



دانشکده: شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

اصلاح سطح گرافن و کاربرد آن در فرایند کاتالیزوری (اپوکسایش آلکن ها) و بررسی خاصیت
ضدباکتری آن

دانشجو:

نوشین زینلی گلابی

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور:

دکتر مجتبی ممرآبادی

بهمن ۱۳۹۴

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیر بہ

ماور عزیز...

مقاله مستخرج شده از پایان نامه:

۱. "استفاده از بستر گرافنی عامل دار شده در سنتز کاتالیزور ناهمگن مولیبدن"، اولین همایش تکنیک‌های نوین در تجهیزات و مواد آزمایشگاهی صنعت نفت ایران، ۱۴ و ۱۵ مهر، ۱۳۹۴، دانشگاه شهید بهشتی تهران، کد مقاله: ۱۶۴

چکیده

در پژوهش حاضر با به کارگیری بستری گرافنی علاوه بر افزایش کارایی، به جهت دارا بودن مساحت سطح ویژه بالا، میسر شد تا کاتالیزگری ناهمگن، حاوی کمپلکسی از فلز مولیبدن تهیه و کارایی آن در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها بررسی گردد؛ این کمپلکس بر روی صفحات گرافن عامل‌دار شده به وسیله ترکیب پارافنیلن دی‌آمین تثبیت گردید. نتایج حاصل از بررسی خاصیت کاتالیزوری این ترکیب با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بدست آمدند. نتایج نشانگر قابلیت بالای این ترکیب در کاتالیز فرایند اپوکسایش آلکن‌ها بود. علاوه بر این با استفاده از این بستر، کامپوزیتی حاوی نانوذرات نقره تثبیت شده بر روی گرافن عامل‌دار سنتز شد و فعالیت ضد میکروبی آن در برابر دو باکتری باسیلوس سوبتیلیس و سودوموناس سرینگه و دو قارچ آلترناریا سولانی و فوزاریوم آکسیسپورم بررسی گردید و با توجه به نتایج بدست آمده، کامپوزیت سنتز شده توانایی خوبی را در مهار رشد این میکروارگانیسم‌ها از خود نشان داد. برای تأیید انجام مراحل سنتز و بررسی خواص ترکیبات مذکور، تکنیک‌های FT-IR، TG/DTA، SEM، XRD، CHN و ICP به کار گرفته شدند.

کلمات کلیدی: گرافن؛ مولیبدن؛ اپوکسایش؛ نانوذرات نقره؛ کاتالیزور ناهمگن؛ ضد میکروبی.

فهرست مطالب

۱- مقدمه	۲
۱-۱- اصلاح سطح و هدف از استفاده از سطح بستر	۲
۱-۲- گرافن؛ خواص، ویژگی‌ها و کاربردها	۴
۱-۳- روش‌های سنتز گرافن	۴
۱-۴- کاربردهای گرافن	۵
۱-۵- روش‌های اصلاح سطح گرافن	۶
۱-۵-۱- اصلاح سطح گرافن به روش عامل‌دار کردن کووالانسی	۷
۱-۵-۱-۱- اتصال کووالانسی گروه‌های آلی به گرافن خالص	۹
۱-۵-۱-۲- اتصال کووالانسی گروه‌های آلی به اکسید گرافن	۱۲
۱-۵-۲- اصلاح سطح گرافن به روش ته‌نشست نانوذرات	۱۴
۱-۶- خاصیت ضد میکروبی فلزات و کمپلکس‌های فلزی	۱۵
۱-۶-۱- مکانیسم فعالیت‌های ضد میکروبی فلزات	۱۶
۱-۶-۱-۱- تولید گونه‌های فعال اکسیژن و تهی‌سازی آنتی‌اکسیدانت‌ها	۱۶
۱-۶-۱-۲- ایجاد نقص پروتئینی و جلوگیری از فعالیت آنزیمی	۲۰
۱-۶-۱-۳- مختل کردن عملکرد غشاء	۲۲
۱-۶-۱-۴- تداخل در جذب ترکیبات مغذی	۲۳
۱-۶-۱-۵- ایجاد مسمومیت ژنی	۲۴
۱-۷- مروری بر کارهای گذشته	۲۶
۱-۷-۱- خاصیت کاتالیزگری	۲۶
۱-۷-۲- خاصیت ضد میکروبی	۲۹
۱-۸- باکتری‌ها و قارچ‌های استفاده شده در این پژوهش	۳۲

۳۲	۱-۸-۱- باکتری سودوموناس سرینگه (<i>Pseudomonas syringae</i>)
۳۳	۲-۸-۱- باکتری باسیلوس سوبتیلیس (<i>Bacillus subtilis</i>)
۳۴	۳-۸-۱- قارچ آلترناریا سلوانی (<i>Alternaria solani</i>)
۳۵	۱-۸-۲- قارچ فوزاریوم آکسیسپورم (<i>Fusarium oxysporum</i>)
۳۷	۱-۹- هدف
۴۰	۲- تجربی
۴۰	۲-۱- بررسی اثر ضد میکروبی و کاتالیزگری گرافن اصلاح سطح شده
۴۰	۲-۲- مواد و معرف‌های به کار گرفته شده
۴۱	۲-۳- دستگاه‌های به کار گرفته شده
۴۱	۲-۳-۱- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)
۴۱	۲-۳-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۲	۲-۳-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)
۴۲	۲-۳-۵- دستگاه ICP
۴۲	۲-۳-۶- دستگاه آنالیز عنصری CHN
۴۲	۲-۳-۷- دستگاه آنالیز حرارتی (TG/DTA)
۴۲	۲-۳-۸- حمام اولتراسونیک
۴۳	۲-۳-۹- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)
۴۴	۲-۴- سنتز و آماده‌سازی مواد
۴۴	۲-۴-۱- سنتز کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن (GOA-Mo)
۴۶	۲-۴-۲- سنتز کامپوزیت گرافن/نانو نقره (GOA/nAg)
۴۷	۲-۴-۳- آماده‌سازی محیط کشت‌ها
۴۷	۲-۴-۳-۱- آماده‌سازی محیط کشت باکتری‌ها

۴۸ ۲-۴-۳-۲- آماده‌سازی محیط کشت قارچ‌ها
۴۸ ۲-۴-۴- آماده‌سازی سوسپانسیون باکتری
۴۹ ۲-۵- بررسی خواص ضد میکروبی کامپوزیت GOA/nAg
۴۹ ۲-۵-۱- بررسی خاصیت ضدباکتری
۵۰ ۲-۵-۲- بررسی خاصیت ضدقارچی
۵۱ ۲-۶- بررسی و بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر خاصیت کاتالیزگری GOA-Mo در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها
۵۱ ۲-۶-۱- اثر نوع حلال
۵۲ ۲-۶-۲- اثر نوع اکسنده
۵۲ ۲-۶-۳- اثر مدت زمان واکنش
۵۳ ۲-۶-۴- اثر مقدار کاتالیزگر
۵۳ ۲-۶-۵- اثر مقدار اکسنده
۵۳ ۲-۶-۶- بررسی اثر دفعات بازیابی کاتالیزگر
۵۴ ۲-۶-۷- روش کار عمومی جهت انجام واکنش‌های اپوکسایش سایر آلکن‌ها
۵۵ ۲-۴- تجزیه و تحلیل آماری
۵۷ ۳- بحث و نتیجه‌گیری
۵۹ ۳-۱- اهمیت و هدف از انجام این پژوهش
۶۱ ۳-۲-۱- طیف‌سنجی ارتعاشی (FT-IR)
۶۳ ۳-۲-۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)
۶۵ ۳-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۶۸ ۳-۲-۴- آنالیزهای عنصری CHN و ICP
۶۸ ۳-۲-۵- آنالیز حرارتی STA (TG/DTA)
۷۰ ۳-۳- بررسی خاصیت کاتالیزگری GOA-Mo و بهینه‌سازی شرایط واکنش

۷۱ بررسی اثر نوع حلال ۳-۳-۱
۷۳ بررسی اثر نوع اکسنده ۳-۳-۲
۷۴ بررسی اثر زمان واکنش ۳-۳-۳
۷۵ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ۳-۳-۴
۷۶ بررسی اثر مقدار اکسنده ۳-۳-۵
۷۷ بررسی اثر تعداد دفعات بازیابی کاتالیزگر ۳-۳-۶
۷۸ جمع‌بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo ۳-۳-۷
۷۹ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo ۳-۳-۸
۸۰ مکانیسم پیشنهادی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo ۳-۳-۹
۸۳ بررسی خواص ضد میکروبی کامپوزیت GOA/nAg ۳-۴-۴
۸۳ بررسی خاصیت ضدباکتری کامپوزیت GOA/nAg ۳-۴-۱
۸۸ بررسی خاصیت ضدقارچی کامپوزیت GOA/nAg ۳-۴-۲
۹۶ نتیجه‌گیری ۳-۵
۹۶ آینده نگری ۳-۶
۱۰۰ پیوست‌ها
۱۰۶ منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار برخی از آلوتروپ‌های کربن؛ کربن بی‌شکل، نانولوله کربنی، فولرن C_{60} ، گرافیت، گرافن (از چپ به راست). ۳
- شکل ۲-۱: نمایش شماتیک داپ کردن شیمیایی گرافن با گروه‌های ۴-نیتروفنیل [۲۳]. ۱۰
- شکل ۳-۱: شمای واکنش حلقه‌زایی ۱ و ۳-دوقطبی آزومتین ایلید روی گرافن. (آزومتین ایلید توسط چگالش 3 و 4 -دی‌هیدروکسی‌بنزالدهید و سارکوزین حاصل شده است) [۲۴]. ۱۱
- شکل ۴-۱: شمایی از انواع مکانیسم‌های کشدگی فلزات در سلول؛ (a) ایجاد نقص پروتئینی و عدم فعالیت آنزیمی؛ (b) تولید گونه‌های فعال اکسیژن و تهی‌سازی آنتی‌اکسیدانت‌ها؛ (c) زیان رساندن به عملکرد غشاء؛ (d) تداخل با جذب ترکیبات مغذی؛ (e) ایجاد سمیت ژنی [۴۱]. ۲۵
- شکل ۵-۱: شمایی از سنتز کاتالیزگر $HRG/Pd-Fe_3O_4$ به همراه فرایند کاتالیستی هیدروژناسیون وینیل استات [۵۲]. ۲۶
- شکل ۶-۱: شمایی از سنتز کاتالیزگر $Co_3O_4/RGO-N$ به همراه فرایند کاتالیستی اپوکسایش استایرن [۵۳]. ۲۷
- شکل ۷-۱: شمایی از سنتز کاتالیزگر $Cu-NH_2-GO$ به همراه مکانیسمی برای فرایند کاتالیستی اپوکسایش استایرن [۵۴]. ۲۸
- شکل ۸-۱: شمایی از سنتز کاتالیزگر $GO-2N-Pd(II)$ به همراه فرایند کاتالیستی واکنش جفت‌کردن سوزوکی [۵۵]. ۲۹
- شکل ۹-۱: مناطق مهار باکتری توسط سوسپانسون مورد آزمون: ۱-۵، نواحی مهار باکتری پی. اُتروژنوسا؛ ۶-۱۰، نواحی مهار باکتری ای. کلا. غلظت نانوذرات نقره از چپ به راست زیاد می‌شود [۵۶]. ۳۰
- شکل ۱۰-۱: نواحی مهار در تیمارهای GO ، $GO-AgNPs$ و $CNSs-AgNPs$ برای قارچ‌های (a) س. آلیکنز و (b) س. تروپیکال با استفاده از آزمون پخش دیسک. اندازه دیسک: $6/35$ میلی‌متر [۵۸]. ۳۱
- شکل ۳-۱: شمای کلی از مراحل سنتز کامپوزیت GOA/nAg ۵۹
- شکل ۳-۲: شمای کلی از مراحل سنتز کاتالیزگر $GOA-Mo$ ۶۰
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR: (a) اکسید گرافن (GO)، (b) اکسید گرافن آمین‌دار (GOA)، (c) کاتالیزگر (GOA-Mo). ۶۲
- شکل ۳-۴: الگوی پراش پرتو X مربوط به بستر اکسید گرافن آمین‌دار (GOA). ۶۳
- شکل ۳-۵: الگوی پراش پرتو X مربوط به کاتالیزگر $GOA-Mo$ ۶۵
- شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو X مربوط به کامپوزیت GOA/nAg ۶۵
- شکل ۳-۷: تصویر SEM: بستر اکسید گرافن آمین‌دار (GOA) با بزرگنمایی $5 \mu m$ ۶۶
- شکل ۳-۸: تصویر SEM: کاتالیزگر $GOA-Mo$: (a) بزرگنمایی $5 \mu m$ ؛ (b) بزرگنمایی $1 \mu m$ ۶۷

