

مطالعه تئوری جذب پیرولیدین-۲-آمین عاملدار شده بر روی نانو صفحه بور نیتريد

زهرا جوانشیر^{۱*}، سعید جامه بزرگی^۲، ام البنین جمالی^۳

^۱ گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر

^۲ گروه شیمی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان

^۳ گروه شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک

چکیده

در این پژوهش اثر گروههای الکترون کشنده و الکترون دهنده بر جذب پیرولیدین ۲-آمین بر روی نانو شیت بور نیتريد بررسی شدند. ابتدا ترکیب پیرولیدین ۲-آمین با گروههای عاملی CH_3 , NH_2 , OCH_3 , CN , NO_2 استخلاف دار شدند و جذب ترکیبات پیرولیدین ۲-آمین استخلاف دار شده بر روی نانو صفحه بور نیتريد بررسی شدند. گاف انرژی HOMO-LUMO، ممان دو قطبی، پارامترهای ساختاری، سختی، پتانسیل شیمیایی و شاخص الکتروندوستی نانو صفحه بور نیتريد و کمپلکس ها محاسبه شدند. محاسبات با استفاده از نظریه تابعی دانسیته با روش B3LYP و با مجموعه پایه 6-31G* انجام شدند. نتایج به دست آمده از جذب پیرولیدین ۲-آمین عامل دار شده با گروههای الکترون کشنده و الکترون دهنده نشان میدهد که این کمپلکسها با افزایش الکترون کشندگی گروهها با ترتیب با انرژی ۱۷,۴۴-، ۲۲,۷۷-، ۲۳,۱۵-، ۲۳,۵۹- و ۳۲,۴۴- کیلو کالری بر مول در سطح نانو صفحه جذب شده و سبب کاهش قابل توجهی در شکاف انرژی نانو صفحه بور نیتريد می شود.

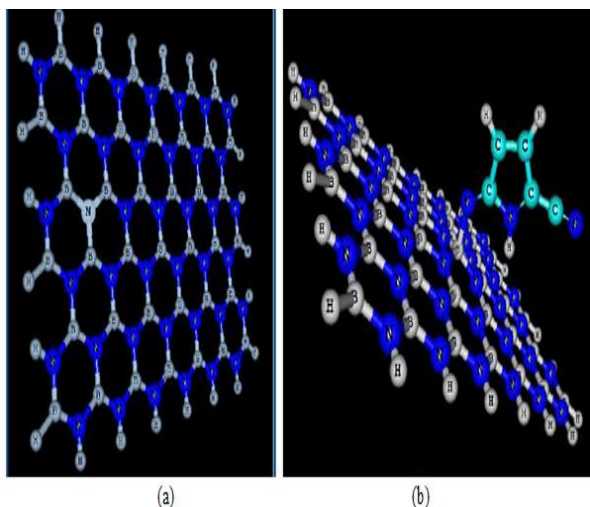
کلمات کلیدی: پیرولیدین ۲-آمین عاملدار، نانو صفحه بور نیتريد، جذب، نظریه تابعیت چگالی

