

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

اصلاح سطح نانو فریت نیکل و کاربرد آن در فرایند کاتالیزوری

(اپوکسایش آلکن ها) و بررسی خاصیت ضد باکتری آن

دانشجو: فائزه مهدی نژاد گل خطمی

استاد راهنما: دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور: دکتر مجتبی ممرآبادی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۴

ت

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

و

خواهر و برادرانم

شکر و قدردانی

سپاس بی کران پروردگاری که هستی مان بخشد و به طریق علم و دانش را بنمونان شود به بهمنشینی و حروان علم و دانش مستخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیان ساخت.

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

آن دو فرشته ای که از خواسته ایشان گذشتند، سختی را به جان خریدند و خود را سپر بلاهای مشکلات و ناملایات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم. ای پدر از تو هر چه می گویم باز هم کم می آورم خورشیدی شدی و از روشنائی ات جان گرفتم و در ناامیدی و ناامزم را کشیدی و لبریزم کردی از شوق اکنون حاصل دستان خستات رمز موفقیتم شد به خودم تبریک می گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را ندارد.....

و تو ای مادر، ای شوق زیبای نفس کشیدن ای روح مهربان، هستی ام تو رنگ شادی بایم شادی و لحظه های ناخوشی را با تمام وجود از من دور کردی و عمری محنتی را به جان خریدی تا اکنون توانستی طعم خوش پیروزی را به من پشانی.

خواهر و برادر بایم به بهمنران مهربان نزدیکم زحرا، سید و سجاد نازنینم که با هم آغاز کردیم، دکنا هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می دوزیم. قلم لبریز از عشق به شاست و خوشبختی تان منتهای آرزویم.

از استاد با کالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از پنج گلی در این عرصه بر من دین نمودند و زحمت را بهمانی این رساله را بر عهده گرفتند؛

از استاد صبور و باتقوا، جناب آقای دکتر محتجبی عمر آبادی، که زحمت مشاوره این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید؛ کمال شکر و قدردانی را دارم باشد که این خردترین، سخی از زحمات آنان را پاس گوید.

از بجزگاری صمیمانه و اسلگه کشاورزی دانشگاه شاهرود، آزمایشگاه گیاه پزشکی از سرکار خانم مهندس محبوبه عبدالمسی، خانم دکتر مهدیه پارسایان و آقای مهندس عباس نصیری کمال شکر را دارم از دوستان عزیزم به دلیل حمایت های بی نظیری که از من کردید، لازم می بینم که از تک تک شاعران عزیزان که خواهان، برادرانه و دوستانه از من پشتیبانی کردید شکر کنم و دستهایان را به گرمی بنشارم. و اتفاقاً دوستی را در حق من تمام کردید و تقدیری نسبت به من لطف داشتید که جبران مهربانی های شما از بصناعت من خارج است.

چکیده

در این تحقیق نانو ذرات مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ سنتز شدند و فعالیت ضد میکروبی و ویژگی های کاتالیزوری آن ها به ترتیب مورد بررسی قرار گرفت. برای سنتز نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ، یون-های نقره بر روی سطح اسپینل NiFe_2O_4 تثبیت شدند و با افزودن سدیم بور هیدرید (NaBH_4) به کریستال های نقره کاهش یافتند. فعالیت ضد باکتری و ضد قارچی این نانو ذره در برابر باکتری های *Pseudomonas syringae* و *Bacillus subtilis* و قارچ های *Alternaria solani* و *Fusarium oxysporum* مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیولوژیکی فعالیت ضد میکروبی این نانو ذره را به خوبی تایید نمود، به طوری که رشد باکتری ها و قارچ ها پس از ۲۴ ساعت تماس با نانو ذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ کنترل گردیده بود. برای سنتز کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ نیز کمپلکس $\text{Mo}(\text{CO})_6$ بر روی نانو ذرات مغناطیسی اسپینل NiFe_2O_4 تثبیت شدند و فعالیت کاتالیزوری آن مورد بررسی قرار گرفت. این کاتالیزگر به عنوان یک کاتالیزگر کارآمد، برای اپوکسایش سیکلواکتن و طیف گسترده ای از آلکن ها، از جمله آروماتیک و آلیفاتیک با استفاده از ترشیو بوتیل هیدروژن پرکسید به عنوان اکسنده به کار گرفته شد. این کاتالیزگر به آسانی با استفاده از یک جداکننده مغناطیسی خارجی (آهن ربا) از مخلوط واکنش جدا گردید و ۴ مرتبه مورد استفاده مجدد قرار گرفت و تنها ۱۳ درصد از فعالیت کاتالیزوری آن کاهش پیدا کرد.

کلمات کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی، اسپینل، ضد باکتری، ضد قارچی، کاتالیزگر ناهمگن، اپوکسایش سیکلواکتن.

مقالات بر گرفته از پایان نامه

Bahramian B., Mahdinejad F., (1394) "Application of surface modified nano ferrite nickel in catalytic reaction epoxidation of alkenes with tert-BuOOH" , 18th Iranian Chemistry Congress, Semnan University, Semnan, Iran, August 30- September 1, 2015.

Bahramian B., Mahdinejad F., Mamarabadi M., (1394) "Synthesis of surface modified nanoferrite nickel and investigation on its antibacterial and antifungal activities" , 18th Iranian Chemistry Congress, Semnan University, Semnan, Iran, August 30- September 1, 2015.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	
۱- نانو ذرات مغناطیسی.....	۲
۱-۲- نانو ذرات مغناطیسی فریت.....	۲
۱-۲-۱- فریت های نرم.....	۳
۱-۲-۲- فریت های سخت.....	۴
۱-۲-۳- ساختار سلول واحد اسپینل فریت.....	۴
۱-۲-۴- ساختار اسپینل.....	۵
۱-۲-۴-۱- اسپینل نرمال.....	۶
۱-۲-۴-۲- اسپینل معکوس.....	۶
۱-۲-۵- اسپینل $NiFe_2O_4$	۷
۱-۲-۶- روش های تهیه اسپینل $NiFe_2O_4$	۸
۱-۳- خاصیت کاتالیزوری اسپینل ها.....	۹
۱-۴- اپوکسایش آلکن ها.....	۱۲
۱-۵- خواص ضد میکروبی نانو ذرات نقره تثبیت شده.....	۱۶
۱-۶- به کارگیری نانو ذرات نقره در کشاورزی.....	۲۲
۱-۷- باکتری ها و قارچ های مرتبط با گیاهان.....	۲۲
۱-۷-۱- سودوموناس سرینگه.....	۲۲
۱-۷-۲- باسیلوس سوبتیلیس.....	۲۷

۲۹	۳-۷-۱- آلترناریا سولانی
۳۲	۴-۷-۱- فوزاریوم اگریسپوروم
۳۶	۸-۱- هدف

فصل دوم: بخش تجربی

۳۸	۲- بررسی اثر ضد میکروبی و کاتالیزوری نانو ذرات مغناطیسی اسپینل فریت
۳۸	۱-۲- مواد و معرف های به کار گرفته شده
۳۹	۲-۲- دستگاه های به کار گرفته شده
۳۹	۱-۲-۲- دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه (FT-IR)
۳۹	۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با ترکیب شیمیایی نمونه (FE-SEM, EDX)
۳۹	۳-۲-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)
۳۹	۴-۲-۲- دستگاه فوتو الکترون اشعه ایکس (XPS)
۴۰	۵-۲-۲- دستگاه ICP
۴۰	۶-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری CHN
۴۰	۷-۲-۲- دستگاه آنالیز حرارتی (TGA/DTA)
۴۰	۸-۲-۲- همزن اولتراسونیک
۴۰	۹-۲-۲- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)
۴۱	۳-۲- تجزیه و تحلیل آماری
	۴-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی اسپینل فریت و نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@A$ و کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$
۴۲	۱-۴-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی اسپینل فریت NiFe_2O_4
۴۲	۲-۴-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$
۴۳	۳-۴-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$

- ۴۳.....آماده سازی محیط کشت باکتری.....۴-۴-۲
- ۴۴.....آماده سازی سوسپانسیون باکتری.....۵-۴-۲
- ۴۴.....آماده سازی محیط کشت قارچ.....۶-۴-۲
- ۴۵.....بررسی فعالیت ضد میکروبی نانو ذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$۵-۲
- ۴۵.....بررسی فعالیت ضد باکتری.....۱-۵-۲
- ۴۶.....بررسی فعالیت ضد قارچی.....۲-۵-۲
- ۴۶.....اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$۶-۲
- ۴۶.....بررسی اثر نوع حلال.....۱-۶-۲
- ۴۷.....بررسی اثر نوع اکسنده.....۲-۶-۲
- ۴۷.....بررسی اثر زمان.....۳-۶-۲
- ۴۸.....بررسی اثر مقدار کاتالیزگر.....۴-۶-۲
- ۴۸.....بررسی اثر مقدار اکسنده.....۵-۶-۲
- ۴۹.....بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ در اپوکسایش سیکلواکتن.....۶-۶-۲
- ۴۹.....بررسی اثر اپوکسایش آلکن های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$۷-۶-۲

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۵۲.....بررسی نتایج.....۳
- ۵۳.....تهیه نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$۱-۳
- ۵۴.....تهیه کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$۲-۳
- ۳-۳- شواهد تشکیل بستر (NiFe_2O_4) و نانو ذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$
- ۵۵.....
- ۵۵.....طیف بینی ارتعاشی FT-IR.....۱-۳-۳
- ۵۶.....میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, EDX).....۲-۳-۳

۶۰X-۳-۳-۳ الگوی پراش پرتو
۶۱۴-۳-۳ آنالیز طیف سنجی فوتو الکترون اشعه ایکس (XPS)
۶۵۵-۳-۳ آنالیز عنصری ICP و CHN
۶۵۶-۳-۳ آنالیز حرارتی (TGA/DTA)
۶۷۴-۳-۳ بررسی فعالیت ضد میکروبی نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$
۶۷۱-۴-۳ بررسی فعالیت ضد باکتری نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$
۷۴۲-۴-۳ بررسی فعالیت ضد قارچی کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$
۸۰۳-۴-۳ مقایسه بین فعالیت ضد باکتریایی نانو ذرات اسپینل NiFe_2O_4 و نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$
۸۳۵-۳-۳ مکانیزم عمل نانو ذرات نقره در برابر باکتری ها
۸۶۶-۳-۳ بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ در اپوکسایش سیکلواکتن
۸۷۱-۶-۳ بررسی اثر نوع حلال
۸۸۲-۶-۳ بررسی اثر نوع اکسنده
۹۰۳-۶-۳ بررسی اثر زمان
۹۲۴-۶-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۹۳۵-۶-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده
۹۵۶-۶-۳ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$
۹۶۷-۶-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ در اپوکسایش سیکلواکتن
۹۷۸-۶-۳ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$
۹۹۷-۳-۳ مکانیزم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$
۱۰۱۸-۳-۳ نتیجه گیری
۱۰۳۹-۳-۳ آینده نگری

فهرست شکل ها

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- خواص مغناطیسی فریت های نرم و سخت..... ۳
- ۲-۱- ساختار سلول واحد اسپینل فریت..... ۵
- ۳-۱- ساختار اسپینل نرمال $FeAl_2O_4$ و اسپینل معکوس $FeNiFeO_4$ ۸
- ۴-۱- کاربرد نانو ذرات مغناطیسی $CoFe_2O_4$ در واکنش تراکم آلدولی..... ۱۰
- ۵-۱- واکنش جایگزینی آلدید های آروماتیک اتیل استو استات و آمونیوم استات در حضور نانو ذرات $CuFe_2O_4$ ۱۰
- ۶-۱- سنتز α - آمینونیتریل در حضور نانو کاتالیست $CuFe_2O_4$ در حلال آب..... ۱۱
- ۷-۱- مکانیزم پیشنهادی برای سنتز مشتقات α - آمینونیتریل در حضور نانو فریت اسیدی $CuFe_2O_4$ ۱۱
- ۸-۱- سنتز $NiFe_2O_4@SiO_2$ -FHS..... ۱۲
- ۹-۱- سنتز ۸،۱-dioxodecahydroacridines در حضور $NiFe_2O_4@SiO_2$ -FHS..... ۱۲
- ۱۰-۱- کاربرد اسپینل $CoFe_2O_4$ در اکسیداسیون آلکن ها..... ۱۲
- ۱۱-۱- نحوه تشکیل کاتالیزور PTA/Si-imid@ Si-MNPs و کاربرد آن در اپوکسایش آلکن ها..... ۱۳
- ۱۲-۱- تهیه نانو ذرات اکسید آهن تثبیت شده با مولیبدن..... ۱۴
- ۱۳-۱- روند سنتز کاتالیزگر $Mo(CO)_6@PS$ و کاربرد آن در اپوکسایش آلکن ها..... ۱۵
- ۱۴-۱- غلظت های مختلف از نانو ذرات نقره در برابر قارچ *Candida albicans*..... ۱۶
- ۱۵-۱- تصاویر TEM نمونه *P.aeruginosa* در بزرگ نمایی های مختلف..... ۱۷
- ۱۶-۱- باکتری های رشد پیدا کرده بر روی صفحات آگار حاوی غلظت های مختلف از نانو ذرات نقره..... ۱۸
- ۱۷-۱- رشد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در محیط آگار..... ۱۸

- ۱-۱۸- قارچ *Trichosporon asahii* رشد پیدا کرده بر روی صفحات دکستروز آگار..... ۱۹
- ۱-۱۹- آماده سازی مرحله به مرحله کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ ۱۹
- ۱-۲۰- آماده سازی نانو کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}@\text{Ag}$ ۲۰
- ۱-۲۱- تصویر SEM هیف قارچ *Collectotrichum gloeosporioides* تیمار شده با نانو ذرات نقره..... ۲۰
- ۱-۲۲- شکل (۱-۲۲): آماده سازی نانو کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PAMA}@\text{Ag}$ ۲۱
- ۱-۲۳- شکل (۱-۲۳): منطقه مهار NiFe_2O_4 ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PAMA}$ ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PAMA}@\text{Ag}$ ، شاهد و AgNPs در برابر باکتری ها..... ۲۱
- ۱-۲۴- شانکرهای باکتریایی درختان میوه هسته دار ناشی از *P. syringae* و *P. syringae* pv. *syringae*..... ۲۵
- ۱-۲۵- *P. syringae* pv. *morsprunorum* در حال خروج از روزنه های برگ آلوده گیلاس..... ۲۶
- ۱-۲۶- چرخه بیماری شانکر باکتریایی و انگومک درختان میوه هسته دار ناشی از *Pseudomonas*..... ۲۶
- ۱-۲۷- نشانه های ناشی از *Alternaria solani* روی سیب زمینی، برگ های گوجه فرنگی، ساقه گوجه فرنگی و میوه گوجه فرنگی..... ۳۱
- ۱-۲۸- توسعه نشانه های بیماری بر اثر *Alternaria*..... ۳۱
- ۱-۲۹- پژمردگی فوزاریومی گوجه فرنگی بر اثر *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*..... ۳۴
- ۱-۳۰- چرخه بیماری پژمردگی فوزاریومی بر اثر *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*..... ۳۵

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱- تهیه بستر NiFe_2O_4 ۵۴
- ۳-۲- تهیه نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ ۵۴
- ۳-۳- تهیه کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ ۵۴
- ۳-۴- طیف FT-IR، NiFe_2O_4 ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ و کاتالیزور بازیابی شده $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ ۵۶
- ۳-۵- تصاویر FE-SEM نمونه های NiFe_2O_4 ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ ۵۷

- ۳-۶- الگوی آنالیز عنصری EDX نمونه های $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ ۵۹
- ۳-۷- الگوی پراش اشعه X نمونه های NiFe_2O_4 ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ ۶۱
- ۳-۸- آنالیز XPS کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ ۶۳
- ۳-۹- نمودار آنالیز حرارتی نمونه های NiFe_2O_4 و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ ۶۶
- ۳-۱۰- تصاویر باکتری های باسیلوس سوبتیلیس و سودوموناس سرینگه در محیط نوترین آگار حاوی غلظت های مختلف از نانو ذرات نقره ۶۸
- ۳-۱۱- مقایسه تعداد کلونی ها در دو فاکتور A و B در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ۷۰
- ۳-۱۲- مقایسه تعداد کلونی ها در دو فاکتور A و C در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ۷۱
- ۳-۱۳- مقایسه تعداد کلونی ها در دو فاکتور B و C در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ۷۲
- ۳-۱۴- مقایسه تعداد کلونی ها در سه فاکتور A، B و C در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ۷۳
- ۳-۱۵- تصاویر قارچ های آلترناریا سولانی و فوزاریوم اگزیسپوروم در محیط دکستروز آگار حاوی غلظت های مختلف از نانو ذرات نقره ۷۵
- ۳-۱۶- مقایسه قطر کلونی ها در دو فاکتور A و B در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ۷۶
- ۳-۱۷- مقایسه قطر کلونی ها در دو فاکتور A و C در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ۷۷
- ۳-۱۸- مقایسه قطر کلونی ها در دو فاکتور B و C در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ۷۸
- ۳-۱۹- مقایسه قطر کلونی ها در سه فاکتور A، B و C در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ۸۰
- ۳-۲۰- مقایسه بین فعالیت ضد باکتریایی نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و نانو ذرات اسپینل NiFe_2O_4 ۸۱
- ۳-۲۱- مقایسه تعداد کلونی ها در آزمایش تیمار شده با نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و نانو ذرات اسپینل NiFe_2O_4 ۸۲
- ۳-۲۲- مکانیزم عمل ضد باکتری نانو ذرات نقره ۸۳
- ۳-۲۳- واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ ۸۶

۳-۲۴- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo..... ۸۸

۳-۲۵- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo..... ۹۰

۳-۲۶- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo..... ۹۱

۳-۲۷- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۲/۵ ساعت..... ۹۳

۳-۲۸- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo به مدت ۲/۵ ساعت..... ۹۴

۳-۲۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo به مدت ۲/۵ ساعت..... ۹۷

۳-۳۰- مکانیزم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو ذرات اسپینل..... ۱۰۰

فهرست جدول ها

فصل اول: مقدمه

۱-۱- ترتیب یون های فلزی در سلول واحد اسپینل فریت با ترکیب $MO.Fe_2O_3$ ۶

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی..... ۴۱

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳- اندازه متوسط ذرات (D, nm)، فاصله صفحات (d(311) nm) و پارامتر های شبکه به دست آمده از آزمایشات XRD..... ۶۱

۲-۳- تجزیه واریانس داده های تیمار شده با $(NiFe_2O_4@Ag)$ ، فاکتور A (باکتری)، فاکتور B (نانو ذره) و فاکتور C (زمان های مختلف (۲۴ و ۴۸ ساعت))..... ۶۹

۳-۳- مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در دو فاکتور A و B در آزمایش تیمار شده با $NiFe_2O_4@Ag$ ۶۹

۴-۳- مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در دو فاکتور A و C در آزمایش تیمار شده با $NiFe_2O_4@Ag$ ۷۰

۵-۳- مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در دو فاکتور B و C در آزمایش تیمار شده با $NiFe_2O_4@Ag$ ۷۱

۶-۳- مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در سه فاکتور A، B و C در آزمایش تیمار شده با $NiFe_2O_4@Ag$ ۷۳

۷-۳- تجزیه واریانس داده های تیمار شده با $(NiFe_2O_4@Ag)$ ، فاکتور A (قارچ)، فاکتور B (نانو ذره) و فاکتور C (زمان های مختلف (۲، ۴ و ۶ روز))..... ۷۵

۸-۳- مقایسه میانگین قطر کلونی ها در دو فاکتور A و B در آزمایش تیمار شده با $NiFe_2O_4@Ag$ ۷۶

۹-۳- مقایسه میانگین قطر کلونی ها در دو فاکتور A و C در آزمایش تیمار شده با $NiFe_2O_4@Ag$ ۷۷

۱۰-۳- مقایسه میانگین قطر کلونی ها در دو فاکتور B و C در آزمایش تیمار شده با $NiFe_2O_4@Ag$ ۷۸

۱۱-۳- مقایسه میانگین قطر کلونی ها در سه فاکتور A، B و C در آزمایش تیمار شده با $NiFe_2O_4@Ag$ ۷۹

۱۲-۳- تجزیه واریانس داده های تیمار شده با $(NiFe_2O_4@Ag)$ و $(NiFe_2O_4)$ ۸۰

- ۳-۱۳- مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در آزمایش تیمار شده با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ (T_2-T_4)، NiFe_2O_4 (T_5-T_7) و T_1 نمونه شاهد می باشد.....۸۱
- ۳-۱۴- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$۸۷
- ۳-۱۵- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$۸۹
- ۳-۱۶- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$۹۱
- ۳-۱۷- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۲/۵ ساعت.....۹۲
- ۳-۱۸- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ به مدت ۲/۵ ساعت.....۹۴
- ۳-۱۹- شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$۹۵
- ۳-۲۰- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ به مدت ۲/۵ ساعت.....۹۶
- ۳-۲۱- بازده حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن های گوناگون در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$۹۸
- ۳-۲۲- مقایسه کارایی کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ با کاتالیزگر های مشابه.....۱۰۲

فصل اول

مقدمه

۱- نانو ذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی به ذراتی با ماهیت مستقل و ابعاد حداکثر ۱۰۰ nm و دارای عناصر مغناطیسی گفته می شود [۱]. این ذرات دارای ویژگی های فیزیکی و شیمیایی بی نظیری هستند که به طور چشم گیری متفاوت از حالت توده ای مواد است [۲]. در بین انواع نانو ذرات، ذرات مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای آن ها برای استفاده در زمینه های گوناگون مانند تولید مواد پیشرفته، پزشکی، شیوه های تشخیص، انرژی و مواد غذایی، بیشترین توجه را به خود جلب کرده اند [۳-۵]. به طور خلاصه عموماً نانو ذرات مغناطیسی حاوی عناصر مغناطیسی مانند آهن، کبالت، نیکل و ترکیبات شیمیایی آن هاست. فریت های مغناطیسی اسپینل^۲ با فرمول کلی MFe_2O_4 (M یک فلز دوظرفیتی) در مقیاس نانو در سال های اخیر، کاربردهای متعددی در علوم مختلف مانند زیست شناسی، پزشکی و صنایع دارند [۶]. این اکسیدهای مختلط خواص مغناطیسی متفاوتی دارند که بسته به نوع کاتیون M، شیوه ساخت و سایر عوامل، خواص آن ها تغییر پیدا می کند.

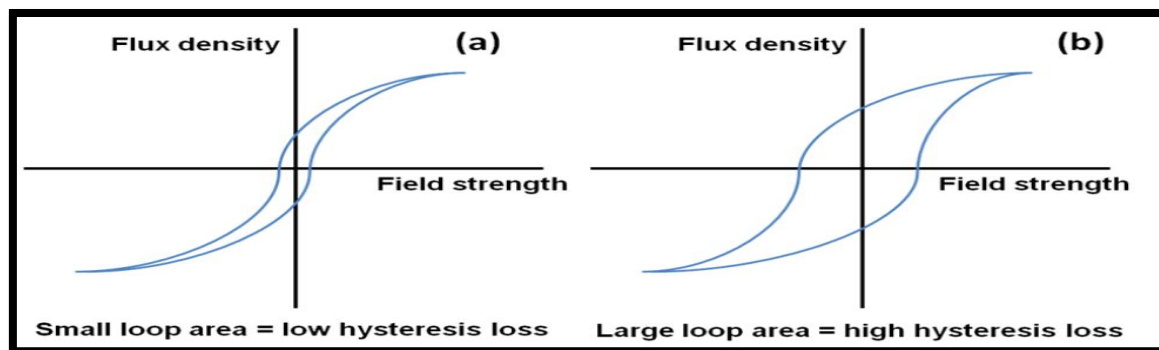
۱-۲- نانو ذرات مغناطیسی فریت

فریت ها ترکیبات شیمیایی با فرمول AB_2O_4 هستند، که در آن A و B نشان دهنده کاتیون های فلزی مختلف؛ معمولاً شامل آهن هستند. فریت یک کلاس از اسپینل ها است که کاتیون های دو، سه و چهار ظرفیتی می توانند حفره های A و B را اشغال کنند که شامل $Mg, Zn, Fe, Mn, Al, Cr, Ti$ و Si هستند. فریت ها ترکیبات سرامیکی فرو مغناطیس نارسا هستند که از اکسید های آهن تشکیل شده و به خوبی اکسید های سایر فلزات می باشند. همانند بسیاری از سرامیک های دیگر، فریت ها سخت و شکننده هستند.

^۱ Ferrite

^۲ Spinel

بر اساس خواص مغناطیسی، فریت ها اغلب به عنوان فریت سخت و نرم طبقه بندی می شوند همان طور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱): حلقه پسماند مغناطیسی برای فریت نرم (a) و سخت (b) [۷].

۱-۲-۱- فریت های نرم

بطور کلی مواد نرم مغناطیس با اعمال میدان های ضعیف مغناطیسی، خاصیت مغناطیسی از خود نشان می دهند. وقتی نیروی اعمالی حذف می شود، خاصیت مغناطیسی باقیمانده در آن ها تضعیف می گردد. اهمیت نرم مغناطیس ها در بسیاری از سیستم های الکتریکی و الکترونیکی مشهود است. مواد نرم مغناطیس در سیستم های توزیع نیرو، تغییر انرژی الکتریکی به مکانیکی، ارتباطات و مایکروویو مورد استفاده قرار می گیرند. آنها همچنین به عنوان مبدل های الکتریکی و مواد فعال جهت ذخیره سازی اطلاعات در بسیاری از سیستم های اطلاع رسانی عمل می کنند. بسیاری از کاربردهای جدید آنها در اثر بهبود خواص و ویژگی های این مواد بوده است. مواد اولیه ی فریت های نرم مغناطیس، اکسیدهای سرامیکی هستند که اکسید آهن به عنوان جزء اصلی آنها می باشد. به عنوان مثال فریت لیتیم، فریت نیکل و فریت منگنز - روی.

۱-۲-۲- فریت های سخت

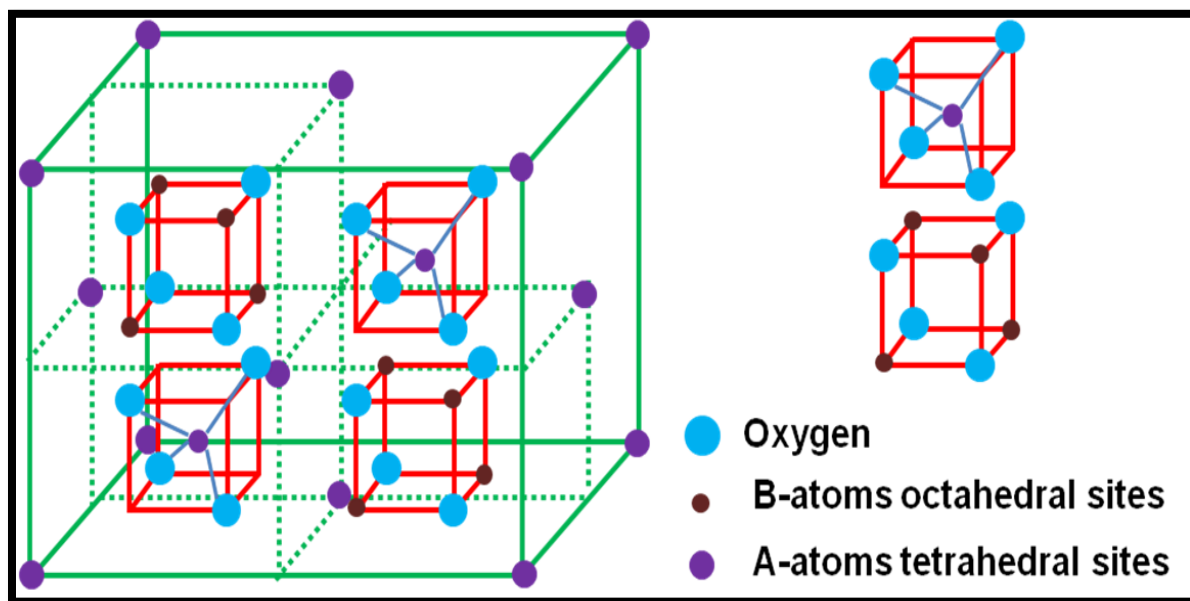
فریت های سخت با مقدار زیادی از قدرت نگه داری و وادارندگی پس از مغناطش^۱ مشخص می شوند به طوری که آن ها در برنامه های کاربردی به عنوان آهن ربای دائمی استفاده می شوند؛ همانند فریت باریم و استرانسیوم. از آنجایی که این مواد بصورت اکسید بوده و جزو مواد سرامیکی هستند، پس از لحاظ مکانیکی نیز سخت می باشند. اما واژه ی "فریت های سخت" نشئت گرفته از سختی مکانیکی آنها نبوده و به علت قابلیت تبدیل این مواد به آهنرباهای دائم با نیروی وامغناطیسی قابل توجه است.

۱-۲-۳- ساختار سلول واحد اسپینل فریت

سلول واحد اسپینل فریت شامل ۳۲ اکسیژن، ۱۶ آهن سه ظرفیتی و ۸ یون فلزی دو ظرفیتی است. از مهم ترین ویژگی های سلول واحد این است که آرایش یون های اکسیژن دو نوع حفره ایجاد می کند، که توسط یون های فلزی پر می شود. این حفره ها چهار وجهی یا A و هشت وجهی یا B نامیده می شوند. شکل (۱-۲) ساختار سلول واحد اسپینل را نشان می دهد. مکعب ها در دو دسته چهار تایی قرار دارند (یک هشتم ها). موقعیت های یونی در دو یک هشتمی که در یک وجه یا یک راس مشترک اند متفاوت اند و در دو یک هشتمی که از طریق یال اشتراک دارند یکسان هستند. بنابراین، برای گزارش یک تصویر کامل، لازم است تنها به موقعیت دو یون در دو یک هشتم مجاور توجه شود. توجه داشته باشید که هر یک هشتم شامل یک یون فلزی در مرکز (کره های بنفش کوچک) است که توسط یون های چهار وجهی اکسیژن احاطه شده اند، این یون ها حفره های A را اشغال می کنند. یک هشتم سمت راست چهار یون فلزی را نشان می دهد (کره های قرمز کوچک) که توسط شش یون اکسیژن هشت وجهی احاطه شده اند. چنین

^۱ Magnetization

یون هایی حفره های B را اشغال می کنند. در یک سلول واحد، ۶۴ حفره A وجود دارد ، که ۸ تای آن ها اشغال شده اند، و از ۳۲ حفره B ، ۱۶ تا اشغال شده اند. یون های فلزی دو ظرفیتی که معمولا در فریت ها حفره های B را ترجیح می دهند (Co, Fe, Ni) هستند و (Mn, Zn) حفره های A را ترجیح می دهند. در ساختار اسپینل نرمال ۸ یون فلزی دو ظرفیتی به حفره های A می روند و ۱۶ یون آهن سه ظرفیتی حفره- های B را در اولویت قرار می دهند. آن ها با ۸ یون آهن سه ظرفیتی که به حفره A می روند جا به جا خواهند شد.



شکل (۱-۲): ساختار سلول واحد اسپینل فریت [۷].

۱-۲-۴- ساختار اسپینل

یون های اکسیژن در ساختار اسپینل از شبکه fcc تشکیل شده اند و یون های A^{2+} و B^{3+} حفره های بینابین هشت وجهی و چهار وجهی را اشغال می کنند، که بستگی به نوع اسپینل دارد.

۱-۲-۴-۱- اسپینل نرمال

در ساختار سلول واحد اسپینل، ۸ مولکول $MO.Fe_2O_3$ وجود دارد. در این ساختار هشت یون M^{2+} هشت حفره چهار وجهی را اشغال می کنند و ۱۶ یون Fe^{3+} ، ۱۶ حفره هشت وجهی را اشغال می کنند [۷]. به عبارتی دیگر، در این ساختار، یون های غیر مغناطیسی حفره A را اشغال می کنند و در نتیجه هیچ تعامل AB وجود ندارد. تعامل منفی BB غالب می شود و یون های سه ظرفیتی آهن به صورت غیر موازی هم ردیف می شوند و در نتیجه مغناطش صفر خالص ایجاد می گردد.

۱-۲-۴-۲- اسپینل معکوس

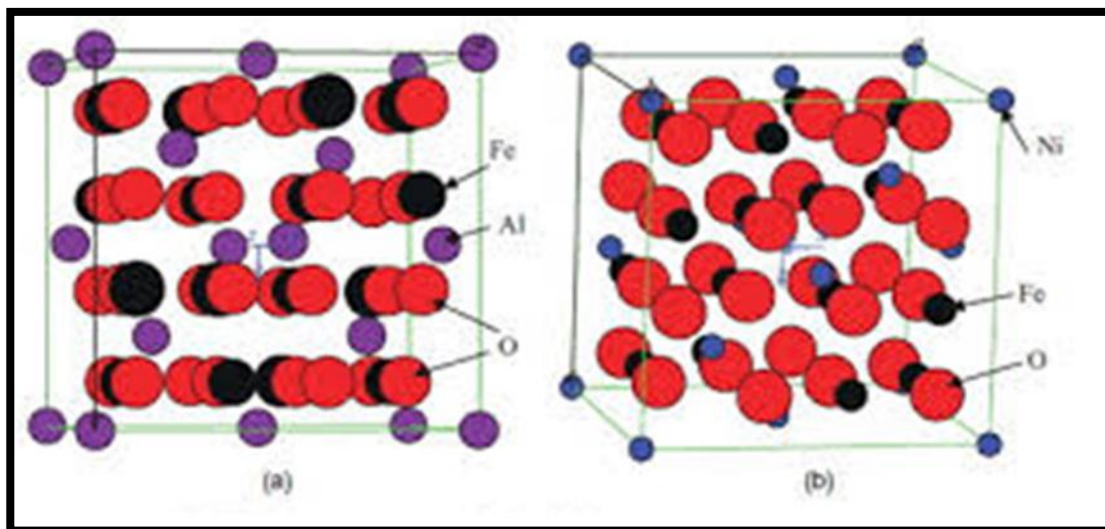
در ساختار اسپینل معکوس ۸ یون M^{2+} ، هشت حفره هشت وجهی را اشغال می کنند و ۱۶ یون Fe^{3+} بین ۸ حفره هشت وجهی و ۸ حفره چهار وجهی تقسیم می شوند همان طور که در جدول (۱-۱) نشان داده شده است [۷].

جدول (۱-۱): ترتیب یون های فلزی در سلول واحد اسپینل فریت با ترکیب $(MO.Fe_2O_3)$ [۷].