- شکل ۳-۹: تصویر SEM: کامپوزیت GOA/nAg؛ (a) بزرگنمایی 5 μm ؛ (b) بزرگنمایی 500 nm ۶۷
- شکل ۳-۱۰: نمودار آنالیز حرارتی: (a) اکسید گرافن آمین دار (GOA)، (b) کاتالیزگر GOA-Mo ۶۹
- شکل ۳-۱۱: طرح کلی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo ۷۰
- شکل ۳-۱۲: اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال، با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۹۰ دقیقه. ۷۱
- شکل ۳-۱۳: اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال، با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۹۰ دقیقه. ۷۳
- شکل ۳-۱۴: اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، در دمای جوش حلال و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo ۷۴
- شکل ۳-۱۵: اثر مقدار کاتالیزگر GOA-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، در دمای جوش حلال و به مدت ۴۰ دقیقه. ۷۵
- شکل ۳-۱۶: اثر مقدار اکسنده (TBHP) در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در دمای جوش حلال، با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۴۰ دقیقه. ۷۶
- شکل ۳-۱۷: اثر تعداد دفعات استفاده از کاتالیزگر GOA-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در دمای جوش حلال، با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر و به مدت ۴۰ دقیقه. ۷۸
- شکل ۳-۱۸: مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo ۸۰
- شکل ۳-۱۹: میزان رشد باکتری باسیلوس سوبتیلیس در حضور دو ترکیب مورد استفاده در آزمون (از بالا به پایین: GOA و GOA/nAg)، با غلظت‌های متفاوت (از چپ به راست: ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ $\mu\text{g/ml}$). ۸۳
- شکل ۳-۲۰: میزان رشد باکتری سودوموناس سرینگه در حضور دو ترکیب مورد استفاده در آزمون (از بالا به پایین: GOA و GOA/nAg)، با غلظت‌های متفاوت (از چپ به راست: ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ $\mu\text{g/ml}$). ۸۵
- شکل ۳-۲۱: نمودار مربوط به مقایسه تعداد کلنی‌های دو نوع باکتری در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ $\mu\text{g/ml}$ از بستر GOA ۸۵
- شکل ۳-۲۲: نمودار مربوط به مقایسه تعداد کلنی‌های دو نوع باکتری در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ $\mu\text{g/ml}$ از کامپوزیت GOA/nAg ۸۵
- شکل ۳-۲۳: نمودار مربوط به مقایسه تعداد کلنی‌های دو نوع باکتری، در دو مرحله رشد ۲۴ و ۴۸ ساعته و در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ $\mu\text{g/ml}$ از ترکیب GOA ۸۵

شکل ۳-۲۴: نمودار مربوط به مقایسه تعداد کلنی‌های دو نوع باکتری، در دو مرحله رشد ۲۴ و ۴۸ ساعته و در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ (µg/ml) از کامپوزیت GOA/nAg. ۸۶

شکل ۳-۲۵: میزان رشد قارچ آلترناریا سولانی در حضور سه ترکیب مورد استفاده در آزمون (از بالا به پایین: $AgNO_3$ ، GOA و GOA/nAg)، با غلظت‌های متفاوت (از چپ به راست: ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ µg/ml). { تصویر منفرد در بالا: پلیت شاهد}. ۸۹

شکل ۳-۲۶: میزان رشد قارچ فوزاریوم آکسیسپورم در حضور سه ترکیب مورد استفاده در آزمون (از بالا به پایین: $AgNO_3$ ، GOA و GOA/nAg)، با غلظت‌های متفاوت (از چپ به راست: ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ µg/ml). { تصویر منفرد در بالا: پلیت شاهد}. ۹۰

شکل ۳-۲۷: نمودار رشد دو نوع قارچ در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از ترکیب $AgNO_3$ ۹۳

شکل ۳-۲۸: نمودار رشد دو نوع قارچ در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از بستر GOA. ۹۳

شکل ۳-۲۹: نمودار رشد دو نوع قارچ در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از کامپوزیت GOA/nAg. ۹۳

شکل ۳-۳۰: نمودار مربوط به مقایسه میزان رشد دو نوع قارچ، در سه مرحله رشد (آلترناریا سولانی: ۲، ۴ و ۶ روز؛ فوزاریوم آکسیسپورم: ۲، ۳ و ۴ روز) و در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از ترکیب $AgNO_3$ ۹۴

شکل ۳-۳۱: نمودار مربوط به مقایسه میزان رشد دو نوع قارچ، در سه مرحله رشد (آلترناریا سولانی: ۲، ۴ و ۶ روز؛ فوزاریوم آکسیسپورم: ۲، ۳ و ۴ روز) و در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از ترکیب GOA. ۹۴

شکل ۳-۳۲: نمودار مربوط به مقایسه میزان رشد دو نوع قارچ، در سه مرحله رشد (آلترناریا سولانی: ۲، ۴ و ۶ روز؛ فوزاریوم آکسیسپورم: ۲، ۳ و ۴ روز) و در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از کامپوزیت GOA/nAg. ۹۵

شکل ۱: طیف FT-IR ترکیبات (a) GO، (b) GOA، (c) GOA-Mo. ۱۰۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: اثر بازدارندگی AgNP و AgGO در برابر باکتری‌های گرم مثبت س. اورئوس و س. ای‌درمیدیس و گرم منفی ای. کلای و س. تایفی. علائم $\sqrt{}$ ، * $\sqrt{}$ و × نشان‌دهنده بازدارندگی کامل (عدم مشاهده کلونی)، بازدارندگی ناقص (مشاهده حداکثر تعداد ۵ کلونی)، و عدم بازدارندگی می‌باشند [۵۷]. ۳۰
- جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی. ۴۳
- جدول ۱-۳: اندازه متوسط ذرات (D, nm)، فاصله صفحات (d₍₁₁₁₎, nm) بدست آمده از XRD. ۶۵
- جدول ۲-۳: اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۹۰ دقیقه. ۷۱
- جدول ۳-۳: اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۹۰ دقیقه. ۷۲
- جدول ۴-۳: اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP، در دمای جوش حلال و با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر GOA-Mo. ۷۳
- جدول ۵-۳: اثر مقدار کاتالیزگر GOA-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP، در دمای جوش حلال و به مدت ۴۰ دقیقه. ۷۵
- جدول ۶-۳: اثر مقدار اکسنده (TBHP) در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال و ۲-دی‌کلرواتان، در دمای جوش حلال، با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۴۰ دقیقه. ۷۶
- جدول ۷-۳: اثر تعداد دفعات استفاده از کاتالیزگر GOA-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال و ۲-دی‌کلرواتان، در دمای جوش حلال، در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر و به مدت ۴۰ دقیقه. ۷۷
- جدول ۸-۳: جمع‌بندی بهینه پارامترهای مؤثر در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo. ۷۸
- جدول ۹-۳: نتایج بدست آمده از واکنش اپوکسایش آلکن‌های مختلف، با ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo و ۲ میلی‌لیتر حلال و ۲-دی‌کلرواتان. ۷۹
- جدول ۱۰-۳: مقایسه کاتالیزگر GOA-Mo با سیستم‌های کاتالیزگری مشابه. ۸۱
- جدول ۱۱-۳: داده‌های بدست آمده از بررسی خاصیت ضدباکتری دو ترکیب GOA و GOA/nAg در برابر دو باکتری باسیلوس سوبتیلیس و سودوموناس سرینگه (برحسب تعداد کلنی‌های تشکیل شده). ۸۳

جدول ۳-۱۲: داده‌های بدست آمده از بررسی خاصیت ضدقارچی سه ترکیب GOA ، $AgNO_3$ و GOA/nAg در برابر دو قارچ آلترناریا سولانی و فوزاریم آکسیسپورم (برحسب میزان رشد قطری قارچ در واحد سانتی‌متر). ۹۱

جدول ۳-۱۳: درصد مهار رشد قارچ‌های آلترناریا سولانی و فوزاریوم آکسیسپورم در غلظت‌های ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ از هر یک از ترکیبات GOA/nAg و GOA ، $AgNO_3$ ۹۵

جدول ۱: تجزیه واریانس داده‌های تیمار شده با (GOA) ، فاکتور A (باکتری)، فاکتور B (زمان‌های مختلف (۲۴ و ۴۸ ساعت)) و فاکتور C (غلظت ماده). ۱۰۲

جدول ۲: تجزیه واریانس داده‌های تیمار شده با $(GOA-Mo)$ ، فاکتور A (نوع باکتری)، فاکتور B (زمان‌های مختلف (۲۴ و ۴۸ ساعت)) و فاکتور C (غلظت ماده). ۱۰۲

جدول ۳: تجزیه واریانس داده‌های تیمار شده با $(AgNO_3)$ ، فاکتور A (نوع قارچ)، فاکتور B (زمان‌های مختلف (۲، ۴ و ۶ روز آلترناریا سولانی؛ ۲، ۳ و ۴ روز فوزاریم آکسیسپورم)) و فاکتور C (غلظت ماده). ۱۰۲

جدول ۴: تجزیه واریانس داده‌های تیمار شده با (GOA) ، فاکتور A (نوع قارچ)، فاکتور B (زمان‌های مختلف (۲، ۴ و ۶ روز آلترناریا سولانی؛ ۲، ۳ و ۴ روز فوزاریم آکسیسپورم)) و فاکتور C (غلظت ماده). ۱۰۳

جدول ۵: تجزیه واریانس داده‌های تیمار شده با (GOA/nAg) ، فاکتور A (نوع قارچ)، فاکتور B (زمان‌های مختلف (۲، ۴ و ۶ روز آلترناریا سولانی؛ ۲، ۳ و ۴ روز فوزاریم آکسیسپورم)) و فاکتور C (غلظت ماده). ۱۰۳

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- اصلاح سطح و هدف از استفاده از سطح بستر

اصلاح سطح به تغییر دادن سطح یک ماده با استفاده از ایجاد خصوصیات فیزیکی، شیمیایی، و بیولوژیکی، متفاوت از خصلت‌های اولیه سطح، اطلاق می‌شود. این اصلاحات در اکثر موارد بر روی سطوح مواد جامد صورت می‌گیرد.

اصلاح سطح در مواردی صورت می‌گیرد که توده^۱ ماده در انجام فرایند مورد نظر تاثیر بسزایی نداشته باشد؛ به عنوان مثال در اکثر واکنش‌های کاتالیستی پیش‌رونده با کاتالیزگرهای ناهمگن، که در آن‌ها ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سطح کاتالیزگر به میزان قابل توجهی در پیشرفت واکنش نقش دارد، می‌توان تغییراتی در جهت افزایش قدرت کاتالیستی در سطح کاتالیزگر ایجاد کرد.