ایمیل نویسنده مسئول: Z_chem2005@yahoo.com

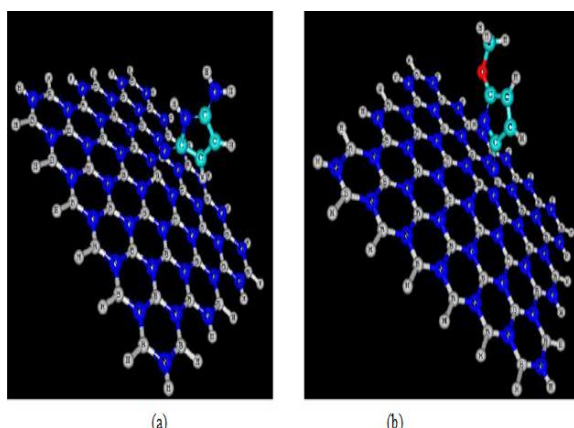
۱-مقدمه

درسالهای اخیر پژوهش های وسیعی درزمینه فناوری نانو و کاربردهای آن انجام شده است. صفحات نانو گرافن، ورق های گرافن هستند که با توجه به ویژگی های بسیار و سازگاری آنها برای دانشمندان مهم هستند. به همین دلیل مطالعات زیادی در مورد نانولوله های کربن-کربن انجام شده است. [۱،۲] بعد ها علاوه بر صفحات نانوغرافن، دیگر نانو ورقه ها مانند بور نیتريد توسط محققین مورد مطالعه قرار گرفته شد. و کارهای محاسباتی وسیعی در این زمینه انجام شدند. کاربرد نانونیتريد های بور برای افزایش ویژگیهای آنها کار جدیدی است که اخیرا انجام شده است. نانو نیتريد های بور دارای سازگاری زیستی خوب [۳] و سمیت ناکافی [۴] هستند. همچنین از این ترکیبات به عنوان مواد جدید برای تحویل ژن، ترکیبات دارویی، درمان، و تشخیص استفاده می شود [۵]. همچنین به دلیل کاربرد های مختلف نانوصفحات بور نیتريد، سنتز آنها بررسی شدند [۶-۸]. نانوساختارهای بور نیتريد به علت دارا بودن خواص منحصر بفرد مانند مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا، هدایت حرارتی زیاد و غیره، برای این مواد و مشتقات دوپه شده آنها قابلیت های کاربردی زیادی ایجاد کرده اند. همچنین در زمینه مطالعات محاسباتی در راستای تقویت هدفمند ساختار الکترونی نانو

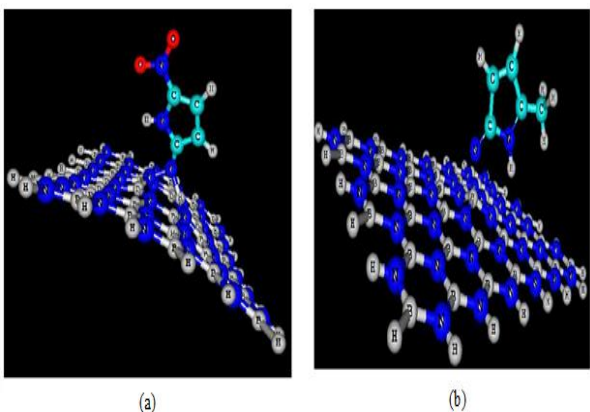
صفحات بور نیتريد روشهایی مثل عاملدار کردن [۹]، دوپه کردن [۱۰ و ۱۱] و غیره توسعه داده شده و مطالعات زیادی درزمینه ی کاربردهای این مواد به عنوان حسگرهای زیستی و جاذبهای مولکولی صورت گرفته است. یکی از روشهای محاسباتی که امروزه به طور وسیع برای تعیین خواص الکترونی، اوربیتالی و ترمودینامیکی جاذب ها، سنسورها و حامل های دارو استفاده می شود روش محاسباتی نظریه تابعیت چگالی (DFT) می باشد که با استفاده از نرم افزار گوسین انجام می گیرد. نظریه DFT یکی از پرکاربردترین روش های موجود در شیمی و فیزیک محاسباتی می باشد که ویژگی های سیستم های چند الکترونی را به وسیله تابع های چگالی الکترون که به آن وابسته است، بیان می کند. از جمله مطالعات انجام شده در این زمینه محاسبات DFT مربوط به جذب گاز N_2O بر روی نانو صفحه بورنیتريد [۱۲ و ۱۳] و نیز مطالعاتی که نشان دادند که نانو صفحه بور نیتريد به عنوان سنسور مناسبی برای گازهای جذب گازهای CO , NO , NH_3 , CO_2 و استون می باشد. [۱۴-۱۷] همچنین نشان داده شده است که نانو ذرات BN و مشتقات آن می توانند حضور CO , nitrofenol, N_2O , SO_2 و غیره را شناسایی کنند [۱۴-۱۸].