نوع حفره	تعداد کل حفره ها	تعداد حفره اشغال شده	اسپینل نرمال	اسپینل معکوس
چهار وجهی	۶۴	۸	۸ M^{2+}	۸ Fe^{3+}
هشت وجهی	۳۲	۱۶	۱۶ Fe^{3+}	۸ ($Fe^{3+}M^{2+}$)

۱-۲-۵- اسپینل NiFe_2O_4

اسپینل NiFe_2O_4 یکی از مهم ترین مواد فریت، در بسیاری از زمینه های مورد مطالعه مانند: فرو سیالات، کاتالیزور، دستگاه های میکروویو، حسگر گازی، مواد مغناطیسی و ... کاربرد دارد [۸-۹]. اسپینل معکوس NiFe_2O_4 در ساختار سلول واحدش از هشت مولکول NiFe_2O_4 تشکیل شده است. نیمی از یون های آهن ترجیحا مکان های چهار وجهی (مکان A)، و بقیه مکان های هشت وجهی را اشغال می کنند (مکان B). بنابراین NiFe_2O_4 می تواند با فرمول $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Ni}^{2+} \text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4^{2-}$ نمایش داده شود، جایی که A و B به ترتیب حفره های چهار وجهی و هشت وجهی می باشند [۱۰]. خواص مغناطیسی و الکتریکی قابل توجهی از NiFe_2O_4 بستگی به نوع بار و توزیع یون های فلزی دارد. با این حال NiFe_2O_4 خواص فرو مغناطیس را نشان می دهد. که ناشی از گشتاور مغناطیسی، اسپین غیر موازی بین یون های Fe^{3+} در مکان A و یون های Ni^{2+} در مکان B است [۱۱]. در این ساختار اسپینل معکوس، خاصیت مغناطیسی به تنهایی مربوط به ممان $(2\mu\text{B}) \text{Ni}^{2+}$ در مکان B می باشد، در حالی که ممان $(5\mu\text{B}) \text{Fe}^{3+}$ تشکیل شده از مکان های A و B اثر یکدیگر را خنثی می کنند. در شکل (۱-۳) ساختار اسپینل نرمال و اسپینل معکوس نشان داده شده است [۱۲].



شکل (۱-۳): (a) اسپینل نرمال FeAl_2O_4 (b) اسپینل معکوس FeNiFeO_4 [۱۲].

۱-۲-۶- روش های تهیه اسپینل NiFe_2O_4

فریت NiFe_2O_4 معمولاً از طریق روش حالت جامد سنتز می شود [۱۳]. با این حال، این روش دارای معایبی همانند دمای بالای رسوب، محصول نهایی ناهمگن، رشد بزرگ کریستال ها و ... می باشد. برای جلوگیری از این معایب، مسیر های شیمیایی مختلفی، همانند هم رسوبی شیمیایی^۱ [۱۴]، سل ژل^۲ [۱۵]، میکروویو^۳ [۱۶] و هیدروترمال^۴ [۱۷] برای سنتز نانو کریستال های NiFe_2O_4 توسعه یافته اند. بلور های مواد مختلف توسط روش هیدرو ترمال می توانند به خوبی رشد پیدا کنند. ذرات تشکیل شده در این فرآیند تبلوری بهتر از سایر روش ها دارند. این روش برای تهیه اکسید های فلزی در دمای پایین تر از روش های معمول به کار گرفته می شود که برای تهیه اسپینل مناسب است.

^۱ Chemical Coprecipitation

^۲ Sol-Gel

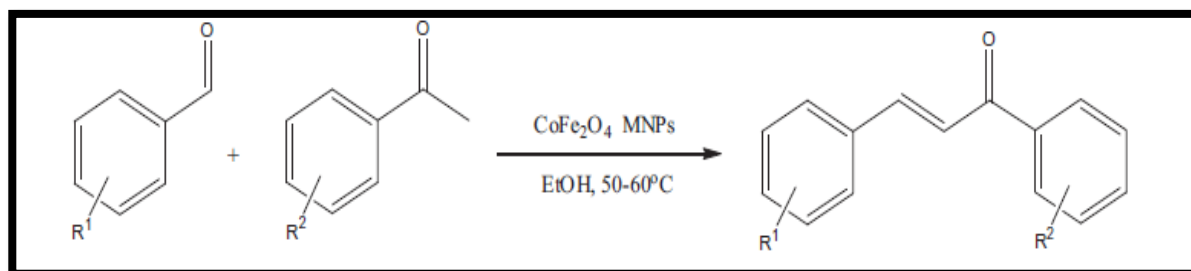
^۳ Microwave

^۴ Hydrothermal

۱-۳- خاصیت کاتالیزوری اسپینل ها

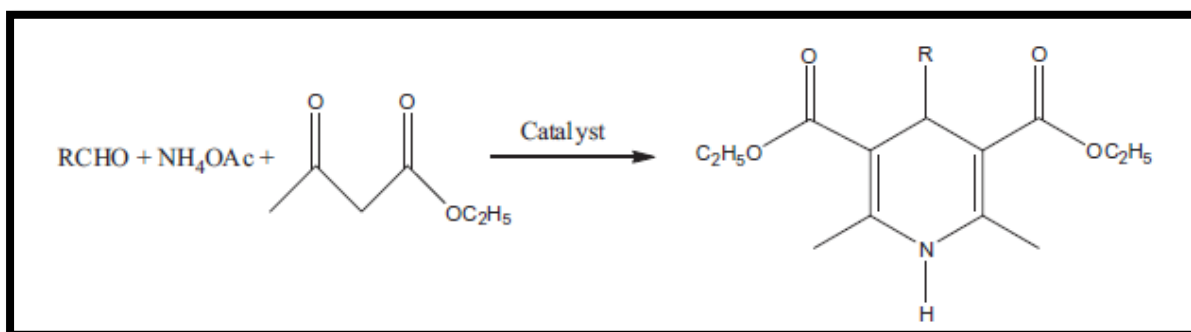
استفاده از نانو ذرات به عنوان کاتالیزور در واکنش های آلی در سال های اخیر توجه زیادی به خود جلب کرده است. استفاده از کاتالیزور در ابعاد نانومتری سبب افزایش قابل توجهی در فعالیت کاتالیزوری آن می-شود. چالشی مهم که در شیمی سبز وجود دارد فن آوری های جدیدی برای جداسازی کاتالیزور و بازیابی آن از روش های معمولی است. در این زمینه، توجه زیادی به استفاده از اکسید های فلزی مختلف از نانو ذرات به عنوان کاتالیزور ناهمگن شده است که به راحتی قابل بازیابی اند و برای واکنش های مختلف آلی قابل استفاده هستند [۱۸]. نانو بلور اسپینل فریت یکی از مهم ترین مواد معدنی به دلیل خواص الکترونیکی، نوری، الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی متفاوت از همتایان خود است. این خواص وابسته به ترکیب شیمیایی و ویژگی های میکرو ساختاری است که در آن اندازه ذرات و شکل آن ها در فرایند های ساخت ممکن است کنترل شوند [۱۹]. Fe_3O_4 به عنوان کاتالیزور استفاده شده است اما در مقایسه با نانو ذرات MFe_2O_4 ($M=Co, Ni, Mn$) برخی ایراداتی نشان می دهد. Fe_3O_4 به راحتی سنتز شده و در بسیاری از واکنش های آلی موثر است [۲۰]. اما در محیط های اسیدی و اکسیدکننده پایدار نمی باشد [۲۱]. در مقابل نانو ذرات MFe_2O_4 پایداری شیمیایی قابل توجهی دارند و در زمینه های مختلف مورد استفاده قرار می گیرند [۲۲]. سناپتی^۱ و همکاران نانو کاتالیست $CoFe_2O_4$ (۴۰-۵۰ nm) را سنتز کردند و آن را در واکنش های تراکم آلدولی مورد استفاده قرار دادند (شکل ۱-۴) [۲۳].

^۱ Senapati



شکل (۴-۱): کاربرد نانو ذرات مغناطیسی CoFe₂O₄ در واکنش تراکم آلدولی [۲۳].

واکنش جایگزینی آلدهیدهای آروماتیک با اتیل استواسات و آمونیوم استات در حضور نانو ذرات CuFe₂O₄ در دمای اتاق توسط مورتی^۱ و همکارانش انجام گرفت. این نانو کاتالیست به آسانی بازیابی شده و مورد استفاده مجدد قرار گرفت (شکل ۵-۱) [۲۴].

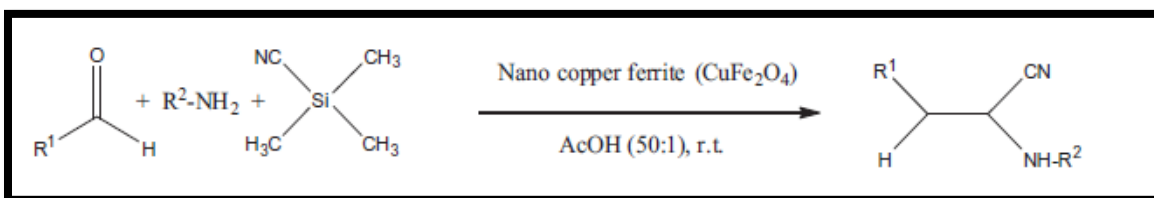


شکل (۵-۱): واکنش جایگزینی آلدهیدهای آروماتیک با اتیل استواسات و آمونیوم استات در حضور نانو ذرات CuFe₂O₄ [۲۴].

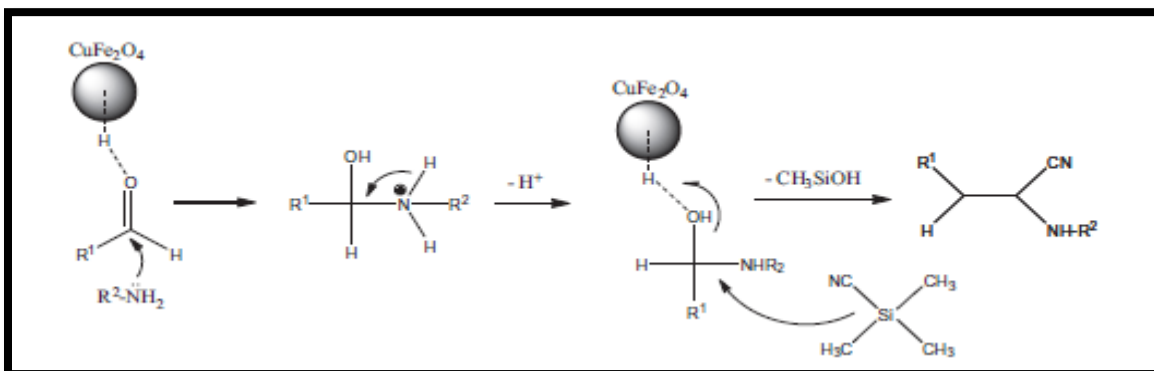
در گزارشی دیگر که توسط قریب^۲ و همکارانش صورت گرفت، CuFe₂O₄ در اندازه ۲۰ nm، به عنوان یک آغازگر ناهمگن و قابل استفاده مجدد در سنتز α-آمینو نیتریل توسط واکنش یک مرحله ای آلدهیدهای مختلف با آمین ها و تری متیل سایلیل سیانیدها در دمای اتاق و حلال آب گزارش شد. (شکل ۶-۱) و (۷-۱) [۲۵].

^۱ Murthy

^۲ Gharib

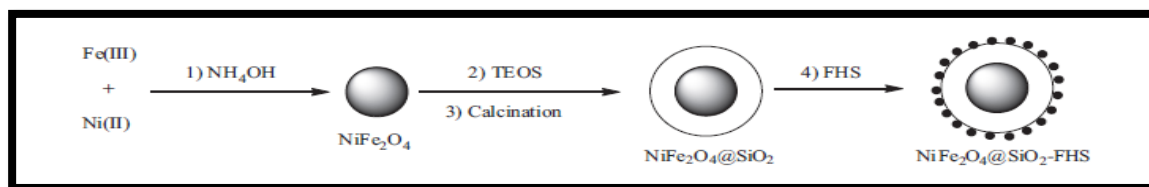


شکل (۶-۱): سنتز α -آمینو نیتریل در حضور نانو کاتالیست CuFe_2O_4 در حلال آب [۲۵].

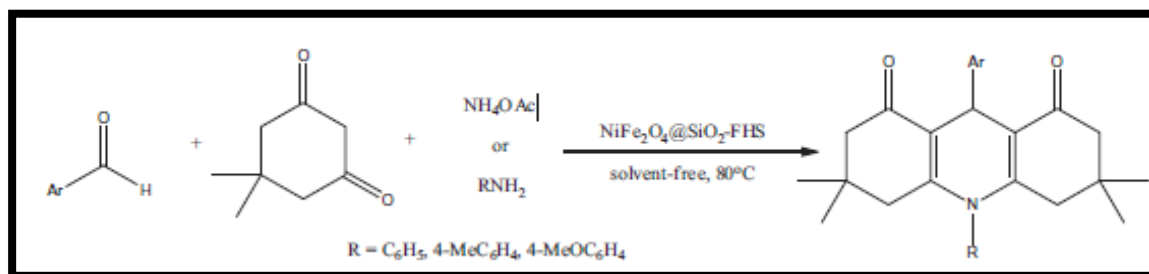


شکل (۷-۱): مکانیزم پیشنهادی برای سنتز مشتقات α -آمینو نیتریل در حضور نانو فریت اسیدی CuFe_2O_4 [۲۵].

شکل (۸-۱) یک کاتالیزور مغناطیسی قابل تفکیک شامل سولفات هیدروژن فریک (FHS) مستقر در نانو ذرات فریت نیکل (۵۰ nm) پوشش داده شده با سیلیس را نشان می دهد که توسط خجسته نژاد^۱ و همکارانش گزارش شده است [۲۶]. این ترکیب به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن کارآمد برای سنتز ۸،۱-دی اکسود کاهیدروآکریدین مورد استفاده قرار گرفت شکل (۹-۱) [۲۶].



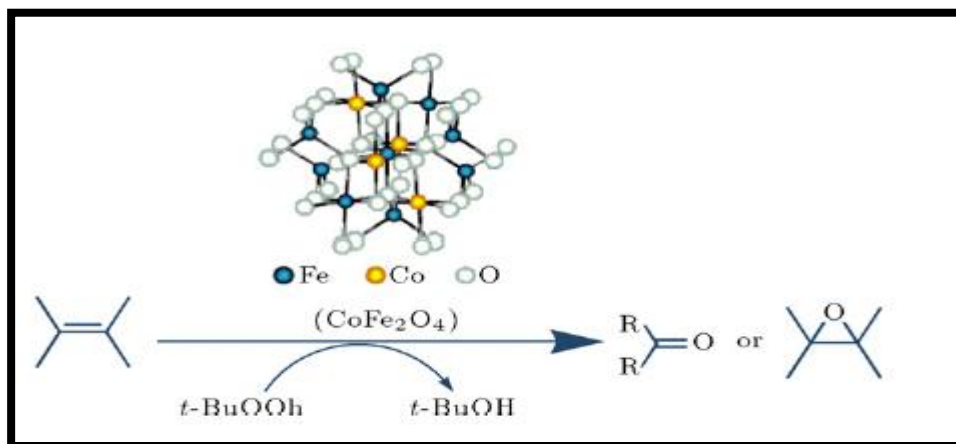
شکل (۸-۱): سنتز $\text{NiFe}_2\text{O}_4@SiO_2\text{-FHS}$ [۲۶].



شکل (۹-۱): سنتز 1,8-dioxodecahydroacridines در حضور $\text{NiFe}_2\text{O}_4@SiO_2\text{-FHS}$ [۲۶].

۴-۱- اپوکسایش آلکن ها

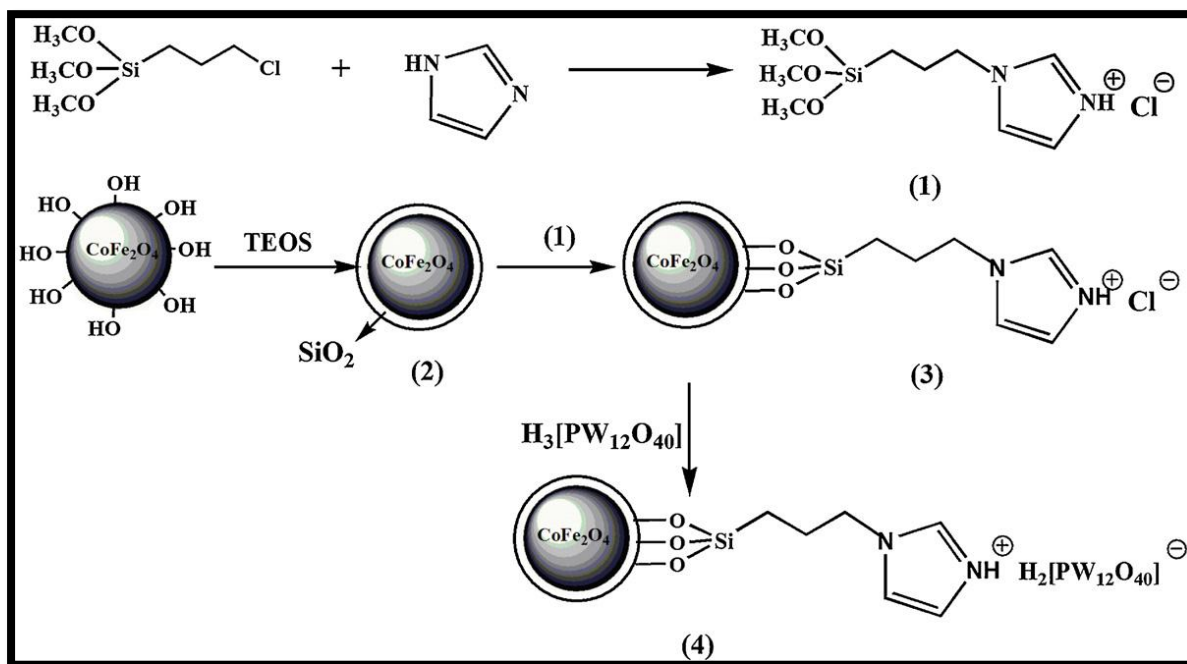
در سال ۲۰۱۲ کوتی^۱ و همکارانش نانو ذرات CoFe_2O_4 را به روش هم رسوبی سنتز کردند و از آن برای واکنش های اپوکسیداسیون آلکن ها استفاده کردند. واکنش اپوکسایش در حضور اکسنده $t\text{-BuOOH}$ با بازده ۸۵٪ انجام شد (شکل ۱۰-۱) [۲۷].



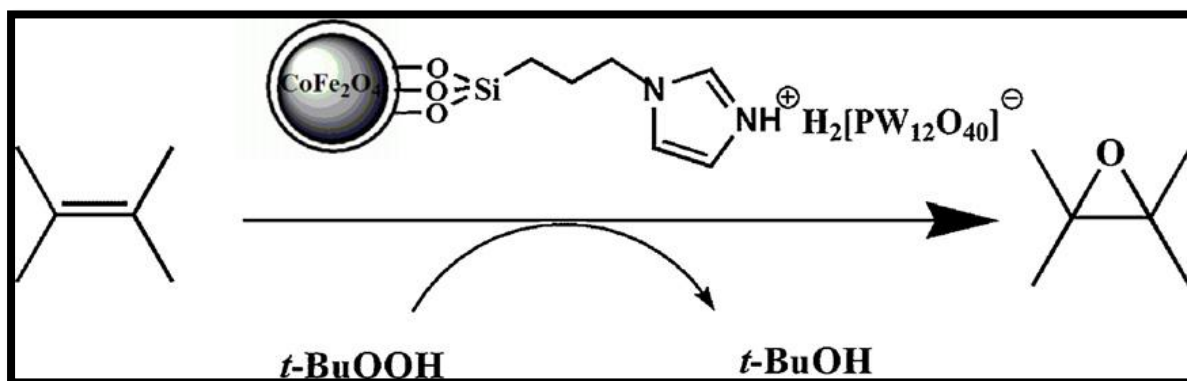
شکل (۱۰-۱): کاربرد اسپینل CoFe_2O_4 در اکسیداسیون آلکن ها [۲۷].

^۱ Kooti

در واکنشی دیگر نیز کوتی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ از بستر CoFe_2O_4 استفاده کردند و آن را با SiO_2 پوشش دادند. سپس با مشتقات ایمیدازول عامل دار کردند و فسفو تنگستات اسید را بر روی آن تثبیت نمودند. کاتالیزگر ناهمگن به دست آمده در اپوکسایش آلکن های مختلف با استفاده از $t\text{-BuOOH}$ به عنوان اکسیدانت مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱-۱) [۲۸].



(a)

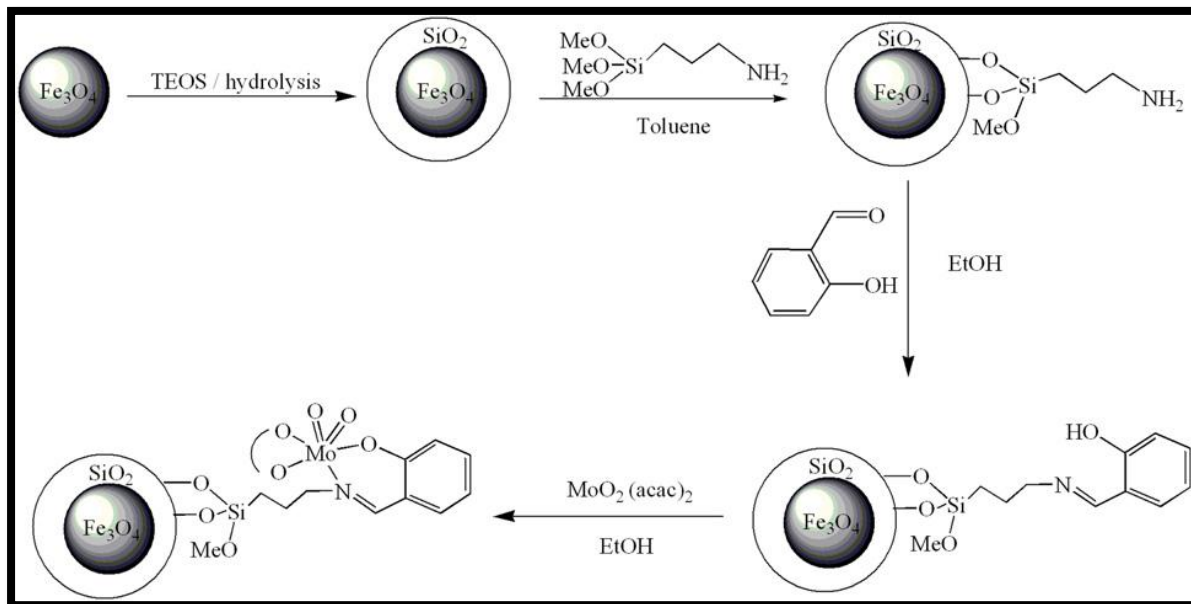


(b)

شکل (۱-۱): نحوه تشکیل کاتالیزور PTA/Si-imid@Si-MNPs (a)، کاربرد این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن ها (b)

[۲۸]

فراهانی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ با Fe_3O_4 را با SiO_2 پوشش دادند. سپس با آمینوپروپیل عاملدار کردند و در انتها کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ را به آن متصل نمودند. کاتالیزگر به دست آمده در اپوکسایش اولفین ها به کار گرفته شد (شکل ۱-۱۲) [۲۹].

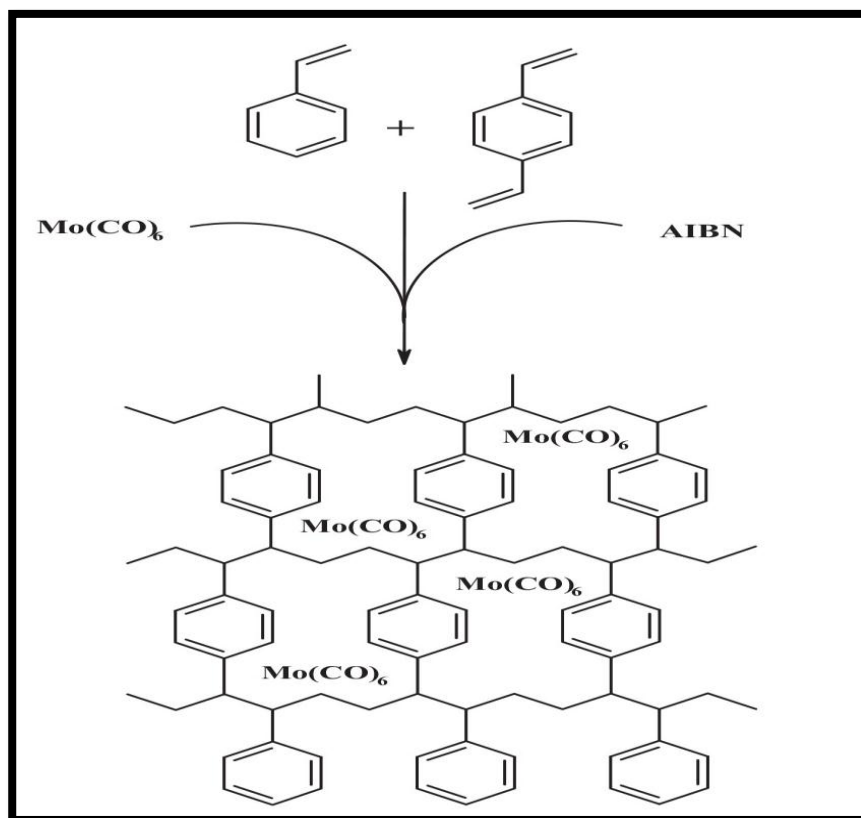


شکل (۱-۱۲): تهیه نانو ذرات اکسید آهن تثبیت شده با مولیبدن [۲۹].

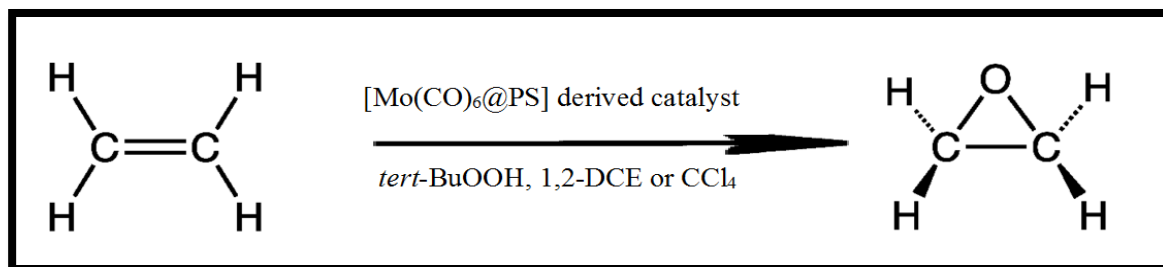
شهرام تنگستانی نژاد^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ هگزاکربونیل مولیبدن را در حفرات پلی استایرن محصور کردند، کاتالیزور $\text{Mo}(\text{CO})_6@PS$ با استفاده از سوسپانسیون پلیمر استایرن و دی وینیل بنزن در حضور $\text{Mo}(\text{CO})_6$ سنتز شد. کاتالیزور به دست آمده در واکنش های اپوکسیداسیون آلکن های مختلف در حضور اکسنده $t\text{-BuOOH}$ مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱-۱۳) [۳۰].

^۱ Farahani

^۲ Tangestaninejad



(a)



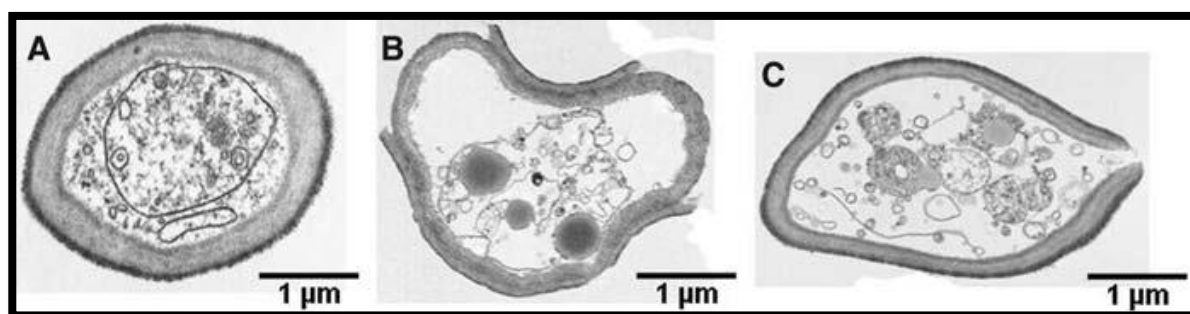
(b)

شکل (۱-۱۳): روند سنتز کاتالیزگر Mo(CO)_6 @PS (a) و کاربرد آن در اپوکسایش آلکن ها (b). [۳۰]، ۲،۲'

ازobisisobutyronitrile (AIBN) به عنوان آغازگر استفاده شد.

۱-۵- خواص ضد میکروبی نانو ذرات نقره تثبیت شده

نقره فلزی و ترکیبات نقره بیش از چند دهه است که به عنوان یک عامل ضد باکتری و ضد قارچی توسط چندین محقق بررسی شده است [۳۱-۳۲]. در سال های اخیر، توسعه کالاهای مصرفی با استفاده از نانو نقره و مشتقات آن به دلیل فعالیت های ضد میکروبی قوی در مقایسه با مواد نقره ای فله ای توجه زیادی به خود جلب کرده است. کیم^۱ و همکاران فعالیت ضد قارچی و نحوه عمل نانو ذرات نقره در برابر قارچ کاندیدا آلبیکنز^۲ را گزارش کردند. آن ها پیشنهاد کردند که نانو ذرات نقره ساختار دیواره سلولی قارچ ها را مختل می کند و این علت مهار روند جوانه زدن آن هاست، از این رو نانو ذرات نقره دارای فعالیت ضد قارچی در برابر کاندیدا آلبیکنز بودند شکل (۱-۱۴) [۳۳].



شکل (۱-۱۴): غلظت مختلف از نانو ذرات نقره در برابر قارچ *C. albicans* به مدت ۲۴h در ۲۸⁰ C : (a) نمونه شاهد بدون نقره، (b) تیمار شده با ۱۷۰ و (c) ۴۰۰ μg/ml از نانو ذرات نقره [۳۳].

پاناسیک^۳ و همکاران فعالیت ضد قارچی نانو ذرات نقره را بر روی همان گونه قارچی گزارش کردند [۳۴]. علاوه بر این، آن ها دریافتند که حداقل غلظت مهاری (MIC)^۴ از نانو نقره کمتر از سطح سمیت سلول-های انسانی مورد آزمایش بوده است. هم چنین گزارش شده که نانو ذرات نقره می توانند در غلظت های کم رشد قارچ را مهار کنند به طوری که این سطح هیچ اثر سمی بر سلول های انسانی نداشته باشد.

^۱ Kim

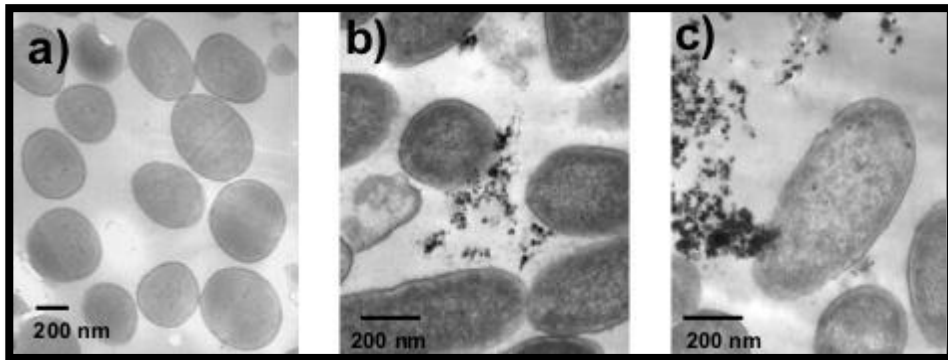
^۲ Panacek

Minimum inhibitory ^۴

^۲ *Candida albicans*

concentration

میرزاجانی و همکاران^۱ اخیراً مکانیزم احتمالی مهار باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* را توسط نانو ذرات نقره بررسی کردند [۳۵]. آن‌ها اثر ضد باکتریایی نانو ذرات نقره را بر روی باکتری گرم مثبت محاسبه کردند که عمدتاً از تخریب غشاء سلولی با ایجاد سوراخ بر روی آن ایجاد شده بود. آن‌ها هم چنین گزارش کردند که باکتری گرم مثبت نانو ذرات نقره را بیشتر از باکتری گرم منفی با توجه به ضخامت لایه پپتیدوگلیکان^۲ (PGN) در دیواره سلولی باکتری مهار می‌کند. مورنز و همکاران^۳ احتمال نابودی باکتری گرم منفی را توسط نانو ذرات نقره گزارش کردند. در این مطالعات آن‌ها سه نوع مکانیزم نابودی را پیشنهاد کردند. مکانیزم اول، اتصال ذرات نقره به غشاء سلولی است که نفوذ پذیری دیواره سلولی، تنفس و عملکرد به موقع دیواره سلولی را تخریب می‌کند. مکانیزم دوم، ذرات نقره از طریق دیواره سلولی نفوذ پیدا می‌کند و به DNA باکتری آسیب می‌رساند. مکانیزم سوم، یون‌های نقره منتشر شده توسط نانو ذرات نقره با گروه تیول پروتئین بر هم کنش برقرار می‌کنند و پروتئین باکتری غیر فعال می‌شود. (شکل ۱-۱۵) [۳۶].



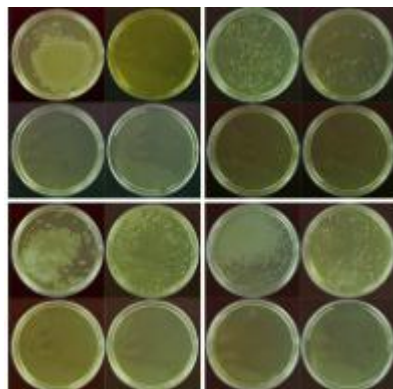
شکل (۱-۱۵): تصاویر TEM نمونه *P. aeruginosa* در بزرگ‌نمایی‌های مختلف. (a) نمونه شاهد بدون نانو ذره نقره؛ (b) و (c) نمونه‌هایی که با نانو ذرات نقره تیمار گردیدند. نانو ذرات نقره را می‌توان در داخل باکتری و آسیبی که به دیواره سلولی وارد می‌سازند را در مقایسه با نمونه شاهد مشاهده کرد [۳۶].

^۱ Mirzajani

^۲ Peptidoglycan

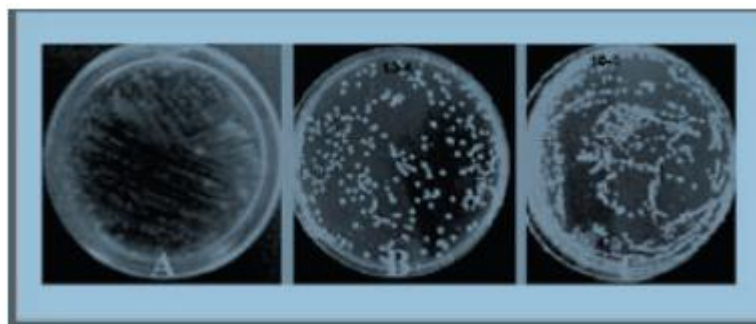
^۳ Morones

آن‌ها هم‌چنین اثر نانو ذرات نقره در غلظت‌های مختلف را در برابر باکتری‌های مختلف بررسی کردند و نشان دادند که در غلظت بالای $75 \mu\text{g/ml}$ هیچ نوع باکتری در صفحات رشد پیدا نمی‌کند شکل (۱-۱۶) [۳۶].



شکل (۱-۱۶): باکتری‌های رشد پیدا کرده بر روی صفحات آگار حاوی غلظت‌های مختلف از نانو ذرات نقره. بالا سمت چپ، باکتری *E. coli*؛ بالا سمت راست، *S. typhus*؛ پایین سمت چپ *P. aeruginosa* و راست سمت چپ *V. cholera*. $0 \mu\text{g/ml}$ (بالا چپ)، $25 \mu\text{g/ml}$ (بالا راست)، $50 \mu\text{g/ml}$ (پایین چپ) و $75 \mu\text{g/ml}$ (پایین راست). [۳۶].