روش‌های فیزیکی و شیمیایی متنوعی در بحث اصلاح سطوح وجود دارد که بکارگیری آن‌ها با توجه به نوع و گستره تغییرات اعمالی مورد نظر، از قبیل ناهمواری^۲، آبدوستی، بار الکتریکی سطح، انرژی سطح، زیست‌سازگاری^۳ و واکنش‌پذیری، بستگی دارد [۱].

در اکثر زمینه‌های علمی از جمله پزشکی، زیست‌شناسی، شیمی و... ترکیباتی با ویژگی‌های بخصوص، نظیر مساحت سطح بالا، خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مورفولوژی سطحی ویژه، نقش بسترهایی را برای حمل سایر ترکیبات مانند داروها و پروتئین‌ها (در داروسازی و بیولوژی)، و کاتالیزگرها (در شیمی) ایفا می‌کنند. این بسترها با به‌کارگیری روش‌های اصلاح سطح برای هدف مورد نظر آماده می‌گردند [۱ و ۲].

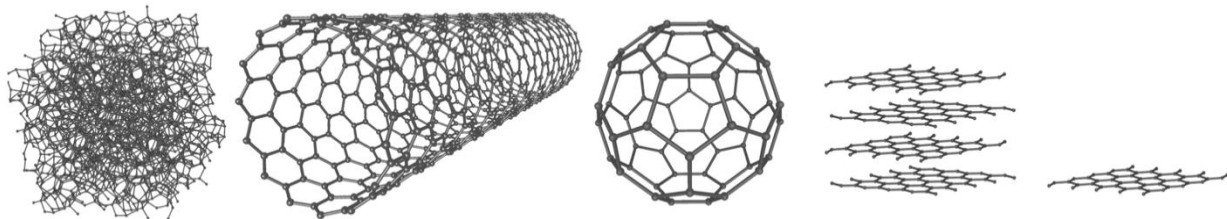
¹ Bulk

² Roughness

³ Biocompatibility

در اکثر مواقع و بالاخص در بحث کاتالیزگرها، از سطح بستر به منظور افزایش سطح فعال کاتالیزگر و در نتیجه تماس بیشتر و مؤثرتر آن با مواد واکنش دهنده در فرایندهای کاتالیستی استفاده می‌گردد؛ همین امر سبب شده که اخیراً توجه محققان به اندازه و مورفولوژی مواد بیشتر شود. به عنوان مثال محققان توانسته‌اند با استفاده از سنتز ترکیباتی با ابعاد بسیار کوچک و در حد نانومتر و یا ایجاد حفرات سطحی با اندازه‌های از پیش تعیین شده، علاوه بر بهبود، به تک منظوره کردن کارایی مواد دست یابند. [۳ و ۴]

از نمونه‌های بسترها می‌توان به پلیمرها (آلی و معدنی)، کریستال‌ها، و انواع متداول آلوتروپ‌های کربن^۱ [۴] (کربن بی‌شکل^۲، نانوفوم‌های کربنی^۳، نانولوله‌های کربنی^۴، فولرن‌ها^۵، گرافیت، گرافن^۶ و...) اشاره نمود [۵]. به دلایلی نظیر دسترسی و سنتز آسان، گستره ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نسبتاً وسیع و همچنین مقرون به صرفه بودن، آلوتروپ‌های کربن به عنوان دسته‌ای از بسترهای ایده‌آل در نظر گرفته می‌شوند؛ در این میان گرافن با خصوصیات منحصر به فردی که دارد، در دهه اخیر توانسته است توجه بسیاری از محققان را به خود معطوف کند. شکل ۱-۱ فرم ساختاری تعدادی از آلوتروپ‌های کربن را نشان می‌دهد [۶].



شکل ۱-۱: ساختار برخی از آلوتروپ‌های کربن؛ کربن بی‌شکل، نانولوله کربنی، فولرن C₆₀، گرافیت، گرافن (از چپ به راست).

¹ Carbon allotropes

² Amorphous carbon

³ Carbon nanofoam

⁴ Carbon nanotubes

⁵ Buckminsterfullerenes (fullerenes)

⁶ Graphene

۱-۲- گرافن؛ خواص، ویژگی‌ها و کاربردها

گرافن یکی از انواع آلوتروپ‌های کربن با ساختار دو بعدی متشکل از کربن‌های پیوند خورده با هیبریداسیون sp^2 می‌باشد. صفحات گرافن دارای ضخامت یک لایه ای اتم‌های کربن است که در یک الگوی لانه زنبوری با یکدیگر پیوند برقرار کرده‌اند. گرافن نازک‌ترین و در عین حال مستحکم‌ترین و غیر انعطاف‌پذیرترین ماده در جهان است؛ از جمله دیگر خصوصیات قابل توجه آن می‌توان به هدایت گرمایی و الکتریکی بالای آن اشاره نمود [۷].

برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ نوسلو^۱ و همکارانش شواهد آزمایشگاهی مبنی بر خصوصیات الکترونیکی گرافن بدست آوردند؛ پس از این دستاورد محققان زیادی در توسعه و بهبود روش‌های سنتز گرافن در جهت تولید ورقه‌های خوش تعریف^۲ تلاش نمودند [۸]. روش‌های متداول و کاربردی که امروزه برای سنتز گرافن استفاده می‌گردد، شامل ورقه کردن^۳ شیمیایی یا میکروشیمیایی^۴ گرافیت [۹-۱۱]، رشد تهنشست بخار شیمیایی (CVD)^۵ [۱۲]، و احیای الکتروشیمیایی و یا فوتوکاتالیستی اکسید گرافن و فلوئوروگرافن^۶ [۱۳ و ۱۴] می‌باشد.

۱-۳- روش‌های سنتز گرافن

همانطور که در بالا گفته شد، متداول‌ترین روش‌ها جهت سنتز صفحات گرافن سه روش شامل ورقه ورقه کردن شیمیایی یا میکروشیمیایی گرافیت، رشد تهنشست بخار شیمیایی (CVD)، و احیای الکتروشیمیایی و یا فوتوکاتالیستی اکسید گرافن و فلوئوروگرافن می‌باشند؛ اما علاوه بر این‌ها روش‌های متنوع دیگری نیز برای سنتز

¹ Novoselov

² Well-defined

³ Exfoliation

⁴ Microchemical

⁵ Chemical vapor deposition growth

⁶ Fluorographene

گرافن وجود دارند، که استفاده از آن‌ها به کاربرد مورد نظر وابسته می‌باشد. در این بخش به معرفی تعدادی از این روش‌ها می‌پردازیم.

- برش نانو لوله‌ها (Nanotube Slicing)
- احیاء دی‌اکسید کربن (Carbon dioxide Reduction)
- اکسیداسیون کمک شده با امواج مایکروویو (Microwave-assisted Oxidation)
- اسپری مافوق صوت (Supersonic spray)
- پوشش اسپینی (Spin coating)
- اجرای یونی (Ion Implementation)

۱-۴- کاربردهای گرافن

تلاش در جهت توسعه روش‌های تهیه گرافن این امکان را به محققان داد تا بتوانند خصوصیات منحصر به فرد این ترکیب را مشاهده و بررسی کنند. از جمله این خصوصیات می‌توان به اثر هال^۱ مربوط به عدد کوانتومی نیمه صحیح^۲، هم برای الکترون‌ها و هم برای حفرات (حتی در دمای اتاق)، تحرک و پویایی فوق‌العاده بالای حاملان^۳ (الکترون‌ها و حفرات) و ردیابی تک مولکولی^۴ آن اشاره کرد. علاوه بر این گرافن دارای دیگر ویژگی‌های ممتاز الکترونیکی، مکانیکی و بصری مانند اثر میدان آمبی‌پلار^۵، استحکام مکانیکی فوق‌العاده، مساحت سطح ویژه زیاد، زیاد، شفافیت و هدایت گرمایی بالا می‌باشد [۱۵].

¹ Hall effect

² Half-integer quantum

³ high carrier mobility

⁴ Single-molecule detection

⁵ Ambipolar

خصوصیات مذکور سبب بهره بردن از این ترکیب در زمینه‌های گسترده علمی اعم از فیزیک، شیمی، الکترونیک، پزشکی، بیولوژی و... شده است؛ از کاربردهای گرافن، علاوه بر بحث بسترهای کاتالیزگری می‌توان به امکان استفاده در صفحات لمسی، خازن‌ها، دستگاه‌های اسپینترونیک^۱، پیل‌های سوختی، باتری‌ها، سنسورها، فیلم‌های هادی شفاف، مدارهای فرکانس بالا، از بین برنده مواد سمی و همچنین ساخت ابزار الکترونیکی انعطاف‌پذیر اشاره کرد [۱۶ و ۱۷]. با اتصال عامل‌های بیولوژیکی مانند پروتئین‌ها، پپتیدها و... به سطح گرافن می‌توان از آن در زمینه بیوتکنولوژی استفاده نمود؛ همچنین در ژنتیک از گرافن در ساخت دستگاه‌هایی با قابلیت رونوشت سریع DNA استفاده شده است. [۱۸]

۱-۵- روش‌های اصلاح سطح گرافن

با وجود کاربردهای فراوان گرافن که در بالا ذکر گردید، از بیان نقاط ضعف گرافن نیز نباید چشم‌پوشی کرد، از این کاستی‌ها می‌توان به دو مورد از مهم‌ترین آن‌ها که در زیر آمده اشاره نمود:

(۱) گرافن به تنهایی دارای باند گپ^۲ صفر می‌باشد.

(۲) این ترکیب در واکنش‌ها بی‌اثر است، به عبارت دیگر واکنش‌پذیری بسیار ناچیزی از خود نشان می‌دهد.

این دو نقص به خودی خود امکان استفاده رقابتی این ماده را در بسیاری از زمینه‌های کاربردی نظیر نیمه‌رساناها و سنسورها کاسته است. در راستای رفع این نقوض اخیراً تحقیقات زیادی بر روی اصلاح سطح گرافن انجام شده است که مهم‌ترین آنها از قبیل زیر می‌باشند:

❖ روش‌های کووالانسی و غیر کووالانسی عامل‌دار کردن آن (که شامل واکنش‌های گرافن و مشتقات آن با

مولکول‌های آلی و معدنی می‌باشد)،

¹ Spintronic Devices

² Band gap

❖ روش‌های ته‌نشست^۱ نانوذرات مختلف (مانند فلزات نجیب، اکسید فلزات، پلیمرها و...)،

❖ روش داپ کردن تعویضی^۲ [۱۹ و ۲۰].

با توجه به اینکه در پژوهش حاضر تمرکز بیشتر بر روی دو روش عامل‌دار کردن کووالانسی و ته‌نشست نانوذرات بوده است، با در نظر گرفتن اصل اختصار، در ادامه مطالب تنها به توضیح این دو روش پرداخته و از تشریح سایر روش‌ها چشم‌پوشی گشته است.

۱-۵-۱- اصلاح سطح گرافن به روش عامل‌دار کردن کووالانسی

همانطور که در مطالب گذشته گفته شد، عامل‌دار کردن گرافن به‌طور کلی به دو روش انجام می‌پذیرد؛ در روش اول بین عامل‌ها و کربن‌های گرافن پیوند کووالانسی برقرار می‌گردد که در اثر این تشکیل پیوند، هیبریداسیون sp^2 کربن‌ها را به sp^3 ارتقاء می‌یابد. در روش دوم عامل‌دار شدن، اثرات متقابل به صورت غیر کووالانسی می‌باشد که در این روش، برخلاف نوع کووالانسی، پیوستگی پیوند π گسترده^۳ در سطح گرافن مختل نمی‌گردد [۲۱].