شکل ۱. (a) ساختار ایتیمایز شده نانو صفحه بور نیتريد (b) ساختار ایتیمایز شده پیرولیدین ۲- آمین استخلاف دار شده با CN بر روی نانو صفحه بور نیتريد



شکل ۲. (a) ساختار ایتیمایز شده پیرولیدین ۲- آمین استخلاف دار شده با NH_2 بر روی نانو صفحه بور نیتريد (b) ساختار ایتیمایز شده پیرولیدین ۲- آمین استخلاف دار شده با OCH_3 بر روی نانو صفحه بور نیتريد



شکل ۳. (a) ساختار ایتیمایز شده پیرولیدین ۲- آمین استخلاف دار شده با NO_2 بر روی نانو صفحه بور نیتريد (b) ساختار ایتیمایز شده پیرولیدین ۲- آمین استخلاف دار شده با CH_3 بر روی نانو صفحه بور نیتريد

در بین ساختارهای متداول که معمولاً در کاتالیزورها آلی یافت میشوند، ساختار ثانوی آمین پنج عضوی از پیرولیدین به عنوان یک ساختار اختصاصی [۱۹] با ظرفیت قدرتمند در آمینوکاتالیزها [۲۰] شناسایی شده است. و نیز در سالهای اخیر مطالعاتی بر روی برهم کنش نانولوله های کربنی استخلاف شده با پیرولیدین انجام شده است. [۲۱ و ۲۲] در این مطالعه محاسبات شیمیایی کوانتومی به منظور بررسی افزایش تعامل و هدایت نانو ورق های بورنیتريد (BNNT) با جذب ترکیبات پیرولیدین ۲- آمین استخلاف دار شده با گروه های عملکردی مانند NO_2 ، CN ، OCH_3 ، NH_2 و CH_3 بر روی نانو صفحه بور نیتريد بررسی شدند.

۲- بخش تجربی یا فعالیت های آزمایشگاهی

مطالعه نظری نانو صفحه بور نیتريد نشان داده است که دارای سطحی با ساختار مناسب برای جذب مولکولهای گوناگون است. [۱۸] از این رو در این پژوهش نانو صفحه بور نیتريد به عنوان جاذب انتخاب شده و جذب مولکولهای پیرولیدین ۲- آمین با استخلاف گروههای عاملی الکترون کشنده و الکترون دهنده NO_2 ، CN ، OCH_3 ، NH_2 ، CH_3 بر روی نانو صفحه بور نیتريد بررسی شدند. برای رسیدن به پایدارترین ساختار، نانو صفحه اولیه تحت محاسبه های بهینه سازی ساختار قرار گرفته سپس مولکولهای پیرولیدین ۲- آمین عاملدار شده هر یک به صورت جداگانه بر سطح نانو صفحه قرار داده شده و با مطلوب ترین حالت بهینه شدند. محاسبات با استفاده از نرم افزار Gaussian 03 و نظریه تابعی دانسیته (DFT) و روش B3LYP و سری پایه 6-31G* انجام شدند.

حالت تابعیت چگال (DOS)، آنالیز اوربیتال های مرزی مولکولی (FMO) و همچنین محاسبات مربوط به ممان دو قطبی - گاف انرژی (HOMO-LUMO) سختی کل - نرمی و الکتروندوستی کمپلکسها توسط این نرم افزار محاسبه شدند. B3LYP رایج ترین تابع چگالی در مطالعه مواد نانو ساختار مبتنی بر تکثیر اطلاعات تجربی است. [۲۳-۲۸] برای رسم نقاط تابع چگال از نرم افزار گوسام استفاده شده است. [۲۹]

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

ساختار ایتیمایز شده نانو صفحه بور نیتريد و کمپلکسهای ایتیمایز شده در شکل ۱-۳ نشان داده شده اند.