صابر ایمانی و همکارانش اثر ضد باکتری نانو ذرات CrO و CoFe_2O_4 را در غلظت‌های مختلف بر روی باکتری استافیلوکوکوس اورئوس بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که نانو ذره اکسید کروم و آهن از رشد باکتری ممانعت می‌کنند و مشخص کردند که خاصیت ضد میکروبی CrO نسبت به نانوذرات CoFe_2O_4 بیشتر می‌باشد (شکل ۱-۱۷) [۳۷].



شکل (۱-۱۷): رشد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در محیط آگار. A: بدون نانو ذرات نقره CoFe_2O_4 و CrO . B: 1% نانو ذره CrO و C: 1% نانو ذره CoFe_2O_4 [۳۷].

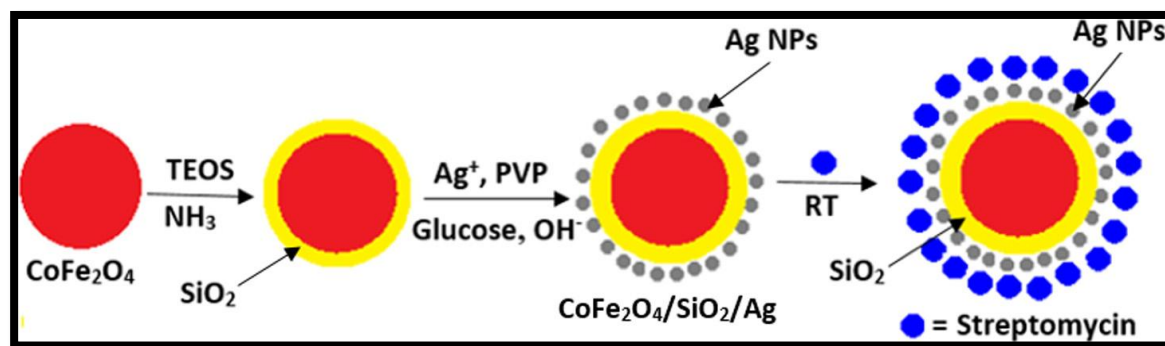
کوان شیا^۱ و همکارانش اثر نانو ذرات نقره در غلظت های مختلف را بر روی قارچ *Trichosporon asahii* بررسی کردند و نشان دادند که در غلظت بیشتر از ۸ $\mu\text{g/ml}$ هیچ کلونی در صفحات رشد پیدا نمی کند و هنگامی که غلظت کمتر از ۲ $\mu\text{g/ml}$ باشد، نانو ذرات نقره اثر مهار کنندگی بر رشد کلونی ها نشان نمی-

دهند. (شکل ۱-۱۸) [۳۸].



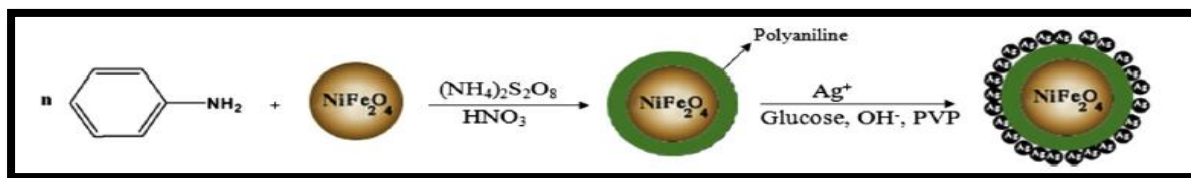
شکل (۱-۱۸): قارچ *Trichosporon asahii* رشد پیدا کرده بر صفحات دکستروز آگار. غلظت نانو ذرات نقره به ترتیب از چپ به راست شامل ۰ $\mu\text{g/ml}$ ، ۲ $\mu\text{g/ml}$ ، ۴ $\mu\text{g/ml}$ ، ۶ $\mu\text{g/ml}$ و ۸ $\mu\text{g/ml}$ می باشد [۳۸].

در گزارشی دیگر که توسط کوتی و همکارانش بر روی نانو کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ صورت گرفت مشخص شد هنگامی که کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ با استرپتومایسین ترکیب می شود به عنوان یک عامل ضد باکتری بسیار عالی عمل می کند (شکل ۱-۱۹) [۳۹]. این کامپوزیت طی سه مرحله سنتز شد. در ابتدا CoFe_2O_4 به روش Stöber با سیلیس پوشش داده شد و سپس نانو ذرات نقره بر روی سطح آن قرار گرفتند.



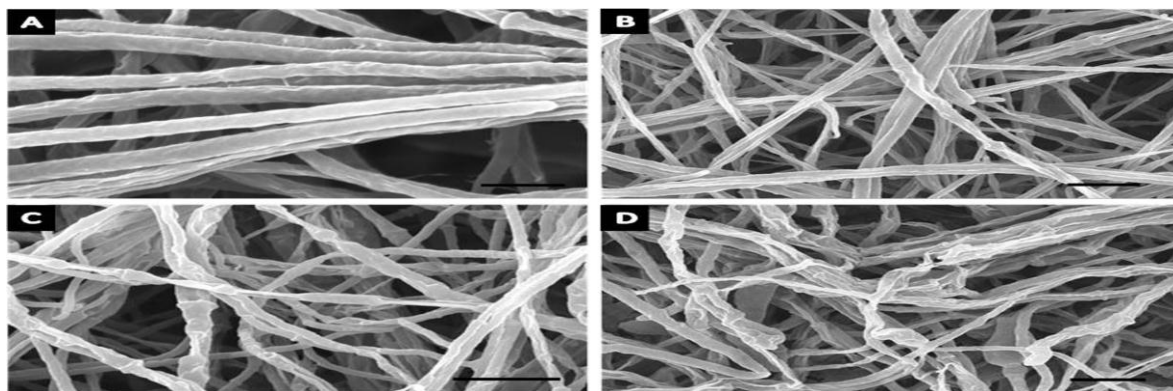
شکل (۱-۱۹): آماده سازی مرحله به مرحله کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ [۳۹].

آن ها در گزارشی دیگر نیز نانو ذرات فریت نیکل را به روش احتراق سنتز کردند سپس با پلی آنیلین پوشش دادند و در انتها نیز طی یک واکنش کاهش نانو ذرات نقره را بر روی آن تثبیت کردند و نانو کامپوزیت سه جزئی $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}@Ag$ را به دست آوردند و فعالیت آنتی باکتریال آن را بررسی نمودند (شکل ۲۰-۱) [۴۰]. آن ها نشان دادند که فعالیت ضد میکروبی $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}@Ag$ بیشتر از NiFe_2O_4 ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}$ و برخی از دارو های ضد باکتری استاندارد بود.



شکل (۲۰-۱): آماده سازی نانو کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}@Ag$ [۴۰].

کبیر لامسال^۱ و همکارانش تاثیر نانو ذرات نقره را بر روی هیف^۲ قارچ *Colletotrichum gloeosporioides* بررسی کردند و نشان دادند که نانو ذرات باعث آسیب رسانی به دیواره هیف شده به طوری که با افزایش غلظت و زمان تماس با نانو ذره میزان آسیب رسانی بیشتر می شود. (شکل ۲۱-۱) [۴۱].



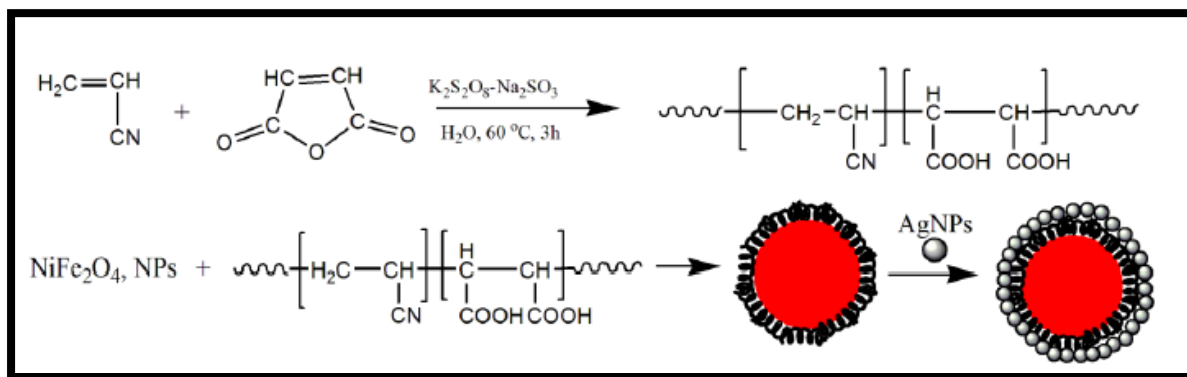
شکل (۲۱-۱): تصویر SEM هیف قارچ *Colletotrichum gloeosporioides* تیمار شده با نانو ذرات نقره. هیف قارچ رشد پیدا کرده در صفحات PDA، (A) نمونه شاهد و (B-D) به ترتیب غلظت نانو ذرات نقره شامل ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm. تصاویر بعد از سه روز گرفته شده است [۴۱].

^۱ Kabir Lamsal

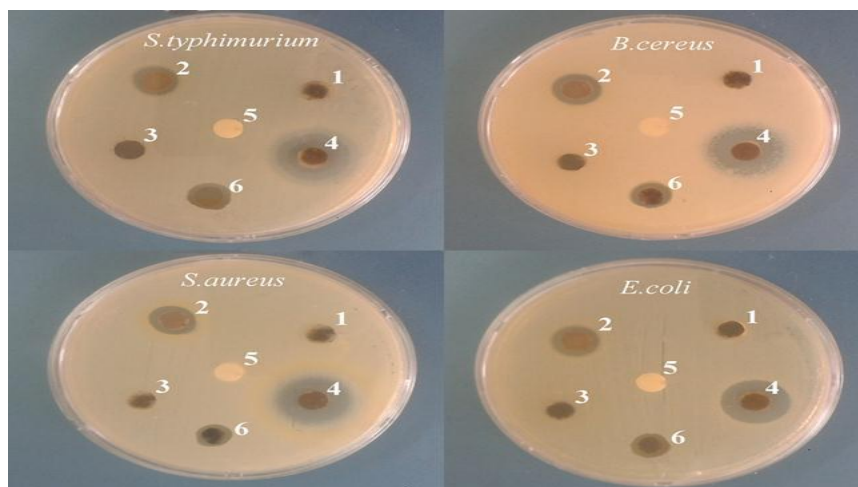
^۲ Hypha

علاف چیان و همکارانش NiFe_2O_4 را به روش ژل سیتراست سنتز کردند و نانو ذرات نقره را بر روی آن تثبیت کرده و ترکیب $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ را تهیه کردند؛ برای آماده سازی ترکیب $\text{NiFe}_2\text{O}_4@PAMA@Ag$ نیز ابتدا سطح NiFe_2O_4 را با آکریلو نیتریل مالئیک انیدرید پوشش دادند سپس نانو ذرات نقره را بر روی آن تثبیت کردند. در بررسی فعالیت ضد باکتری این دو ترکیب نشان دادند که $\text{NiFe}_2\text{O}_4@PAMA@Ag$ نسبت به NiFe_2O_4 ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@PAMA$ دارای فعالیت ضد باکتری بالاتری می باشد (شکل ۱-۲۲).

(۲۲) و (۲۳-۱) [۴۲].



شکل (۲۲-۱): آماده سازی نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4@PAMA@Ag$ [۴۲].



شکل (۲۳-۱): منطقه مهار ۱: NiFe_2O_4 ، ۲: $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ، ۳: $\text{NiFe}_2\text{O}_4@PAMA$ ، ۴: $\text{NiFe}_2\text{O}_4@PAMA@Ag$ ، ۵: شاهد و ۶: $AgNPs$ در برابر باکتری ها [۴۲].

۱-۶- به کارگیری نانو ذرات نقره در کشاورزی

از بین تدابیر موجود در مدیریت آفات کشاورزی استفاده از آفت کش ها و سموم سریعترین و ارزان ترین روش برای واکنش به یک وضعیت اضطراری است. روش های کنترل زیستی در حال حاضر بسیار هزینه بر هستند. در این روش ها کنترل آفت از طریق یکی از دشمنان طبیعی آن آفت صورت می گیرد. امروزه مصرف بی رویه آفت کش ها مشکلات زیادی را ایجاد کرده اند. استفاده از داروهای (سموم) هوشمند در ابعاد نانو می تواند راه حل مناسبی باشد. بیماری های گیاهی نیز از روی علائمی مانند تغییر رنگ یا تغییر شکل اندام ها شناسایی می شوند ولی مسئله اینجاست که این علائم مدت ها پس از ورود عامل بیماری به بافت گیاه بروز پیدا می کنند به همین خاطر با سریعترین اقدام ها برای جلوگیری از شیوع بیماری باز هم مقداری از محصول از بین می رود. در نتیجه نیاز به ابزاری که به کمک آن بتوان در همان مراحل ابتدایی ورود عامل بیماری، آن را کنترل و مهار کرد بسیار ضروری به نظر می رسد. نانو ذرات نقره، خواص فیزیکی و شیمیایی و فعالیت های زیستی ویژه ای دارند. در پی تحقیقات فراوان، استفاده از نانوذرات نقره، به ویژه در حوزه سلامت، به صورت وسیعی گسترش یافته است. این نانو ذرات می توانند برای از بین بردن پاتوژن های بیماری زای گیاهی^۱ که مسئول خسارات زیادی به مزارع کشاورزی بوده اند به کار گرفته شوند [۴۳].

۱-۷- باکتری ها و قارچ های استفاده شده در این پژوهش

۱-۷-۱- سودوموناس سرینگه (*Pseudomonas syringae*)

باکتری سودوموناس سرینگه باکتری هوازی گرم منفی و میله ای شکل است. آن ها تاژک های قطبی متعددی برای حرکت دارند [۴۴] و به ابعاد ۰/۵ تا ۱ در ۱/۵ تا ۴ میکرومتر هستند. اکثر سودوموناس های

^۱ Plant pathogens diseases

بیماری ز گیاهان را آلوده می کنند و تعداد اندکی از آن ها می توانند انسان یا حیوانات را آلوده سازند. این گونه از باکتری در واقع نماینده بیش از ۵۰ گونه مختلف دیگر است، که مجموعه ای از باکتری ها با ویژگی- های مشابه توسط بیماری زایی مشخص خود نسبت به یک یا چند گیاه میزبان از یکدیگر متمایز می شوند. هر سویه خاص از باکتری *P. syringae* برای یک گیاه خاص است.

شانکرهای باکتریایی^۱ : تعداد نسبتاً اندک از شانکرهای گیاهی بر اثر باکتری ایجاد می شوند، ولی برخی از آن ها گسترش وسیعی دارند و ویران کننده اند. یکی از مهم ترین باکتری هایی که بیماری های شانکری ایجاد می کند به قرار زیر است:

Pseudomonas شانکرهای باکتریایی درختان میوه هسته دار و دانه دار؛ (*P. syringae* pv. *syringae*) و *P. syringae* pv. *morsprunorum*. بیماری باعث ایجاد شانکر روی شاخه ها، تنه اصلی و مرگ درختان جوان و موجب کاهش محصول یا مرگ درختان بزرگ تر نیز می شود.

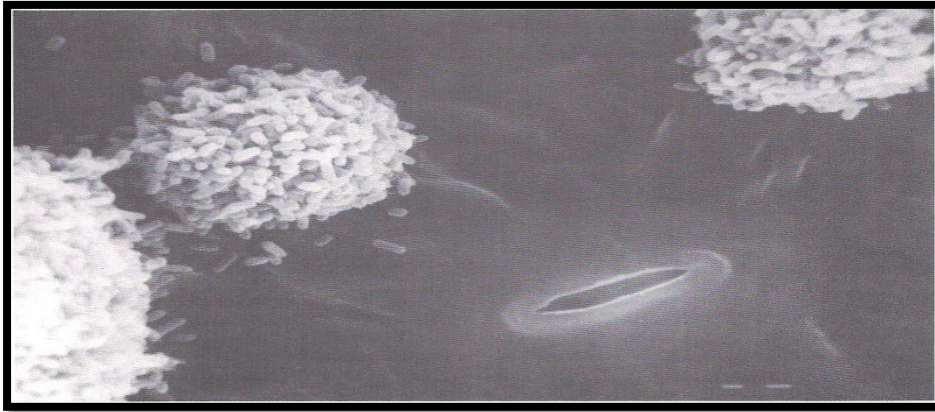
توسعه بیماری : باکتری ها در شانکر های فعال، جوانه ها و برگ ها به صورت سیستمیک در آوند چوبی برخی از میزبان ها، به شکل رورست (اپی فیت) روی جوانه ها و تنه درختان آلوده یا سالم، و احتمالاً بر سطح علف های هرز و گیاهان غیر حساس زمستان گذرانی می کنند (شکل ۱-۲۴، ۱-۲۶) [۴۴]. آلودگی شاخه های بزرگ، معمولاً در خلال پاییز و اوایل زمستان رخ می دهد. باکتری ها از طریق قاعده جوانه های آلوده و از محل ریزش برگ ها، زخم های هرس و زخم های دیگر وارد ساقه می شوند. باکتری ها به صورت میان سلولی در پوست شاخه ها حرکت می کنند و وارد پارانشیم های شعاعی آوند های چوبی و آبکشی می شوند. در مراحل پیشرفته آلودگی، باکتری ها باعث تخریب و فروپاشی سلول های پارانشیمی می شوند و حفره هایی انباشته از سلول های باکتری تولید می کنند. گاهی، لوله های آوند چوبی نیز مورد تهاجم

^۱ Bacterial cankers

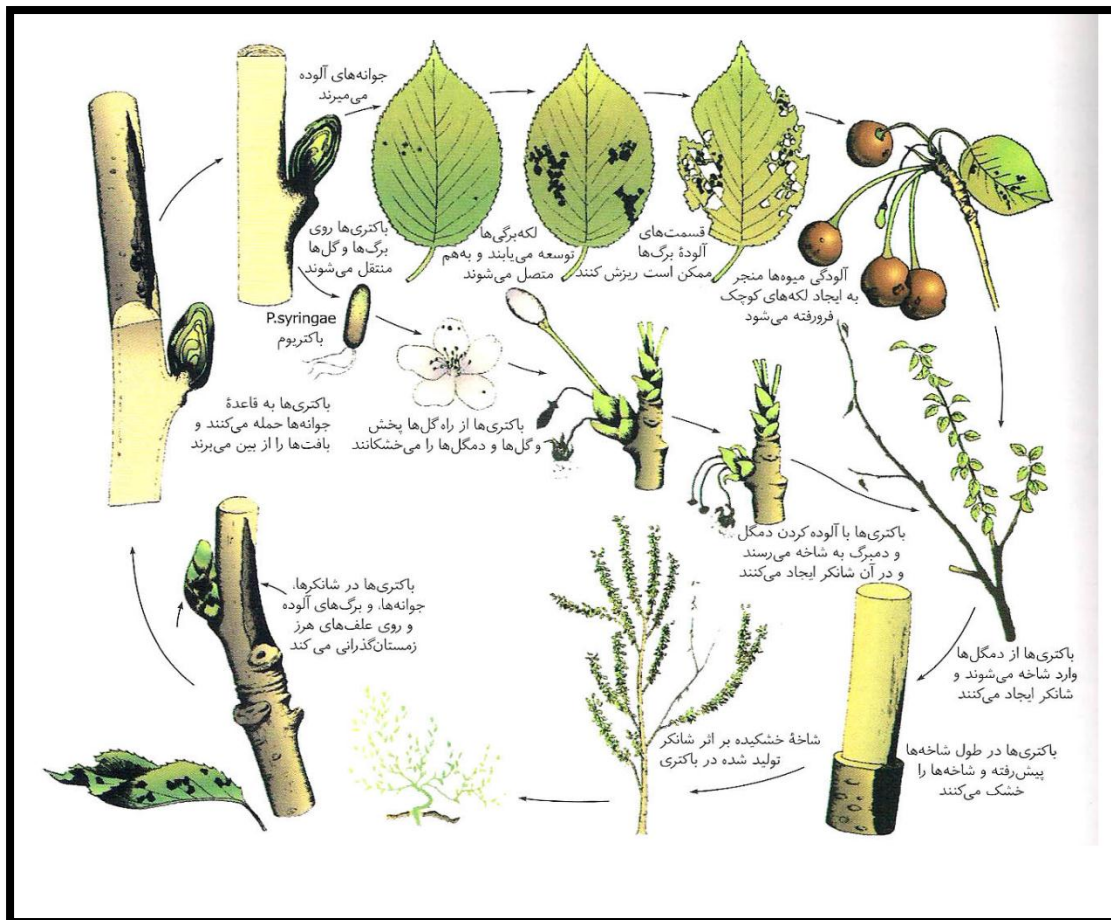
باکتری ها قرار می گیرند ولی به نظر نمی رسد باکتری بتواند تا فاصله ای دور از آوند چوبی پخش شود. شانکرها در پاییز نسبتا سریع، در زمستان به کندی و در دوره بین آخر فصل سرما و شروع زمان رشد گسترده درختان در بهار، بسیار سریع ایجاد می شوند. با افزایش دما و رشد فعال درخت در بهار، توسعه شانکرها متوقف و در پیرامون شانکرها پینه (گال) تشکیل می شود و شانکر غیر فعال خواهد شد. برخی از شانکرها به طور دائمی غیر فعال می شوند ولی تعدادی از آن ها در سال دیگر دوباره فعال خواهند شد و به توسعه خود در سال های بعد ادامه می دهند. جوانه ها از راه قاعده پولک های خارجی پوشاننده جوانه آلوده می شوند و عفونت به قاعده جوانه منتشر و منجر به مرگ بافت های قاعده آن و سرانجام مرگ تمامی جوانه می شود (شکل ۱-۲۶) [۴۴]. گاهی باکتری ها به سمت پایین نیز پخش و باعث مرگ بافت های ساقه در اطراف جوانه مرده می شوند. در شرایط بسیار مرطوب، باکتری ها از قسمت های گل به سرعت پخش می-شوند و ممکن است وارد سیخک و سرشاخه شوند و در آن ها شانکر ایجاد کنند. آلوده شدن برگ ها محدود به برگ های جوان و شاداب در بهار با هوای خنک و مرطوب می شود. عفونی شدن از طریق روزنه هاست. باکتری ها به صورت بین سلولی پخش و موجب از هم پاشیدگی و مرگ سلول ها و تشکیل لکه های ریز زاویه دار می شوند. در خلال دوره های بسیار مرطوب، باکتری ها از لکه های خشک و روزنه ها به بیرون تراوش می کنند (شکل ۱-۲۵) [۴۴] و با تماس مستقیم و با کمک باد باران، یا حشراتی که جلب می شوند، به برگ های دیگر منتقل خواهند شد. با بلوغ یا رشد کامل برگ ها، حساسیت آن ها به بیماری کاهش می-یابد و در اواخر فصل به ندرت آلوده می شوند.



شکل (۱-۲۴): شانکرهای باکتریایی درختان میوه هسته دار ناشی از *P. syringae* pv. *syringae* و *P. syringae* pv. *morsprunorum* (A) شاخه جوان هلو با شانکرهای تولید کننده انگومک بعد از عفونی شدن طبیعی بر اثر باکتری. (B) شانکرهای بزرگتر به اندازه های مختلف روی شاخه هلو. (C) باکتری ها به داخل سرشاخه نیز وارد و موجب تغییر رنگ و مرگ بافت ها شده اند. (D) شانکر باکتریایی که بخش عمده عرض یا محیط ساقه هلو را فرا گرفته و با ترشح انگومک نیز همراه است. [۴۴].



شکل (۱-۲۵): *P. syringae* pv. *morsprunorum*. در حال خروج از روزنه های برگ آلوده گیلاس. [۴۴].



شکل (۱-۲۶): چرخه بیماری شانکر باکتریایی و انگومک درختان میوه هسته دار ناشی از *Pseudomonas syringae* pv. *Syringae* [۴۴].

۱-۷-۲- باسیلوس سوبتیلیس (*Bacillus subtilis*)

باکتری باسیلوس سوبتیلیس گرم مثبت و میله ای شکل است که معمولاً در خاک یافت می شود و دارای تاژک می باشد که باعث حرکت سریع تر آن می شود، و حدود ۱۰-۴ میکرومتر (μm) طول و ۱-۰/۲۵ میکرومتر قطر دارند [۴۵]، کدر به رنگ های صورتی، زرد یا قهوه ای می باشند. در اصل زمانی که در سال ۱۸۳۵ توسط کریستین گوتنفرید^۱ مسیحی کشف شد "*Vibrio subtilis*" نام گذاری شد [۴۶] و در سال ۱۸۷۲ توسط فردیناند کوهن^۲ به باسیلوس سوبتیلیس تغییر نام داد [۴۷]. این باکتری اندوسپور تشکیل می دهد، که آن را در برابر حرارت شدید و محیط های خشک مقاوم می سازد [۴۸]. *B. subtilis* میکروبی هوازی است، اما می تواند در حضور نیترا ت یا گلوکز عملکردی بی هوازی داشته باشد [۴۹]. این باکتری پاتوژن یا سم نیست و عامل بیماری زا در نظر گرفته نمی شود. *B. subtilis* به آسانی در همه جا، هوا، خاک و کود گیاهان حضور دارد. پیش بینی می شود که بیشتر زمان ها را غیر فعال و در فرم اسپور خود سپری می کند تا زمانی که شرایط محیط مطلوب شود. هنگامی که باکتری فعال شود، آنزیم های بسیاری تولید می کند. یک آنزیم به روند تخریب گیاه کمک می کند. همراه با آنزیم، *B. subtilis* می تواند سمی به نام سوبتیلیسین^۳ تولید کند. سوبتیلیسین اگر به طور مکرر در غلظت های بالا وجود داشته باشد می تواند باعث واکنش های آلرژیک شود. این تنها خطر برای تخمیر گیاهانی است که از مقادیر بالای سوبتیلیسین استفاده می کنند. سوبتیلیسین هم چنین در مواد شوینده استفاده می شود. علت واکنش های آلرژیک پس از استفاده از چنین مواد شوینده ای شناخته شده است، با این حال تنها در مقادیر زیاد می تواند رخ دهد. استفاده های متعددی برای *B. subtilis* و آنزیم هایی که آن تولید می کند وجود دارد. این باکتری می تواند برای ایجاد آنزیم آمیلاز^۴ و پروتئاز^۵ مورد استفاده قرار گیرد. در گذشته قبل از معرفی آنتی بیوتیک،

^۱ Christian Gottfried

^۲ Subtilisin

^۵ Protease

^۲ Ferdinand Cohn

^۴ Amylase

B. subtilis به عنوان یک عامل ایمنی برای کمک به درمان بیماری های دستگاه گوارش و ادراری در سراسر جهان محبوب بود. از سال ۱۹۴۶ به عنوان کمک ایمنی در درمان روده و بیماری های مجاری ادراری مانند اسهال به بازار عرضه شد [۵۰]، اما پس از معرفی آنتی بیوتیک های ارزان تر، علی رغم واکنش های آلرژیک کمتر و سمیت پایین تر در روده مصرف آن کاهش یافته است. این است که هنوز به طور گسترده ای در غرب اروپا و شرق میانه به عنوان طب جایگزین مورد استفاده قرار می گیرد. این می تواند برخی از مواد منفجره را به ترکیبات بی ضرر نیتروژن، دی اکسید کربن و آب تبدیل کند. *B. subtilis* هم چنین برخی از ترکیبات ضد قارچی را تولید می کند، که به عنوان عوامل کنترل کننده پاتوژن های قارچی مورد بررسی قرار می گیرد. در حال حاضر به عنوان یک قارچ کش برای گیاهان زینتی و هم چنین در کشاورزی استفاده می شود، و به عنوان یک آفت کش نیز مورد استفاده قرار می گیرد به طوری که مواد شیمیایی که برای برخی حشرات سمی هستند را تولید می کند.

آسیب رسانی به گیاهان: *B. subtilis* پاتوژن گیاهی در نظر گرفته نمی شود. با این حال، گزارش های متعددی در این خصوص که این باکتری با بیماری های گیاهی خاصی مرتبط است وجود دارد کارارا^۱ و همکاران با تزریق *B. subtilis* به حبه سیر باعث پوسیدگی و نرمی آن شدند [۵۱]. سیستماتیک باکتری شناسی اشاره می کند که پکتین^۲ و پلی ساکارید^۳ از بافت های گیاهی را می توان با *B. subtilis* تجزیه کرد، و این میکروارگانیسم می تواند باعث پوسیدگی نرم غده سیب زمینی شود.

آسیب رسانی به انسان: این باکتری به دلیل اسپورزا بودن تا حدودی دارای مقاومت در برابر فرآیند های محافظتی مواد غذایی است. این باکتری در صورت رشد و تکثیر در ماده غذایی توکسین^۴ مقاوم به حرارت تولید می کند که با سندرم استفراغی همراه است. از جمله علائم مسمومیت با *B. subtilis* می توان به

^۱ Kararah

^۲ Polysaccharide

^۳ Pectin

^۴ Toxins

استفراغ، درد های شکمی و تهوع ناگهانی اشاره کرد. بیشترین غذاهایی که درگیر و آلوده به گونه های باسیلوس هستند شامل محصولات گیاهی و سبزیجات، گوشت، ادویه ها، آرد غلات، فرآورده های برنجی یا غذاهای نشاسته ای است [۵۲].

۱-۷-۳ - آلترناریا سولانی (*Alternaria solani*)

بیماری های ناشی از قارچ آلترناریا از متداول ترین بیماری های گیاهان متعدد در سراسر دنیاست. این بیماری ها روی برگ، ساقه، گل، میوه و عمدتاً گیاهان یک ساله به ویژه سبزی ها، زینتی ها و درختانی مانند مرکبات و سیب اثر می کنند. خسارت هایی که بر اثر آلترناریاهای مختلف روی میزبان ها ایجاد می شود، بالاترین جایگاه را بین هر یک از بیماری ها دارد [۵۳].

نشانه ها: بیماری های آلترناریایی معمولاً به صورت لکه برگی و بلایت^۱ ظاهر می شوند اما ممکن است از پافتادگی گیاهچه، پوسیدگی ساقه، پوسیدگی غده و میوه را نیز تولید کنند. برخی از بیماری های حاصل از آلترناریا شامل لکه موجی سیب زمینی و گوجه فرنگی (شکل های ۱-۲۷ A-D) [۵۳] است. لکه برگی ها معمولاً قهوه ای تیره تا سیاه هستند، اغلب زیادند و بزرگ می شوند، و معمولاً به صورت دایره متحدالمرکز گسترش می یابند (شکل های ۱-۲۷ A-C). برگ های پیر پایین ابتدا آلوده می شوند اما بیماری به طرف بالا توسعه می یابد و باعث می شود برگ های آلوده زرد، پیر، خشک و آویزان شوند یا بریزند. لکه های فرورفته، روی شاخه و ساقه های گیاهانی مانند گوجه فرنگی (شکل ۱-۲۷ C) به وجود می آید. لکه های تشکیل شده روی ساقه گیاهچه ها شانکر به وجود می آورند که گسترش می یابند، دور ساقه را می گیرند، و آن را از بین می برند. در اندام های زیر زمینی، مانند غده های سیب زمینی، لکه های تیره کمی فرورفته تولید می شود که امکان دارد تا قطر ۲ سانتی متر و عمق ۵ تا ۶ میلی متر برسد. آلترناریا ممکن است میوه

^۱ Early blight

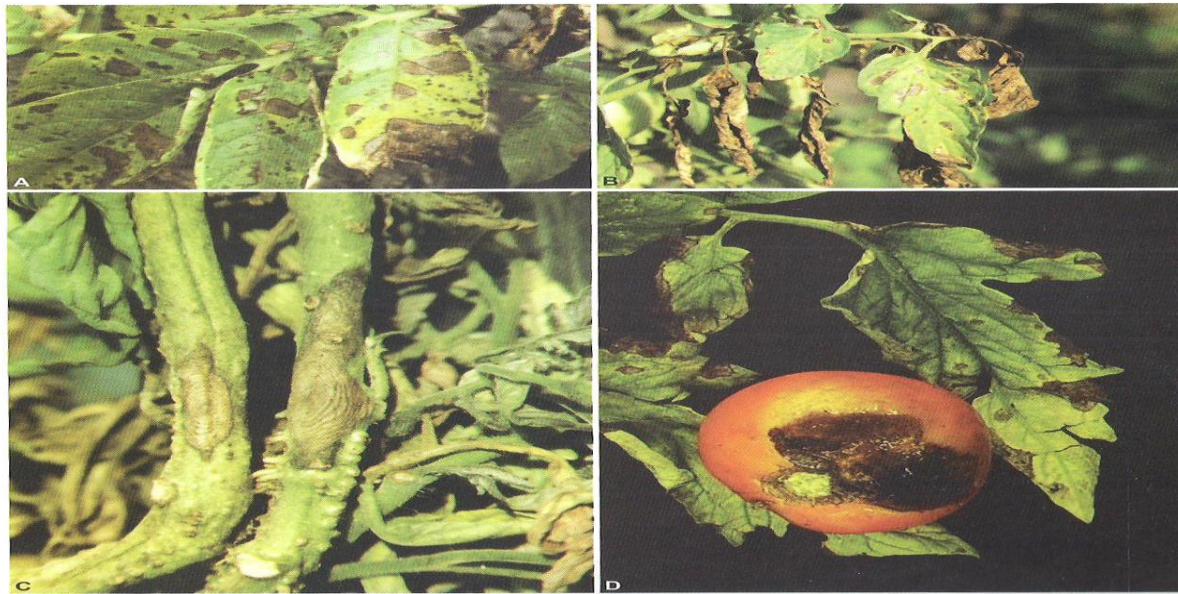
برخی از میزبان ها را متقارن رسیدن و نزدیک به گلکاه در برخی دیگر نزدیک به دم یا نقاط دیگر، از طریق زخم آلوده کند (شکل ۱-۲۷ D). لکه ها ممکن است کوچک یا فرورفته یا بزرگ باشند و تمام میوه را در بر گیرند، و امکان دارد چرمی و دارای لایه ای سطحی به رنگ سیاه و مخملی از رشد و هاگ های قارچ باشند. در برخی از میوه ها مانند مرکبات و گوجه فرنگی، لکه های کوچک در سطح ممکن است نشانه ای از توسعه آلودگی در داخل میوه باشد.

توسعه بیماری: گونه های بیماری زای گیاهی آلترناریا به صورت میسلیموم^۱ و هاگ^۲ در بقایای آلوده گیاهی یا درون یا روی بذر زمستان گذرانی می کنند (شکل ۱-۲۸) [۵۳]. اگر قارچ با بذر منتقل شود ممکن است به گیاهچه ها و معمولا بعد از سبز شدن، حمله کند و از پا افتادگی، زخم ساقه یا پوسیدگی یقه ایجاد کند. هاگ ها بیشتر در دوره طولانی مدت شبیم یا بارندگی متناوب، تولید می شوند و از پسماندهای آلوده یا گیاهان یا علف های هرز آلوده پخش می شوند. هاگ های در حال جوانه زدن به طور مستقیم از طریق زخم به بافت حساس رخنه و به زودی کنیدیوم^۳ جدید تولید می کنند که بر اثر باد یا ترشحات باران بار دیگر انتشار پیدا می کنند. با چند استثنا، بیماری های آلترناریایی در بافت های پیرتر یا در حال پیر شدن و مخصوصا روی گیاهانی بیشتر دیده می شوند که به علت برخی از تنش ها رشد ضعیف دارند.