عامل‌دار کردن ورقه‌های گرافن به وسیله گروه‌های عاملی آلی برای دستیابی به هدف‌های متعددی توسعه یافته است که یکی از مهم‌ترین این اهداف ایجاد قابلیت متفرق شدن^۴ آن در حلال‌های آلی رایج می‌باشد. این افتراق به انجام فرایندهای اتصال سایر گروه‌های عاملی روی سطح گرافن کمک می‌کند. این ویژگی به‌طور معمول به واسطه اتصال گروه‌های آلی خاص روی ورقه‌ها ایجاد می‌شود. پراکنده شدن گرافن در حلال‌های آلی یکی از مراحل اساسی در تشکیل مواد نانوکامپوزیت با گرافن می‌باشد؛ بعلاوه با اتصال گروه‌های عاملی خاص مانند

¹ Deposition

² Substitutional doping

³ Extended π -conjugation

⁴ Dispersibility

گروه‌های رنگساز، می‌توان خصلت‌های جدیدی را که قابل تلفیق با ویژگی‌های گرافن (مانند رسانایی) هستند در ماده نهایی ایجاد نمود [۲۱ و ۲۲].

در اغلب موارد، زمانی که مولکول‌های آلی به واسطه پیوند کووالانسی روی سطح گرافن قرار می‌گیرند، خصوصیت اتمی گسترده گرافن دست‌خوش اختلال و آشفتگی می‌شود، این اختلال امکان کنترل ویژگی‌های الکترونی آن را فراهم می‌سازد. در این راستا ایجاد یک شکاف انرژی به واسطه داپ کردن شیمیایی، روش قدرتمندی در آماده-سازی گرافن برای استفاده در دستگاه‌های نانوالکترونیکی می‌باشد [۲۱].

واکنش‌های مربوط به اتصال کووالانسی گروه‌های عاملی آلی به سطح گرافن شامل دو مسیر کلی هستند:

(۱) تشکیل پیوند کووالانسی بین رادیکال‌های آزاد یا دی‌ان دوست‌ها^۱ و پیوند $C=C$ گرافن خالص

(۲) تشکیل پیوند کووالانسی بین گروه‌های عاملی و گروه‌های اکسیژن‌دار موجود در اکسید گرافن [۲۱].

در اینجا برای مفهوم‌تر بودن توضیحات، روش اول عامل‌دار کردن را که با تشکیل پیوند کووالانسی همراه است، با توجه به نوع پیش‌ماده گرافنی (گرافن خالص^۲ و اکسید گرافن^۳) در دو بخش مجزا و همراه با ذکر نمونه‌هایی از تحقیقات گذشته بررسی می‌کنیم.

۱-۵-۱-۱- اتصال کووالانسی گروه‌های آلی به گرافن خالص

با توجه به مطالعات آزمایشگاهی و تئوری گذشته که بر روی فولرن‌ها و نانولوله‌های کربنی صورت گرفته است، بهترین و مناسب‌ترین گونه‌های آلی برای واکنش با کربن‌های sp^2 گرافن، رادیکال‌های آزاد و دی‌ان دوست‌ها

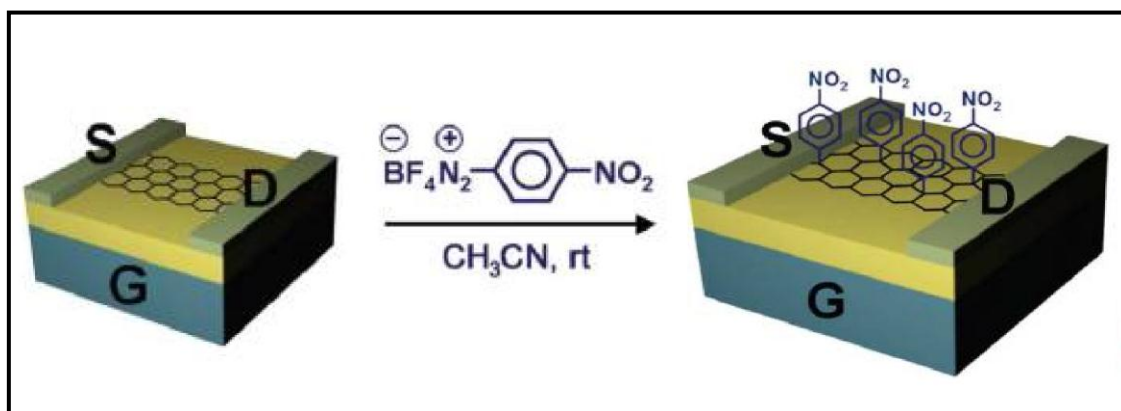
¹ Dienophiles

² Pristine Graphene

³ Graphene Oxide

می‌باشند که عموماً هر دو آن‌ها ترکیبات واسطه واکنش‌هایی هستند که تحت شرایط معین و در حضور گرافن تولید می‌شوند [۲۱].

از نمونه‌های واکنش افزایش رادیکال‌های آزاد به اتم‌های کربن sp^2 گرافن می‌توان به تحقیق سینیتزکی^۱ و همکارانش اشاره کرد، که در آن گروه‌های نیتروفنیل^۲ در سطح گرافن از طریق تشکیل پیوند کووالانسی متصل شدند. در این تحقیق با به‌کارگیری ابزاری ساده، نشان داده شد که افزودن این گروه‌ها به گرافن سبب کاهش هدایت الکتریکی آن شده است؛ دلیل این تغییر، ایجاد اختلال در سیستم اتمی گزارش گردیده، که این اختلال در ترکیب گرافن/ نیتروفنیل به سبب تغییر هیبریداسیون برخی از اتم‌های کربن (اتم‌های پیوند داده با گروه‌های نیتروفنیل) از sp^2 به sp^3 ایجاد شده است. مکانیسم تعریف شده برای این واکنش بدین صورت است که نمک دی‌آزونیوم با قرار گرفتن در معرض حرارت، رادیکال‌های بسیار فعالی را تولید می‌کند، که در نهایت این رادیکال‌ها به کربن‌های sp^2 گرافن حمله کرده و تشکیل پیوند کووالانسی را می‌دهند [۲۳]. شکل ۱-۲ شمایی از فرایندهای صورت گرفته در این پژوهش را نشان می‌دهد.

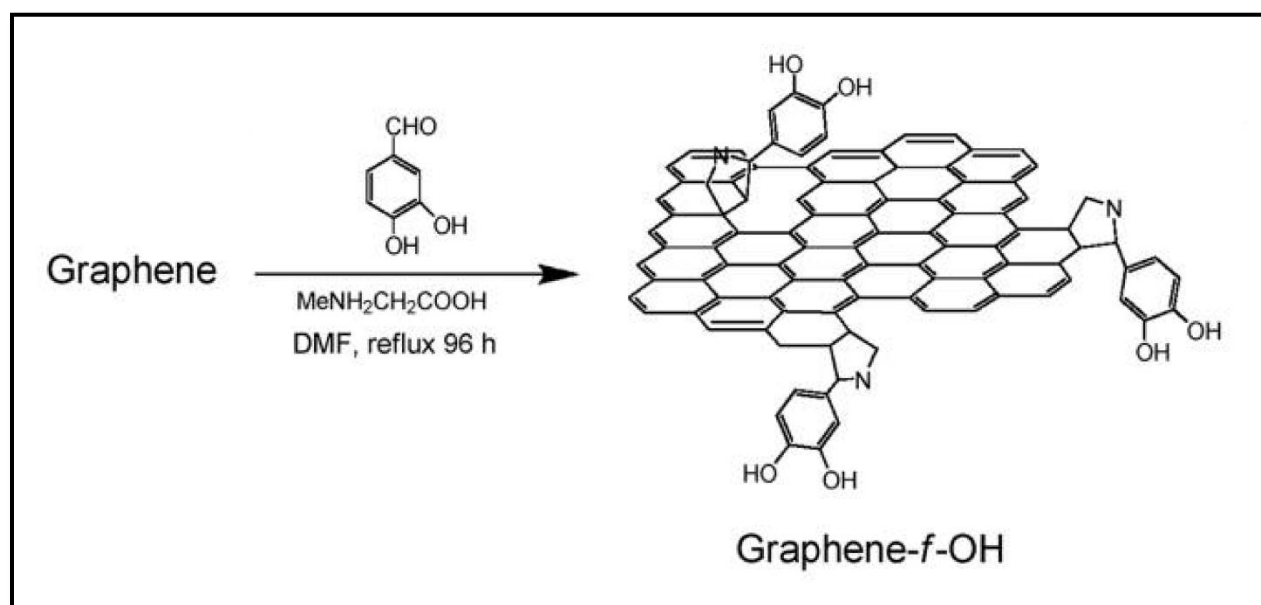


شکل ۱-۲: نمایش شماتیک داپ کردن شیمیایی گرافن با گروه‌های ۴-نیتروفنیل [۲۳].

¹ Sinitskii

² Nitrophenyl

در پژوهشی دیگر جورجاکیلایس^۱ و همکارانش ورقه‌های گرافن را طی فرایند حلقه‌زایی ۱ و ۳-دوقطبی^۲ آزومتین ایلید^۳ توسط حلقه‌های پیرولیدین^۴ عامل‌دار کردند. در این فرایند با اضافه کردن پیش‌ماده آزومتین ایلید به گرافنی که از قبل حلقه‌های پیرولیدین به شکل قائم روی سطح آن قرار گرفته‌اند، گروه‌های دی‌هیدروکسی فنیل بر روی محصول نهایی تشکیل می‌شوند؛ این واکنش از طریق افزایش دی‌ان دوست به پیوند C=C گرافن پیش می‌رود [۲۴]. شمای کلی از فرایند ذکر شده در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: شمای واکنش حلقه‌زایی ۱ و ۳-دوقطبی آزومتین ایلید روی گرافن. (آزومتین ایلید توسط چگالش^۵ ۳ و ۴-دی-هیدروکسی بنزالدهید و سارکوزین^۶ حاصل شده است) [۲۴].

آزومتین ایلید یکی از رایج‌ترین دی‌ان دوست‌ها می‌باشد؛ این ترکیب در بسیاری از تحقیقات در عامل‌دار کردن نانو ساختارهای کربنی نظیر فولرن‌ها، نانولوله‌ها و... با موفقیت به کار برده شده است. این نوع واکنش مشتقات

¹ Georgakilas

² 1,3 dipolar cycloaddition

³ Azomethine ylide

⁴ Pyrrolidine

⁵ Condensation

⁶ Sarcosine

آلی متنوعی را حاصل می‌کند که می‌توانند در زمینه‌های بسیاری مانند کامپوزیت‌های پلیمری، بیوتکنولوژی دستگاه‌های نانو الکترونیک، انتقال دارو^۱، و سلول‌های خورشیدی کاربرد داشته باشند [۲۱ و ۲۴].

گروه‌های هیدروکسی قدرت تعلیق گرافن را در حلال‌های قطبی مانند اتانول و N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF) افزایش می‌دهند. قابلیت انعطاف‌پذیری در روند این واکنش (حلقه‌زایی^۲ و ۳ دو قطبی) این امکان را محیا می‌سازد که با انتخاب آلدئیدها و یا α -آمینواسیدهای مختلف به عنوان پیش‌ماده، بتوان گروه‌های عاملی متفاوتی را روی سطح گرافن ایجاد کرد [۲۴].

۱-۵-۱-۲- اتصال کووالانسی گروه‌های آلی به اکسید گرافن

در توصیف اکسید گرافن گرافیت تک لایه‌ای می‌باشد که مناطق آروماتیک (اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2) و مناطق آلیفاتیک (اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^3) اکسیژن‌دار شده^۲ که حاوی گروه‌های عاملی هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و کربوکسیل هستند، به صورت تصادفی در آن پراکنده شده‌اند. گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل در بالا و پایین هر لایه گرافن واقع شده‌اند، درحالی‌که گروه‌های کربوکسیل معمولاً در لبه‌های صفحات وجود دارند. حضور گروه‌های اکسیژن‌دار در سطح گرافن ویژگی آب‌دوستی و واکنش‌پذیری قابل توجهی را برای آن فراهم می‌کند [۲۱].