انرژی اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده می‌باشد. $EA = (-E_{LUMO})$ الکترون آفینیت پائین‌ترین انرژی اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده می‌باشد. مطابق تئوری اوربیتال‌های مولکولی و با تقریب کمی با تئوری کوپمن IP و EA می‌تواند با انرژی اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO به صورت $IP = (-E_{HOMO})$ و $EA = (-E_{LUMO})$ جایگزین شود [۳۴]. شاخص الکتروفیلیته توسط پار [۳۵] تعریف شده است.

$$\begin{aligned} EA &= -E_{LUMO} & (2) \\ IP &= -E_{HOMO} & (3) \\ \eta &= [(I-A)/2] & (4) \\ [S=1/2\eta] & (ev)^{-1} & (5) \\ \mu &= [-(I+A)/2] & (6) \\ \omega &= [\mu^2/2\eta] & (7) \\ Eg &= [ELUMO-EHOMO](ev) & (8) \end{aligned}$$

سختی شیمیایی یک مولکول نشان دهنده پایداری شیمیایی است. گاف انرژی HOMO-LUMO می‌تواند نشان دهد که مولکول سخت یا نرم است. مولکول‌های با گاف انرژی بالا به عنوان سخت و مولکول‌های با گاف انرژی کم به عنوان نرم شناخته شده است. مولکول‌های نرم قطبش‌پذیر مطابق نتایج سختی شیمیایی گروه الکترون کشنده NO_2 با ۱٫۸۹ و گروه الکترون دهنده OCH_3 با ۱٫۹۲ بالاترین نسبت به سایر گروه‌هاست. (جدول ۲)

طبق تئوری اوربیتال مولکولی سختی شیمیایی یک مولکول نشان دهنده پایداری شیمیایی است و مولکول‌های سخت پایداری بیشتری دارند.

تر از مولکول‌های سخت هستند به این دلیل که آنها نیاز به انرژی کمی به برانگیخته شدن دارند. [۳۶]

نرمی، مقیاسی از واکنش‌پذیری است [۳۷] و مقادیر بدست آمده برای نرمی در ترکیب‌های مختلف نشانگر آن است که نرمی بیشتر نشان دهنده واکنش‌پذیری بیشتر ترکیب است. با توجه به مقادیر جدول ۲ بیشترین نرمی مربوط به کمپلکس نانو صفحه با پیرولیدین ۲- آمین عاملدار شده با CN با مقدار ۰٫۵۲۵۷ الکترون ولت را دارا می‌باشد. (جدول ۲) شاخص الکترون‌دوستی، اندازه‌گیری از توانایی گونه‌ها به پذیرش تعدادی الکترون است. شاخص الکترون‌دوستی کل (ω) با استفاده از پارامترهای الکترون‌گاتیوی و سختی شیمیایی برآورد می‌شود با توجه به مقادیر به دست آمده بیشترین الکترون‌دوستی مربوط به گکمپلکس با گروه عاملی CN، با مقدار ۱۴٫۲۲۴۲ الکترون ولت می‌باشد.

انرژی جذب این کمپلکسها با استفاده از فرمول (1) محاسبه شدند. [۳۰]

$$E_{ads} = E_{(BN/PA/X)} - [E_{(h-BN)} + E_{(PA/X)}] \quad (1)$$

مقدار عددی $E_{(BN/PA/X)}$ انرژی جذب کمپلکسها و $E_{(h-BN)}$ انرژی نانو صفحه بور نیتريد و $E_{(PA/X)}$ انرژی ترکیب هتروسیکل پیرولیدین ۲- آمین عامل دار شده با گروههای ذکر شده در جدول ۱ گزارش شده اند.

محاسبات نشان دادند که برهم کنش ترکیب هتروسیکل پیرولیدین ۲- آمین با همه استخلافها از سمت نیتروژن گروه آمین هتروسیکل با اتم بور نیتريد می باشد اتم بور به علت داشتن اربیتال خالی، گیرنده الکترون بوده و اتم نیتروژن گروه آمین شاخه ترکیب هتروسیکل به علت داشتن جفت الکترون غیر پیوندی دهنده مناسبی بوده و امکان موثرترین برهم کنش ترکیب با نانو صفحه را فراهم میکند.