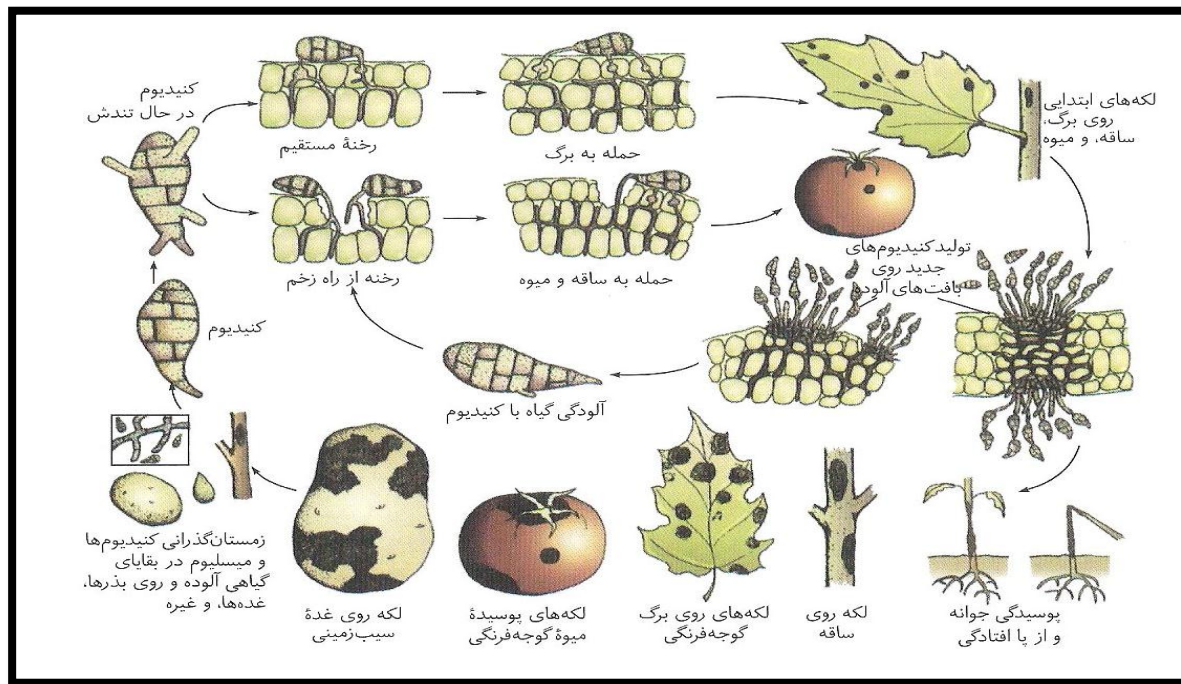
^۱ Mycelium

^۲ Spore

^۳ Conidium



شکل (۱-۲۷): نشانه های ناشی از *Alternaria solani* روی سیب زمینی (A) و برگ های گوجه فرنگی (B)، ساقه گوجه فرنگی (C) و میوه گوجه فرنگی [۵۳].



شکل (۱-۲۸): توسعه نشانه های بیماری بر اثر آلترناریا *Alternaria* [۵۳].

۱-۷-۴- فوزاریوم اگزیسپوروم (*Fusarium oxysporum*)

پژمردگی های فوزاریومی در بیشتر سبزی ها (شکل ۱-۲۹) [۵۳] و گل ها؛ چند گیاه زراعی مانند پنبه و توتون؛ محصولاتی مانند موز (شکل ۱-۲۹ E تا G)، موز سبز، قهوه، نیشکر؛ و تعدادی درختان سایه دار دیده می شود و خسارات زیادی وارد می آورد. پژمردگی های فوزاریومی در نواحی دارای خاک گرم و نیز در گلخانه ها شدیدتر و خسارات آن ها بیشتر است. چرخه بیماری و دوره تکاملی بیشتر پژمردگی های فوزاریومی، مشابه چرخه و دوره تکاملی پژمردگی فوزاریومی گوجه فرنگی است که در زیر شرح داده می شود.

نشانه ها: نخستین نشانه ها به صورت رگه روشنی در برگچه های جوان تر خارجی بوته پدیدار می شود. در مرحله بعد برگ های مسن تر به علت شل شدن دمبرگ، روخمشی نشان می دهند. هر گاه گیاهچه ها مورد حمله عامل بیماری قرار گیرند، معمولاً پژمرده می شوند و بلافاصله بعد از بروز اولین نشانه های بیماری، از پای در می آیند. در صورتی که آلودگی، شدید و شرایط آب و هوایی مطلوب بیمارگر باشد، گیاهان مسن تر در مزرعه به طور ناگهانی پژمرده می شوند و می خشکند (شکل ۱-۲۹ A و D). معمولاً گیاهان مسن تر آلوده، ابتدا رگ روشنی و روخمشی برگ از خودشان نشان می دهند و پس از آن کم رشد و برگ های قسمت پایین آن ها زرد می شود. این گیاهان گاهی ریشه های نابه جا ایجاد می کنند، پژمردگی در برگ ها و ساقه های جوان ایجاد می شود، بافت مردگی در حاشیه برگ های باقی مانده به وجود می آید و سرانجام گیاهان مسن آلوده، می خشکند. در بیشتر اوقات این نشانه ها فقط در یک طرف ساقه ظاهر می شوند و به طرف بالا پیشروی می کنند تا آنجا که برگ ساره ها منهدم می شوند و ساقه گیاه می خشکد. میوه گوجه فرنگی گاهی ممکن است آلوده شود که در این حالت می پوسد و بدون آنکه لکه ای روی آن ها ظاهر شود از بوته جدا می شود و می افتد. ریشه ها هم آلوده می شوند؛ در این حالت بعد از شروع کم

رشدی اولیه، ریشه های کوچک جانبی می پوسند. در برش عرضی ساقه، نزدیک بن گیاه آلوده، حلقه ای به رنگ قهوه ای در ناحیه دسته های آوندی پایدار می شود. قهوه ای رنگ شدن آوند قسمت های بالایی گیاه آلوده، به شدت بیماری بستگی دارد (شکل ۱-۲۹ B و C).

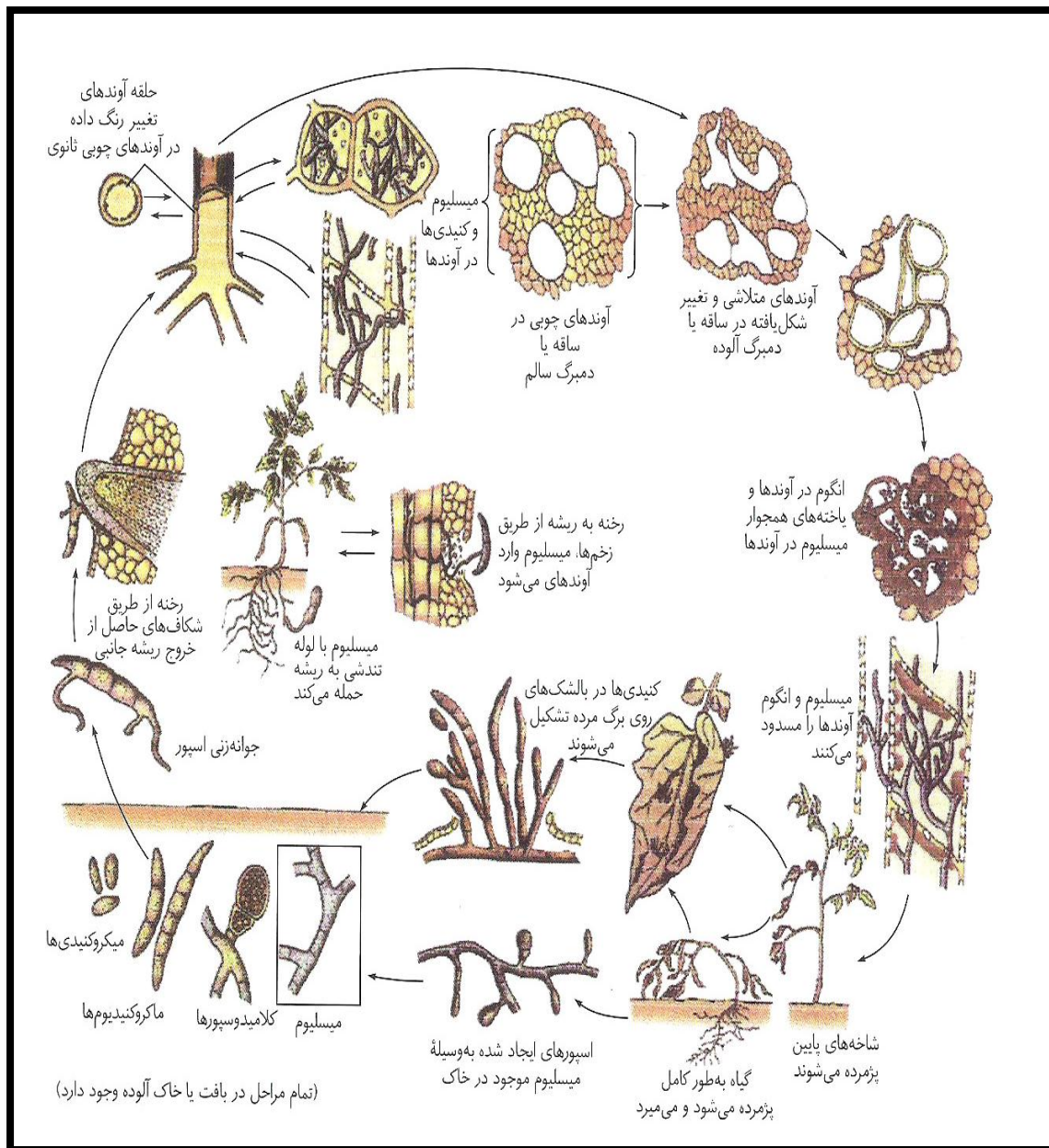
توسعه بیماری: عامل این بیماری، قارچی خاک زی است. این قارچ در فاصله کشت دو محصول در بقایای گیاهان آلوده موجود در خاک به صورت میسلیموم و هر سه قسم اسپورهای ادامه حیات می دهد، ولی در نواحی خنک تر منطقه معتدل بیشتر به صورت کلامیدوسپور^۱ زمستان گذرانی می کند (شکل ۱-۳۰) [۵۳]. هر گاه گیاهان سالم در خاک آلوده کاشته شوند، لوله تندشی اسپورها یا میسلیموم، مستقیماً از انتهای ریشه ها یا از محل زخم های موجود در محل انشعاب ریشه های فرعی وارد ریشه ها می شود. میسلیموم قارچ به صورت بین سلولی به داخل پوست ریشه پشروی می کند و وقتی به آوند های چوبی برسد از سوراخ های بین آوندی وارد آوند ها می شود. و بعد از استقرار یافتن حرکت می کند. این حرکت بیشتر به سوی بالا، به طرف طوقه و ساقه گیاه است. در این هنگام، میسلیموم درون آوند ها منشعب می شود و میکروکنیدی تولید می کند. میکروکنیدی ها بعد از جدا شدن از پایه خود، با جریان شیره گیاهی به سمت بالا می روند و در مسیر خود چنانچه به مانعی برخورد و متوقف شوند، جوانه می زنند. میسلیموم ایجاد شده بر اثر جوانه زدن میکروکنیدی ها، به دیواره آوند بالایی نفوذ می کند و در نتیجه میکروکنیدی ها در آوند مجاور هم تولید می شوند و تعدادشان افزایش می یابد. میسلیموم قارچ به طور جانبی هم از منافذ آوندی به داخل آوند های مجاور رخنه می کند. مجموع این فرایندها و مخصوصاً انسداد آوند ها (شکل های ۱-۲۹ B، C و G) با میسلیموم، اسپورها، مواد ژله ای، انگوم ها، درون پینه ای ها (تیلوزها) و درهم ریختگی آوند ها بر اثر افزایش یاخته های پارانشیم مجاور آن ها، از عوامل فروپاشی و نارسایی انتقال شیره خام در گیاهان بیمار به شمار

^۱ Chlamydospore

می روند. وقتی تعریق آب در برگ ها بیش از مقدار آبی باشد که ریشه ها و ساقه ها به آن ها منتقل میکنند، روزنه ها بسته و برگ ها پژمرده می شوند و سر انجام می خشکند و در پی آن مرگ گیاه، قارچ عامل بیماری با شدت به تمام بافت های گیاه هجوم می آورد، وبه سطح گیاه مرده می رسد و در آنجا اسپور های فراوان تولید می کند. اسپور های تولید شده می توانند با باد، آب و ... به گیاهان جدید انتقال یابند.



شکل (۱-۲۹): پژمردگی فوزاریومی گوجه فرنگی بر اثر *Fusarium oxysporum f. sp. lycopersici*؛ بوته های گوجه فرنگی مبتلا به بیماری پژمردگی در مزرعه (A) و قهوه ای شدن شدید بافت های آوندی در طول ساقه گیاه آلوده (B). انسداد و قهوه ای شدن بافت های آوندی در برش عرضی ساقه هندوانه عفونی شده با *Fusarium oxysporum f. sp. niveum* (C) و مزرعه هندوانه ای که بعضی از بوته های آن بر اثر پژمردگی فوزاریومی پژمرده یا خشک شده اند (D). (E تا G): پژمردگی فوزاریومی موز (بیماری پاناما) بر اثر *F.oxysporum f. sp. Cubense* (E) درخت موز بیمار که برگ های پایین آن پژمرده، قهوه ای؛ و خشک شده اند. (F) درخت موز مبتلا به بیماری پژمردگی فوزاریومی که به طور کامل خشک شده است. (G) نیساگ (ریزوم) موز مبتلا به پژمردگی فوزاریومی که بافت های آوندی آن قهوه ای شده اند [۵۳].



شکل (۱-۳۰): چرخه بیماری پژمردگی فوزاریومی بر اثر *Fusarium oxysporum f. sp. lycopersici* [۵۳].

۱-۸- هدف

با توجه به مقاومت باکتری ها و قارچ ها نسبت به انواع آنتی بیوتیک ها و عوامل ضد میکروبی مرسوم، تحقیقات بسیاری برای یافتن و بهینه سازی انواع جدید عوامل ضد میکروبی موثر انجام شده است. به علاوه، اپوکسایش آلکن ها و تبدیل آن ها به محصولات اپوکسیدی یکی از روش های مهم در علم شیمی محسوب می شود. زیرا اپوکسید ها به عنوان حد واسطه های مهم و با ارزش در سنتز های شیمیایی به کار می روند. هدف از این پژوهش نیز سنتز و بررسی اثر نانو ذرات اسپینل فریت حاوی نقره بر رشد دو نوع باکتری مرتبط با گیاهان به نام های *Pseudomonas syringae* و *Bacillus subtilis* و دو نوع قارچ بیماری زای گیاهی به نام های *Alternaria solani* و *Fusarium oxysporum* می باشد. هم چنین، تهیه یک کاتالیزگر قابل بازیافت مولیبدن است که در اپوکسایش اولفین ها مورد استفاده قرار می گیرد. به این منظور ابتدا نانو ذرات NiFe_2O_4 به روش هیدروترمال سنتز شدند سپس به منظور بررسی خاصیت ضد میکروبی آن، ذرات AgNO_3 بر سطح آن تثبیت شدند و در ادامه با NaBH_4 کاهش داده شدند.

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بررسی اثر ضد میکروبی و کاتالیزوری نانو ذرات مغناطیسی اسپینل

فریت

نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ با تثبیت ذرات AgNO_3 بر روی بستر نانو ذرات مغناطیسی اسپینل فریت (سنتز شده به روش هیدروترمال) و سپس کاهش یون های نقره توسط NaBH_4 تهیه شد و بررسی های لازم برای شناسایی ساختار این نانو ذره انجام شد. سپس فعالیت ضد میکروبی نانو ذره تهیه شده بر روی دو نوع، باکتری و قارچ انجام شد. کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ نیز با نشان دادن مولیبدن بر روی بستر نانو ذرات مغناطیسی اسپینل فریت تهیه شد و بررسی های لازم برای شناسایی ساختار این کاتالیزگر انجام شد. سپس کاتالیزگر تهیه شده در واکنش اپوکسایش آلکن ها به کار گرفته شد و پارامترهای گوناگون هم چون اثر نوع حلال، مقدار کاتالیزگر، نوع اکسنده، مقدار اکسنده و زمان بررسی و بهینه شد.

۲-۱- مواد و معرف های به کار گرفته شده

آلکن ها، حلال ها و سایر مواد از شرکت مرک تهیه شدند. مواد به کار رفته در سنتز بستر کاتالیزوری عبارتند از : آهن کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سدیم استات (NaOAc)، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) و اتانول آمین ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$). مواد به کار رفته در تهیه محیط کشت باکتری ها و قارچ ها به ترتیب نوترین آگار (NA) و پوتیتو دکستروز آگار (PDA) می باشند. باکتری ها و قارچ ها از کلکسیون دانشگاه فردوسی مشهد تهیه گردیدند. دیگر ترکیب های به کار گرفته شده برای سنتز کاتالیزگر ها و آزمایش های بهینه سازی کارکرد آن ها عبارتند از : نقره نترات (AgNO_3)، سدیم بور هیدرید (NaBH_4)، هگزا کربونیل مولیبدن $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ تتراهیدروفوران (THF)، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP, ۷۰٪)، آب اکسیژنه (H_2O_2 , ۳۵٪)، اوره هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات، استایرن، سیکلواکتن، α -متیل استایرن، ۱-اکتن، سیکلواکتن، α -پینن،

سیکلوهگزن، ۱-هگزن، استونیتریل (CH_3CN)، تتراکلرید کربن (CCl_4)، کلروفرم (CHCl_3)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2) و متانول (CH_3OH).

۲-۲- دستگاه های به کار گرفته شده

۱-۲-۲- دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه (FT-IR)

تمامی طیف های IR مربوط به دستگاه FT-IR ۵۲۰- Rayleigh WQF و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک ثبت شد.

۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با ترکیب شیمیایی

نمونه (FE-SEM, EDX)

برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات و هم چنین ترکیب شیمیایی نمونه ، دستگاه FE-SEM همراه با EDX مدل (FE-SEM, Mira 3-XMU) با ولتاژ ۱۵ kV به کار گرفته شد.

۳-۲-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پودری به وسیله دستگاه Bruker D8 با لامپ مس ثبت شد.

۴-۲-۲- دستگاه طیف سنجی فوتو الکترون اشعه ایکس (XPS)

بررسی سطح مواد از نقطه نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی به وسیله دستگاه ESCA-۲۰۰۰ (VG microtech) ثبت شد.

۲-۲-۵- دستگاه ICP

درصد فلز نشانده شده با دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl اندازه گیری شد.

۲-۲-۶- دستگاه آنالیز عنصری CHN

آنالیز عنصری به وسیله دستگاه ThermoFinnigan مدل ۱۱۱۲ FLASH EA ساخت شرکت Italia Thermoquest انجام گرفت.

۲-۲-۷- دستگاه آنالیز حرارتی (TGA/DTA)

به منظور بررسی رفتار حرارتی ماده از دستگاه آنالیز حرارتی مدل STA ۵۰۳ ، با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و جو هوا انجام شد.

۲-۲-۸- همزن اولتراسونیک

دستگاه اولتراسونیک Bandelin آلمان، جهت یکنواخت کردن نانو ذرات مغناطیسی آهن و جلوگیری از کلوخه ای شدن آن ها، مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۹- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

محصولات اپوکسایش از طریق مقایسه زمان بازداری آن ها با نمونه های خالص شناسایی شدند و بازده آن-ها تعیین شد. بدین منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله ای و ستون DC-۲۰۰ Silicon ، ساخت شرکت طیف گستر به کار گرفته شد که مشخصات دستگاه در جدول (۱-۲) آورده شده است.

جدول (۱-۲) مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی

N ₂	گاز حامل
۲ bar	فشار N ₂
۱۵۰ ml/min	سرعت O ₂
۳۰ ml/min	سرعت H ₂
FID	نوع دتکتور
SE-۳۰	نوع ستون
۶۰-۱۸۰°C	دما بر حسب نوع آلکن

۲-۳- تجزیه و تحلیل آماری

به منظور تجزیه و تحلیل داده ها از نرم افزار SPSS ۰/۱۷ تحت ویندوز استفاده شد. لگاریتم تعداد باکتری- های مورد مطالعه و هم چنین میزان قطر قارچ های مورد بررسی در غلظت های مختلف از نانو ذره NiFe₂O₄@Ag و مدت زمان نگهداری با آزمون آنالیز واریانس (AVOVA) ارزیابی شد. سطح معنی داری برابر ۰/۰۱ < P به دست آمد. نرم افزار MSTATC برای این اهداف مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی اسپینل فریت و نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@A$ و

کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$

۲-۴-۱- تهیه نانو ذرات مغناطیسی اسپینل فریت (NiFe_2O_4)

بر اساس مرجع [۵۴] روش اصلاحی برای سنتز NiFe_2O_4 به کار گرفته شد. ابتدا درون یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ۱/۱۳ گرم ($2/4 \text{ mmol}$) کلرید آهن، ۰/۴۹۹ گرم ($2/1 \text{ mmol}$) کلرید نیکل، ۰/۵ گرم سدیم استات و ۳۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول مخلوط شدند و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 80°C با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه هم زده شدند. در طی این مدت مقدار ۱۰ میلی لیتر اتانول آمین قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس بشر درون راکتور استیل در دمای 150°C و به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. نانو ذرات سیاه رنگ حاصل ۵ مرتبه با ۵ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۲ ساعت در خلا خشک گردید.

۲-۴-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۱ گرم از نانو ذرات NiFe_2O_4 به همراه ۳ میلی لیتر آب مقطر ریخته شد. سپس ۱ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار AgNO_3 به مخلوط واکنش اضافه و به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. یون های Ag^+ متصل به سطح بیرونی با آب مقطر شست و شو داده شدند. سپس در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری NiFe_2O_4 به دست آمده در ۳ میلی لیتر آب مقطر پراکنده شدند و در ادامه ۴-۵ میلی لیتر از محلول ۰/۰۵ مولار NaBH_4 قطره قطره به آن اضافه گردید. پس از کامل شدن واکنش، رسوب به دست آمده با آب مقطر شست و شو داده شد و در دمای 100°C به مدت ۳ ساعت در خلا خشک شد.

۲-۴-۳- تهیه نانو ذرات مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$

در یک بشر ۵۰ میلی لیتری مقدار ۰/۱ گرم از کمپلکس $\text{Mo}(\text{CO})_6$ به همراه ۱۵ میلی لیتر حلال تتراهیدروفوران (THF) ریخته شد و به منظور انجام واکنش فوتولیز و تشکیل کمپلکس $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ ، این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در معرض نور UV قرار گرفت. سپس محتویات به یک بالن ۵۰ میلی لیتری منتقل و مقدار ۰/۳ گرم از اسپینل NiFe_2O_4 به آن اضافه، و به مدت ۶ ساعت در دمای 80°C رفلکس گردید. رسوب به دست آمده چندین بار با THF شست و شو داده شد و در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت در خلا خشک گردید.

۲-۴-۴- آماده سازی محیط کشت باکتری

جهت آماده سازی ۱ لیتر محیط کشت، مقدار ۲۰ گرم از ماده مغذی NA مورد نیاز است. در این پژوهش ۴ غلظت مختلف از نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ روی دو نوع متفاوت از باکتری ها مورد بررسی قرار گرفت که برای هر کدام از غلظت ها ۳ مرتبه تکرار وجود داشت. بنابراین، برای تهیه ۱۲۰ میلی لیتر از محلول شاهد (در هر پلیت ۲۰ میلی لیتر محیط کشت ریخته می شود)، مقدار ۲/۴ گرم از ماده NA وزن گردید و به صورت سوسپانسیون در آورده شد. جهت آماده سازی سوسپانسیون نانو ذرات نیز مقادیر ۰/۰۸، ۰/۰۸ و ۰/۸ گرم از نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ وزن گردید و در ۳ ارلن به صورت جداگانه ریخته شد. مقدار ۲/۴ گرم محیط کشت NA نیز به هر کدام از ارلن ها اضافه گردید و به حجم ۱۲۰ میلی لیتر رسانیده شد. ارلن ها به مدت ۱ ساعت جهت استریل شدن درون دستگاه اتوکلاو در دمای 121°C و فشار ۱ atm قرار گرفتند. سپس در هر پلیت مقدار ۲۰ میلی لیتر از محیط کشت های آماده شده در کنار شعله و زیر هود استریل شده ریخته شد. در آزمایشی دیگر کلیه این مراحل با نانو ذره NiFe_2O_4 نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۴-۵- آماده سازی سوسپانسیون باکتری

با استفاده از لوپ فلزی مقدار بسیار کمی از باکتری مورد بررسی، درون لوله آزمایشی حاوی ۱ میلی لیتر آب مقطر استریل شده مخلوط گردید. مقداری از سوسپانسیون باکتری تهیه شده به کمک میکرو پیت بر روی لامل ریخته و تعداد باکتری ها در زیر میکروسکوپ شمارش شدند. از استاندارد نیم مک فارلند [$1-1.5 \times 10^8$ عدد باکتری در هر میلی لیتر Colony- Forming Unit (CFU)] برای آزمایشات استفاده شد. به این ترتیب، با روش رقیق سازی مکرر به لوله آزمایش ۹ میلی لیتر آب مقطر اضافه و مخلوط گردید. سپس از این لوله ۱ میلی لیتر از محلول برداشته شد و به لوله آزمایش دوم حاوی ۹ میلی لیتر آب مقطر استریل شده اضافه گردید و مخلوط شد. بدین ترتیب، سری ۸ تایی از لوله های آزمایش حاوی رقت های ۱۰^۲، ۱۰^۳، ۱۰^۴، ۱۰^۵، ۱۰^۶، ۱۰^۷، ۱۰^۸ تهیه گردیدند.

۲-۴-۶- آماده سازی محیط کشت قارچ

برای تهیه ۱ لیتر محیط کشت مقدار ۳۹ گرم از ماده مغذی PDA مورد نیاز است. ۴ غلظت مختلف از نانو ذره NiFe₂O₄@Ag که هر کدام ۳ بار تکرار شده بودند مورد بررسی قرار گرفتند. بنابراین، جهت آماده سازی ۱۲۰ میلی لیتر محلول شاهد (در هر پلیت ۲۰ میلی لیتر محیط کشت ریخته می شود)، مقدار ۴/۷ گرم از ماده PDA وزن گردید و درون ارلن به حجم ۱۲۰ میلی لیتر رسانیده شد. جهت تهیه سوسپانسیون نانو ذرات نیز مقادیر ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۶ و ۰/۰۶ گرم از نانو ذره NiFe₂O₄@Ag به همراه ۴/۷ گرم PDA در درون ۳ ارلن به صورت جداگانه ریخته شد و به حجم ۱۲۰ میلی لیتر رسانیده گردید. ارلن ها به مدت ۱ ساعت جهت استریل شدن در دمای ۱۲۱°C و فشار ۱ atm درون دستگاه اتوکلاو قرار گرفتند. سپس در هر پلیت مقدار ۲۰ میلی لیتر از محیط کشت های آماده شده زیر هود استریل و کنار شعله ریخته شد.

۲-۵- بررسی فعالیت ضد میکروبی نانو ذرات NiFe₂O₄@Ag

۲-۵-۱- بررسی فعالیت ضد باکتری

چهار غلظت مختلف از نانو ذره NiFe₂O₄@Ag برای بررسی فعالیت ضد باکتری در نظر گرفته شد. برای هر کدام از این چهار غلظت ۳ تکرار در نظر گرفته شده بود. این غلظت ها شامل: ۰، ۰/۰۶۶، ۰/۱۶۶ و ۰/۶۶ میلی گرم بر میلی لیتر بود. از سوسپانسیون باکتری تهیه شده (رقت ۱۰^۲) مقدار ۱ میلی لیتر برداشته و به پلیت های حاوی غلظت های معین از نانو ذرات نقره و پلیت های کنترل که فاقد نانو ذرات نقره بودند، انتقال داده شدند و به خوبی با اپلیکاتور شیشه ای استریل در سطح محیط پخش شدند. سپس محیط های تلقیح شده در ۲۸°C به مدت ۲۴ و ۴۸ ساعت گرمخانه گذاری شدند و تعداد کلونی های رشد کرده بر روی سطح هر پلیت شمارش شدند. نتایج در جداول (۲-۳)، (۳-۳)، (۴-۳)، (۵-۳) و (۶-۳) و شکل های (۳-۳)، (۱۱)، (۱۲-۳)، (۱۳-۳) و (۱۴-۳) آورده شده است. بر اساس داده های به دست آمده غلظت ۰/۶۶ میلی گرم بر میلی لیتر بیشترین میزان کنترل را بر رشد باکتری ها داشته است. در آزمایشی دیگر نیز همین مراحل با نانو ذره NiFe₂O₄ بر روی یک باکتری (باسیلوس سوبتیلیس) انجام گرفت. نتایج مقایسه این دو نانو ذره با یکدیگر (NiFe₂O₄@Ag و NiFe₂O₄) در شکل های (۲۰-۳) و (۲۱-۳) و جداول (۱۲-۳)، (۱۳-۳) آورده شده است. بر اساس این مقایسه هنگامی که نقره بر روی بستر NiFe₂O₄ تثبیت می شود میزان رشد باکتری کاهش بیشتری نشان می دهد.

۲-۵-۲- بررسی فعالیت ضد قارچی

چهار غلظت مختلف از نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ برای بررسی فعالیت ضد قارچی در نظر گرفته شد. برای هر کدام از این چهار غلظت ۳ تکرار در نظر گرفته شده بود. این غلظت ها شامل: ۰، ۰/۰۵، ۰/۵ و ۵ میلی گرم بر میلی لیتر بود. دایره ای کوچک به قطر ۰/۵ سانتی متر از قارچ های مورد بررسی جدا کرده و به طور دقیق وسط هر پلیت حاوی محیط کشت قرار می دهیم. و میزان رشد قارچ ها پس از ۲، ۴ و ۶ روز بررسی شدند. نتایج در جداول (۷-۳)، (۸-۳)، (۹-۳)، (۱۰-۳) و (۱۱-۳) و شکل های (۱۶-۳)، (۱۷-۳)، (۱۸-۳) و (۱۹-۳) نشان داده شده است. بر اساس داده های به دست آمده هنگامی که غلظت نانو ذرات نقره بیشتر از ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر باشد، هیچ کلونی ای بر روی سطح پلیت رشد پیدا نمی کند و هنگامی که غلظت کمتر از ۰/۰۵ میلی گرم بر میلی لیتر باشد، نانو ذرات نقره اثر مهار کنندگی بر رشد کلونی ها نشان نمی دهند.

۲-۶-۱- اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$

۲-۶-۱-۱- بررسی اثر نوع حلال

۴ واکنش در شرایط یکسان برای سیکلواکتن انجام شد. به این صورت که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ ، ۶۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲) میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) اضافه گردید. سپس ۲ میلی لیتر کلروفرم، دی کلرومتان، متانول، استونیتریل و تتراکلریدکربن به مخلوط واکنش اضافه گردید. و در حمام روغن در دمای مورد نیاز (نقطه ی جوش حلال) در فشار اتمسفر به مدت ۳ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول

(۱۴-۳) و شکل (۲۴-۳) نشان داده شده است. بر اساس داده های به دست آمده تترا کلرید کربن به عنوان حلال مناسب انتخاب شد.

۲-۶-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

برای بررسی اثر نوع اکسنده، چهار واکنش موازی برای سیکلواکتان انجام شد. در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتان، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ و ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند، سپس به هر بالن ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده های زیر اضافه گردید : ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۴ میلی لیتر) هیدروژن پراکسید (۰/۰۷۵ میلی لیتر)، ۰/۱۳ گرم اوره هیدروژن پراکسید و ۰/۲۳۸ گرم سدیم پریدات. تمامی واکنش ها به مدت ۳ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری دیگر مقادیر ذکر شده واکنشگر ها این بار با حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش ها توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۳) (۱۵) و شکل (۲۵-۳) نشان داده شده است. بنابر نتایج به دست آمده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن به عنوان مناسب ترین اکسنده برگزیده شد و در مراحل بعد به کار گرفته شد.

۲-۶-۳- بررسی اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان ۶ آزمایش به شرح زیر انجام شد. در هر آزمایش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتان، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ ، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به یک بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه شد و به مدت ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ ساعت در شرایط رفلاکس قرار داده شد. پیشرفت واکنش ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت.

با توجه به نتایج، واکنش در زمان ۲/۵ ساعت کامل می شود. نتایج واکنش در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۲۶) آورده شده است.

۲-۶-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی بهترین مقدار کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ ، مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر مورد آزمایش قرار گرفت. هر آزمایش در یک بالن ۱۰ میلی لیتری با مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به مدت ۲/۵ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفتند. نتایج به دست آمده با به کارگیری دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به عنوان بهینه انتخاب شد. این اثر بر روی ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر NiFe_2O_4 نیز صورت گرفت، اما مقدار آن بسیار ناچیز بود. نتایج در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۲۷) آورده شده است.

۲-۶-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی مقدار اکسنده مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی لیتر ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مورد آزمایش قرار گرفت. در هر مورد ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ به بالن آزمایش اضافه شد. هر کدام از واکنش ها به مدت ۲/۵ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت. پیشرفت هر یک از واکنش ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده به عنوان بهترین مقدار اکسنده انتخاب شد. نتایج در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۲۸) نشان شده است.

۲-۶-۶- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ در اپوکسایش

سیکلواکتن

به این منظور در یک بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ ، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط و در دمای 80°C رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش با استفاده از یک جداکننده مغناطیسی خارجی جدا گردید و ۲ بار با حلال شست و شو داده شد و در دمای 80°C در آون الکتریکی خشک شد. پس از این زمان کاتالیزگر خشک شده دوباره در واکنش مشابه قرار داده شد. این کار تا ۳ مرتبه دیگر با شرایط یکسان انجام داده شد. پیشرفت واکنش توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۲۰-۳) و شکل (۲۹-۳) نشان داده شده است.

۲-۶-۷- اپوکسایش آلکن های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول از ۶ آلکن مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، سیکلوهگزن، α -پینن، استایرن و α -متیل استایرن) با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ ، ۰/۴ میلی لیتر ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد. مخلوط واکنش ها در دمای 80°C در زمان های مختلف در شرایط رفلکس قرار گرفتند و نتایج واکنش ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۲۱-۳) نشان داده شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

در میان موادی که تا کنون مورد بررسی قرار گرفته اند، اسپینل فریت های MFe_2O_4 ($M= Co, Ni, Mn$) به عنوان مواد نوید دهنده به خصوص در زمینه پزشکی می باشند. نانو ذراتی همانند نانو ذرات نقره می-توانند فعالیت ضد میکروبی داشته باشند که دارای کاربرد هایی در پزشکی، بهداشت و تصفیه آب می باشند. علاوه بر این، استفاده از نانو ذرات در واکنش های آلی علاقه زیادی به خود جلب کرده اند به این دلیل که آن ها می توانند به عنوان کاتالیزور های بسیار کارآمد عمل کنند. اپوکسیداسیون اولفین ها یکی از اساسی-ترین واکنش های اکسیداسیون در شیمی و صنعت است. به این دلیل که اپوکسیدها واسطه های مفیدی هستند و می توانند برای سنتز طیف گسترده ای از ترکیبات دیگر مورد استفاده قرار گیرند. از کاربرد های مهم این ترکیبات استفاده از آن ها در صنایع شیمیایی، عطر سازی و دارو سازی می باشد. لذا در سال های اخیر تلاش های زیادی در زمینه استفاده از نانو ذرات فلزی نقره که عملکرد ضد میکروبی موثرتری نسبت به همتایان خود دارند، و هم چنین روش های کاتالیزوری جهت تسریع واکنش های اپوکسیدی، افزایش انتخاب پذیری و کم کردن هزینه ها صورت گرفته است. در این رابطه کمپلکس های مولیبدن به عنوان کاتالیزوری مناسب جهت اپوکسید دار کردن آلکن ها شناخته شده است. در این پژوهش از بستر اسپینل $NiFe_2O_4$ به دلیل خواص مغناطیسی، الکتریکی و پایداری شیمیایی قابل توجه خود استفاده شده است. جهت سنتز کاتالیزگر ضد میکروبی، ذرات نقره بر روی بستر تثبیت شدند و برای از بین بردن باکتری ها و قارچ ها به کار گرفته شد. هم چنین برای سنتز کاتالیزگر ناهمگن، این بستر با افزودن کمپلکس مولیبدن فلز دار گردید و به عنوان کاتالیزگر، برای اپوکسایش آلکن ها به کار گرفته شد.