روش‌های معمولی که برای سنتز اکسید گرافن به کار برده می‌شوند براساس اکسید کردن گرافیت با استفاده از محیط‌های به شدت اسیدی یا ازون و یا ورقه ورقه کردن شیمیایی / گرمایی اکسید گرافیت می‌باشند [۲۵ و ۲۶]. اکسید گرافن در صورت تعلیق در آب و حلال‌های قطبی آلی مانند اتیلن‌گلیکول، DMF^۳، NMP^۴ و THF^۵

¹ Drug Delivery

² Oxygenated

³ Dimethylformamide

⁴ N-methyl-2-pyrrolidone

⁵ Tetrahydrofuran

ناپایدار می‌باشد، چراکه ورقه‌های جدا شده GO گرایش به متراکم شدن از طریق فرایند π - π توده‌ساز^۱ را دارند، که در نتیجه این انباشتگی، شکل‌گیری ذرات بزرگ اکسید گرافیت را می‌باشد. برای جلوگیری از این فرآیند از موادی نظیر مولکول‌های آروماتیک بزرگ، پلی‌استایرن، DNA و... به عنوان پایدارکننده^۲ در محیط استفاده می‌کنند [۲۷].

با توجه به شیمی غنی گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی، اکسید گرافن در اغلب موارد به عنوان ماده آغازگر در تهیه مشتقات گرافنی که طی اتصال کووالانسی گروه‌های آلی روی سطح آن تولید می‌شوند، استفاده می‌گردد. در این نوع عامل‌دار کردن، به دلیل اینکه گروه‌های افزوده شده از طریق اتم‌های اکسیژن GO متصل می‌شوند، در گسترده‌گی پیوند π سطح GO دخالت نداشته و در نتیجه آشفتگی ساختاری بیشتری در صفحات GO رخ نمی‌دهد و طیف رامان GO عامل‌دار شده تفاوت محسوسی نسبت به طیف GO نشان نمی‌دهد. همچنین پس از عامل‌دار کردن GO، تعداد قابل توجهی از گروه‌های اکسیژن‌دار در محصول نهایی باقی می‌ماند؛ این مطلب با مقایسه طیف‌های FTIR دو ترکیب GO و GO عامل‌دار قابل اثبات است [۲۱].

نمونه‌ای از این نوع فرآیندها در گروه‌های رنگساز ساده آلی مانند پُرفیرین‌ها^۳، فتالوسیانین‌ها^۴ و آزوبنزن^۵ در تحقیقات اخیر انجام شده‌اند. این گروه‌ها با اتصال کووالانسی به سطح GO، خواص اپتوالکترونیکی در محصول نهایی ایجاد می‌کنند [۲۲ و ۲۸-۲۹]. در تحقیقی که توسط لیو و همکارانش صورت گرفته است، GO به وسیله یکی از انواع پُرفیرین‌ها عامل‌دار شد؛ این عمل به واسطه ایجاد پیوند آمیدی بین پُرفیرین آمین‌دار شده و گروه‌های کربوکسیلیک موجود در GO انجام می‌شود [۲۲].

¹ π - π stacking

² Stabilizer

³ Porphyrins

⁴ Phthalocyanines

⁵ Azobenzene

برهمکنش کووالانسی بین پُرفیرین و سطح GO باعث بهبود قدرت تعلیق آن در حلال‌های آلی، و همچنین سبب ایجاد توانایی در یک خاموشی فلئورسانسی^۱ مؤثر پس از برانگیختگی نوری^۲ پُرفیرین می‌گردد. پُرفیرین‌ها و فتالوسیانین‌ها به سبب دارا بودن ضرایب بالای خاموشی نور مرئی^۳ به‌طور متداول به‌عنوان آنتن‌هایی جهت برداشت انرژی^۴ فوتون‌ها استفاده می‌شوند [۲۲].

۱-۵-۲- اصلاح سطح گرافن به روش ته‌نشست نانوذرات

اخیراً استفاده از روش ته‌نشست در تولید مواد کامپوزیتی متشکل از نانوذرات فلزی و یا اکسیدهای پراکنده شده بر روی بسترهایی از جنس نانو لوله‌های کربنی به‌طور گسترده مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند؛ از جمله زمینه‌های کاربردی این کامپوزیت‌ها می‌توان به آنتی‌بیوتیک‌ها، کاتالیزورها، ابرخازن‌ها^۵، پیل‌های سوختی و باتری‌ها اشاره کرد. با توجه به افزایش رویکرد محققان به گرافن، که ناشی از خصوصیات مکانیکی و الکتریکی استثنائی آن می‌باشد، موضوع تثبیت نانوذرات فلزی و دیگر نانوذرات بر روی ورقه‌های گرافن در زمره مباحث نوین تحقیقاتی قرار گرفته و نظر بسیاری را به خود معطوف ساخته است [۳۰].

یک ورقه گرافن خالص می‌تواند به عنوان زیرلایه‌ای ایده‌آل جهت پراکنده سازی یکنواخت نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد؛ یکی از دلایل این مطلوبیت مساحت سطح فعال زیاد آن نسبت به واحد جرم، در مقایسه با نانولوله‌های کربنی، کربن بی‌شکل و یا گرافیت، که دارای مساحت سطح فعال کمتری هستند، می‌باشد.

در بحث ته‌نشست نانوذرات فلزی به طور معمول از نمک‌های فلزات به عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شود؛ این نمک‌ها در حلال‌هایی که حاوی GO، RGO و یا صفحات گرافن خالص پراکنده شده هستند احیاء می‌گردند.

¹ Fluorescence quenching

² Photoexcitation

³ Large visible light extinction coefficients

⁴ Energy harvesting

⁵ Supercapacitors

معمولا در مواردی از RGO و گرافن خالص استفاده می‌شود که وجود خاصیت هدایت الکتریکی در بستر از اهمیت بالایی برخوردار باشد. در برخی موارد عامل احیاء‌کننده و یا روند احیاء به قدری قوی است که قادر به احیای همزمان GO نیز می‌باشد [۲۱ و ۳۰].

در تحقیقی که توسط موزینسکی^۱ و همکارانش انجام پذیرفته، نانوذرات طلا بر روی نانوصفحات GO ته‌نشست گردید. این عمل با بکارگیری روش احیای مستقیم کمپلکس تتراکلرو اورات (AuCl_4) توسط ماده کاهنده سدیم بورهیدرید (NaBH_4) در سوسپانسیون THF-GO انجام شد. نکته قابل توجه در این تحقیق این است که، ورقه-های GO به کار برده شده جهت سنتز نانوکامپوزیت نهایی، ابتدا به وسیله اکتادسیل آمین^۲ عامل‌دار گردیده (GO-ODA) تا قابلیت پراکنده شدن در حلال‌های آلی در آن به وجود آید و در مرحله ته‌نشست در حلال THF، پراکندگی بهتری داشته باشد [۳۱].

۱-۶- خاصیت ضد میکروبی فلزات و کمپلکس‌های فلزی

امروزه ترکیبات فلزی ضد میکروبی کاربردهای فراوانی در صنعت، کشاورزی و پزشکی دارند؛ این ترکیبات شامل سطوح فلزی و پوشش‌دهنده‌ها (مورد استفاده در ابزارآلات پزشکی)، کیلیت‌ها و نانومواد می‌باشند. نوآوری و گسترش استفاده از این نوع ترکیبات در پی کشف توانایی در مختل کردن بیوفیلم‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک، متوقف کردن راه‌های متابولیکی به صورت انتخابی، و کشتن باکتری‌های مقاوم به مولتی‌دراگ‌ها^۳ در برخی از فلزات، تحقق پذیرفت.

عواملی نظیر تنوع متابولیکی در میکرواورگانیزم‌ها سبب کشته تا تحقیقات جهت بررسی مکانیسم‌های شیمیایی و فیزیکی که ایجاد کننده سمیت فلزات در برابر باکتری‌ها و یوکاریوت‌های میکروبی هستند، به ندرت

¹ Muszynski

² Octadecyl Amine

³ Multidrug

انجام شوند؛ تنها در دهه اخیر اهمیت این مطالعات محسوس تر گشته و با توجه به افزایش انتشار ترکیبات فلزی در محیط زیست و همچنین تولید محصولات مصرفی اعم از لوازم آرایشی و بهداشتی که حاوی این مواد هستند، نظر محققان را به سمت بررسی‌هایی از این‌گونه جلب کرده است [۳۲].

۱-۶-۱ مکانیسم فعالیت‌های ضد میکروبی فلزات

گونه‌های فلزی دارای رفتار قابل پیش‌بینی هستند و در سلول هدف، در واکنش‌های مجزا و منطقه‌ای خاصی شرکت می‌کنند؛ این واکنش‌ها می‌توانند منجر به انجام سه فرایند کلی در میکروب شوند: (۱) اختلال در فعالیت آنزیم و یا آنزیم‌های خاص، (۲) اختلال در عملکرد غشاء سلولی، (۳) تخریب DNA [۳۲ و ۳۳].

عملکرد فلزات در سلول هدف جهت اعمال خاصیت ضد میکروبی به پنج دسته کلی تقسیم می‌شود، که در ادامه آمده‌اند.

۱-۶-۱-۱ تولید گونه‌های فعال اکسیژن و تهی‌سازی آنتی‌اکسیدانت‌ها

نتایج حاصل از تحقیقاتی که در زمینه مکانیسم سمیت فلزات انجام شده، نشان می‌دهند که دوزهای سمی^۱ از یون‌های فلزات معین مانند Cr(VI)، As(III)، Te(IV) و بخصوص دو یون Fe(II) و Cu(II) سبب افزایش مقدار ROS^۲ درون سلولی می‌شوند. ROS (یا گونه‌های فعال اکسیژن) مولکول‌های بسیار فعال و سیتوتوکسیکی^۳ هستند که توسط احیای ناقص تک‌الکترونی O شکل می‌گیرند، و شامل سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$)، پراکسیدها (مانند H_2O_2)، رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) و هیپوکلریت (HOCl) می‌باشد. در باکتری ای.کلائی^۴ افزایش برون‌زاد

¹ Toxic doses

² Reactive Oxygen Species

³ Cytotoxic (toxic to cells)

⁴ E. Coli

پراکسید هیدروژن و یا عامل‌های دیگری که تشکیل سوپراکسید را کاتالیز می‌کنند (مانند پاراکوات^۱ که نوعی علف‌کش است)، سبب آسیب DNA و همچنین مهار فعالیت آنزیم‌های ضروری در رشد سلول می‌شوند [۳۴]. به عنوان مثال در باکتری ای. کلای آزادسازی متابولیسم Fe باعث آسیب DNA می‌شود، و حضور Cu(II)، و یا Te(IV) فعالیت‌های آنزیمی آن از بین می‌روند. گزارش‌های بسیاری در این رابطه به این نکته اشاره دارند که مخمر^۲ و باکتری‌هایی که در معرض دوز سمی Cu(II)، Cr(VI)، As(III) و یا Te(IV) قرار گرفته‌اند، ژن‌هایی را که در حذف ROS مشارکت دارند، افزایش می‌دهند؛ این نکته دلالت بر مشابه بودن عملکردهای سمی شدن توسط این فلزات با سمی شدن توسط H_2O_2 و $O_2^{\cdot-}$ دارد [۳۵].