اثرات رزونانسی به وسیله دهنده‌گی یا کشندگی الکترون از طریق همپوشانی اربیتال مولکولی π با الکترونهای π حلقه آروماتیک و یا جفت الکترون اعمال می گردد استخلافهای مثل NO_2 ، CN از طریق اتمهای دارنده اربیتالهای π به حلقه آروماتیکی پیوند دارند و در نتیجه الکترونهای π حلقه می توانند در این استخلافها نامستقر شوند و الکترونهای π آروماتیک به طور رزونانسی به طرف استخلافها جابه جا می شوند و در نتیجه یک بار مثبت در حلقه ایجاد می کنند و حلقه نسبت به هسته دوست فعال می شود.

و گروههای الکترون کشنده اثر کشندگی قوی روی نیتروژن حلقه هتروسیکل ایجاد می کنند. گروه الکترون کشنده NO_2 قویترین جذب را با ۳۲٫۴۴ - کیلو کالری برمول بر روی نانو صفحه دارا می باشد.

از میان گروههای الکترون دهنده CH_3 ، NH_2 ، OCH_3 گروه OCH_3 با انرژی جذب ۲۳٫۱۵ - کیلو کالری بر مول بیشترین جذب را دارا می باشد.

جدول ۱: انرژی های جذب کمپلکسهای نانو صفحه نیتريد بور

BN nano-sheet	Nano sheet-CN	Nano sheet-NH ₂	Nano sheet-NO ₂	Nano sheet-OCH ₃	Nano sheet-CH ₃
E_{ads}^{-1} (kcalmol ⁻¹)	-23.595	-22.779	-32.443	-23.155	-17.445

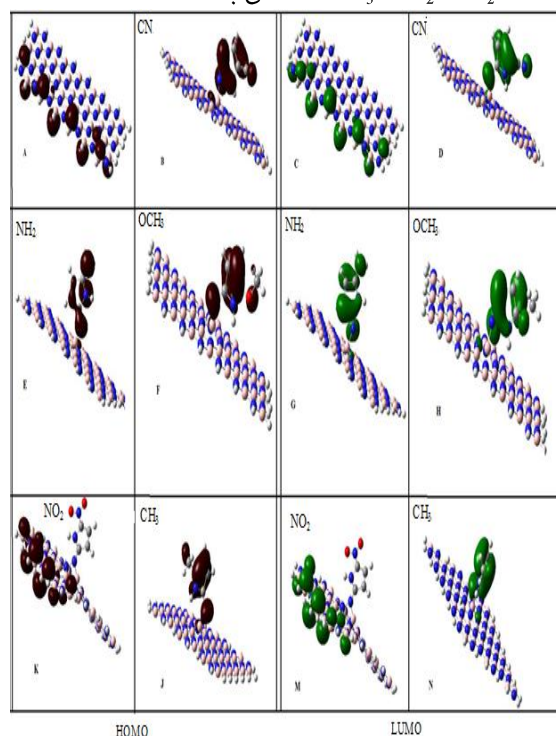
برای درک واکنش‌های مولکولی از مقادیر شیمیایی در نظریه کاربردی چگالی در پتانسیل شیمیایی [۳۱] سختی کل [۳۲] نرمی کل و شاخص الکتروفیلیته [۳۳] الکترون‌گاتیوی و درک واکنش-های شیمیایی استفاده شد.

