA) و انرژی یونش (EI) برحسب الکترون ولت به روش B3LYP در سطح 6-31g* محاسبه شده و نتایج در جدول ۱۰ آورده شده است. نتایج براساس معادلات ذیل محاسبه می‌شود [۳۳ و ۳۴]:

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r),T} = -\mu \quad (2)$$

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r),T} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r),T} \quad (3)$$

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

طبق نظریه پائولینگ، مفهوم الکترون‌گاتیویته (χ) به عنوان توانایی یک اتم در مولکول برای جذب الکترون و الکتروفیلیسیته (w) به عنوان مقیاسی از قدرت الکتروفیلی (الکترون دوستی) مولکول‌ها بیان می‌شود. لیکن، پتانسیل شیمیایی (μ) مولکول توسط معادلات ذیل محاسبه می‌شود [۳۳ و ۳۴].

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} = -\chi \quad (5)$$

$$\eta = \frac{E_{HOMO} - E_{LUMO}}{2} \quad (6)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (7)$$

$$w = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (8)$$

$$\Delta N_{max} = \frac{(\mu_B - \mu_A)}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (9)$$

$$EI = -E_{HOMO} \quad (10)$$

$$EA = -E_{LUMO} \quad (11)$$

نتایج حاصل از محاسبات B3LYP/6-31G* نشان می‌دهد زمانی که مولکول ویتامین ب ۶ در حضور نانولوله بور نیتريد قرار می‌گیرد، در فاز گازی شکاف انرژی در مخلوط کپسوله شده ویتامین ب ۶- نانولوله بور نیتريد، ($Eg = 3/517$ الکترون ولت) نسبت به شکاف انرژی در مولکول ویتامین ب ۶ به تنهایی ($Eg = 4/561$ الکترون ولت) کاهش یافته است. از طرفی واکنش‌پذیری یک مولکول به شکاف

یافته است. این مسأله با استفاده از اثرات رزونانسی ناشی از عدم استقرار الکترونی از ویتامین ب۶ سوی نانولوله بور نیتريد و بالعکس در مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله قابل توجهی می باشد. نتایج حاصل از محاسبات B3LYP/6-31G* نشان می دهد زمانی که مولکول ویتامین ب۶ در حضور نانولوله بور نیتريد قرار می گیرد، شکاف انرژی در مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد ($E_g = 2/926$ eV) نسبت به شکاف انرژی در مولکول ویتامین ب۶ تنهایی ($E_g = 2/955$ eV) کمتر شده، پارامتر نرمی اندکی کاهش یافته و میزان پارامتر سختی و انرژی الکتروخواهی و نیز مقادیر الکترونگاتیوی و الکتروفیلیسیته افزایش یافته است. چنین تغییراتی را می توان از طریق اثرات القایی الکترون کشندگی گروه کربونیل و اثرات رزونانسی الکترون دهندگی گروه هیدروکسی در مخلوط توضیح داد. نتایج حاصل از محاسبات نظری نشان می دهد که جذب ویتامین درون نانولوله بور نیتريد به خوبی انجام شده. بنابراین امکان اصلاح نانولوله ها به عنوان یک جاذب مؤثر برای جذب مولکول ویتامین ب۶ در فاز گازی و محلول وجود دارد. این نتایج دریچه ای به سوی اصلاح شیمیایی نانولوله ها به منظور گسترش کاربرد آنها در صنعت و تکنولوژی فراهم می نماید.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب قدردانی خود را از کلیه مراکز تحقیقاتی که در این پژوهش همکاری کردند، اعلام می دارد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۰۴

انرژی تئوریک، و برهمکنش های استریوالکترونی و میزان واکنش پذیری ویتامین ب۶ در حضور نانولوله بور نیتريد آرمچیر (۶۶) تک دیواره با طول ۸ آنگستروم می باشد. ساختار الکترونی بسیار پایدار این ترکیبات، از طریق اسکن کردن زوایای دووجهی و پیوندی و فاصله پیوندی بین و نانولوله بور نیتريد آرمچیر (۶۶) با طول ۸ nm تک دیواره با استفاده از محاسبات در سطح نظری B3LYP/6-31G* تعیین می شود. از بین تمامی جهت های مورد بررسی برای برهمکنش ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد، بهترین ساختار با انرژی کمینه بدست آمد. در فاز گازی با انرژی جذب $12/962$ - کیلوکالری بر مول و در فاز حلال با انرژی جذب $7/895$ - کیلوکالری بر مول که نشان می دهد واکنش جذب گرمازا بوده و از نظر انرژی در هر دو فاز انجام پذیر است. مقادیر تغییرات اختلاف انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی بین مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد با ترکیبات اولیه ویتامین ب۶ و نانولوله در فاز گازی به ترتیب عبارتند از: $-4/080$ ، $-11/471$ و $-0/038$ - کیلوکالری بر مول. بر اساس نتایج حاصل از محاسبات انجام شده در سطح نظری B3LYP/6-31G*، مقادیر تغییرات اختلاف انرژی آزاد گیبس حلال پوشی، تغییرات آنتالپی حلال پوشی و تغییرات آنتروپی در واکنش ویتامین ب۶ و نانولوله بور نیتريد در فاز آبی به ترتیب عبارتند از: $-6/505$ ، $-0/558$ و $-0/040$ - کیلوکالری بر مول. میزان تغییرات آنتالپی در فاز آبی و فاز گازی $4/966$ می باشد و نشان می دهد واکنش جذب ویتامین درون نانولوله بور نیتريد در فاز گازی و فاز آبی از نظر انرژی انجام پذیر می باشد. با توجه به اینکه میزان تغییرات انرژی آزاد گیبس ΔG و تغییرات آنتالپی واکنش ΔH محاسبه شده در فاز گازی و فاز آبی، گرمازا بودن واکنش را توجیه می نماید، اثرات نامستقر شدن الکترونی نیز در توجیه افزایش پایداری ناشی از رزونانس الکترونی در ساختار ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد موفق می باشد. براساس نتایج حاصل از محاسبات NBO، ممان دوقطبی ترکیبات از ویتامین ب۶ به مخلوط ویتامین ب۶ - نانولوله بور نیتريد افزایش