طبق آزمایشات انجام شده، تنفس هوازی سبب افزایش تشکیل مولکول اکسیژن نیمه احیاء شده مانند H_2O_2 و $O_2^{\cdot-}$ می‌شود؛ این مولکول‌ها می‌توانند آغازگر فرایند اتواکسیداسیون کاتالیز شده توسط فلز باشند، که فرایندی مشتق شده از واکنش فنتون^۳ می‌باشد. در این فرآیند، فلز استفاده شده به واسطه کاتالیز کردن عمل انتقال الکترون از مولکول زیستی دهنده به گونه فعال اکسیژن به سمیت O شدت می‌بخشد. در این گونه فرایندها احتمال مصرف شدن آنتی‌اکسیدانت‌های سلولی توسط چرخه ردوکس^۴ فلزات وجود دارد؛ همچنین در برخی موارد احتمال گسترش واکنش‌های زنجیری رادیکال آزاد، که فلز را درگیر می‌کنند، توسط مولکول O_2 وجود دارد. بنابراین می‌توان گفت که فاکتورهای رونویسی حس‌کننده ردوکس^۵ نه تنها آنزیم‌های دفع ROS را می‌سازند، بلکه خودپایداری^۶ یون فلزی را کاهش می‌دهند [۳۶].

✎ واکنش فنتون و شیمی رادیکال آزاد در پیوست ۱ به‌طور مختصر توضیح داده شده‌اند.

¹ Paraquat

² Yeast

³ Fenton reaction

⁴ Redox cycling

⁵ Redox-sensing

⁶ Homeostasis

برای توجیه دلیل افزایش تولید ROS هنگام مسمومیت فلزی باکتری‌ها سه مکانیسم ارائه شده است که در ادامه تشریح شده‌اند.

(۱) فلزات واسطه ردوکس-فعال^۱ می‌توانند واکنش فنتون را در محیط مصنوعی^۲ کاتالیز کنند. معمول-ترین این فلزات Fe, Cu, Cr, Co, V و Ni می‌باشند. با توجه به تحقیقات صورت گرفته در این زمینه، فلز Cu توانایی کاتالیز کردن رادیکال هیدروکسیل را در محیط مصنوعی از خود نشان داده است، که ممکن است برخی از فلزات مذکور نیز از این قابلیت برخوردار باشند. به دلیل اینکه فاکتورهای زیادی نظیر pH محیط، لیگاندها کئوردینه‌کننده و پتانسیل نسبی احیاء کردن، بر روی توانایی این فلزات در شرکت کردن در شیمی فنتون تأثیرگذار هستند، پیش‌بینی انجام و یا عدم انجام این واکنش‌ها و همچنین سرعت آن‌ها در محیط طبیعی^۳ (بافت زنده) امری پیچیده می‌باشد. با این حال، بررسی این ترکیبات در محیط مصنوعی، به شکل ساده‌تری در محیط خنثی (بافر فسفات) انجام شده است که با توجه به نتایج بدست آمده، سرعت کاتالیست واکنش فنتون در حضور Ni(II)، $2/0 \times 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ، Fe(II)، $1/5 \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ و سایر فلزات نام‌برده شده در حدود $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ می‌باشد. نکته قابل توجه در اینجا این است که اگرچه فلز Mn(II) قادر به کاتالیست واکنش فنتون در محیط مصنوعی می‌باشد، اما شواهد نشان می‌دهند که در محیط طبیعی Mn به عنوان محافظت کننده سلول در برابر ROS عمل می‌کند [۳۶ و ۳۷].

(۲) برخی از فلزات واسطه قادر به ایجاد اختلال در لیگاندهای دهنده سلولی، که Fe را کئوردینه می‌کنند، هستند. شواهد زیادی نشان می‌دهند که هدف اصلی بسیاری از فلزات، کلاسترهای پروتئین‌های در معرض حلال قرار گرفته^۴ می‌باشد. به عنوان مثال، در باکتری ای. کلای آهن با یک غلظت درون سلولی در حدود

¹ Redox-active transition metals

² In vitro

³ In vivo

⁴ Solvent-exposed

۰/۱ mM حضور دارد؛ بیشتر این اتم‌ها به واسطه تشکیل پیوند با لیگاندهای دهنده پوشش داده شده‌اند و تنها $20\ \mu\text{m}$ از آن‌ها در فرمی که پیش‌بینی می‌شود فنتون-فعال^۱ باشند، حضور دارند [۳۷ و ۳۸]. تخریب مستقیم و یا غیرمستقیم کلاسترها توسط فلزات می‌تواند منجر به رهاسازی Fe فنون-فعال بیشتر به داخل سیتوپلاسم شود که نتیجه آن افزایش تولید ROS خواهد بود.

توانایی وادار کردن Fe به رها شدن از پروتئین‌ها می‌تواند دلیلی بر مشاهداتی باشد که نشان می‌دهند برخی از فلزات فنتون-غیرفعال^۲ مانند Ag، Hg و Ga نیز تشکیل ROS را در مکانیسم عمل خود دارند، چراکه این گونه‌ها در پی واکنش کاتالیست شده فنتون توسط Fe آزاد شده از پروتئین‌ها در سلول تولید می‌شوند؛ در این موارد دیده شده که در سلول‌ها آنزیم‌های دفع مسمومیت ROS افزایش یافته تا بتوانند در برابر دوز سمی این عناصر پایداری کنند [۳۹].

۳) تشکیل ROS به واسطه شیمی رادیکال S که در نتیجه احیاء برخی از فلزات واسطه تولید می‌شود. تحقیقات گسترده انجام شده در محیط مصنوعی نشان می‌دهند که احیاء برخی از گونه‌های فلزی مانند Fe(III)، Cu(II)، Cr(VI)، As(III) و Te(IV)، که با تشکیل حدواسط تیول همراه است، سبب تولید ROS به واسطه شیمی رادیکال S می‌شود. نکته قابل ذکر در اینجا این است که در مورد فلزی مانند Cr(VI) عمل احیاء با حدواسط تیول می‌تواند سبب تولید گونه‌های فلزی فنتون-فعال^۱ مانند Cr(III)، Cr(IV) و Cr(V) شود؛ البته صحت این مطلب (تولید گونه‌های فنتون-فعال Cr از احیاء Cr(VI) در محیط طبیعی سلول‌های باکتریایی تا کنون مشخص نشده است [۴۰ و ۴۱].

یکی از جنبه‌های مهم تنش اکسایشی در طی مسموم کردن فلزی سلول‌ها اکسیداسیون تیول‌های سلولی می‌باشد. فلزات نرم خصلت به اشتراک گذاری الکترون را دارند و در نتیجه می‌توانند منجر به تشکیل پروتئین دی-

^۱ Fenton-active

^۲ Fenton-inactive

سولفیدهایی مساعد از لحاظ انرژی، و همچنین تهی‌سازی ذخایر آنتی‌اکسیدانت، به‌خصوص گلوتاتیون در سراسر سلول‌های میکروبی شوند. برای مثال در بررسی که بر روی باکتری ای.کلای پس از قرارگیری در معرض دوز سمی یون‌های $Ag(I)$ ، $Cd(II)$ ، $Co(II)$ ، $Zn(II)$ ، $Cr(VI)$ ، $As(III)$ و $Te(IV)$ انجام شد، تهی‌سازی تمام تیول-های سلولی مشاهده گردید. آنزیم‌های شرکت‌کننده در فرایند خودپایداری تیول-دی‌سولفید، مانند آن‌هایی که در سیستم گلوتاتیون^۱، گلوتاردوکسین^۲ و تیوردوکسین^۳ وجود دارند، از جمله عوامل تعیین‌کننده میزان مقاومت این باکتری در برابر فلزات مذکور و همچنین Cu می‌باشند [۴۲].

مطالعات در محیط مصنوعی نشان می‌دهند که، بسته به نوع فلز، چندین مکانیسم شیمیایی می‌تواند منجر به تشکیل دی‌سولفید پروتئین و گلوتاتیون شوند؛ اگرچه تاکنون مشخص نشده که کدامیک از این مکانیسم‌ها خصلت سمیت را در محیط طبیعی ایجاد می‌کند. با این حال، واضح است که تخلیه گلوتاتیون می‌تواند موجب آسیب‌پذیر شدن پروتئین‌های هدف، جهت حمله گونه‌های فلزی و یا ROS شود؛ بعلاوه، از دیگر نتایج این کاستی، جلوگیری از ترمیم تیول‌های پروتئینی اکسید شده، توسط آنزیم‌های تعویض تیول-دی‌سولفید می‌باشد [۴۱ و ۴۲].

۱-۶-۱-۲- ایجاد نقص پروتئینی و جلوگیری از فعالیت آنزیمی

تحقیقاتی که بر روی باکتری ای.کلای انجام شده نشان می‌دهند که تنها یکی از آمینواسیدها در هر پروتئین نسبت به اکسیداسیون کاتالیز شده با فلز حساس می‌باشد. آسیب‌پذیرترین آمینواسیدها را هیستیرین^۴، آرژنین^۵، لیسین^۶ و پرولین^۱ تشکیل می‌دهند. از جمله محصولات^۱ که توسط این نوع اکسیداسیون تولید می‌شوند، مشتقات

¹ Glutathione

² Glutaredoxin

³ Thioredoxin

⁴ Histidine

⁵ Arginine

⁶ Lysine

کربونیلی هستند؛ لازم به ذکر است که گروه‌های کربونیلی به عنوان یکی از عوامل اصلی در آسیب اکسایشی پروتئین‌ها شناخته شده‌اند. اکسیداسیون زنجیره‌های جانبی آمینواسیدی در پروتئین‌ها ممکن است باعث از دست رفتن فعالیت کاتالیزگری شود و در نتیجه، محیط طبیعی، فرایند تخریب پروتئین را آغاز کند. بنابراین، در اصل فلزات می‌توانند کاتالیز کننده فرایند آسیب جایگاه ویژه در پروتئین‌ها باشند [۴۱].

آنزیم‌های تک‌فلزی^۲ که اساساً برای حفظ ساختار و عملکرد خود وابسته به اتم‌های فلزی مانند Mn(II), Zn(II) و یا Co(II) هستند، در حضور یون Fe(II) اتصال به آن را ایجاد می‌کنند؛ همانطور که گفته شد یون Fe(II) فنتون فعال می‌باشد و این آنزیم‌های تک‌فلزی به شدت حساس به واکنش فنتون کاتالیز شده با Fe می‌باشند. جهت مقابله با این نوع مومیت با فلز Fe دیده شده است که باکتری‌هایی نظیر ای.کلای میزان دریافت یون فلزی Mn(II) را افزایش می‌دهند؛ این فلز می‌تواند جایگزین Fe‌های متصل شده به آنزیم‌ها شود و از اکسیدشدن آن‌ها توسط واکنش فنتون جلوگیری کند؛ چراکه به نظر می‌رسد Mn(II) در محیط طبیعی در واکنش فنتون شرکت نمی‌کند. این فرضیه وجود دارد که فلزدار کردن جایگزینی^۳ از این آنزیم‌ها در برابر تخریب شدن توسط H₂O₂ محافظت می‌کند [۴۳].

مکانیسم دیگری که برای مهار آنزیم از طریق تخریب جایگاه فعال آن وجود دارد تقلید یونی^۴ می‌باشد. به عنوان مثال تیمار قارچ اس. سرویزیا^۵ با نیترات نقره سبب ورود Ag(I) در جایگاه فعال حاوی Cu(I) در آنزیم Zn و Cu سوپراکسید دیسموناز^۶ (Cu-Zn SOD) می‌شود، که در نتیجه آن فعالیت این آنزیم از بین می‌رود. اگرچه از بین

¹ Proline

² Mononuclear metalloenzymes

³ Alternative metalation

⁴ Ionic mimicry

⁵ S. cerevisiae

⁶ Cu and Zn superoxide dismutase

رفتن فعالیت این آنزیم به مهار در رشد این قارچ مرتبط نمی‌شود، اما در تئوری، جایگزینی Ag(I) به جای Cu(I) آسیب‌پذیری مخمر را نسبت به مسمومیت سوپراکسید افزایش می‌دهد [۴۴ و ۴۵].