پایداری مولکول مربوط به سختی است که ابزاری برای درک واکنش شیمیایی است. $IP = (-E_{HOMO})$ پتانسیل یونش، بالاترین

جدول ۲. پارامترهای انرژی کمپلکسهای پیرولیدین ۲-آمین استخلاف دار جذب شده روی نانو صفحه بور نیتريد

paramet rs	Nanosh eet	Nanoshe et-CN	Nanoshe et-NH ₂	Nanosh eet-NO ₂	Nanoshee t-OCH ₃	Nanosh eet-CH ₃
E HOMO	-6.2831	-6.1524	-5.5865	-5.3116	4.2857	-5.8504
E LUMO	-0.3564	-4.2504	-3.1102	-1.5129	-0.4356	-3.5211
Eg	5.93	1.90	4.47	3.80	3.85	2.23
IP	6.2831	6.1524	5.5865	5.3116	4.2857	5.8504
EA	0.3564	4.2504	3.1102	1.5129	0.4356	3.5211
η	2.96	0.951	1.2381	1.8993	1.9250	1.1645
S	0.1689	0.5257	0.4038	0.2632	0.2597	0.4478
μ	-3.3197	-5.2014	-4.3483	-3.4125	-2.3606	-4.6875
ω	1.8615	14.2242	7.6359	3.0651	1.4474	9.4273

پتانسیل شیمیایی اندازه گیری تمایل الکترونها به رهایی از سیستم است. اختلاف پتانسیل شیمیایی بالا بین دو سیستم به انتقال الکترون کمک می کند کمترین پتانسیل شیمیایی مربوط به کمپلکس با گروه عاملی CN، با مقدار -5.2014 الکترون ولت می باشد. و پتانسیل شیمیایی برای گروههای عاملی به ترتیب $CN < CH_3 < NH_2 < NO_2 < OCH_3$ می باشد.

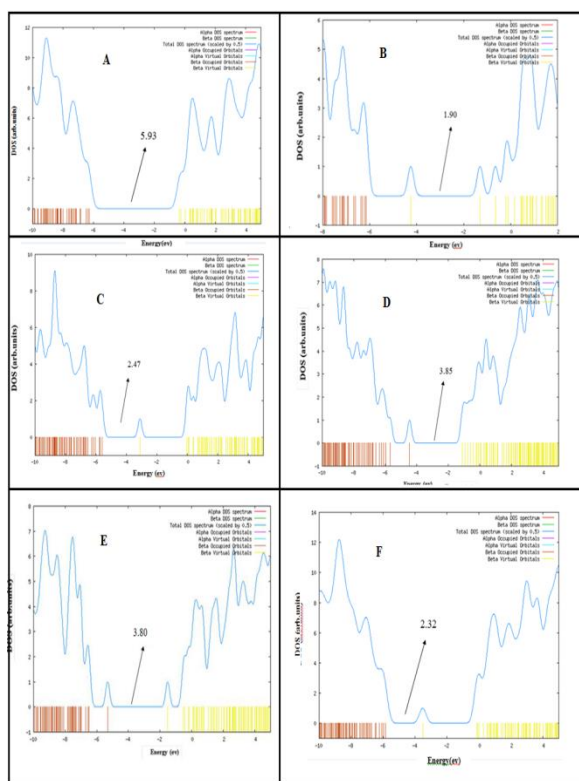


شکل ۴. اوربیتال های HOMO و LUMO نانو صفحه و کمپلکسهای نانو صفحه با پیرولیدین ۲-آمین عاملدار شده با پیرولیدین

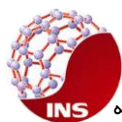
همچنین در این تحقیق پارامترهای ساختاری HOMO بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، LUMO پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده می باشد اوربیتال مرزی LUMO برای کمپلکس ها شیف قابل ملاحظه ای نسبت به نانو صفحه بور نیتريد داشته بطوریکه در گروه عاملی NO₂ از -3.51 به -1.51 و در CN به -4.25 و در NH₂ به -3.11 و در OCH₃ به -0.43 و در نهایت در CH₃ به -3.52 شیف پیدا کرده و انرژی گپ از 5.93 به 2.23 در گروه عاملی NO₂، به 1.90 در

گروه عاملی CN، به 4.47 در NH₂، به 3.80 در OCH₃ و 2.23 الکترون ولت در CH₃ شیف پیدا کرده است. اوربیتال مرزی هومو جابه جایی قابل ملاحظه ای بعد از برهم کنش نداشته است.