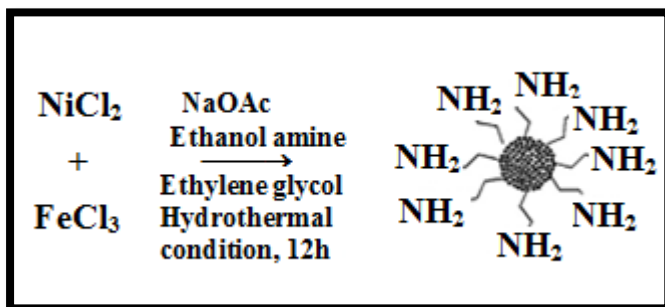
۱-۳- تهیه نانو ذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$

تهیه نانو ذرات مغناطیسی اسپینل آهن NiFe_2O_4 و اضافه کردن AgNO_3 به آن و سپس کاهش یون های نقره توسط NaBH_4 در بخش های (۱-۳-۲) و (۲-۴-۲) توضیح داده شده است. شکل های (۱-۳) و (۲-۳) مراحل تهیه نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ را نشان می دهد.

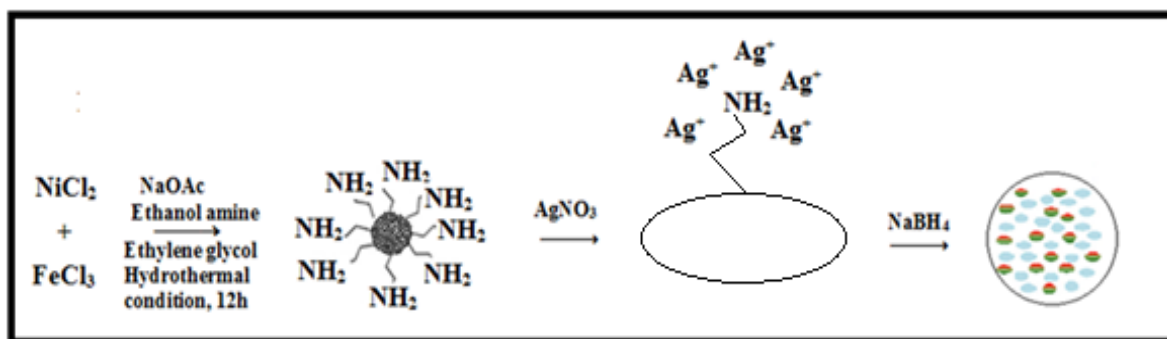
۲-۳- تهیه کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$

تهیه محلول $\text{Mo(CO)}_6/\text{THF}$ و افزودن آن به بستر NiFe_2O_4 در بخش (۳-۴-۲) توضیح داده شده است. شکل (۳-۳) مراحل تهیه کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ را نشان می دهد.

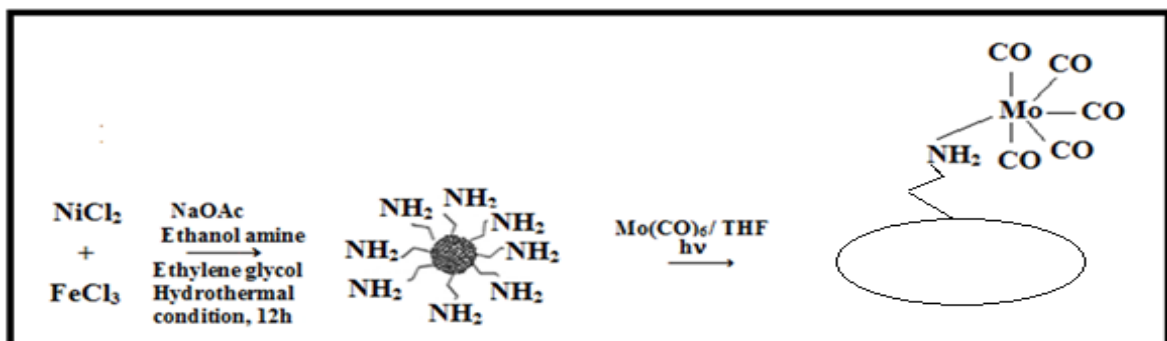
کربونیل های فلزی مولیبدن در واکنش های اپوکسایش آلکن ها به عنوان پیش ساز عمل کرده و ابتدا به اجزای متال اکسوی مولیبدن (VI) تبدیل شده و سپس این جزء فعال، واکنش اپوکسایش آلکن ها را کاتالیز می کند. بر این اساس این تحقیق به تهیه بستر مغناطیسی NiFe_2O_4 حاوی کربونیل فلزی مولیبدن اختصاص یافت. بر این اساس، ابتدا هگزا کربونیل مولیبدن طی واکنش جانشینی لیگاند به کمک نور فعال می گردد و سپس به بستر مغناطیسی NiFe_2O_4 بر اساس شکل (۳-۳) متصل می گردد.



شکل (۱-۳): تهیه بستر NiFe_2O_4 .



شکل (۲-۳): تهیه نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$.



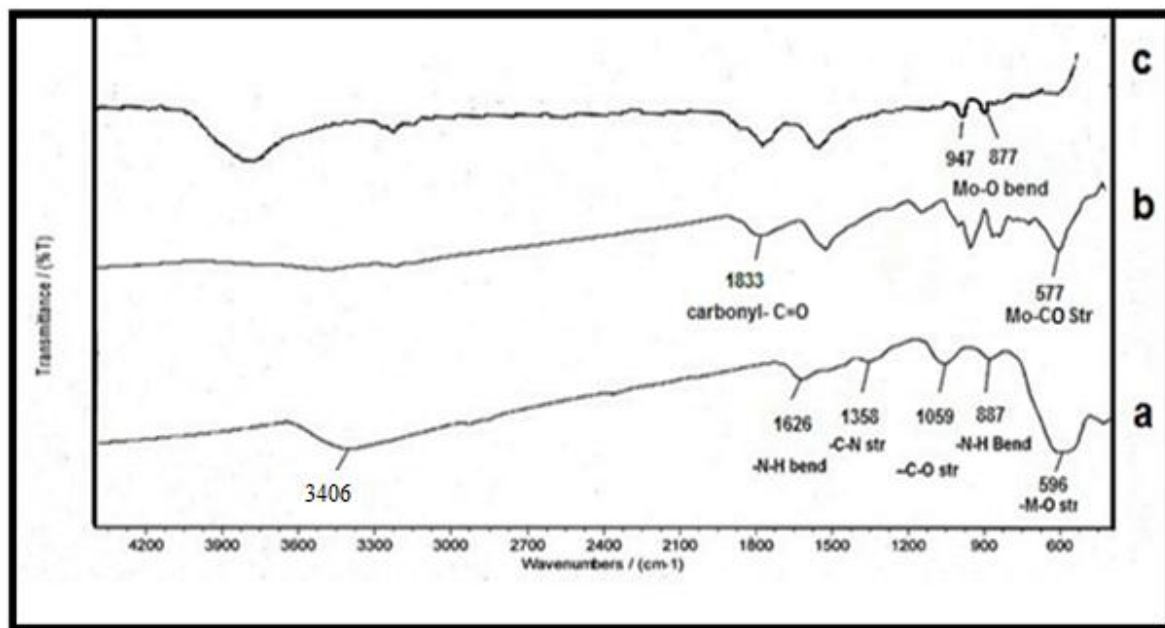
شکل (۳-۳): تهیه کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$.

۳-۳- شواهد تشکیلی بسـتر (NiFe₂O₄) و نـانو ذرات

(NiFe₂O₄@Ag) و کاتالیزگر ناهمگن (NiFe₂O₄@Mo)

۳-۳-۱- طیف بینی ارتعاشی FT-IR

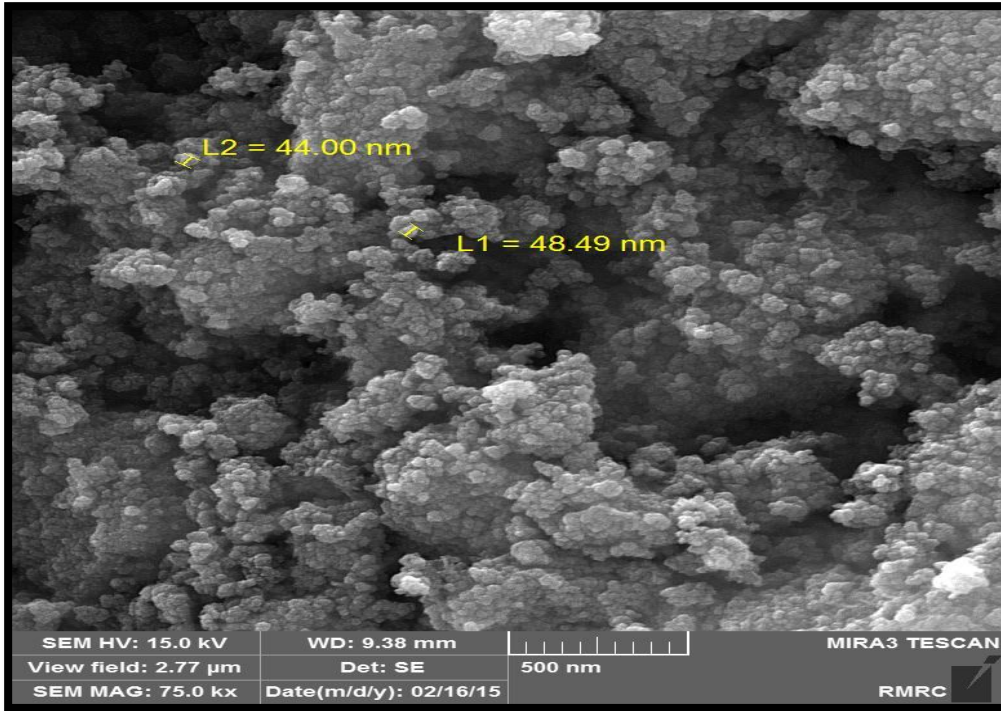
در هر مرحله ترکیبات به دست آمده به وسیله طیف بینی ارتعاشی FT-IR مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. در طیف FT-IR مربوط به نانو ذرات NiFe₂O₄ (شکل ۳-۴ (a))، نوار 3406 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-H می باشد، که عمدتاً مربوط به آب جذب شده در بستر نمونه است. نوار قوی در فرکانس های پایین ($500-800\text{ cm}^{-1}$) به کشش پیوند Ni-O در نانو ذرات اکسید نسبت داده می شود. ظهور نوار هایی در 1358 cm^{-1} و 887 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش های خمشی خارج از صفحه پیوند N-H در آمین اولیه و ارتعاش کششی C-N است. که نشان دهنده وجود مولکول اتانول آمین بر روی سطح نانو ذرات است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانو ذرات توسط اتانول آمین از طریق گروه OH کمپلکس فلزی تثبیت شده اند. نواری در 577 cm^{-1} در طیف کاتالیزور مشتق شده NiFe₂O₄@Mo (شکل ۳-۴ (b)) به ارتعاش کششی پیوند Mo — CO نسبت داده می شود [30]. این نوار در طیف NiFe₂O₄ مشاهده نشده بود. ظهور نواری در 1833 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C=O گروه های کربونیل می باشد. این نوار در طیف NiFe₂O₄ مشاهده نگردید. در طیف کاتالیزور بازیابی شده NiFe₂O₄@Mo (شکل ۳-۴ (c)) نوار مربوط به C=O کششی ناپدید شد و دو نوار در 877 cm^{-1} و 947 cm^{-1} ظاهر شدند که مربوط به ارتعاش کششی Mo = O می باشند.



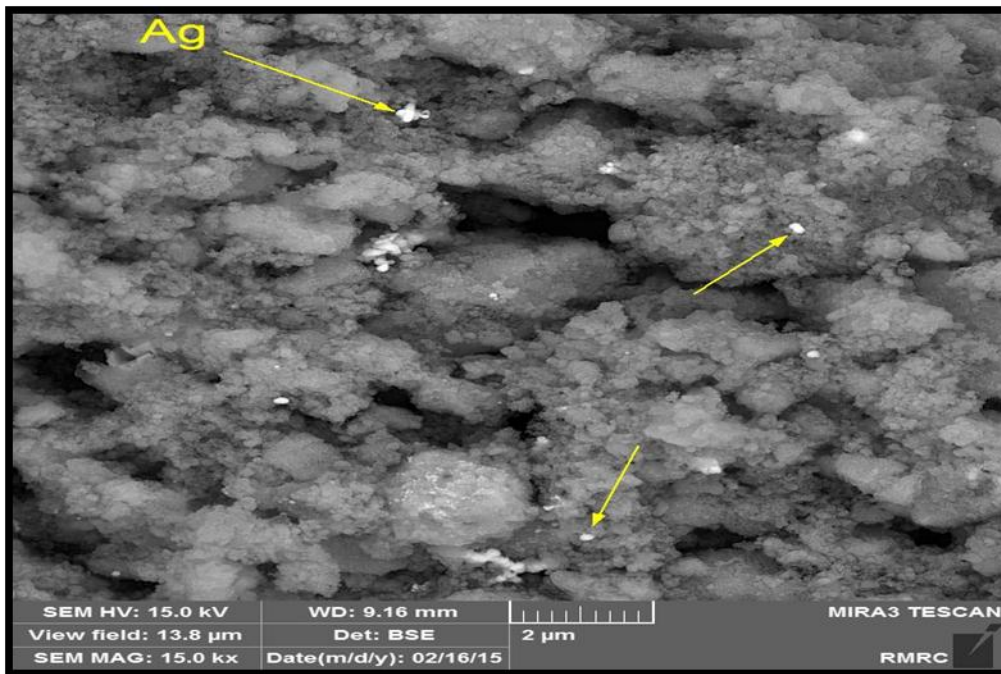
شکل (۳-۴): طیف FT-IR: (a) NiFe_2O_4 , (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ و (c) کاتالیزور بازیابی شده $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$.

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, EDX)

FE-SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس برداری از سطوح تا بزرگنمایی ۷۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیک ۰/۴ نانومتر را دارد و امکان بررسی ساختاری را در مقیاس نانومتری می دهد. با استفاده از این آنالیز می توان اطلاعاتی نظیر شکل و اندازه را به دست آورد. با استفاده از آنالیز EDX نیز می توان آنالیز های کمی و کیفی روی نمونه انجام داده، نوع و میزان عناصر موجود در نمونه را مشخص کرد. از این رو تصاویر FE-SEM همراه با آنالیز EDX نانو ذرات NiFe_2O_4 ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ بررسی شد. همان طور که در شکل (۳-۵) نشان داده شده است ذرات کاتالیزگر ها به صورت نامنظم و کلوخه ای هستند و اندازه ذرات در محدوده ۳۴-۵۸ نانومتر می باشد. در آنالیز EDX شکل (۳-۶) نیز عناصر موجود در نمونه ها مشخص شده است.

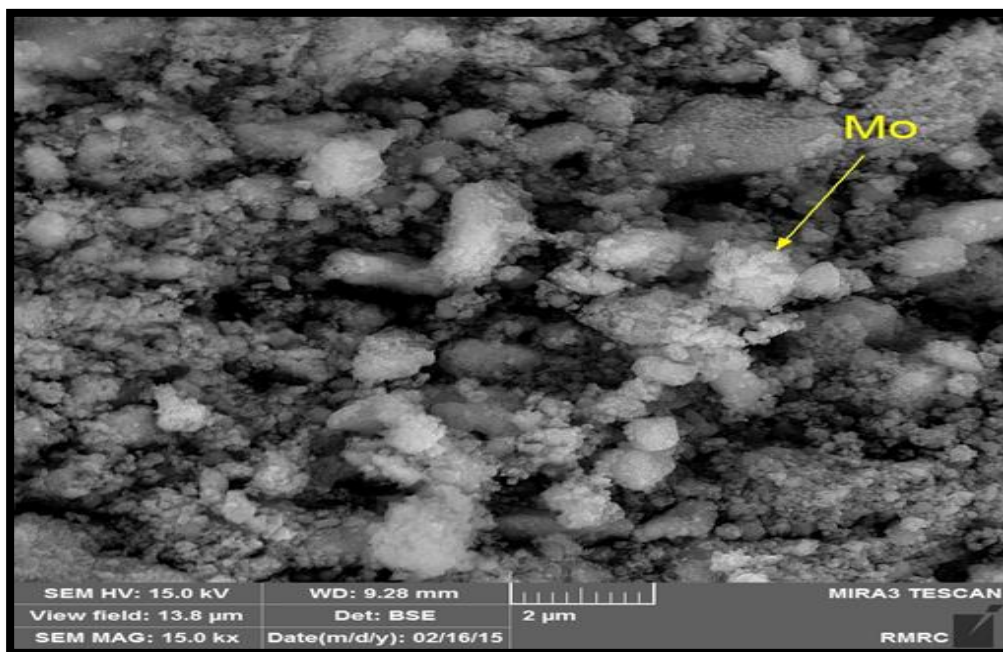


(a)



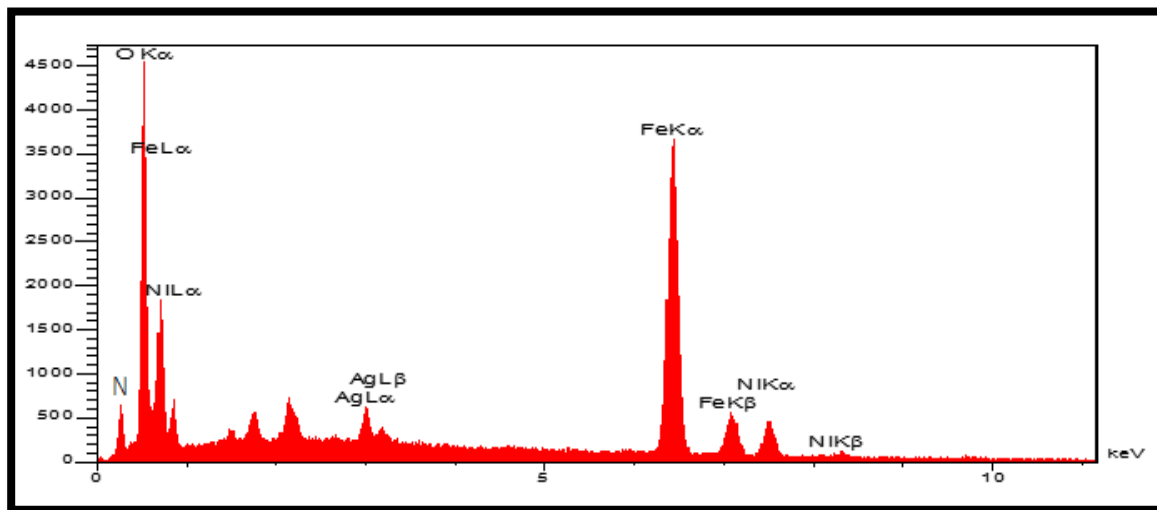
(b)

شکل (۵-۳): تصاویر FE-SEM (a) NiFe_2O_4 ، (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$.

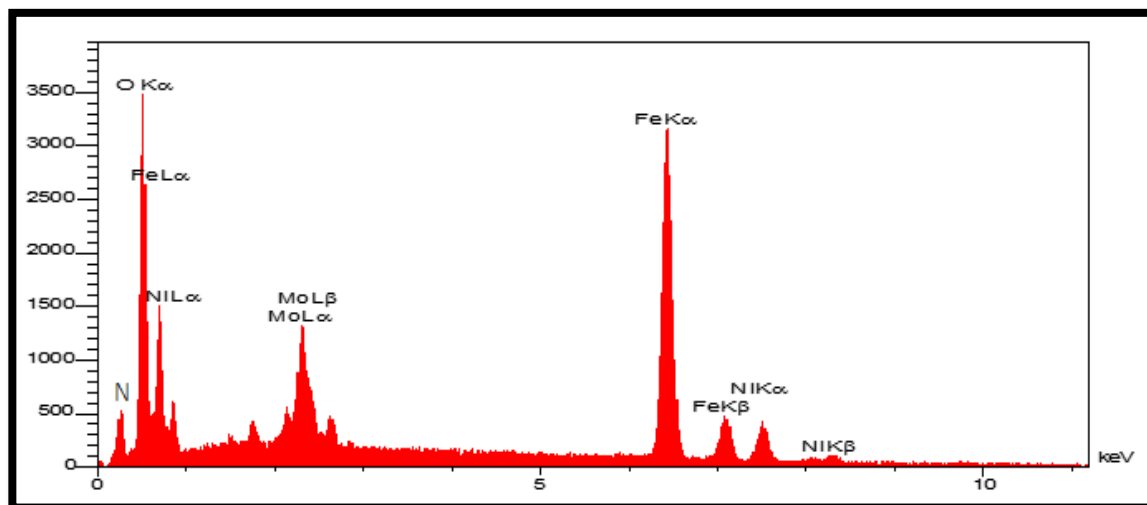


(c)

ادامه شکل (۳-۵): تصاویر FE-SEM : (c) کاتالیزگر ناهمگن NiFe₂O₄@Mo.



(a)



(b)

شکل (۳-۶): الگوی آنالیز عنصری EDX نمونه های (a) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$.

۳-۳-۳- الگوی پراش پرتو X

الگوی پراش پرتو X نمونه های NiFe_2O_4 ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ در شکل (۷-۳) آورده شده است. الگوی پراش اسپینل معکوس NiFe_2O_4 و کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ مشابه یکدیگر است که نشان می دهد ساختار مکعبی اسپینل پس از پوشش با مولیبدن حفظ شده است. در الگوی پراش نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ نیز صفحات نقره به خوبی مشخص شده اند. این صفحات در بستر NiFe_2O_4 وجود ندارند. اندازه ذرات به کمک معادله شرر که در زیر آمده است محاسبه گردید :

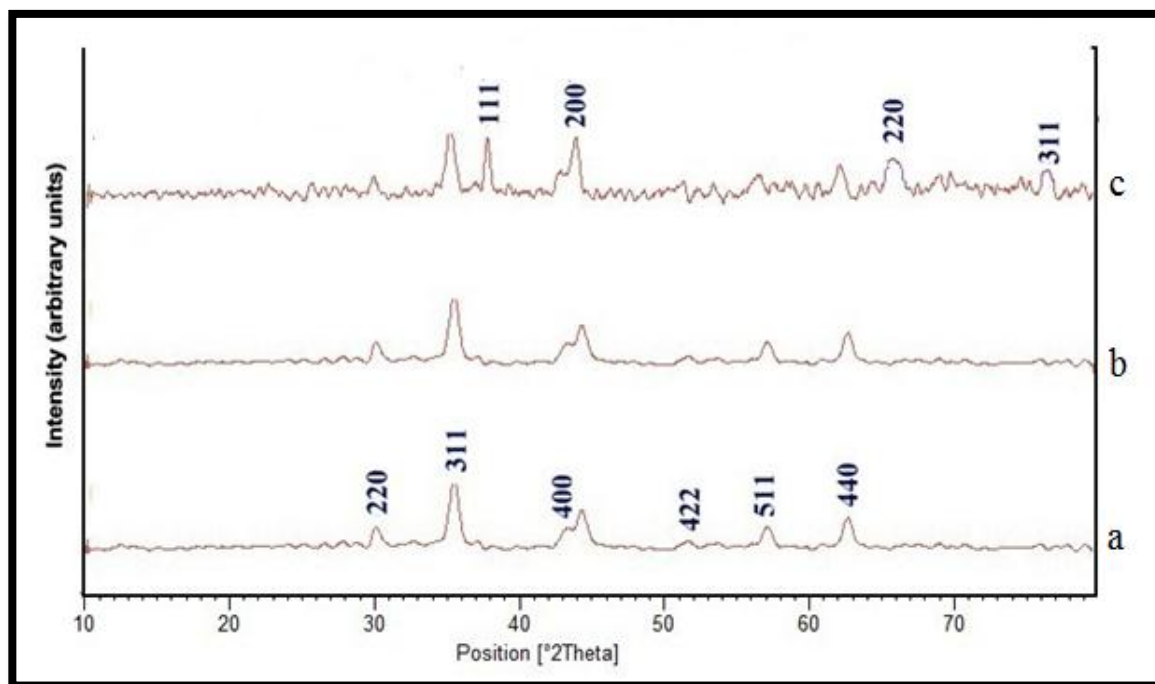
$$D = k\lambda / (B_M - B_S) \cos \theta \quad (1)$$

که در آن k ثابت شرر (۰/۸۹)، B_M و B_S به ترتیب عرض پیک ماده و عرض پیک استاندارد در نصف شدت بیشینه هستند، و θ زاویه براگ می باشد. هم چنین با استفاده از معادله براگ فاصله بین صفحات نیز مشخص گردید :

$$d(311) = \lambda / 2 \sin \theta_{(311)} \quad (2)$$

پارامتر شبکه (a) نیز با بازتاب از صفحه [۳۱۱] مشخص گردید. کلیه این نتایج در جدول (۱-۳) آورده شده است.

اندازه ذرات NiFe_2O_4 در آنالیز FE-SEM ۴۴ نانومتر و در آنالیز XRD، ۲۰ نانومتر می باشد علت این است که FE-SEM مورفولوژی ذرات ثانویه را نشان می دهد در حالی که XRD اندازه ذرات اولیه بلورک ها را نشان می دهد.



شکل (۳-۷): الگوی پراش اشعه X: (a) بستر NiFe_2O_4 ، (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ و (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$.

جدول (۳-۱): اندازه متوسط ذرات (D, nm)، فاصله صفحات (d(311) nm) و پارامتر های شبکه به دست آمده از آزمایشات XRD.

Sample	D	d ₍₃₁₁₎	a (Å ⁰)
NiFe_2O_4	۱۹/۷۴	۲/۵۳	۸/۳۹۶
$\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$	۱۶/۴۳	۲/۵۲	۸/۳۹۶
$\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$	۲۲/۶۲	۲/۵۳@۱/۲	۸/۳۹۶@۴/۰۸۶۲

۳-۳-۴- آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)

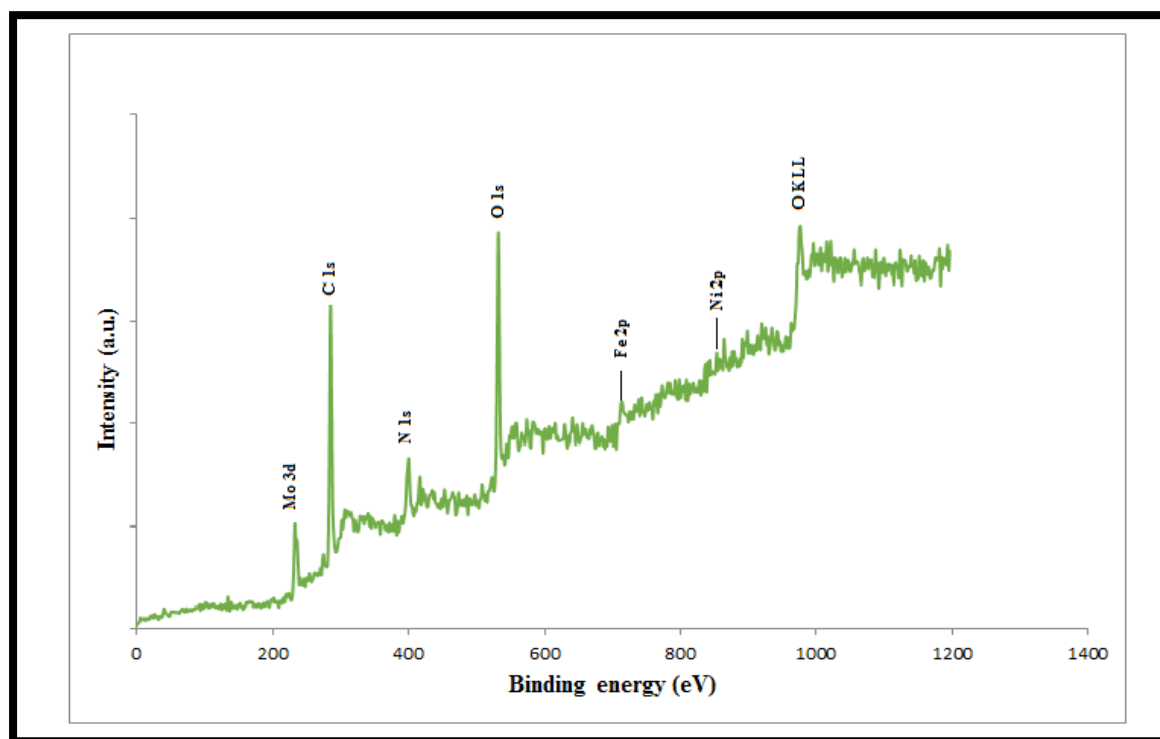
طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)، روش آنالیزی برای بررسی سطح مواد از نقطه نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی است. در این روش، سطح نمونه با اشعه ی ایکس تک

انرژی بمباران می شود و فوتوالکترون های پر انرژی تر تولید شده موفق به فرار از ماده می شوند. این فوتوالکترون ها پس از ارسال به تحلیل گر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آن ها، به آشکارساز هدایت می-شوند تا تعداد فوتوالکترون های تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت این اطلاعات به صورت تعداد فوتوالکترون ها بر حسب انرژی پیوندی رسم می شوند. از آن جایی که انرژی فوتوالکترون های داخلی، مشخصه هر اتم است؛ تعیین عناصر موجود در نمونه، با اندازه گیری انرژی های جنبشی فوتوالکترون-های خارج شده از نمونه، امکان پذیر است. حالت شیمیایی عناصر موجود در نمونه، از انحرافات مختصر در انرژی های جنبشی و غلظت های نسبی آن عناصر با توجه به شدت های فوتوالکترون های مربوط به هر عنصر قابل اندازه گیری است.

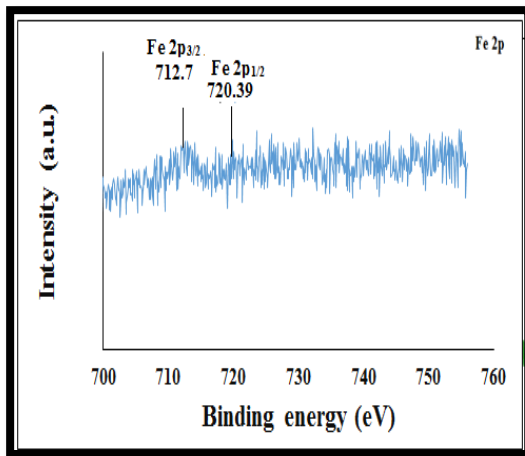
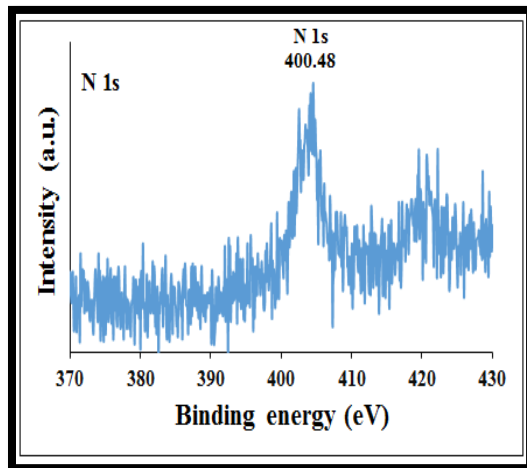
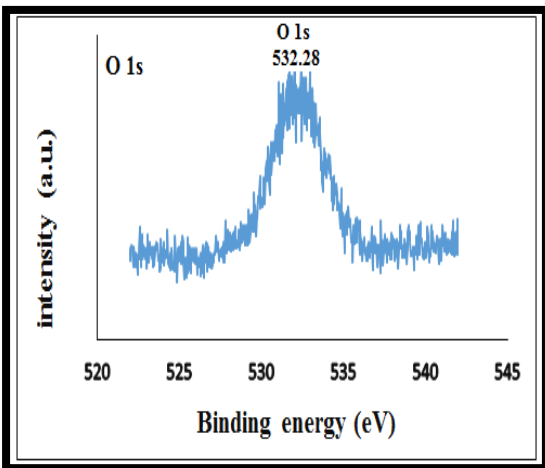
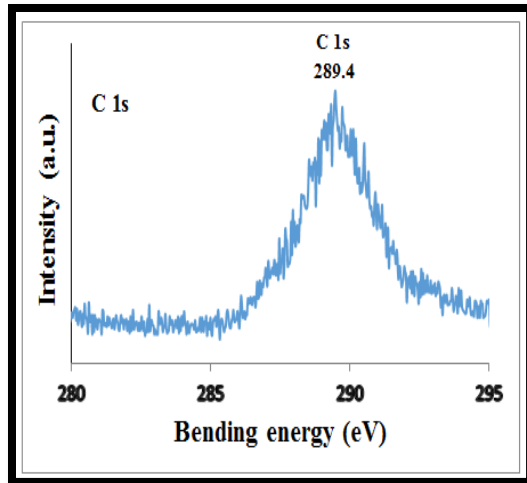
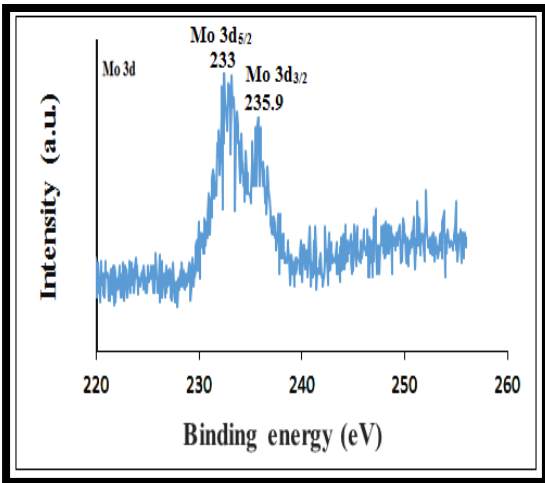
در این پژوهش نیز به منظور تائید فلز دار شدن بستر، از کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ آنالیز XPS گرفته شد که در شکل (۳-۸) نشان داده شده است. نتایج XPS نشان دهنده حضور همه عناصر Fe, Ni, O, C, Mo و N در سطح کاتالیزور است. طیف C 1s مربوط به مرجع یک تغییر 4 eV به انرژی اتصال پایین تر را نشان می دهد. از این رو، این تغییر مرجع در تمام انرژی های اتصال دیگر در نظر گرفته و ارزیابی شد. طیف به دست آمده از $\text{Fe } 2p_{3/2}$ و $\text{Fe } 2p_{1/2}$ به ترتیب دو پیک در انرژی اتصال $712/7\text{ eV}$ و $720/39\text{ eV}$ را نشان می دهد. پیک انرژی اتصال $\text{Ni } 2p_{3/2}$ در 858 eV ظاهر شد که نشان دهنده حضور گونه Ni^{2+} است. طیف هسته $\text{Mo } 3d_{3/2}$ و $\text{Mo } 3d_{5/2}$ به ترتیب در نواحی $235/9\text{ eV}$ و 233 eV مشاهده شد. پیک میانی با خصوصیات نامتقارن نشأت گرفته از اتم اکسیژن در سطح $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ را می توان به منطقه O 1s نسبت داد. در منطقه N 1s پیکی متقارن در $400/48\text{ eV}$ ظاهر شد که حضور گروه های NH_2 آزاد را در سطح نانو ذرات نشان می دهد. موقعیت پیک به خوبی از پیوند N با sp^3 کربن توسط گامون^۱ و همکاران گزارش شده است [۵۵]. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که اتانول آمین به طور شیمیایی در سطح یکنواخت نانو

^۱ Gammon

ذرات کروی آهن از طریق ترک مکان های OH پیوند می خورد و NH_2 به عنوان گروه های متصل کننده عمل می کنند که منجر به ثبات عالی ذرات اسپینل در محیط آبی می شود شکل (۳-۱). هم چنین، مشخص شد که چگالی گروه آمین در مقایسه با بررسی های قبلی که توسط گروه های مختلف گزارش شده است، به طور قابل توجهی بالاست.