علاوه بر مکانیسم‌های گفته شده که با تخریب جایگاه فعال همراهند، مکانیسم دیگری وجود دارد که بدون تخریب آنزیم و تنها با جایگزینی فلز مسموم‌کننده به مکان‌های اتصال فلزی غیرکاتالیزگری، آنزیم را غیرفعال می‌سازد. از نمونه‌های آن می‌توان به جایگزینی Zn(II) به وسیله Ni(II) در جایگاه غیرکاتالیزگری آنزیم گلیکولیتیکی^۱ فروکتوز-۱ و ۶- بی فسفات آلدولاز^۲ (FbaA) در باکتری ای. کلائی سبب از بین رفتن فعالیت این آنزیم می‌شود [۴۶].

۱-۶-۱-۳- مختل کردن عملکرد غشاء

غشاء باکتری متشکل از پلیمرهایی حاوی گروه‌های شیمیایی با الکترون‌گانیویته بالا، که به‌عنوان محل جذب کاتیون‌های فلزی فعالیت می‌کنند، می‌باشد. به دلیل توانایی این گروه‌ها در کئوردینه شدن با فلزات، این فرضیه وجود دارد که غشاء باکتری یکی از مکان‌هایی است که فلزات سمیت و خصوصیت باکتری‌کشی خود را در آنجا بروز می‌دهند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از باکتری‌های ای. کلائی و استافیلوکوکوس اورئوس^۳ نشان می‌دهد که غشاء سیتوپلاسمی این باکتری‌ها پس از قرار گرفتن در معرض دوز سمی فلزاتی مانند Ag و Al به شدت آسیب دیده و تمامیت و بی‌نقصی خود را از دست می‌دهد. اگرچه این گونه مطالعات مورفولوژیکی محدود هستند و تشخیص این مطلب که تخریب غشاء و یا جداسدگی دیواره سلولی، علت مرگ سلولی است یا نتیجه آن بسیار مشکل می‌باشد [۴۱ و ۴۷].

¹ Glycolytic enzyme

² Fructose-1,6-bisphosphate Aldolase

³ Staphylococcus aureus

شواهد دیگر نشان می‌دهند که برخی از فلزات و بخصوص فلز نقره قابلیت مختل کردن فعالیت زنجیره انتقال الکترونی را دارند. برای مثال در باکتری ویبریو هارویی^۱ یون Ag(I) فعالیت آنزیم NADH^2 : کینون اکسیدوردوکتاز^۳ (NQR) را متوقف می‌کند. آنزیم NQR یکی از اجزاء زنجیره تنفسی در برخی از باکتری‌ها می‌باشد؛ این آنزیم به وسیله جابجا کردن Na^+ تولید پتانسیلی تراغشایی از Na^+ می‌کند. رخداد جهش‌های جایگاه ویژه در این پروتئین، باعث افزایش مقاومت آن در برابر برخی از کاتیون‌های فلزی می‌شود. مطالعات دیگر در این زمینه نشان می‌دهند که فلز Ag(I) در برخی از باکتری‌ها باعث ایجاد پتانسیل شیمی‌گذرندگی^۴ در غشاء شده، که منجر به نشت پروتون از میان غشاء می‌گردد [۴۸].

از دیگر مکانیسم‌ها در این زمینه می‌توان به پراکسیداسیون لیپید در غشاء باکتری‌ها و مخمر اشاره کرد، که به مسمومیت با Cu(II) و Cd(II) ارتباط داده شده و مشخص گشته است که این عملکرد حالتی از کشندگی در فعالیت ضد میکروبی سطوح ساخته شده از مس (Cu) و آلیاژهای آن می‌باشد. در این گونه تحقیقات مشاهده شده است که حضور فلز سمی مواد واکنشی تیوباربیتوریک اسید^۵ (TBRS) را در عصاره سلول^۶ افزایش می‌دهد. مطابق با تحقیقات انجام شده، افزایش سطح TBRS در سلول با افزایش مرگ سلولی پس از قرار گرفتن میکرواورگانیسم‌ها در معرض Cu(II) و یا Cd(II) همراه است. در اینجا لازم به ذکر است که مکانیسم سمیت فلزی از طریق پراکسیداسیون تاکنون بطور کامل ثابت نشده است [۴۹].

¹ *Vibrio harveyi*

² Nicotinamide adenine dinucleotide

³ NADH:quinone oxidoreductase

⁴ Chemiosmotic

⁵ Thiobarbituric acid-reactive substances

⁶ cell extract

۱-۶-۱-۴- تداخل در جذب ترکیبات مغذی

سمیت برخی از فلزات با اعمال توقف در رشد میکرواورگانیزم به واسطه گرسنه نگاه داشتن^۱ آن می‌باشد. به عنوان مثال در قارچ اس. سرویویا یون فلزی Cr(VI) از ورود سولفات به داخل سلول جلوگیری می‌کند و در نتیجه سلول با کمبود گوگرد (S) مواجه می‌شود. به دلیل اینکه حضور یون سولفات و دیگر تأمین‌کننده‌های گوگرد، سمیت را در یک رفتار وابسته به غلظت، کاهش می‌دهد، این فرضیه وجود دارد که یون کرومات سلول را از S گرسنه نگاه داشته و در نتیجه سمیت بیشتری را القاء میکند. مکانیسم این عمل این‌گونه است که به دلیل مشابهت یون‌های سولفات و کرومات به یکدیگر برای حاملان سولفات در سلول (Sul 1 و Sul 2)، در اثر جذب رقابتی توسط این حاملان، کاهش در ذخیره سولفات موجود در قارچ در زمان حضور یون کرومات اتفاق می‌افتد. اگرچه باید در نظر داشت که توقف در رشد، با غلظت‌هایی از کرومات شروع می‌شود که تا ۲۰ برابر کمتر از غلظت‌های سولفات هستند، در نتیجه، این مطلب به نظر غیر محتمل می‌باشد که دریافت رقابتی^۲ این یون‌ها تنها عامل ممکن برای کمبود S در تیمارهای کرومات است [۵۰].

۱-۶-۱-۵- ایجاد مسمومیت ژنی^۳

تحقیقات بسیاری که بر روی مکانیسم مسمومیت توسط Fe بر روی باکتری ای. کلای انجام شده نشان می‌دهند که به واسطه شیمی فنتون کاتالیز شده با Fe تخریب مرگبار DNA در باکتری رخ می‌دهد. جهش‌هایی که خودپایداری Fe را مختل می‌کنند باعث افزایش مقدار Feهای فنتون-فعال در سلول شده و به تخریب DNA شدت می‌بخشد و در نتیجه باعث مرگ سلول می‌شوند. تیمار کردن باکتری ای. کلای با عامل‌های کিলیت‌کننده نفوذپذیر Fe، قبل از قرار گرفتن آن در معرض H₂O₂ می‌تواند از این‌گونه آسیب‌های DNA جلوگیری کند. علاوه

¹ Starvation

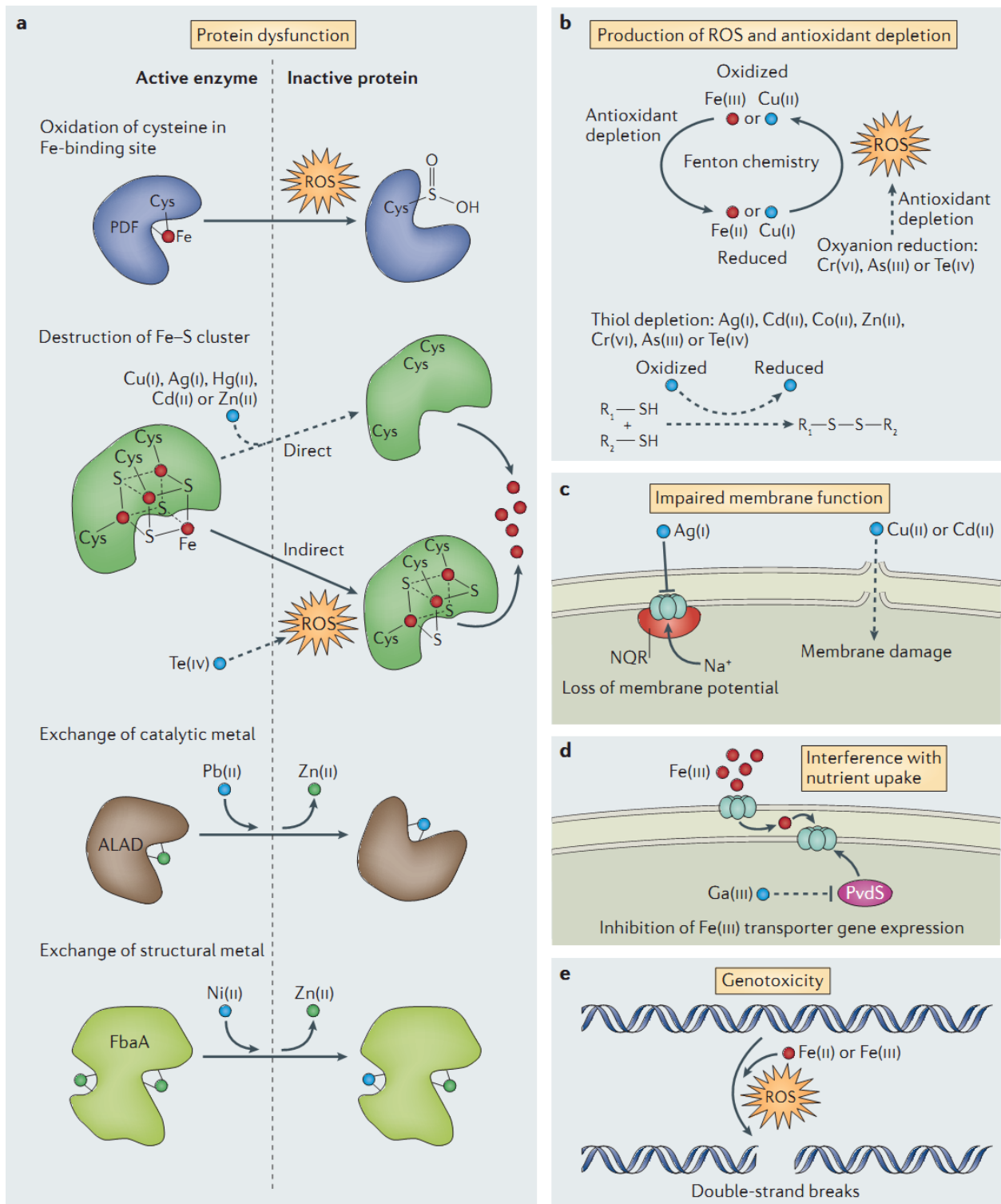
² Competitive uptake

³ Genotoxicity

بر این شواهد نشان می‌دهند که فلز Cu از باکتری ای.کلای در برابر تخریب DNA توسط H_2O_2 محافظت می‌کند، حتی با این وجود که این فلز فنتون-فعال بوده و در محیط طبیعی تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند. اگرچه دلیل این حفاظت هنوز مشخص نیست، اما شواهد ژنتیکی و بیوشیمیایی نشان می‌دهند که شیمی فنتون کاتالیز شده توسط Cu، منحصر به فضای پری‌پلاسمی^۱ بوده که بدین ترتیب از DNA، که در سیتوزول^۲ می‌باشد، جدا می‌گردد [۵۱].