اختلاف انرژی بین HOMO و LUMO گاف انرژی نامیده می شود. افزایش گاف انرژی بین HOMO و LUMO کمک می کند که مواد از لحاظ شیمیایی مولکول سختی شوند. اختلاف زیاد HOMO و LUMO، پایداری بالا را می رساند. پایداری بالای یک مولکول به مفهوم واکنش پذیری پایین در واکنش های شیمیایی است. و Eg انرژی گپ در نانو صفحه و کمپلکس های ایجاد شده و نمودار DOS در شکل های (۵۰۴) نشان داده شده اند. کاهش انرژی گپ باعث افزایش رسانایی در کمپلکسها می شود. طبق نمودار DOS بیشترین کاهش انرژی گپ مربوط به کمپلکس با گروه عاملی CN با 1.90 الکترون ولت می باشد. نتیجه می شود از بین گروههای الکترون کشنده و الکترون دهنده، گروه الکترون کشنده سیانید بیشترین تاثیر را در افزایش رسانایی کمپلکس ایجاد کرده است. در نتیجه میتوان با تنظیم جهت و شدت میدان الکتریکی میتوان اطلاعات مفیدی برای ساخت نانوحسگرهای جدید برای این مولکولها دست یافت.



شکل ۵. دیاگرام حالت چگالی برهمکنش نانو صفحه بورنیتريد و کمپلکس های نانو صفحه بورنیتريد با پیرولیدین عاملدار شده (A): نانو صفحه بور نیتريد (B): عاملدار با CN، (C): عاملدار با NH₂، (D): عاملدار با OCH₃، (E): عاملدار با NO₂، (F): عاملدار با CH₃



- [12] M. Moradi, *Struc. Chem*, 25, 1457-1463, (2014).
- [13] Y. Yamini, M. Moradi, *Actuat. B Chem*, 197, 274-279, (2014).
- [14] A. Soltani, S.G. Raz, V.J. Rezaei, A.D. Khalaji, M. Savar, *App. Sur. Sci*, 263, 619-625, (2012).
- [15] M.B. Panchal, S. Upadhyay, *Mol Simulat*, 40, 1035-1042, (2014).
- [16] H. Mousavi, J.M. Kurdestany, M. Bagheri, *Appl. Phys. A*, 108, 283-289, (2012).
- [17] F. Behmagham, E. Vessally, B. Massoumi, A. Hosseini, L. Edjlali, *Microstructures*, 100, 350-357, (2016).
- [18] L. Mahdavian, *Sensor Letters*, 14, 280-284, (2016).
- [19] Q.-L. Zhou, Wiley-VCH, (2011).
- [20] M. C. Holland, R. Gilmour, *Angew. Chem*, 54, 3862-3871, (2015).
- [21] M.C. Paiva, W. Xu, M.F. Proença, R.M. Novais, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Nano Lett.* 10, 1764-1768, (2010).
- [22] L.M. Almeida V.J.B. Torres, *P hys. Status Solidi C*, 10, 1163-1166, (2013) .
- [23] A. Ahmadi, J. Beheshtian and M. Kamfiroozi, *J. Mol. Model*, 18, 2653-2658, (2012).
- [24] M. Noei, *Vacuum*, 131, 194-200, (2016).
- [25] C. Tabtimsai, V. Ruangpornvisuti and B. Wanno, *Physica E*, 49, 61-67, (2013).
- [26] E. Vessally, F. Behmagham, B. Massoumi, A. Hosseini and L. Edjlali, *Vacuum*, 134, 40-47, (2016).
- [27] W. Zhou, J. Zhou, J. Shen, C. Ouyang and S. Shi, *J Physics Chem of Solids*, 73, 245-251, (2012).
- [28] M. Najafi, *Vacuum*, 135, 18-21, (2017).
- [29] N.O. Boyle, A. Tenderholt, K. Langner, *J. Comput. Chem.* 29, 839-845, (2008).
- [30] M. Khodam Hazrati, Z. Javanshir, Z. Bagheri, *J. Mol. Graphics Model*, 77, 17-24, (2017).
- [31] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 68, 3801-3807, (1978).
- [32] R.G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983).
- [33] A. Niazi, S. Jameh-Bozorgi, D. Nori-Shargh, *J. Hazard. Mater.*, 151, 603-609, (2008).
- [34] N. Saikia, Deka, *J. Mol. Model*, 19, 1-32, (2012).
- [35] R.G. Parr, L. von Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1922-1924, (1999).
- [36] V. Balachandran, G. Mahalakshmi, A. Lakshmi, A. Janaki, *Spectrochim. Acta. A*, 97, 1101-1110, (2012).
- [37] V. Kumar, S. Kishor, L. M. Ramaniah, *J. Mol. Model.* 19, 3175-3186, (2013).