شکل (۳-۸): آنالیز XPS کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$.



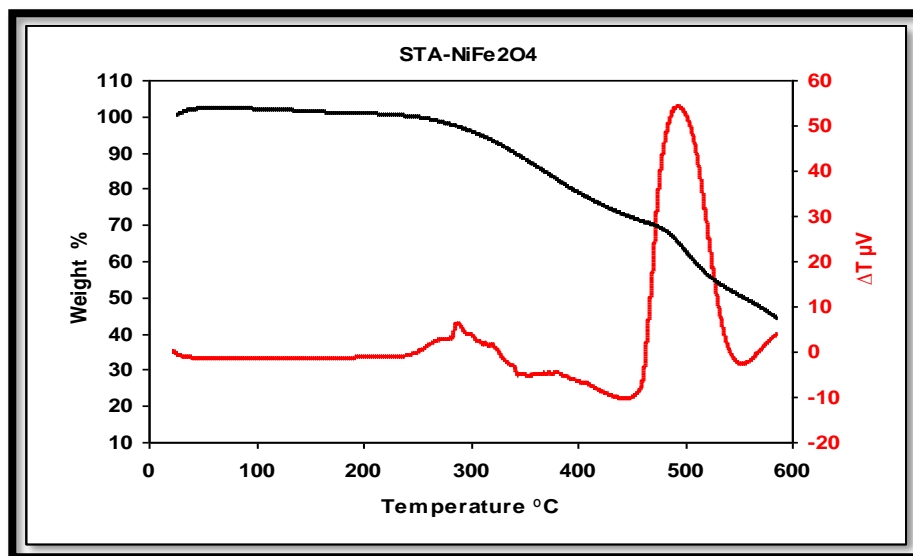
ادامه شکل (۸-۳): آنالیز XPS کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Mo}$.

۳-۳-۵- آنالیز عنصری ICP و CHN

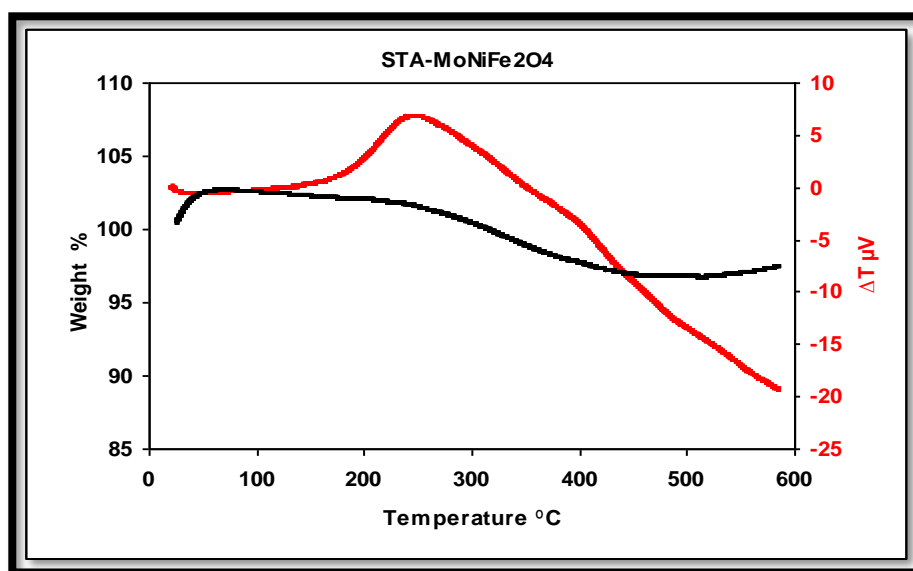
برای تأیید بیشتر تثبیت لیگند و کمپلکس بر روی بستر NiFe_2O_4 از نمونه‌ها ICP و CHN گرفته شد. با به کارگیری تکنیک آنالیز عنصری CHN قرار گرفتن اتانول آمین بر روی بستر بررسی شد و درصد نیتروژن نمونه NiFe_2O_4 ۰/۷۸۶ درصد تعیین شد که معادل ۰/۵۶۱ میلی مول بر گرم می باشد. میزان مولیبدن موجود در نمونه $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ به وسیله تکنیک ICP، ۳/۳ درصد معادل ۰/۳۴ میلی مول بر گرم تعیین شد. با توجه به این داده‌ها ۶۱/۲۷ درصد از آمین‌های متصل به بستر به وسیله فلز اشغال شده است.

۳-۳-۶- آنالیز حرارتی (TG/DTA)

جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه‌های NiFe_2O_4 و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$ آنالیز حرارتی TG/DTA به کار گرفته شد که در شکل (۳-۹) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (a) مشاهده می‌شود، منحنی TG دو مرحله متمایز از دست دادن وزن را نشان می‌دهد. مرحله اول کاهش وزن در حدود $250-400^\circ\text{C}$ که با پیک گرمای همراه می‌باشد، مربوط به تجزیه گروه‌های NH_2 سطحی می‌باشد. از دست دادن وزن در دمای بالاتر از 500°C به تجزیه گروه‌های NH_2 محبوس در ساختار شبکه نسبت داده می‌شود که با پیک گرمای در منحنی DTA در ناحیه $450-550^\circ\text{C}$ همراه است. تقریباً هیچ‌گونه افت وزنی در بالاتر از دمای 600°C رخ نداده است که نشان دهنده اتمام تجزیه حرارتی نمونه و تشکیل اکسید اسپینل است [۵۶]. در نمونه (b) کاهش وزن همراه با پیک گرمای در محدوده $280-380^\circ\text{C}$ مربوط به تجزیه گروه‌های NH_2 باقی مانده که درگیر پیوند با مولیبدن هستند می‌باشد. شانه‌ای کوچک در منحنی DTA در ناحیه $350-450^\circ\text{C}$ احتمالاً مربوط به تجزیه کمپلکس مولیبدن و خروج گروه‌های کربونیل آن می‌باشد. این پیک با پیک دیگر هم پوشانی کرده که در نتیجه این هم پوشانی منحنی TG تنها یک افت وزن پیوسته را نشان می‌دهد.



(a)



(b)

شکل (۳-۹): نمودار آنالیز حرارتی: (a) NiFe₂O₄ و (b) NiFe₂O₄@Mo.

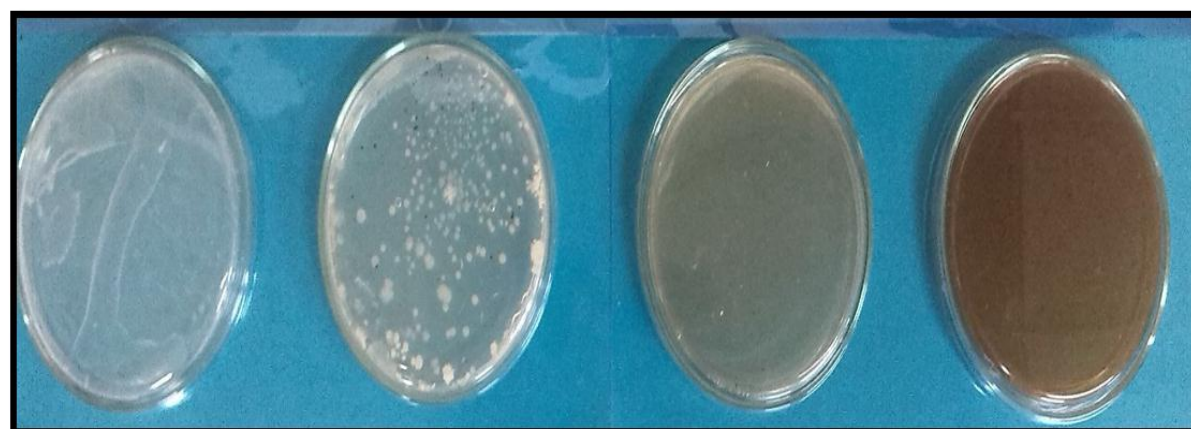
۳-۴- بررسی فعالیت ضد میکروبی نانو ذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$

۳-۴-۱- بررسی فعالیت ضد باکتریایی نانو ذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$

نتایج آزمون ضد باکتری در برابر سودوموناس سرینگه (گرم منفی) و باسیلوس سوبتیلیس (گرم مثبت) نشان داد، نمونه هایی که با $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ تیمار گردیدند، افزایش فعالیت ضد باکتریایی را به شیوه ای قوی نشان دادند و به خوبی باکتری ها را کنترل نمودند. شکل (۳-۱۰) کلونی های تشکیل شده در صفحات کشت سلولی حاوی غلظت های مختلف از نانو ذرات نقره را برای هر دو نوع باکتری نشان می دهد. با افزایش غلظت یون های نقره، کاهش رشد باکتری بر روی پلیت های آگار مشاهده شد به جز نمونه های شاهد که فاقد کاتالیزگر و یون های نقره بودند. تجزیه و تحلیل واریانس داده ها و مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در جداول (۳-۲)، (۳-۳)، (۳-۴)، (۳-۵) و (۳-۶) و شکل های (۳-۱۱)، (۳-۱۲)، (۳-۱۳) و (۳-۱۴) آورده شده است. این تجزیه و تحلیل نشان داد که کنترل به طور قابل توجهی در سطح احتمال ($P \leq 0.01$) اتفاق افتاده و تعداد کلونی باکتری ها تغییر کرده است. داده های مربوط به شمارش باکتری ها با نرم افزار SPSS نرمال سازی شده اند.



(a)



(b)

شکل (۳-۱۰): (a) باکتری باسیلوس سوبتیلیس و (b) باکتری سودوموناس سرینگه. غلظت نانو ذرات نقره از چپ به راست برای هر دو باکتری به ترتیب شامل ۰، ۰/۰۶۶، ۰/۱۶۶ و ۶/۶۶ میلی گرم بر میلی لیتر می باشد.

اگر در جدول تجزیه واریانس به prob (سطح احتمال) توجه شود در صورتیکه سطح احتمال کمتر از ۰/۰۱ باشد معنی داری در سطح ۱% است یعنی با احتمال ۹۹% می توان گفت که بین تیمارها از نظر صفت مورد بررسی اختلاف معنی دار وجود دارد. اگر سطح احتمال بین ۰/۰۵ و ۰/۰۱ باشد معنی داری در سطح ۵% می باشد یعنی با احتمال ۹۵% می توان گفت که بین تیمارهای موجود از نظر صفت مورد بررسی اختلاف معنی دار وجود دارد و اگر سطح احتمال بیشتر از ۰/۰۵ بود اختلافی بین تیمارها وجود ندارد.

جدول (۳-۲): تجزیه واریانس داده های تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag)، فاکتور A (باکتری)، فاکتور B (نانو ذره) و فاکتور C (زمان های مختلف (۲۴ و ۴۸ ساعت)).

Source of variation	df*	Mean Square
Factore A	۱	۲۹/۶۸۹**
Factore B	۳	۱۱۷/۸۶۸
AB	۳	۲۴/۰۸۹
Factore C	۱	۳/۷۸۰
AC	۱	۰/۴۲۰
BC	۳	۰/۵۰۸
ABC	۳	۰/۱۹۰
Error	۳۲	۰/۰۰۹
CV(%)		۲/۳۸

* The degree of freedom error

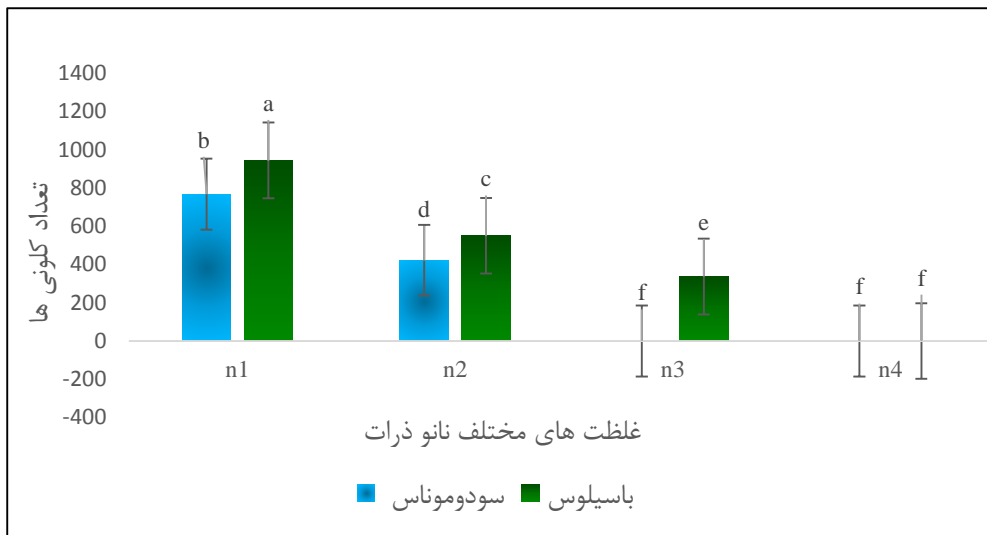
** Significant $P \leq 0.01$. CV: Coefficient of Variation

جدول (۳-۳): مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در دو فاکتور A و B در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

Factor AB	Number of colony
سودوموناس / سطح اول نانو ذره	۷۶۷/۳۹ b
سودوموناس / سطح دوم نانو ذره	۴۲۱/۹۹ d
سودوموناس / سطح سوم نانو ذره	۰ f
سودوموناس / سطح چهارم نانو ذره	۰ f
باسیلوس / سطح اول نانو ذره	۹۴۳/۸۸ a
باسیلوس / سطح دوم نانو ذره	۵۵۰/۰۴ c
باسیلوس / سطح سوم نانو ذره	۳۳۶/۹۷ e
باسیلوس / سطح چهارم نانو ذره	۰ f

حروف مشابه در هر ستون در سطح احتمال ۱% تفاوت معنی دار با یکدیگر ندارند.

سطوح نانو ذره به ترتیب شامل غلظت های ۰، ۰/۰۶۶، ۰/۱۶۶ و ۶/۶۶ میلی گرم بر میلی لیتر می باشد.

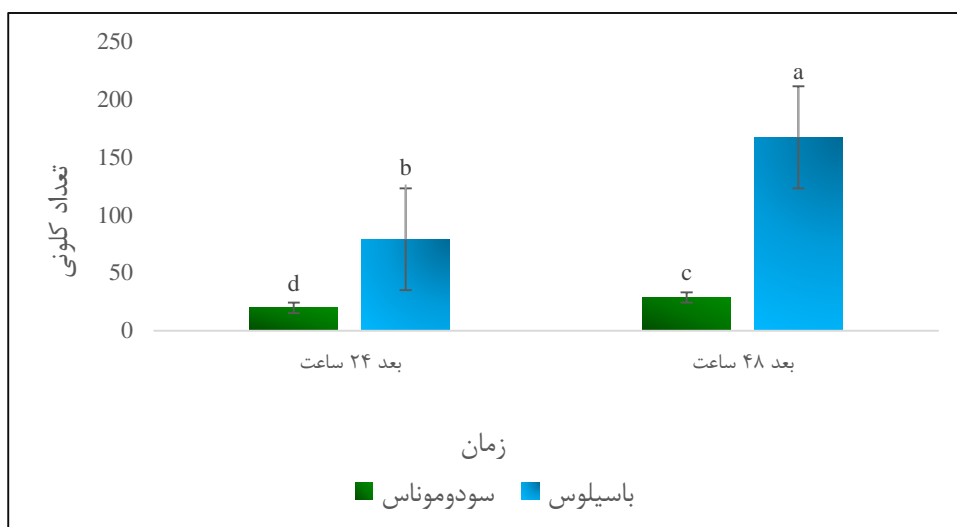


شکل (۳-۱۱): مقایسه تعداد کلونی ها در دو فاکتور A و B در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

همان گونه که مشاهده می شود، هرچه غلظت نانو ذره افزایش پیدا می کند میزان رشد در هر دو نوع باکتری کاهش می یابد به طوری که برای باکتری سودوموناس در سطح سوم و چهارم نانو ذره هیچ گونه رشدی مشاهده نمی گردد.

جدول (۳-۴): مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در دو فاکتور A و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

Factor AC	Number of colony
سودوموناس / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۱۹/۷۸ d
سودوموناس / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۲۸/۷۸ c
باسیلوس / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۷۹/۱۲ b
باسیلوس / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۱۶۷/۱۶ a



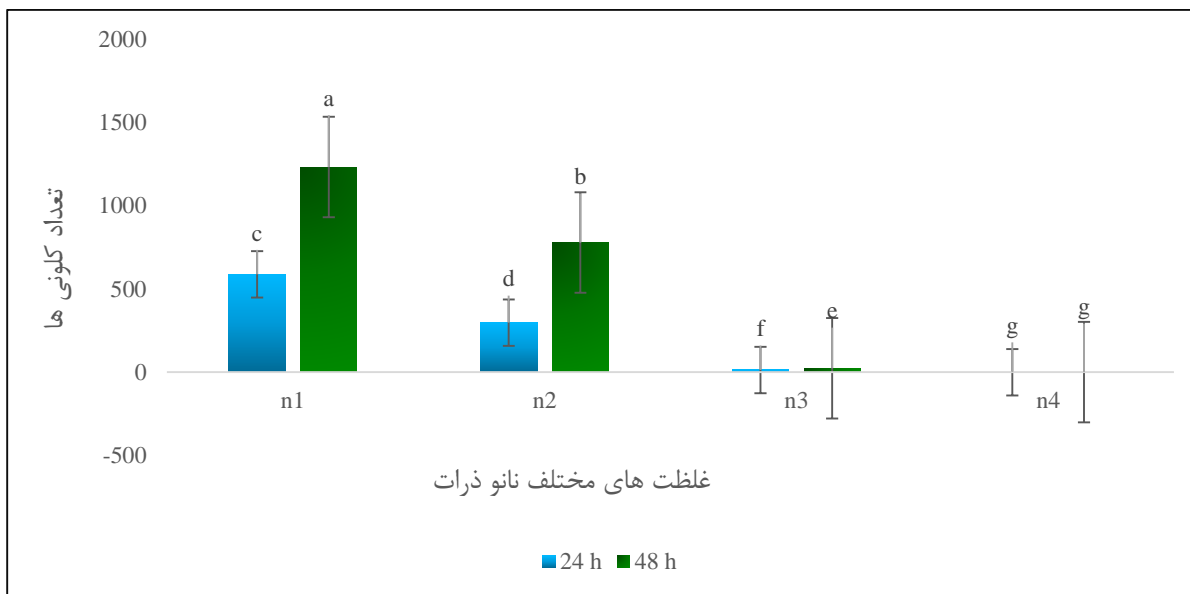
شکل (۳-۱۲): مقایسه تعداد کلونی ها در دو فاکتور A و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

با افزایش زمان میزان رشد باکتری ها افزایش می یابد به طوری که این میزان برای باکتری باسیلوس بیشتر از باکتری سودوموناس می باشد.

جدول (۳-۵): مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در دو فاکتور B و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

Factor BC	Number of colony
سطح اول نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۵۸۸/۱۶ c
سطح اول نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۱۲۳۲/۷۴ a
سطح دوم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۲۹۷/۹۷ d
سطح دوم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۷۷۸/۱ b
سطح سوم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۱۳/۹ f
سطح سوم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۲۴/۰۹۴ e
سطح چهارم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۰ g
سطح چهارم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۰ g

حروف مشابه در هر ستون در سطح احتمال ۱% تفاوت معنی دار با یکدیگر ندارند.



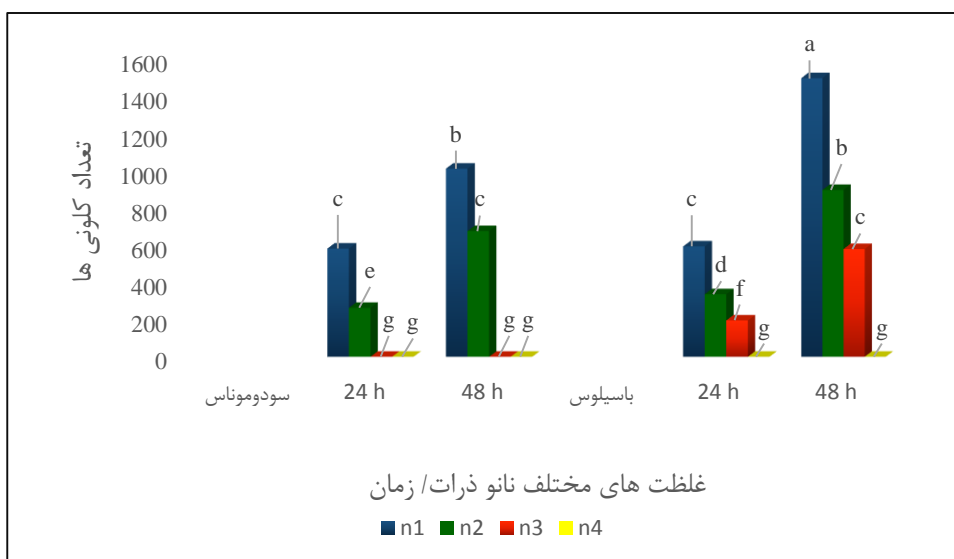
شکل (۳-۱۳): مقایسه تعداد کلونی ها در دو فاکتور B و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

با افزایش زمان در سطوح اول و دوم نانو ذره میزان رشد افزایش می یابد ولی این میزان برای سطح دوم کمتر از سطح اول می باشد. در سطح سوم نیز با افزایش زمان میزان رشد بسیار کم و در سطح چهارم نیز میزان رشد کاملاً کنترل گردیده و حتی با افزایش زمان هم هیچ گونه رشدی مشاهده نمی گردد. در قسمت بعد نیز هر سه فاکتور تعداد باکتری ها، نانو ذره و زمان با هم مقایسه گردیده اند. که تاییدکننده توضیحات قبلی می باشد.

جدول (۳-۶): مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در سه فاکتور A، B و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

Factor ABC	Number of colony
سودوموناس / سطح اول نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۵۸۲/۳ c
سودوموناس / سطح اول نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۱۰۱۲/۳۱ b
سودوموناس / سطح دوم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۲۶۳/۲۲ e
سودوموناس / سطح دوم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۶۷۶/۵۴ c
سودوموناس / سطح سوم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۰ g
سودوموناس / سطح سوم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۰ g
سودوموناس / سطح چهارم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۰ g
سودوموناس / سطح چهارم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۰ g
باسیلوس / سطح اول نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۵۹۴/۰۷ c
باسیلوس / سطح اول نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۱۴۹۹/۶۶ a
باسیلوس / سطح دوم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۳۳۶/۹۷ d
باسیلوس / سطح دوم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۸۹۷/۸۴ b
باسیلوس / سطح سوم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۱۹۵/۷۸ f
باسیلوس / سطح سوم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۵۷۹/۹۸ c
باسیلوس / سطح چهارم نانو ذره / ۲۴ ساعت انکوباسیون	۰ g
باسیلوس / سطح چهارم نانو ذره / ۴۸ ساعت انکوباسیون	۰ g

حروف مشابه در هر ستون در سطح احتمال ۱% تفاوت معنی دار با یکدیگر ندارند.



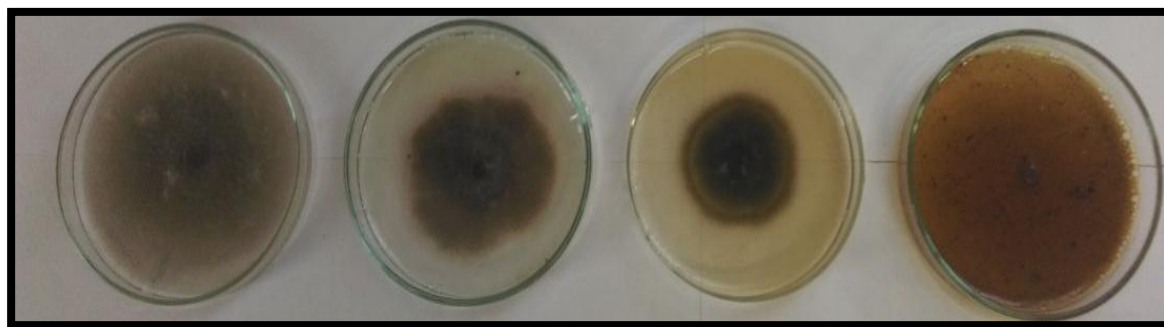
شکل (۳-۱۴): مقایسه تعداد کلونی ها در سه فاکتور A، B و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

۳-۴-۲- بررسی فعالیت ضد قارچی نانو ذرات NiFe₂O₄@Ag

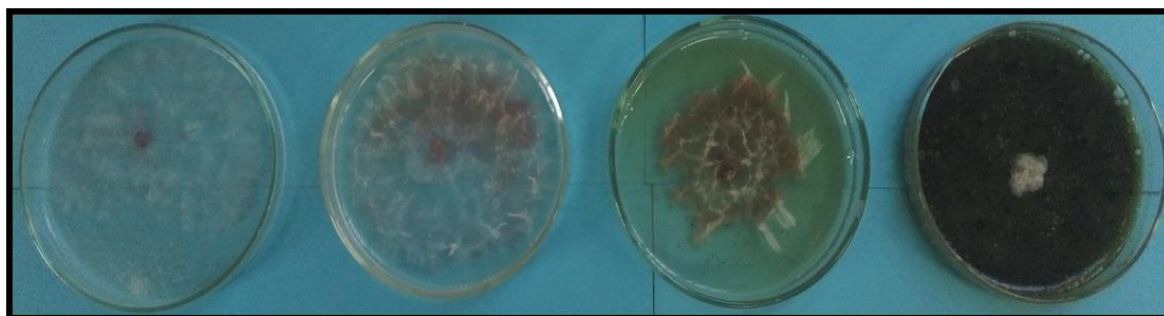
اثر مهار کنندگی کاتالیزگر NiFe₂O₄@Ag در غلظت های مختلف از نانو ذرات نقره شامل : ۰ mg.mL⁻¹، ۰/۵ mg.mL⁻¹، ۱/۵ mg.mL⁻¹ و ۵ mg.mL⁻¹ در برابر قارچ های آلترناریا سولانی و فوزاریوم اگریسپوروم در طی دوره های مختلف انکوباسیون بررسی شد. رشد قارچ به طور کامل تحت تاثیر نقره مهار شد و هر دو قارچ با افزایش مدت انکوباسیون اثر کاهش رشد را نشان دادند. در مقایسه با گروه شاهد (بدون نانو ذره)، رشد قارچ ها به وضوح و با توجه به وابستگی به غلظت نانو ذرات نقره مهار شد. اندازه کلونی ها همان طور که در شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است با افزایش غلظت نانو ذرات نقره کاهش می یابد، زیرا هنگامی که تحت تاثیر نانو ذرات قرار می گیرند دیواره سلولی و غشای سلولی به شدت آسیب می بیند. نانوذرات با مهار رشد هیف قارچ^۱ و جوانه زنی کنیدی^۲ باعث کنترل بیماری زایی می شوند. هنگامی که غلظت نانو ذرات نقره بیشتر از ۰/۵ mg.mL⁻¹ باشد، هیچ کلونی در صفحات رشد نمی کند. هنگامی که غلظت کمتر از ۰/۵ mg.mL⁻¹ باشد نانو ذرات هیچ گونه اثر مهار کنندگی نشان نمی دهند. تجزیه و تحلیل واریانس داده-ها و مقایسه میانگین قطر کلونی ها در جداول (۳-۷)، (۳-۸)، (۳-۹)، (۳-۱۰) و (۳-۱۱) و شکل های (۳-۱۶)، (۳-۱۷)، (۳-۱۸) و (۳-۱۹) آورده شده است. تجزیه و تحلیل واریانس داده ها نشان داد که درمان به طور قابل توجهی در سطح احتمال (P ≤ ۰/۰۱) از قطر کلونی تغییر کرده است.

^۱ Fungal hyphae

^۲ Germination Kennedy



(a)



(b)

شکل (۳-۱۵): (a) قارچ آلترناریا سولانی و (b) قارچ فوزاریوم اگزیسپوروم. غلظت نانو ذرات نقره از چپ به راست برای هر دو قارچ به ترتیب شامل ۰، ۰/۰۰۵، ۰/۰۵ و ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر می باشد.

جدول (۳-۷): تجزیه واریانس داده های تیمار شده با (Ag@NiFe₂O₄)، فاکتور A (قارچ)، فاکتور B (نانو ذره) و فاکتور C (زمان های مختلف (۲، ۴ و ۶ روز)).

Source of variation	df*	Mean Square
Factor A	۱	۳/۰۸۳**
Factor B	۳	۱۶/۶۹۷
AB	۳	۰/۴۰۴
Factor C	۲	۱۸/۱۶۹
AC	۲	۰/۷۰۷
BC	۶	۱/۹۹۶
ABC	۶	۰/۰۹۷
Error	۴۸	۰/۰۶۹
CV(%)		۱۹/۹۱

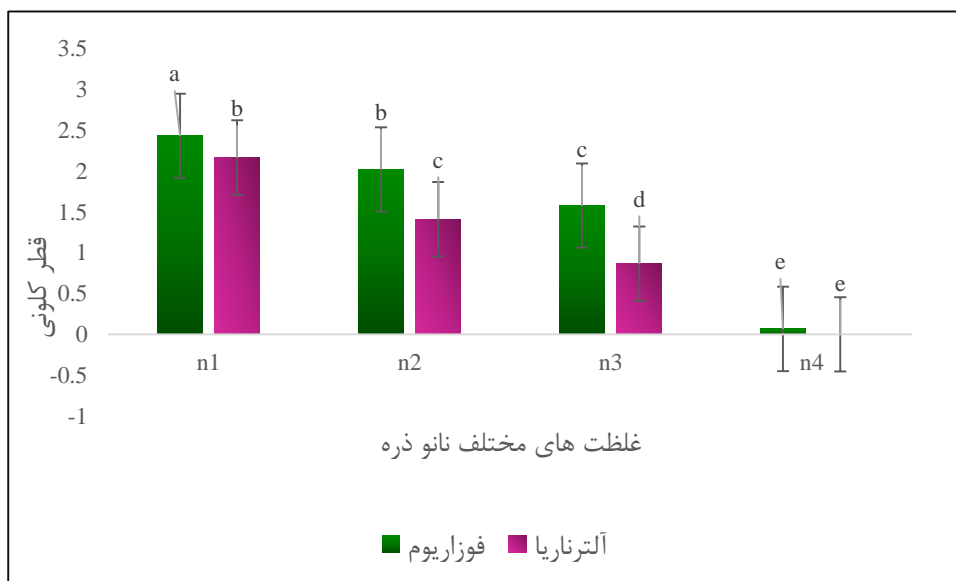
* The degree of freedom error

** Significant $P \leq 0.01$. CV: Coefficient of Variation

جدول (۳-۸): مقایسه میانگین قطر کلونی ها در دو فاکتور A و B در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

Factor AB	Dimetere of colony
فوزاریوم / سطح اول نانو ذره	۲/۰۴۳۳ a
فوزاریوم / سطح دوم نانو ذره	۲/۰۲۲ b
فوزاریوم / سطح سوم نانو ذره	۱/۵۷۸ c
فوزاریوم / سطح چهارم نانو ذره	۰/۰۶۶ e
آلترناریا / سطح اول نانو ذره	۲/۱۶۷ b
آلترناریا / سطح دوم نانو ذره	۱/۴۱۱ c
آلترناریا / سطح سوم نانو ذره	۰/۸۶۶ d
آلترناریا / سطح چهارم نانو ذره	۰ e

حروف مشابه در هر ستون در سطح احتمال ۱٪ تفاوت معنی دار با یکدیگر ندارند. سطوح نانو ذره به ترتیب شامل غلظت های ۰، ۰/۰۰۵، ۰/۰۵ و ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر می باشد.



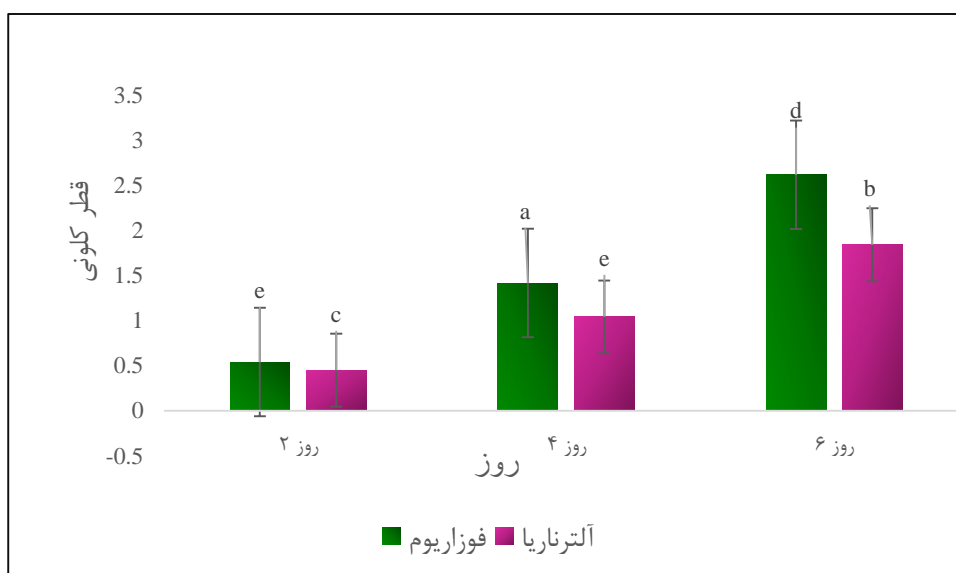
شکل (۳-۱۶): مقایسه قطر کلونی ها در دو فاکتور A و B در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

با افزایش غلظت نانو ذره میزان رشد قارچ کاهش می یابد به طوری که در سطح چهارم میزان رشد کاملاً کنترل گردیده است و هیچ گونه رشدی مشاهده نمی گردد.