منابع

- [1] Mohammadzadeh M., Bostan A., Kadkhodae R., Preparation and Characterization of α -Tocopherol-Loaded Nano-Lipid Carriers: Effect of Lipid Type and Carrier Oil Content, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (ijcce)*, **40(3)**: 715-724 (2021).
- [2] Mendes R.G., Bachmatiuk A., Büchner B., Cuniberti G., Rummeli M.H., Carbon Nanostructures as Multi-Functional Drug Delivery Platforms. *J. Mater. Chem. B*. **1(4)**: 401-428 (2013).

- [3] Rastogi V., Yadav P., Bhattacharya S.S., Mishra A.K., Verma N., Verma A., Pandit J.K., [Carbon Nanotubes: An Emerging Drug Carrier for Targeting Cancer Cells](#). *J Drug Deliv.* **2(1)**: 1-23 (2014).
- [4] Chakraborty, P., Xiong G., Cao L., Wang Y., [Lattice Thermal Transport in Superhard Hexagonal Diamond and Wurtzite Boron Nitride: A Comparative Study with Cubic Diamond and Cubic Boron Nitride](#). *Carbon*, **139**: 85e93 (2018).
- [5] Lu F., Wang F., Cao L., [Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials: Advances Towards Bioapplications](#). *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **4(10)**: 949-961 (2012).
- [6] Mirzababaei M., Larijani K., Hashemi-Moghaddam H., Mirjafary Z., Madanchi H., [In Vitro Targeting of NL2 Peptide Bounded on Poly L-DOPA Coated Graphene Quantum Dot](#). *J. Fluorescence*. **31(1)**: 279-288 (2021).
- [7] Abdoli M., Saeidian H., Kakanejadifard A., [The Interaction of Propargylamine-Based Sulfonamide with Pristine, Al and Si Doped Boron Nitride Nanotubes: A Theoretical Study](#). *Comput. Theor. Chem.* **1115**: 323-329 (2017).
- [8] Saeidian H., Shirmohamadi Bahadoran S., Mohammadpour Dounighi N., [Controlled Release of Compsobuthus Scorpion Venom Prepared from Chitosan Nanoparticles as an Antigen Delivery System](#). *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, **39(2)**: 1-10. (2020).
- [9] Mahmoudi M., Saeidian H., [Preparation and Characterization of Memantine Loaded Polycaprolactone Nanocapsules for Alzheimer's Disease](#). *J. Porous Mater.* **28(1)**: 205-212 (2021).
- [10] Maiorova L.A., Erokhina S.I., Pisani M., Barucca G., Marcaccio M., Koifman O.I., Salnikov D.S., Gromova O.A., Astolfi P., Ricc V., [Encapsulation of Vitamin B₁₂ into Nanoengineered Capsules and Soft Matter Nanosystems for Targeted Delivery](#). *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. **182**: 110366 (2019).
- [11] Mujica-Álvarez J., Gil-Castell O., Barra P.A., Ribes-Greus A., Bustos R., Faccini M., Matiacevich S., [Encapsulation of Vitamins A and E as Spray-Dried Additives for the Feed Industry](#). *Molecules*. **25(6)**: 1357 (2020).
- [12] Umadevi P., Aiswarya T., Senthilkumar L., [Encapsulation of Fluoroethanols in Pristine and Stone–Wales Defectboron Nitride Nanotube – A DFT Study](#). *Appl. Surf. Sci.* **345(8)**: 369–378 (2015).
- [13] Gorain B., Chaudhury H., Pandey M., Kesharwani P., Abeer M., Tekade R.K., Hussain Z., [Carbon Nanotube Scaffolds as Emerging Nanoplatform for Myocardial Tissue Regeneration: A Review of Recent Developments and Therapeutic Implications](#). *Biomed. Pharmacother.* **104(1)**: 496-508 (2018).
- [14] Park Sung J., [Development of Nanostructured Lipid Carriers for the Encapsulation and Controlled Release of Vitamin D3](#). *Food Chem.* **225(2)**: 213-219 (2017).
- [15] Siria A., Poncharal P., Bianco A.L., Fulcrand R., Blase X., Purcell S.T., Bocquet L., [Giant Osmotic Energy Conversion Measured in a Single Transmembrane Boron Nitride Nanotube](#). *Nature*. **494(2)**: 455–458 (2013).