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق رفتار جذبی و پایداری نانو صفحه بور نیتريد با پیرولیدین ۲- آمین عاملدار شده با ۵ گروه عاملی توسط روش DFT محاسبه شدند. نتایج بدست آمده نشان دادند که دو گروه NO_2 , OCH_3 نسبت به ۳ گروه عاملی دیگر پایداری بیشتری روی نانو صفحه بور نیتريد داشتند. مطابق نتایج، ترتیب برهم کنش نانو صفحه بور نیتريد با پیرولیدین ۲- آمین استخلاف دار شده با ۵ گروه عاملی به صورت $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{OCH}_3 > \text{NH}_2 > \text{CH}_3$ بود. با استفاده از نظریه تابعیت چگالی که فرایند جذب مولکولها روی نانو صفحه بور نیتريد مورد مطالعه قرار گرفته است. نتیجه های بررسی نشان میدهد که جذب این مولکولها سبب تغییر چشمگیری در سطح رسانایی نانولوله میشود چون کاهش انرژی گپ باعث افزایش رسانایی در کمپلکسها می شود. طبق نمودار DOS بیشترین کاهش انرژی گپ مربوط به کمپلکس با گروه عاملی CN با ۱,۹۰ الکترون ولت می باشد.

۵. منابع

- [1] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welscher, H. Dai, *Nano. Res*, 2, 85- 89, (2009).
- [2] E.P. Neustroev, I.I. Kurkina, S.N. Mamaeva, M.V. Nogovitsyna. *J STRUCT CHEM*, 59, 847-852, (2018).
- [3] J. Wang, C.H. Lee, Y.K. Yap, *Nanoscale*, 2, 2028-2043, (2010).
- [4] X. Chen, P. Wu, M. Rousseas, D. Okawa, Z. Gartner, A. Zettl, *J. Am. Chem. Soc*, 131, 890-891, (2009).
- [5] T.H. Ferreira, P. Silva, R. Santos, E. Sousa, J. Biomater. *Nanobiotechnol*, 2, 426-434, (2011).
- [6] S. Caneva, R.S. Weatherup, B.C. Bayer, R. Blume, A. Cabrero-Vilatela, P. Braeuninger-Weimer, M.-B. Martin, R. Wang, C. Baetz, R. Schloegl, *Nano letters*, 16, 1250-1261, (2016).
- [7] P. Wu, W. Zhu, Y. Chao, J. Zhang, P. Zhang, H. Zhu, C. Li, Z. Chen, H. Li, S. Dai, *Chem. Commun*, 52, 144-147, (2016).
- [8] Y. Xue, P. Dai, X. Jiang, X. Wang, C. Zhang, D. Tang, Q. Weng, X. Wang, A. Pakdel, C. Tang, *J. Mater. Chem. A*, 4, 1469-1478, (2016).
- [9] E. Bazrafshan, A.H. Mahvi, S. Nasser, M. Shaieghi, *J. Environ. Health. Sci. Eng*, 2, 127-132, (2007).
- [10] R. Wang, D. Zhang, R. Zhu, C. Liu, *J. Mol. Model*, 20, 2093, (2014).
- [11] G.Y. Gou, B.C. Pan, L. Shi, *J. Am. Chem. Soc*, 131, 4839-4845, (2009).