جدول (۳-۹): مقایسه میانگین قطر کلونی ها در دو فاکتور A و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

Factor AC	Dimetere of colony
فوزاریوم / ۲ روز انکوباسیون	۰/۵۴۱۷ e
فوزاریوم / ۴ روز انکوباسیون	۱/۴۱۷ c
فوزاریوم / ۶ روز انکوباسیون	۲/۶۱۷ a
آلترناریا / ۲ روز انکوباسیون	۰/۴۵ e
آلترناریا / ۴ روز انکوباسیون	۱/۰۴۲ d
آلترناریا / ۶ روز انکوباسیون	۱/۸۴۲ b

حروف مشابه در هر ستون در سطح احتمال ۱٪ تفاوت معنی دار با یکدیگر ندارند.



شکل (۳-۱۷): مقایسه قطر کلونی ها در دو فاکتور A و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

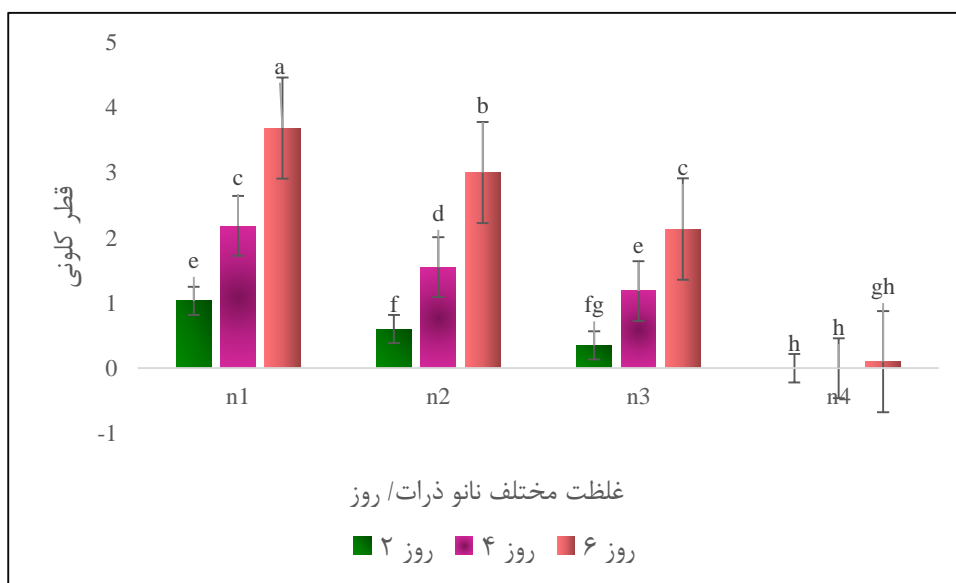
همان گونه که مشاهده می گردد با افزایش مدت انکوباسیون میزان رشد قارچ افزایش می یابد، این میزان

برای قارچ فوزاریوم بیشتر از آلترناریا می باشد.

جدول (۳-۱۰): مقایسه میانگین قطر کلونی ها در دو فاکتور B و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

Factor BC	Dimetere of colony
سطح اول نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۱/۰۳۳ e
سطح اول نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۲/۱۸۳ c
سطح اول نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۳/۶۸۳ a
سطح دوم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۰/۶ f
سطح دوم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۱/۵۵ d
سطح دوم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۳ b
سطح سوم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۰/۳۵ fg
سطح سوم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۱/۱۸۳ e
سطح سوم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۲/۱۳۳ c
سطح چهارم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۰ h
سطح چهارم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۰ h
سطح چهارم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۰/۱ gh

حروف مشابه در هر ستون در سطح احتمال ۱٪ تفاوت معنی دار با یکدیگر ندارند.



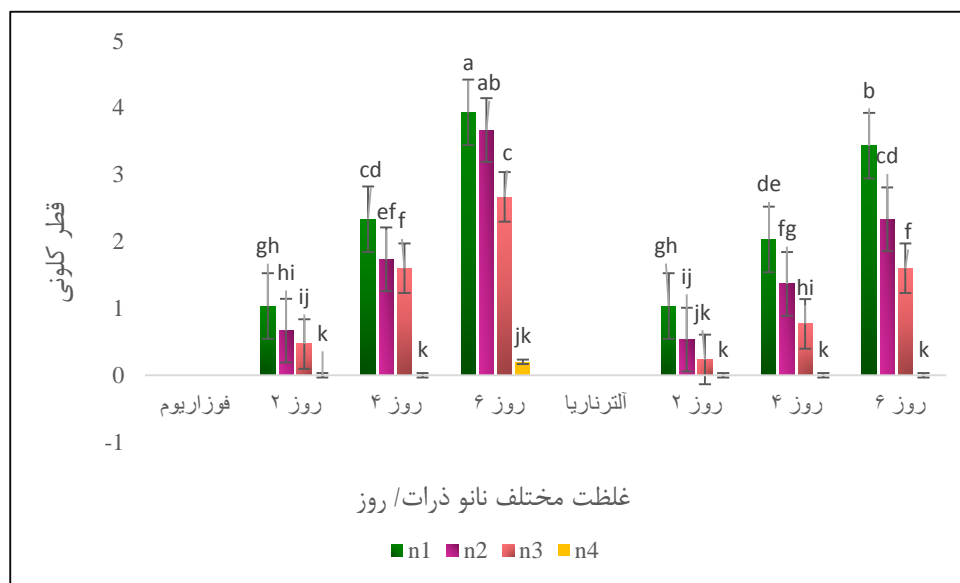
شکل (۳-۱۸): مقایسه قطر کلونی ها در دو فاکتور B و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

با افزایش مدت انکوباسیون میزان رشد برای سه سطح اول نانو ذره افزایش می یابد ولی این افزایش برای سطح سوم کمتر از سطح دوم و آن نیز کمتر از سطح اول می باشد. در سطح چهارم نیز میزان رشد کاملاً کنترل گردیده است و تقریباً رشدی مشاهده نمی گردد.

جدول (۳-۱۱): مقایسه میانگین قطر کلونی ها در سه فاکتور A ، B و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

Factor ABC	Dimetere of colony
فوزاریوم / سطح اول نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۱/۰۳۳ gh
فوزاریوم / سطح اول نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۲/۳۳۳ cd
فوزاریوم / سطح اول نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۳/۹۳۳ a
فوزاریوم / سطح دوم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۰/۶۶۶۷ hi
فوزاریوم / سطح دوم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۱/۷۳۳ ef
فوزاریوم / سطح دوم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۳/۶۶۷ ab
فوزاریوم / سطح سوم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۰/۴۶۶۷ ij
فوزاریوم / سطح سوم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۱/۶ f
فوزاریوم / سطح سوم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۲/۶۶۷ c
فوزاریوم / سطح چهارم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	• k
فوزاریوم / سطح چهارم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	• k
فوزاریوم / سطح چهارم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۰/۲ jk
آلترناریا / سطح اول نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۱/۰۳۳ gh
آلترناریا / سطح اول نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۲/۰۳۳ de
آلترناریا / سطح اول نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۳/۴۳۳ b
آلترناریا / سطح دوم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۰/۵۳۱۳ ij
آلترناریا / سطح دوم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۱/۳۶۷ fg
آلترناریا / سطح دوم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۲/۳۳۳ cd
آلترناریا / سطح سوم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	۰/۲۳۳۳ jk
آلترناریا / سطح سوم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	۰/۷۶۶۷ hi
آلترناریا / سطح سوم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	۱/۶ f
آلترناریا / سطح چهارم نانو ذره / ۲ روز انکوباسیون	• k
آلترناریا / سطح چهارم نانو ذره / ۴ روز انکوباسیون	• k
آلترناریا / سطح چهارم نانو ذره / ۶ روز انکوباسیون	• k

حروف مشابه در هر ستون در سطح احتمال ۱% تفاوت معنی دار با یکدیگر ندارند.



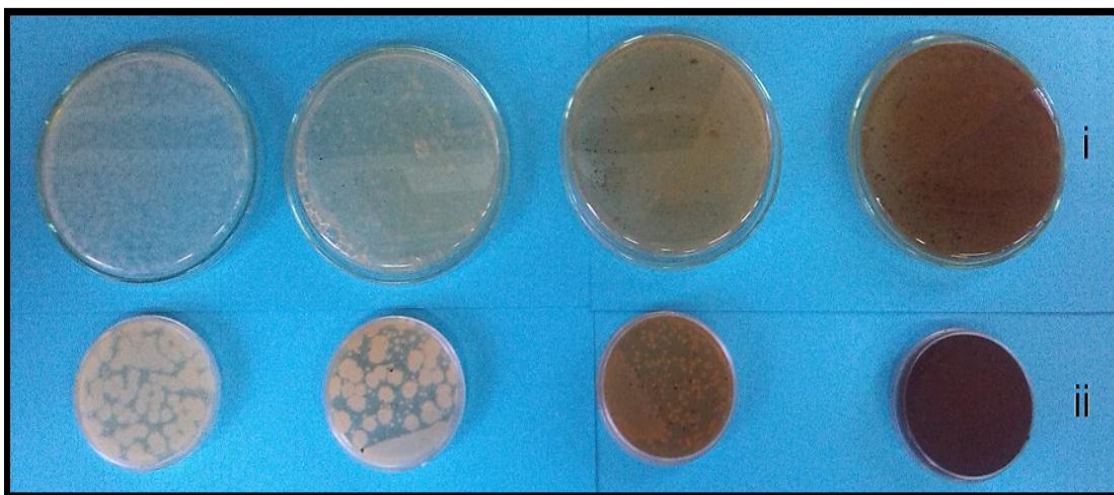
شکل (۳-۱۹): مقایسه قطر کلونی ها در سه فاکتور A, B و C در آزمایش تیمار شده با (NiFe₂O₄@Ag).

در این قسمت نیز هر سه فاکتور رشد قارچی، نانو ذره و زمان با هم مقایسه گردیده اند که تایید کننده مباحث قبل می باشد.

۳-۴-۳- مقایسه بین فعالیت ضد باکتریایی نانوذرات اسپینل NiFe₂O₄ و

نانو ذرات NiFe₂O₄@Ag

اسپینل NiFe₂O₄ خالص (بدون نقره) نیز دارای فعالیت ضد باکتری می باشد، با این حال زمانی که یون-های نقره در ساختار بستر واقع شدند میزان رشد باکتری کاهش بیشتری نشان داد. این آزمون بر روی باکتری باسیلوس سوبتیلیس صورت گرفت. مقایسه بین فعالیت ضد باکتریایی هر دو نانو ذرات NiFe₂O₄ و NiFe₂O₄@Ag در شکل های (۳-۲۰) و (۳-۲۱) آورده شده است. تجزیه و تحلیل واریانس داده ها و مقایسه میانگین تعداد کلونی ها نیز در جداول (۳-۱۲) و (۳-۱۳) آورده شده است.



شکل (۳-۲۰): مقایسه بین فعالیت ضد باکتریایی نانوذرات NiFe_2O_4 (i) و NiFe_2O_4 (ii) غلظت نانو ذرات از چپ به راست شامل ۰، ۰/۰۶۶، ۰/۱۶۶ و ۰/۶۶۶ میلی گرم بر میلی لیتر می باشد.

جدول (۳-۱۲): تجزیه واریانس داده های تیمار شده با $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$ و $(\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag)$.

Source of variation	df*	Mean Squar
Treatment	۶	۱۴۲۷۹۶/۰۰۰**
Error	۱۴	۹۱۵/۰۴۸
CV(%)		۱۱/۱۸

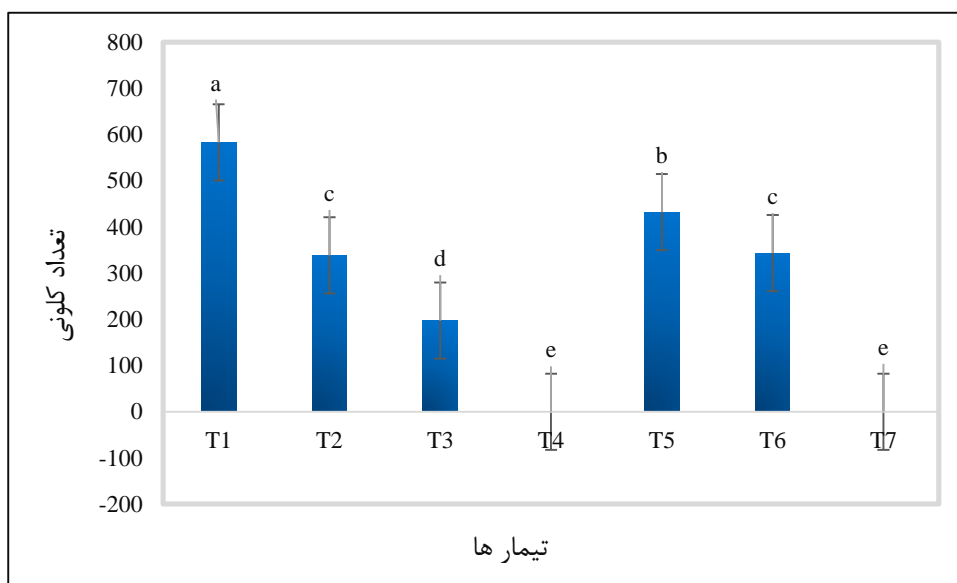
* The degree of freedom error

** Significant $P \leq 0.01$. CV: Coefficient of Variation

جدول (۳-۱۳): مقایسه میانگین تعداد کلونی ها در آزمایش تیمار شده با نانو ذرات NiFe_2O_4 و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$.

Treatment	Number of colony
نمونه شاهد/ سطح اول نانو ذره/ ۲۴ ساعت انکوباسیون	۵۸۳/۳ a
نانو ذره نقره دار/ سطح دوم/ ۲۴ ساعت انکوباسیون	۳۳۸/۷ c
نانو ذره نقره دار/ سطح سوم/ ۲۴ ساعت انکوباسیون	۱۹۷/۳ d
نانو ذره نقره دار/ سطح چهارم/ ۲۴ ساعت انکوباسیون	۰ e
نانو ذره فاقد نقره / سطح دوم/ ۲۴ ساعت انکوباسیون	۴۳۲ b
نانو ذره فاقد نقره / سطح سوم/ ۲۴ ساعت انکوباسیون	۳۴۳/۳ c
نانو ذره فاقد نقره / سطح چهارم/ ۲۴ ساعت انکوباسیون	۰ e

سطوح نانو ذرات به ترتیب شامل غلظت های ۰، ۰/۰۶۶، ۰/۱۶۶ و ۰/۶۶۶ میلی گرم بر میلی لیتر می باشد.



شکل (۳-۲۱): مقایسه تعداد کلونی ها در آزمایش تیمار شده با NiFe_2O_4 (T₂-T₄)، $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ (T₅-T₇) و T₁ نمونه شاهد می باشد.

در نمونه شاهد که فاقد نانو ذره می باشد میزان رشد چشمگیر بوده است. در حالی که هر دو نانو ذره NiFe_2O_4 و $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ میزان رشد باکتری را کنترل نموده اند ولی این میزان کنترل برای نانو ذره نقره دار بیشتر از نانو ذره بدون نقره می باشد. در واقع در مقایسه با شاهد، در نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ ، در سطح دوم ۴۲٪، سطح سوم ۶۷٪ و سطح چهارم ۱۰۰٪ باکتری ها از بین رفته اند. و در نانو ذره NiFe_2O_4 نسبت به شاهد در سطح دوم ۲۶٪، در سطح سوم ۴۲٪ و در سطح چهارم ۱۰۰٪ باکتری ها از بین رفته اند. با توجه به این داده-ها نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ بین ۱۶ الی ۲۵ درصد اثر ضد میکروبی بیشتری نسبت به نانو ذره NiFe_2O_4 داشته است.

۳-۵- مکانیزم عمل نانو ذرات نقره در برابر باکتری ها

مکانیزم عملکرد نانو ذرات نقره در برابر میکروارگانیزم ها شامل سه قسمت است [۵۷]:

۱- تخریب غشا سلول میکروارگانیزم

۲- واکنش با گروه های SH موجود روی آنزیم ها و اختلال در متابولیسم سلول

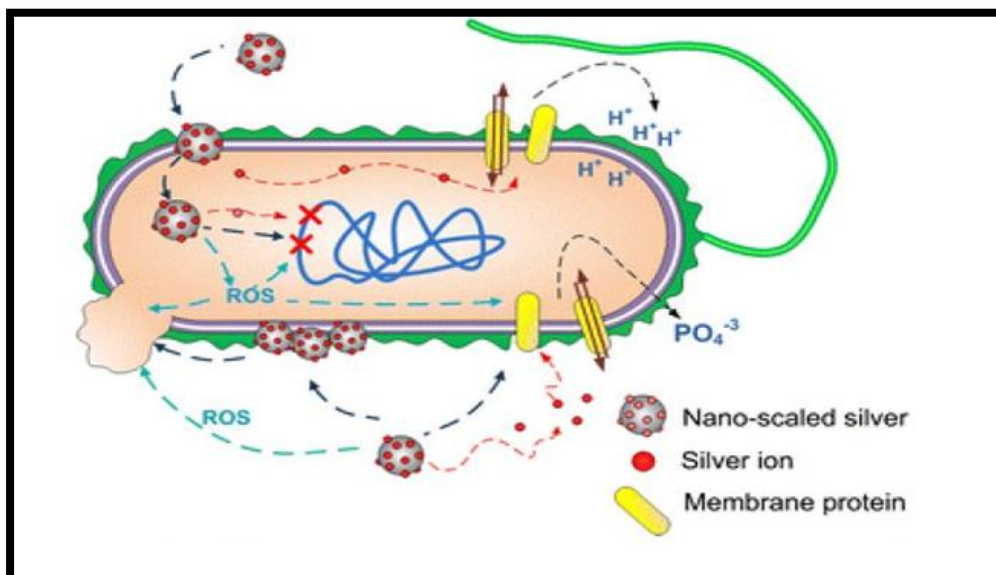
۳- تولید گونه های اکسیژن فعال

گونه های فعال اکسیژن یا ROS^۱ فرآورده طبیعی متابولیسم تنفس در موجودات زنده می باشند. این فرآورده در میزان معمول خود، توسط سیستم آنتی اکسیدان سلول خنثی می شود، ولی تولید بیش از حد آن می تواند برای چربی های غشا، پروتئین ها، آنزیم ها و DNA آسیب رسان باشد. یون نقره حاصل از نانو نقره، با اتصال به گلوتاتیون^۲ (GSH) از فعالیت آنتی اکسیدانی این ماده جلوگیری می کند و در نتیجه میزان تولید ROS را در سلول بالا می برد. علاوه بر این فعالیت آنزیم سوپراکسید دیسموتاز را نیز مختل می کند. از نظر علمی مجموعه این تغییرات باعث آسیب جدی به سلول باکتری شده و حتی زمینه مرگ باکتری را فراهم می کنند.

^۱ Reactive oxygen species

^۲ Glutathione

شکل (۳-۲۲) مکانیسم عمل نانو نقره را نشان می‌دهد [۵۸].



شکل (۳-۲۲): مکانیسم عمل ضد باکتری نانو ذرات نقره [۵۸].

بر اساس این مدل:

- نانو نقره می‌تواند یون نقره آزاد کند و به نوبه خود، یون نقره نیز تولید ROS می‌نماید.
- نانو نقره می‌تواند با پروتئین‌های غشا تلاقی نموده و باعث اختلال در فعالیت‌های صحیح آن شود.
- نانو نقره می‌تواند در سطح غشا پلاسمایی تجمع یافته و نفوذپذیری غشا را تغییر دهد.
- نانو نقره می‌تواند با تخریب غشا وارد سلول شده و تولید یون نقره و ROS نماید که هر دو بر DNA اثر تخریبی دارند.

به محض ورود نانوذره به سیتوپلاسم دو اتفاق مهم ممکن است رخ دهد:

الف- ممکن است نانو ذره به شکل نانو باقی بماند که در این صورت با اتصال به پروتئین‌ها و آنزیم‌های حیاتی در کار آنها ایجاد اختلال می‌کند.

ب- ممکن است نانو ذره به یون تبدیل و یا از آن یون آزاد شود که با توجه به کوچکی ذره نانو و تراکم بسیار زیاد نانو ذره در سلول نوعی انفجار یونی صورت می‌گیرد که برای باکتری به شدت کشنده است. در تایید این پیشنهاد مشخص شده که ذرات نانو با اندازه کمتر از ۷۰ نانومتر به راحتی وارد هسته سلول می‌شوند و می‌توانند به آن آسیب برسانند. گزارش شده است که نانو ذرات نقره می‌توانند فعالیت ضد باکتریایی از یون های نقره را ارائه کنند [۵۹]. در واقع بار مثبت در یون های نقره برای فعالیت ضد میکروبی خود از طریق جاذبه الکتروستاتیک بین غشای سلول با بار منفی از میکرو ارگانیزم و بار مثبت از نانو ذرات، بسیار مهم است [۶۰]. باکتری های گرم مثبت در مقایسه با باکتری های گرم منفی در مقابل نانو ذرات فلزی، مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند که این می‌تواند به ساختار دیواره سلولی ارتباط داشته باشد. دیواره سلول باکتری های گرم مثبت بین ۳ تا ۲۷ برابر پپتیدوگلیکان بیشتری از باکتری گرم منفی دارد. لذا باکتری های گرم مثبت حساسیت کمتری به نانوذرات نقره دارند زیرا نقره را درون این لایه های پپتیدوگلیکان غیرفعال می‌کنند [۶۱]. تحقیقات متعدد، مبتنی بر واکنش های احتمالی بین نانو ذرات با ماکرومولکول های موجودات زنده انجام گرفته است. اختلاف بین بار منفی میکروارگانیزم و بار مثبت نانو ذره، به صورت یک الکترومغناطیس جاذب بین میکروب و نانو ذره عمل کرده و باعث اتصال نانو ذره به سطح سلول شده و در نتیجه می‌تواند باعث مرگ سلول شود. در نهایت تعداد زیادی از این تماس ها منجر به اکسید شدن مولکول های سطحی میکروب ها و مرگ سریع آن ها می‌شوند.

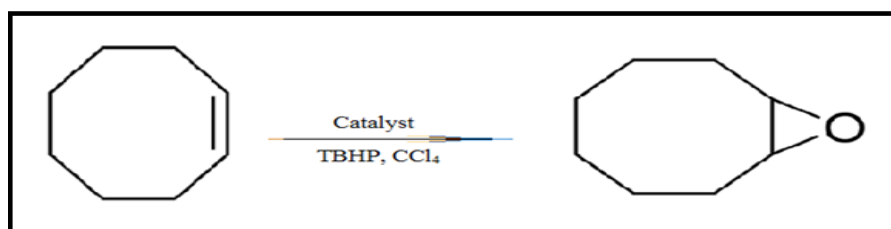
هنگامی که یک ماده ضد باکتری در تماس با سویه های باکتری است، یک منطقه واضح در اطراف مواد ضد باکتری شکل می‌گیرد و به عنوان منطقه مهار شناخته می‌شود. یعنی منطقه ای که در آن رشد باکتری به علت اثر باکتری کشی ترکیبات متوقف شده است. باکتری سودوموناس به علت داشتن دیواره سلولی نازک تر حساس تر به مواد ضد عفونی کننده بوده و قطر بزرگتری از هاله عدم رشد را نشان دادند، در حالی که باکتری باسیلوس مقاوم تر بوده و قطر کوچکتری را نشان داد. عوامل ایجاد کننده عفونت ها می‌توانند

متعدد باشند. تشکیل کلونی، رشد سلول باکتری و تشکیل ماتریکس های بیوفیلمی فشرده میکروبی، باکتری-ها را در مقابل سیستم دفاعی میزبان مقاوم می کند؛ که نانوذرات از تشکیل این عوامل دفاعی میکروب در برابر سیستم ایمنی میزبان جلوگیری میکند. نانو مواد که پایه آن ها از یون های فلزی است، دارای فعالیت سلول کشی گسترده ای هستند که علیه باکتری، قارچ و ویروس فعالیت دارند. نانو مواد و به خصوص نانو مواد فلزی به علت داشتن بار سطحی و نسبت سطح به حجم خود، آنزیم ها و DNA میکرو ارگانیسم ها را با تعادل الکترون بین گروه های دهنده الکترون مثل تیول، کربوکسیلات، آمید، ایمیدازول، اندول و هیدروکسیل غیر فعال می نمایند [۶۲ - ۶۳]. با توجه به نتایج گزارش شده آشکار است، که نانو ذرات نقره گنجائیده شده به یک نانو کامپوزیت مغناطیسی نه تنها خواص ضد میکروبی خود را در مقایسه با خود نانو ذرات نقره از دست نمی دهند بلکه سبب افزایش فعالیت ضد میکروبی آن نیز می شوند [۶۴-۶۵].

۳-۶- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ در

اپوکسایش سیکلواکتن

کارایی کاتالیزوری $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ ، در واکنش اپوکسایش آلکن های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شد و اثر پارامتر های مختلف (نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، زمان و مقدار کاتالیزگر) بررسی و بهینه شد که در ادامه بحث خواهد شد.



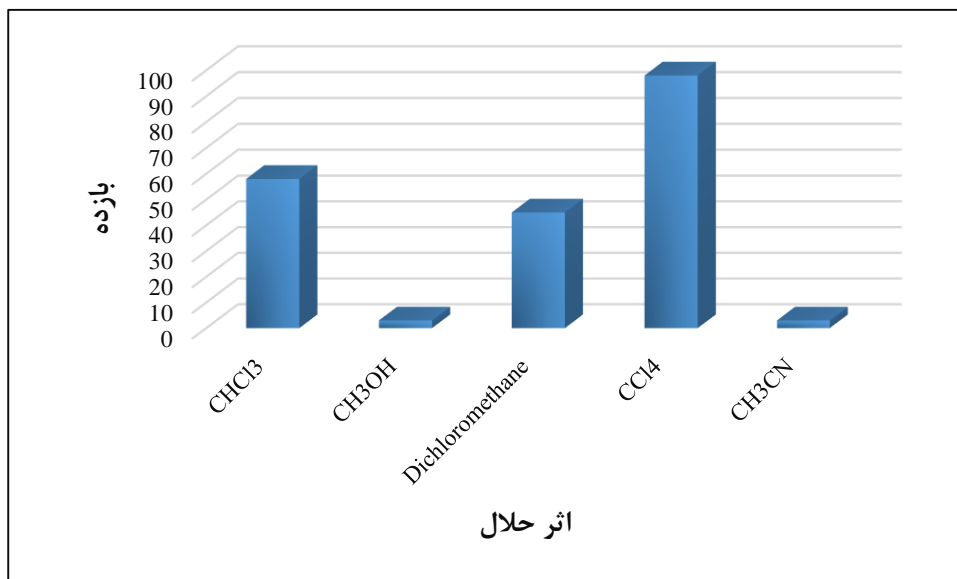
شکل (۳-۲۳): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$.

۳-۶-۱- بررسی اثر نوع حلال

جهت بررسی اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ از حلال-های مختلف شامل کلروفرم، دی کلرو متان، متانول، استونیتریل و تتراکلرید کربن مطابق بخش (۲-۶-۱) استفاده شد. داده های این بررسی که در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۲۴) نشان داده شده است، به این معنی است که واکنش های اپوکسایش سیکلواکتن در حلال هایی مانند متانول و استونیتریل بازده بسیار کمی دارد. به این دلیل که در حلال هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا، حلال با کوئوردینه شدن به فلز مرکزی، با واکنشگر رقابت نموده و مانع اتصال واکنشگر به فلز مرکزی می شود و از این رو پیشرفت واکنش کند می-شود. اما در حلال های هیدروکربنی کلردار پیشرفت واکنش افزایش می یابد، زیرا این حلال ها توانایی کوئوردینه شدن به فلز مرکزی را ندارند. با افزایش تعداد کلر نقطه جوش حلال بالاتر می رود و بازده واکنش بیشتر می شود. بنابراین در بین این حلال ها، حلال تتراکلرید کربن به عنوان حلال بهینه انتخاب شد [۶۶].

جدول (۳-۱۴): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$.

حلال	بازده واکنش (%)
کلروفرم	۵۸
متانول	ناچیز
دی کلرو متان	۴۵
تتراکلرید کربن	۹۸
استونیتریل	ناچیز



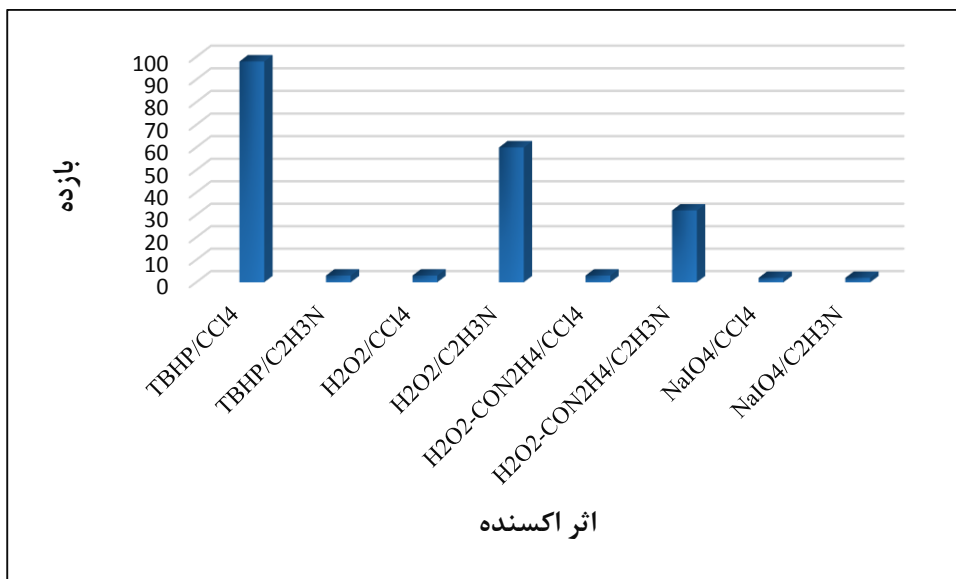
شکل (۳-۲۴): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$.

۳-۶-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ به روش گفته شده در بخش (۲-۶-۲) در واکنش اپوکسایش بررسی شد. داده های جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۲۵) نشان می دهد که ترشيو بوتيل هيدروژن پراکسيد به همراه تتراکلريد کربن بازده بیشتری نسبت به اوره هيدروژن پراکسيد، آب اکسيژنه و سدیم پريدات دارد. زیرا نحوه انتقال اکسيژن از این اکسنده ها توسط فلز مرکزی به آلکن ها از مکانیسم های متفاوتی تبعیت می کند. اما انتقال اکسيژن از اکسنده ترشيو بوتيل هيدروژن پراکسيد به آلکن ها توسط کمپلکس موليبدن در حلال- های غير قطبی نسبت به اکسنده های ديگر راحت تر صورت می گيرد. زیرا طی بررسی های انجام شده در مراجع به انرژی اکتیواسیون کمتری نیاز دارد [۶۷]. بنابراین، اکسنده ترشيو بوتيل هيدروژن پراکسيد در حلال تتراکلريد کربن به عنوان اکسنده برتر برای ادامه بررسی ها انتخاب شد.

جدول (۳-۱۵): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$.

حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	t-BuOOH	۹۸
استونیتریل	t-BuOOH	ناچیز
تتراکلرید کربن	H ₂ O ₂	ناچیز
استونیتریل	H ₂ O ₂	۶۰
تتراکلرید کربن	H ₂ O ₂ - Urea	ناچیز
استونیتریل	H ₂ O ₂ - Urea	۳۲
تتراکلرید کربن	NaIO ₄	ناچیز
استونیتریل	NaIO ₄	ناچیز



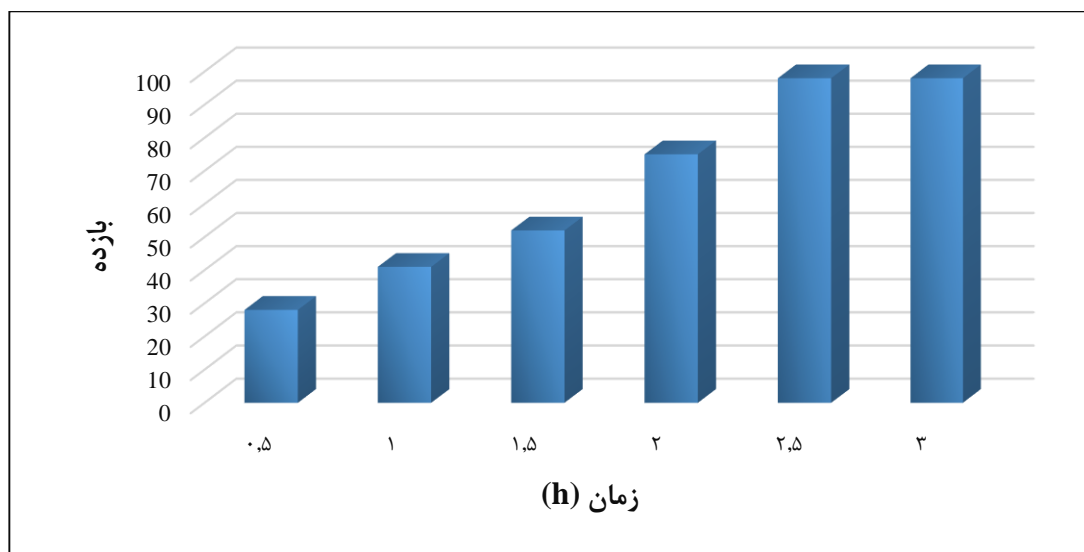
شکل (۳-۲۵): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$.

۳-۶-۳- بررسی اثر زمان

این پارامتر نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ در مدت زمان های مختلف (۳۰ دقیقه تا ۳ ساعت) بر پایه روش گفته شده در بخش (۳-۶-۲) بررسی شد. داده های جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۲۶) نشان می دهد با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می شود تا اینکه پس از ۲/۵ ساعت به بیشترین مقدار خود رسیده و ثابت می ماند. بنابراین، زمان ۲/۵ ساعت به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۶): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$.

زمان (ساعت)	بازده (%)
۰/۵	۲۸
۱	۴۱
۱/۵	۵۲
۲	۷۵
۲/۵	۹۸
۳	۹۸



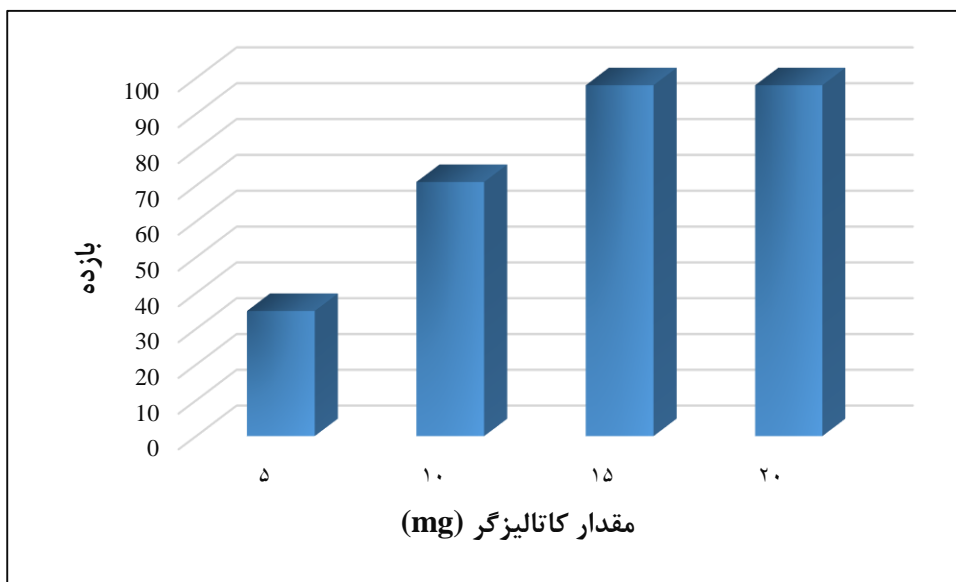
شکل (۳-۲۶): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$.