- [16] Guerra J., Herrero M.A., Vázquez E., [Carbon Nanohorns as Alternative Gene Delivery Vectors](#). *RSC Adv.* **4(3)**: 27315–27321 (2014).
- [17] CRAMER C.J., [Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models](#). Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, (2004).
- [18] Krüger A., Liang Y., Jarrea G., Stegk J., [Surface Functionalization of Detonation Diamond Suitable for Biological Applications](#). *J. Mater. Chem.* **16(2)**: 2322–2328 (2006).
- [19] Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y., [The Properties and Applications of Nanodiamonds](#). *Nat. Nanotechnol.* **7(4)**: 11–23 (2012).
- [20] Frisch M.J., et al., [Gaussian 09. Revision A.1, Inc.: Wallingford CT.](#) (2009).
- [21] Lesarri A., Vega-Toribio R.D., Suenram D.J., Brugh D., Nori-Shargh J.E., [Structural Evidence of Anomeric Effects in the Anesthetic Isoflurane](#). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13(1)**: 6610–6619 (2011).
- [22] Masnabadi N., Nori-Shargh D., Azarakhshi F., Zamani Ganji H., Abbasi M., Karamad S., Kasaei Gh., [Hybrid-Density Functional Theory, MO Study, and NBO Interpretation of Conformational Behaviors of 2-Halo-1,3-Dioxanes and Their Dithiane and Diselenane Analogs](#). *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* **187(2)**: 305–320 (2012).
- [۲۳] نوروزی علیرضا، مطالعه نظری جذب داروی پنی سیلایمین بر روی نانو لوله‌ی تک جداره بورنیتريد فرم صندلی ۵۵. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۰(۴): ۲۱ تا ۳۲ (۱۴۰۰).
- [24] Glendening D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F., [Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, NBO version 5.G.](#) (2004).
- [25] Seminario J.M. and Politzer P., [Modern Density Function Theory, a Tool for Chemistry](#), Elsevier, Amsterdam (1995).
- [26] Cancès, E., [A New Integral Equation Formalism for the Polarizable Continuum Model: Theoretical Background and Applications to Isotropic and Anisotropic Dielectrics](#). *J. Chem. Phys.* **107**: 3032 (1997).
- [27] Beyatricks K.J., Dhananjaya, [Development of Fast Dissolving Oral Films Containing Vitamin B6 for Nausea and Vomiting of Pregnancy \(NVP\)](#), *J. Drug Delivery Therapeutics.* **9(3)**: 51–59 (2019).
- [28] Singh, B., Kaur, G., Singh, P., [Nanostructured Boron Nitride with High Water Dispersibility for Boron Neutron Capture Therapy](#). *Sci Rep.* **6**: 35535 (2016).
- [29] Tasi G., Palinko I., Nyerges L., Fejes P., Foerster H., [Calculation of Electrostatic Potential Maps and Atomic Charges for Large Molecules](#). *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33**: 296–299 (1993).
- [30] Alipour M. and Mohajeri A., [Molecular Electrostatic Potential as a tool for Evaluating the Etherification Rate Constant](#). *J. Phys. Chem. A.* **114(27)**: 7417–7422 (2010).
- [31] Lakshminarayanan S., Jeyasingh V., Murugesan K., Selvapalam N., Dass G., [Molecular Electrostatic Potential \(MEP\) Surface Analysis of Chemo Sensors: An Extra Supporting Hand for Strength, Selectivity & Non-Traditional Interactions](#). *J. Photochem. Photobiol.* **6**: 100022–4 (2021).

- [32] Sen K.D., Jorgensen C.K., [Electronegativity, Structure and Bonding](#). Springer-Verlag: New York. (1987).
- [33] Keefer E.W., Botterman B.R., Romero M.I., Rossi A.F., Gross G.W., [Carbon Nanotube Coating Improves Neuronal Recordings](#). *Nat. Nanotechnol.* **3(2)**: 434–439 (2008).
- [34] Al-Jamal K.T., Nunes A., Methven L., Ali-Boucetta H., Li S., Toma F.M., Herrero M.A., Al-Jamal W.T., Ten Eikelder H.M.M., Foster J., [Degree of Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes Determines Tissue Distribution and Excretion Profile](#). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **51(4)**: 6389–6393 (2012).
- [35] Bhattacharya K., Mukherjee S.P., Gallud A., Burkert S.C., Bistarelli S., Bellucci S., Bottini M., Star A., Fadeel B., [Biological Interactions of Carbon-Based Nanomaterials: From Coronation to Degradation](#). *Nanomed. NBM.* **12(3)**: 333–351 (2016).
- [36] Niskanen J., Zhang I., Xue Y., Golberg D., Maysinger D., [Boron Nitride Nanotubes as Vehicles for Intracellular Delivery of Fluorescent Drugs and Probes](#). *Nanomedicine.* **11(2)**: 447–463 (2016).