۳-۶-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزور، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن و مقدار های مختلفی از کاتالیزگر (۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم) و بر اساس روش گفته شده در بخش (۲-۶-۴) انجام شد. داده های جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۲۷) نشان می دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری افزایش یافته است. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید برای انتقال به آلکن می باشد. با توجه به داده های به دست آمده، مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۷): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۲/۵ ساعت.

مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	بازده (%)
۰	۰
۵	۳۵
۱۰	۷۱
۱۵	۹۸
۲۰	۹۸
NiFe_2O_4	ناچیز



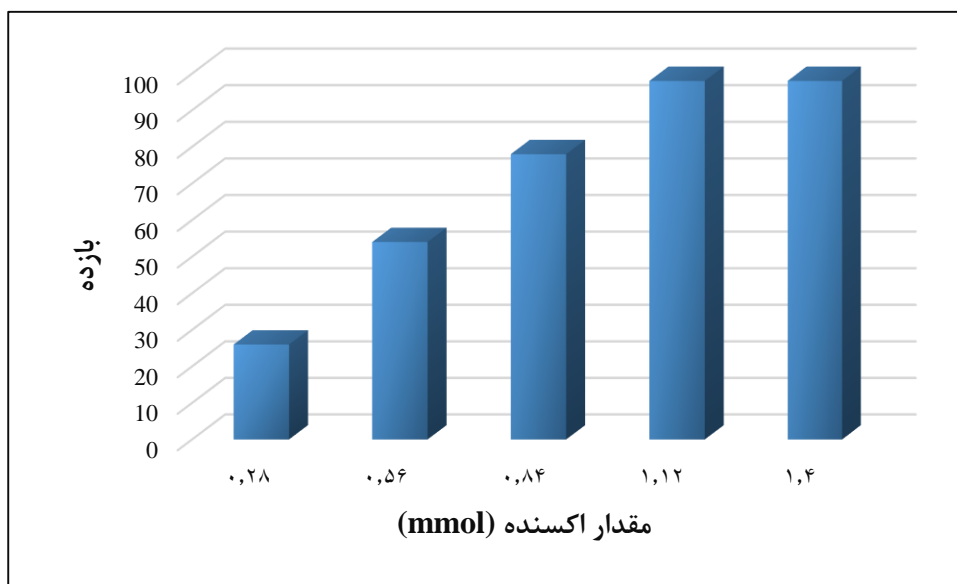
شکل (۳-۲۷): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۲/۵ ساعت.

۳-۶-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی این پارامتر، وکنش‌هایی مطابق روش گفته شده در بخش (۲-۶-۵) انجام شد و داده‌های آن در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۲۸) نشان داده شده است. بررسی‌ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیشترین بازده در مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مشاهده می‌شود. بنابراین، مقدار ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول (۳-۱۸): بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo به مدت ۲/۵ ساعت.

مقدار اکسنده		بازده فرآورده اپوکسید (%)
mL	mmol	
۰/۱	۰/۲۸	۲۶
۰/۲	۰/۵۶	۵۴
۰/۳	۰/۸۴	۷۸
۰/۴	۱/۱۲	۹۸
۰/۵	۱/۴	۹۸



شکل (۳-۲۸): بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo به مدت ۲/۵ ساعت.

۳-۶-۶- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری ناهمگن

NiFe₂O₄@Mo

همان طور که در جدول (۳-۱۹) آورده شده است در شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، به ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۲/۵ ساعت و در دمای ۸۰ °C نیاز بوده است.

جدول (۳-۱۹): شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo.

حلال	تتراکلرید کربن
مقدار حلال	۲ میلی لیتر
اکسنده	t-BuOOH
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
مقدار کاتالیزگر	۱۵ میلی گرم
زمان	۲/۵ ساعت
دما	دمای جوش (۸۰ °C)

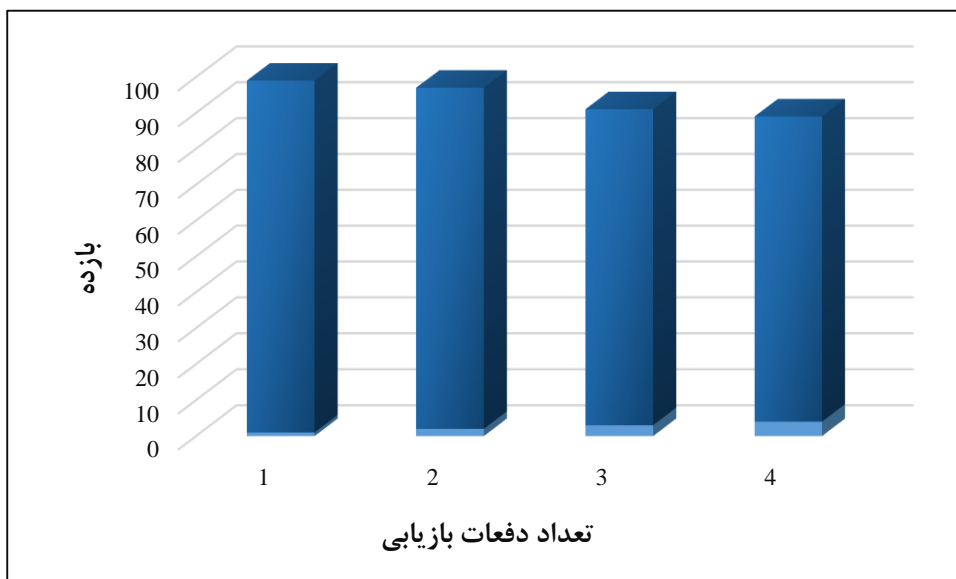
۳-۶-۷- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن NiFe₂O₄@Mo در اپوکسایش

سیکلواکتن

نحوه بازیابی کاتالیزگر ناهمگن NiFe₂O₄@Mo در بخش (۲-۶-۶) بیان شده و داده ها در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۲۹) آورده شده است. همان طور که نتایج نشان می دهد، کاتالیزور NiFe₂O₄@Mo فعالیت کاتالیزوری خود را پس از ۴ بار به کار گیری حفظ می نماید و این توانایی و پایداری بالا در فعالیت و طول عمر کاتالیزگر را نشان می دهد. بازده واکنش طی مراحل بازیابی، ۱۳ درصد کاهش یافته است. این کاهش بازده را می توان به تغییراتی که روی کاتالیزگر رخ می دهد، مانند جدا شدن فلز از بستر نسبت داد. از مزیت دیگر این سیستم کاتالیزوری بازیابی آسان آن توسط یک جدا کننده مغناطیسی خارجی (آهن ربا) است.

جدول (۳-۲۰): بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo به مدت ۲/۵ ساعت.

بازده واکنش (%)	مرتبه بازیابی
۹۸	اول
۹۵	دوم
۸۸	سوم
۸۵	چهارم



شکل (۳-۲۹): بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ به مدت ۲/۵ ساعت.

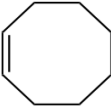
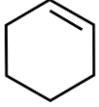
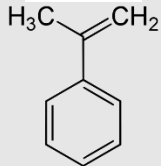
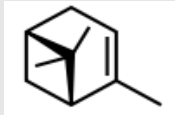
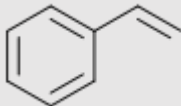

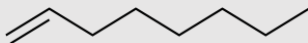
۳-۶-۸- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن

$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$

در این فرآیند ۶ آلکن مختلف برای واکنش اپوکسایش، طبق روش گفته شده در بخش (۲-۶-۷) مورد استفاده قرار گرفته شد. داده های به دست آمده در جدول (۳-۲۱) آورده شده است. همه واکنش ها با ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن انجام شد. آلکن های انتهایی در مدت زمان طولانی تری واکنش اپوکسایش را انجام می دهند. این افزایش زمان را می توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد. هرچه آلکن الکترون دهنده تر باشد در واکنش اپوکسایش راحت تر شرکت می کند. از آن جایی که آلکن های

انتهایی ویژگی الکترون دهندگی کمتری دارند از این رو، واکنش های اپوکسایش را در مدت زمان طولانی-تری انجام می دهند.

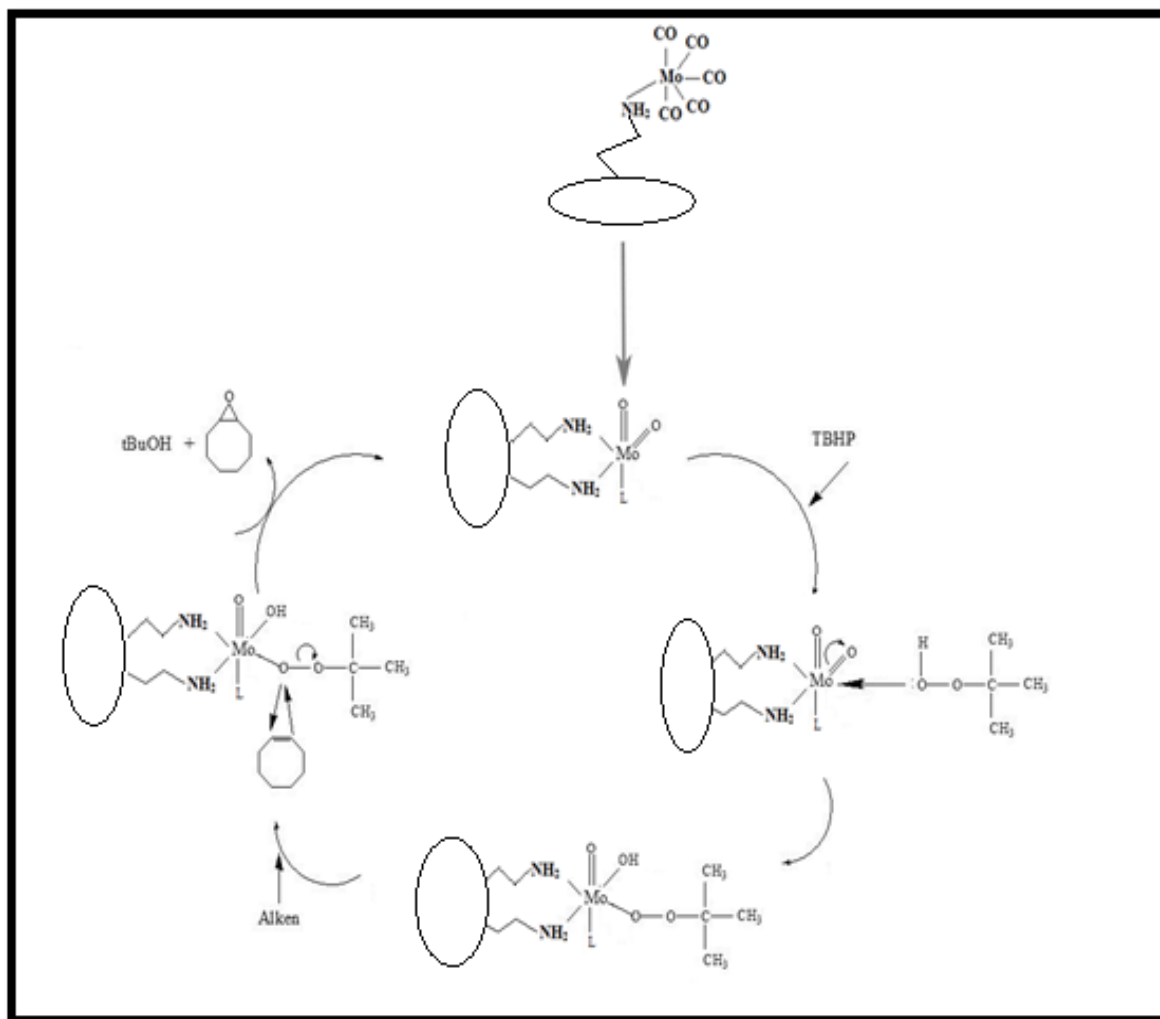
جدول (۳-۲۱): داده های حاصل از اپوکسایش آلکن های گوناگون با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @ \text{Mo}$ ، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در زمان های مختلف و در دمای جوش حلال.

آلکن	ساختار	زمان (h)	بازده (%)
سیکلو اکتن		۲/۵	۹۸
سیکلو هگزن		۲/۵	۹۱
α -متیل استایرن		۳/۵	۸۹
α -پینن		۳/۵	۸۷
استایرن		۵	۸۲
۱-هگزن		۵	۶۱
۱-اکتن		۵	۵۲

۳-۷- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر

ناهمگن $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{Mo}$

مکانیسم احتمالی برای اپوکسایش آلکن ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در شکل (۳-۳۰) آورده شده است. کربونیل فلزی مولیبدن متصل به نانو ذره مغناطیسی NiFe_2O_4 به عنوان پیش ساز عمل کرده و با اضافه شدن ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به جزء فعال متال اکسوی مولیبدن (VI) تبدیل شده و سپس این جزء فعال وارد چرخه کاتالیزوری می گردد. کمپلکس مولیبدن (VI) به عنوان اسید لوویس عمل می کند و باعث تسهیل تفکیک پیوند O-O (TBHP) می شود. در ادامه اتم اکسیژن نزدیک تر به اتم فلز مرکزی برای حمله به پیوند دو گانه آلکن فعال می شود. اکسیژن دورتر یک لیگاند ترک کننده مناسب به شکل R-O را تشکیل می دهد. در نهایت فرآورده اپوکسید تولید و کاتالیزگر به همان شکل نخست بازیابی می شود.



شکل (۳-۳۰): مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو ذرات اسپینل NiFe_2O_4 .

۳-۸- نتیجه گیری

با مقایسه سیستم های کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستم های کاتالیزوری مشابه، که در سال- های گذشته مورد بررسی قرار گرفت، نتایج جالبی به دست آمد که تایید کننده برتری سیستم $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ است. این نتایج در جدول (۳-۲۲) آورده شده است. کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Mo}$ نسبت به مورد های گزارش شده دارای TOF^1 (میلی مول آلکن در بازده بر میلی مول کاتالیست در زمان) بالاتری است. مقدار بالاتر این فاکتور کارایی بالاتر آن را نسبت به مشابه های خود نشان می دهد.

در مورد ترکیب $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ نیز می توان گفت که علیه باکتری ها و قارچ های مورد مطالعه در پژوهش حاضر موثر بودند و نتایج کنترل خوبی نشان دادند. که نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج سایر محققان هم خوانی دارد.

¹ Turn over factor

جدول (۳-۲۲): مقایسه کارایی کاتالیزگر NiFe₂O₄@Mo با کاتالیزگر های مشابه.

منبع	مقدار کاتالیزور (میلی مول)	زمان (ساعت)	بازده (درصد)	مقدار آلکن (میلی مول)	لیگاند	بستر	TOF
۶۸	۰/۰۰۵۵	۳	۹۱	۰/۵	ایمیدازول	پلی استایرن	۳۰
۶۹	۰/۰۰۹۸	۱۲	۹۴	۳/۵	-	Fe ₃ O ₄ @P ₄ VP	۹/۷
۷۰	۰/۰۱۲۷	۲	۹۵	۰/۵	DETA	MIL-101	۱۸/۶۲
۷۱	۰/۰۰۸۷	۴/۵	۹۰	۰/۵	۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان	نانو زیرکونیا	۱۱/۴۹
-	۰/۰۰۵۱	۲/۵	۹۸	۰/۵	-	NiFe ₂ O ₄ @Mo	۳۸/۴۳

۳-۹- آینده نگری

- استفاده از نانو نقره در کنترل بیماری های گیاهی (پژمردگی فوزاریومی) در شرایط تحت کنترل در آزمایشگاه و گلخانه.
- بررسی اثرات زیست محیطی این ترکیبات بر روی محیط زیست و سلامت انسان.
- استفاده از ترکیبات سازگار با طبیعت (نانو ذرات نقره تثبیت شده بر روی سایر اسپینل ها) در برنامه های مدیریت تلفیقی بیماری های گیاهی.
- تثبیت سایر کمپلکس های فلزی همانند $(\text{Mo}(\text{acac})_2)$ بر روی اسپینل NiFe_2O_4 و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن ها.
- بررسی واکنش های اکسیداسیون و هیدروژناسیون سایر ترکیبات آلی همانند الکل ها، آلکیل هالیدها و آلکین ها به وسیله این سیستم کاتالیزوری $(\text{NiFe}_2\text{O}_4 @ \text{Mo})$.
- سنتز کاتالیزگر هایی با ویژگی فوتوکاتالیزوری و بررسی کارایی آن ها را در برابر سایر فرآیند ها.

محاسبات

محاسبه اندازه ذرات به کمک معادله شرر:

$$D = k\lambda / (B_M - B_S) \cos \theta$$

D: اندازه متوسط کریستالیت (بر حسب نانومتر)، k: ضریب شکل بلور (۰/۸۹)، λ : طول موج تیوب تولید کننده پرتو ایکس (بر حسب نانومتر) (اگر از تشعشع $K\alpha$ مس استفاده شده باشد، ۰/۱۵۴ نانومتر)، B: پهناي پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM)، θ : زاویه پراش (بر حسب درجه) می باشند. در رابطه شرر k و $\cos \theta$ بدون دیمانسیون هستند و دیمانسیون B، λ و D نیز باید از یک جنس (واحد طول) باشد. برای تبدیل دیمانسیون B از درجه به واحد طول از فرمول زیر استفاده می شود:

$$\frac{B \times 2 \times 3.1416}{360}$$

$$2\theta=35.49, B_M=0.69, B_S=0.253$$

نانو ذره NiFe_2O_4 :

$$\frac{0.89 \times 0.154}{0.00729 \times \cos 17.72} = 19.74 \text{ nm}$$

$$2\theta=36.382, B_M=0.576, B_S=0.253$$

نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$:

$$\frac{0.89 \times 0.154}{0.00878 \times \cos 18.191} = 16.43 \text{ nm}$$

$$2\theta=36.382, B_M=0.576, B_S=0.253$$

نانو ذره $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$:

$$\frac{0.89 \times 0.154}{0.00636 \times \cos 17.74} = 22.62 \text{ nm}$$

مراجع

- [۱] قرچی م، قدوی ق، " کاربرد های نانو ذرات مغناطیسی در زمینه علوم و صنایع غذایی"، *مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران*، سال هشتم، شماره ۲، تابستان (۱۳۹۲)، ص ۲۵۲-۲۳۹.
- [۲] Osaka T., Matsunaga T., Nakanishi T., Arakaki A., Niwa D., Iida H., (2006), " Synthesis of magnetic nanoparticles and their application to bioassays", *Anal Bioanal Chem*; 384, pp. 593-600.
- [۳] Van Amerongen A., Barug D., Lauwaars M., (2005), "Rapid methods for biological and chemical contaminants in food and feed", Wageningen: *Wageningen Academic Publishers*. pp. 19-29.
- [۴] Franzreb M., Siemann-Herzberg M., Hobley TJ., Thomas ORT., (2006), "Protein purification using magnetic adsorbent particles", *Appl Microbiol Biotechnol*. 70:505-16.
- [۵] Safarik I., Safarikova M., (2004), "Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides", *Biomagn. Res. Technol*. 2:1-17.
- [۶] Horak D., Babic M., Mackova H., Benes M. J. J., (2007), *Sep. Sci*. 30, 1751.
- [۷] Sanpo N., Wen C., Berndt C., Wang J., (2013), "Antibacterial properties of spinel ferrite nanoparticles", *science, technol. edu* (A. Méndez-Vilas, Ed.).
- [۸] Houlding T.K., Tchabanenko K., Rahman M.T., (2013), "Direct amide formation using radio frequency heating", *Org. Biomol.Chem*. 11, pp. 4171–4177.
- [۹] Benrabaa R., Boukhlof H., Löfberg A., Rubbens A., (2012), "Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: synthesis, characterization and catalytic properties", *J. Nat. Gas Chem*. 21, pp. 595–604.
- [۱۰] Goldman A., (1993), *Modern Ferrite Technology*, Marcel Dekker, New York.

- [11] Dixit G., Singh J. P., Srivastava R. C., Agrawal et al. (2010). "Structural and magnetic behavior of NiFe₂O₄ thin film grown by pulse laser deposition", *Indian J. Pure Appl. Phys.* 48, pp. 287–291.
- [12] Brian S. Mitchell., (2004), "An introduction to materials engineering and science", *John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey.
- [13] Deraz N.M., Hessien M.M., (2009), "Structural and magnetic properties of pure and doped nanocrystalline cadmium ferrite", *J. Alloys Compd.* 475, pp. 832–839.
- [14] Maaz K., Karim S., Mumtaz A., et al., (2009), "Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route", *J. Magn. Magn. Mater.* 321, pp. 1838–1842.
- [15] George M., MaryJohn A., Nair S.S., et al., (2006), "Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized NiFe₂O₄ powders", *J. Magn. Magn. Mater.* 302, pp. 190–195.
- [16] Sankaranarayanan V.K., Sreekumar C., (2003), "Precursor synthesis and microwave processing of nickel ferrite nanoparticles", *Curr. Appl. Phy.* 3, pp. 205–208.
- [17] Yi X., Yitai Q., Jing L., Zuya C., Li Y., (1995), *Mater. Sci. Eng.B* 34, L1.
- [18] Polshettiwar V., Varma R.S., (2010), "Green chemistry by nano-catalysis", *Green Chem.* 12, pp. 743–754.
- [19] Zhou Z., Zhang Y., Wang Z., Wei W., Tang W., Shi J., Xiong R., (2008), "Electronic structure studies of the spinel, CoFe₂O₄, by X-ray photoelectron spectroscopy", *Appl. Surf. Sci.* 254, pp. 6972–6975.
- [20] Polshettiwar V., Baruwati B., Varma R.S., (2009), "Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol", *Green Chem.* 11, pp. 127–131.

[۲۱] Wang Z., Xiao P., Shen B., Hea N., (2006), "Synthesis of palladium-coated magnetic nanoparticle and its application in Heck reaction", *Colloids Surf. A*, 276, pp. 116–121.

[۲۲] Turtelli R.S., Duong G.V., (2008), "Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 synthesized by modified citrate–gel method", *J. Magn. Mater.* 320, pp. 339–342.

[۲۳] Senapati K., Phukan K., (2011), "Magnetically separable cobalt ferrite nanocatalyst for aldol condensations of aldehydes and ketones", *Bull. Catal. Soc. India* 9, pp. 1–8.

[۲۴] Kasi Viswanath I.V., Murthy Y.L.N., et al., (2013), "One-pot, threecomponent synthesis of 1, 4-dihydropyridines by using nano crystalline copper ferrite", *Chem. Sci. Trans.* 2 (1), pp. 227–233.

[۲۵] Gharib A., et al., (2014), "Catalytic synthesis of α -aminonitriles using nano copper ferrite (CuFe_2O_4) under green conditions". *Org. Chem. Int.* 8, 169803.

[۲۶] Khojastehnezhad A., et al., (2014), "Ferric hydrogen sulfate supported on silica-coated nickel ferrite nanoparticles as new and green magnetically separable catalyst for 1,8-dioxodecahydroacridine synthesis". *Chin. J. Catal.* 35, pp. 376–382.

[۲۷] Kooti M., Afshari M., (2012), "Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes". *Scientia Iranica*. F 19 (6), pp. 1991–1995.

[۲۸] Kooti M., Afshari M., (2012), "Phosphotungstic acid supported on magnetic nanoparticles as an efficient reusable catalyst for epoxidation of alkenes", *Materials Research Bulletin*. 47, pp. 3473–3478.

[۲۹] Masteri Farahani M., Kashef Z., (2012), "Synthesis and characterization of new magnetically recoverable molybdenum nanocatalyst for epoxidation of olefins", *J. Magn. Mater.* 324, pp. 1431–1434.

[۳۰] Tangestaninejad Sh., Moghadam M., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I., Toriki M., (2011), "Preparation and characterization of molybdenum hexacarbonyl encapsulated in polystyrene and its application as an efficient and reusable catalyst for epoxidation of alkenes with tert-BuOOH". *C. R. Chimie*. 14, pp. 604–610.

[۳۱] Li Y., Leung P., Yao L., Song Q., Newton E., (2006), "Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles", *Journal of Hospital Infection*. 62, pp. 58–63.

[۳۲] Son W.K., Youk J.H., Park W.H., (2006), "Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles", *Carbohydrate Polymers*. 65, pp. 430–434.

[۳۳] Kim K.J., Sung W.S., Suh B.K., Moon S.K., Choi J.S., Kim J.G., Lee D.G., (2009), "Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*" , *Biomaterials*. 22, pp. 235–242.

[۳۴] Panacek A., Kolar M., Vecerova R., Pucek R., Soukupová J., Krystof V., Hamal P., Zboril R., Kvítek L., (2009), "Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida*" spp, *Biomaterials*. 30, pp. 6333–6340.

[۳۵] Mirzajani F., Ghassempour A., Aliahmadi A., Esmaeili M.A., (2011), "Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*", *Research in Microbiology*.

[۳۶] Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J., (2005), "The bactericidal effect of silver nanoparticles", *Nanotechnology*. 16, pp. 2346-2353.

[۳۷] ایمانی ص، زاغری ز، رضایی زارچی س، محمد زند ع، دورودیان م، ابرقوی ح، لطفی ف، " بررسی اثر ضد باکتریایی نانوذرات CrO و CoFe₂O₄ روی باکتری استافیلوکوکوس اورئوس"، مجله دانشگاه علوم پزشکی فسا 1 سال اول 1 شماره 3 پاییز 13.

[۳۸] Kuan Xia Z., Hua Ma Q., Yi Li Sh., Zhang D., Cong L., Tian Y., Yang R., (2014), "The antifungal effect of silver nanoparticles on *Trichosporon asahii*. Microbiology", *Immunology and Infection* . xx, 1-7.

[۳۹] Kooti M., Gharineh S., Mehrkhah M., Shaker A., Motamedi H., (2015), "Preparation and antibacterial activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ composite impregnated with streptomycin", *Chemical Engineering Journal*. 259, pp. 34-42.

[۴۰] Kooti M., Kharazi P., Motamedi H., (2014), "Preparation and Antibacterial Activity of Three-component $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}@\text{Ag}$ Nanocomposite", *J. Mater. Sci. Technol.* 30(7), pp. 656-660.

[۴۱] Lamsal K., Kim S., Jung J., Kim Y.S., Kim K.S., Lee Y., (2011), "Application of Silver Nanoparticles for the Control of *Colletotrichum* Species In Vitro and Pepper Anthracnose Disease in Field", *Mycobiology*. 39(3): pp. 194-199.

[۴۲] Allafchian A., Bahramian H., Jalali A.H., Ahmadvand H., (2015), "Synthesis, Characterization and Antibacterial Effect of New Magnetically Core-Shell Nanocomposites" *J. Magn. Magn. Mater.* University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran.

[۴۳] Prasad R., Kumar W., Prasad K. S., (2014), "Nanotechnology in sustainable agriculture", Present concerns and future aspects, *Afr. J. Biotechnol.* Vol. 13(6): pp. 705-713.

[۴۴] اگریوس ج، (۱۳۸۹) "بیماری شناسی گیاهی" جلد سوم، ایزد پناه ک، اشکان م، بنی هاشمی ض، رحیمیان ح، میناسیان و، چاپ اول، انتشارات آبیژ، تهران، ص ۷۳۸-۷۴۳.

[۴۵] Allen Chi-Shing Yu., Loo., Chuen J.F., Samuel Yu., Siu Kai K., Ting-Fung Ch., (2013), "Monitoring bacterial growth using tunable resistive pulse sensing with a pore-based technique", *App. Microbial. biotechnol.* 98 (2): pp. 855-862.

[۴۶] Ehrenberg C.G., (1835), Physikalische Abhandlungen der Koeniglichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1833–1835. pp. 145–336.

[۴۷] Cohn., Ferdinand (1872), "Untersuchungen über Bacterien", *Beiträge zur Biologie der Pflanzen*. 1, pp. 127–224.

[۴۸] Madigan M., Martinko J., eds., (2005), *Brock Biology of Microorganisms*. (11th ed.). Prentice Hall. ISBN 0-13-144329-1.

[۴۹] Nakano., Michiko M., Zuber., Peter (1998), "Anaerobic Growth of A "Strict Aerobe" (*Bacillus Subtilis*)". *Annual. Rev. Microbiol.* 52 (1): pp. 165–90.

[۵۰] Mazza P., (1994), "The use of *Bacillus subtilis* as an antidiarrhoeal microorganism", *Boll. Chim. Farm.* 133 (1): pp. 3–18. PMID 8166962.

[۵۱] Kararah M.A., Barakat F.M., Mikhail M.S., Fouly H.M., (1985), "Pathophysiology in garlic cloves inoculated with *Bacillus subtilis*, *Bacillus pumilus*, and *Erwinia carotovora*", *Egyptian J. Phytopathol.* 17(2): pp. 131-140.

[۵۲] Jay JM., Loessner MJ., Golden DA., (2005), "*Bacillus cereus* Gastroenteritis", In: *Modern Food Microbiol.* 7th ed, New York, Springer Science. pp: 583-590.

[۵۳] اگریوس ج، (۱۳۸۹) "بیماری شناسی گیاهی" جلد دوم، ایزد پناه ک، اشکان م، بنی هاشمی ض، رحیمیان ح، میناسیان و، چاپ اول، انتشارات آبیژ، تهران، ص ۵۰۴-۵۰۱ و ۵۸۰-۵۷۶.

[۵۴] Mohapatra S., Rout S. R., Panda A. B., (2011), "One-pot synthesis of uniform and spherically assembled functionalized MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Ni) nanoparticles", *Physicochem. Eng. Aspects.* 384, pp. 453– 460.

[۵۵] Gammon W.J., Kraftb O., Reillya A.C., Hollowayc B.C., (2003), "Experimental comparison of N(1s) X-ray photoelectron spectroscopy binding energies of hard and elastic

amorphous carbon nitride films with reference organic compounds", Carbon 41, pp. 1917–1923.

[۵۶] Sivakumar P., Ramesh R., Ramanand A., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C., *Mater. Lett.* 65 (2011) 483.

[۵۷] صالحی ح، خوشحال سرمست م، خوشخوی م. " استفاده از نانوسیلور برای حذف آلودگی باکتریایی در کشت درون شیشه ای *Araucaria excelsa*، مقالات ششمین کنگره علوم باغبانی ایران، دانشگاه گیلان، تیرماه (۱۳۸۸)، ص ۹۸-۹۶.

[۵۸] اسماعیل زاده ح، خاکسار ر، سنگ پور پ، خاتلر خاتی ع، کریمی ت، " نسل جدید بسته بندی فعال مواد غذایی بر پایه نانو ذرات: مروری بر سازوکار و خواص ضد میکروبی نانو ذرات نقره " *مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی/ ایران، سال هفتم، شماره ۵، ویژه نامه زمستان (۱۳۹۱)*، ص ۸۴۴-۸۳۷.

[۵۹] Wang JX., Wen LX., Wang ZH., Chen JF., (2006), "Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects", *Mater Chem Phys.* 96, pp. 90–97.

[۶۰] Hamouda T., Myc A., Donovan B., Shih A.Y., Reuter J.D., Baker J.R., (2001), "A novel surfactant nanoemulsion with a unique non-irritant topical antimicrobial activity against bacteria, enveloped viruses and fungi", *Microbiological Research.* 156, pp. 1–7.

[۶۱] Kawahara K., Tsuruda K., Morishita M., Uchida M., (2000), "Antibacterial effect of silver–zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions". *Dent Mater*, 16(6): pp. 452-455.

[۶۲] Jones G L., Muller C T., O'Reilly M., Stickler D J., (2006), "Effect of Triclosan on the development of bacterial biofilms by urinary tract pathogens on urinary catheters". *J Antimicrob Chemother.* 57, pp. 266-272.

[۶۳] Amanda S., Mohammad F., John J., Schlager D., Syed A., (2010), "Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment", *J. Nanomed Nanobiotechnol.* 2, pp. 544-568.

[۶۴] Pucek R., Tucek J., Kilianova M., Panacek A., Kvitek L., Filip J., Kolar M., Tomankova K., Zboril R., (2011), "The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles", *Biomaterials.* 32, pp. 4704–4713.

[۶۵] Xia H.Q., Cui B., Zhou J.H., Zhang L.L., Zhang J., Guo X.H., Guo H.L., (2011), "Synthesis and characterization of Fe₃O₄@C@Ag nanocomposites and their antibacterial performance", *Appl. Surf. Sci.* 257, pp. 9397–9402.

[۶۶] Tangestaninejad S., Moghadam M., (2009), "Alken Epoxidation Ctalized by Molybdenum Supported on Functionalized MCM-41 Containing N-S Chelating Schiff base ligand" , *Catal. Commun.* 70, pp 853.

[۶۷] Oyama S. T., (2008), "Mechanisms in homogeneous and heterogeneous Epoxidation catalysis", *Elsevier*, USA.

[۶۸] Saeedi M.S., Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Baltork I.M., Khosropour A.R., (2014), *Mater. Chem. Phys.* 146, 113.

[۶۹] Grivani G.h., Tangestaninejad Sh., Habibi M. H., Mirkhani V., Moghadam M., (2006), *Catal. A. Gen.* 299, 131.

[۷۰] پایان نامه کارشناسی ارشد الهام خداکرم به راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه شاهرود (۱۳۹۲).

[۷۱] پایان نامه کارشناسی ارشد مهدیه شهرکی به راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه شاهرود (۱۳۹۲).

Abstract

Recently, magnetic nanoparticles have extensively been employed as alternative catalyst supports, in view of their high surface area resulting in high catalyst loading capacity, high dispersion, low toxicity, environmental protection, outstanding stability, and convenient catalyst recycling. In the present study, magnetite nanoparticles, $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$, were synthesized and characterized and their antimicrobial activities and also the catalytic properties were tested, afterwards. For the synthesis of $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ nanoparticles, silver ions were loaded onto the surface of the modified NiFe_2O_4 and reduced to silver nanoparticles by adding NaBH_4 . Antibacterial effects of $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$ were examined against two species of soil and plant related bacteria named *Bacillus subtilis* (gram positive) and *pseudomonas syringea* (gram negative), respectively. Antifungal activity of nanoparticles were evaluated against two species of plant pathogenic fungi called *Alternaria solani* and *Fusarium oxysporum*. Biological results indicated that the synthesized materials have shown an excellent antibacterial and antifungal activity against both of bacteria and fungi, which their growth were completely inhibited after 24 h contact with $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Ag$. For the synthesis of a heterogeneous catalyst $\text{NiFe}_2\text{O}_4@Mo$, complex $\text{Mo}(\text{CO})_6$ was loaded onto the surface of the modified NiFe_2O_4 nanoparticles. This catalyst was found as an efficient catalyst for epoxidation of cis-cyclooctene and a wide variety of alkenes, including aromatic and aliphatic terminal ones using tert-butyl hydroperoxide as oxidant. This new heterogenized catalyst could easily be recovered by using a magnetic separator and reused four consecutive and only 13% of its catalytic activity fell.

Keywords: magnetic nanoparticles, antimicrobial activities, plant pathogenic, antibacterial, antifungal, heterogeneous catalyst, epoxidation.



Shahrood University of technology
Faculty of chemistry

**Surface modification of nano ferrite nickel and its application in
catalytic reaction (epoxidation of alkenes), and investigation on its
antibacterial activity**

By:
F. Mahdinejad

Supervisor:
Dr. B. Bahramian

Advisor:
Dr. M. Mamarabadi

September 2015