^۱ Periplasmic space

^۲ Cytosol



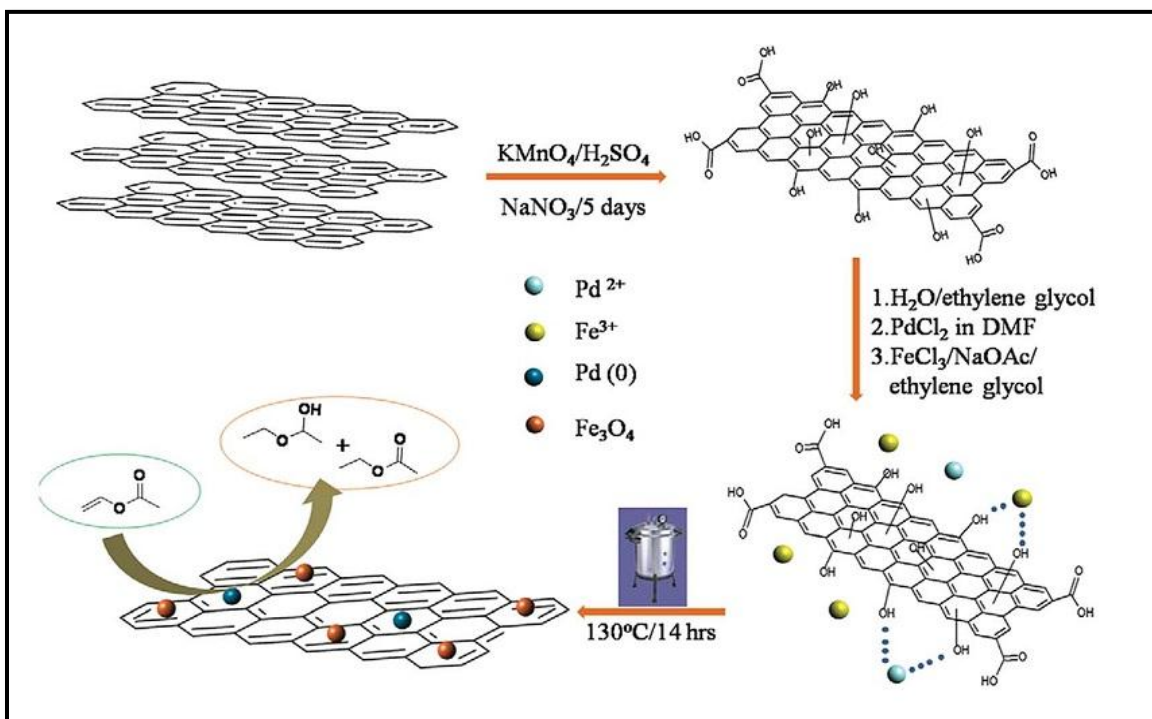
شکل ۱-۴: شمایی از انواع مکانیسم‌های کشندگی فلزات در سلول؛ (a) ایجاد نقص پروتئینی و عدم فعالیت آنزیمی؛ (b) تولید گونه‌های فعال اکسیژن و تهی‌سازی آنتی‌اکسیدانت‌ها؛ (c) زیان رساندن به عملکرد غشاء؛ (d) تداخل با جذب ترکیبات مغذی؛ (e) ایجاد سمیت ژنی [۴۱].

۱-۷- مروری بر کارهای گذشته

با توجه به اینکه در تحقیق حاضر بررسی دو خصوصیت کاتالیزگری و ضد میکروبی بر روی دو نوع ترکیب سنتز شده با بستر گرافنی انجام شده است، در این بخش نیز نمونه‌هایی از کارهای مرتبط به صورت جداگانه آورده شده است.

۱-۷-۱- خاصیت کاتالیزگری

شاندران و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از کاتالیزگر نانوکامپوزیتی سه تایی $\text{HRG/Pd-Fe}_3\text{O}_4$ ^۱ فرایند هیدروژناسیون وینیل استات را انجام دادند. در این تحقیق کاتالیزگر هیبریدی به روش سالووترمال^۲ سنتز شد، و نانوذرات پالادیم را بر روی بستر مغناطیسی Fe_3O_4 -گرافن تثبیت نمودند [۵۲].

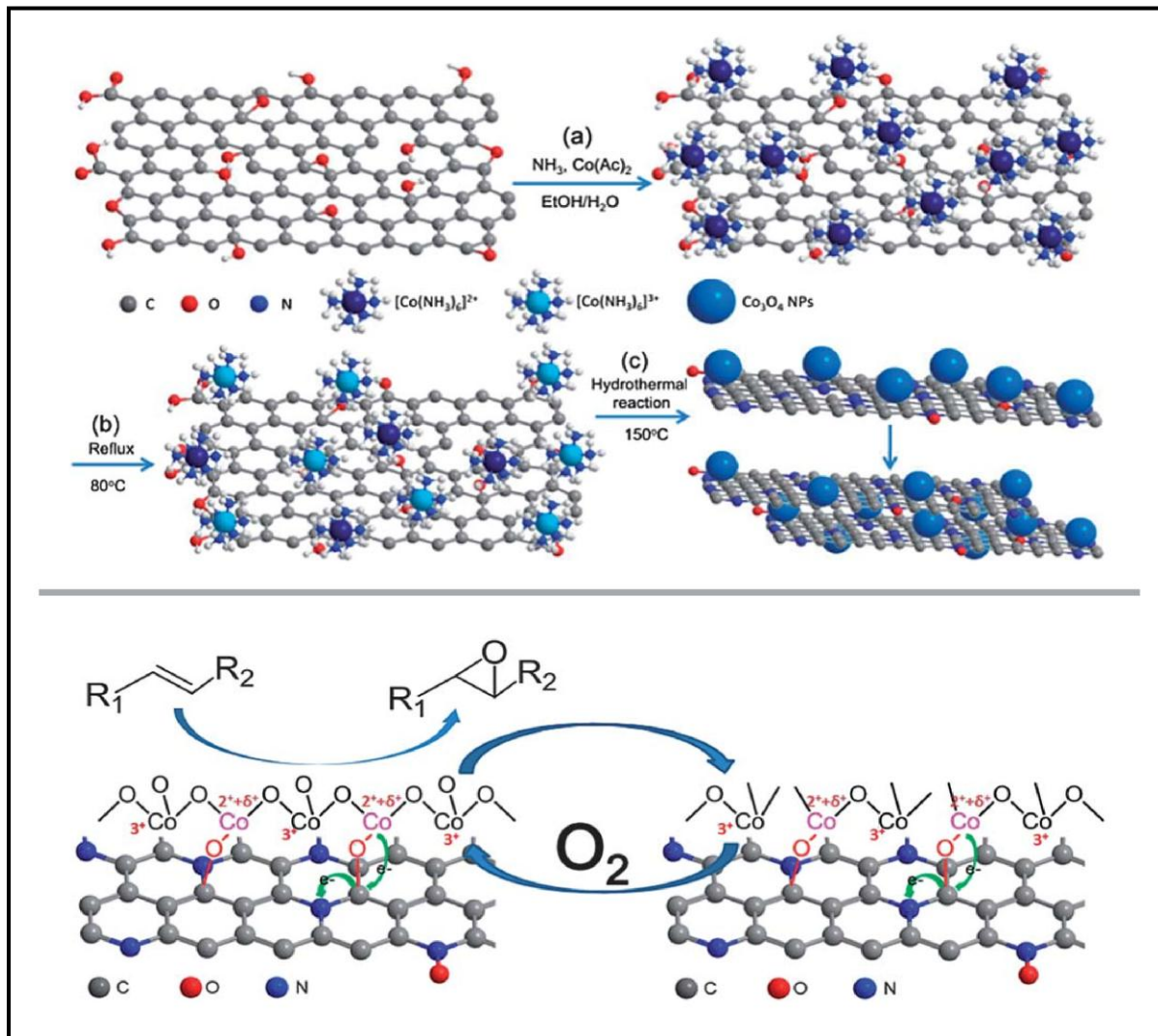


شکل ۱-۵: شمایی از سنتز کاتالیزگر $\text{HRG/Pd-Fe}_3\text{O}_4$ به همراه فرایند کاتالیستی هیدروژناسیون وینیل استات [۵۲].

^۱ HRG: Reduced-Graphene Hybrid

^۲ Solvothermal

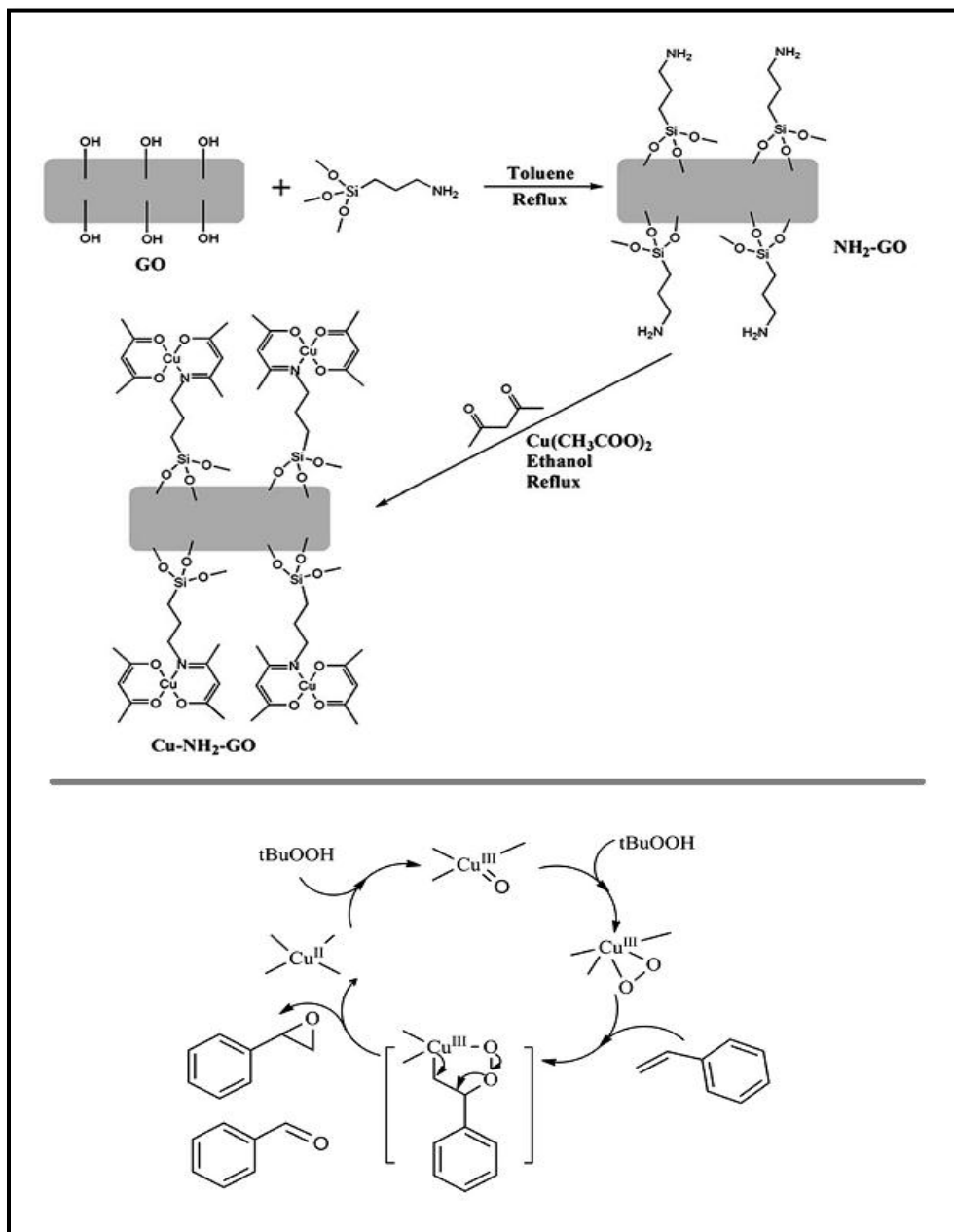
رنفینگ و همکاران (۲۰۱۳) ترکیب هیبریدی N -doped graphene/ Co_3O_4 را با انجام واکنش هیدروترمال در محلولی از آمونیاک سنتز کردند. بررسی خاصیت کاتالیزگری این ترکیب در فرایند اکسیداسیون انتخابی اولفین‌ها و الکل‌ها در این تحقیق گزارش شده است. شکل (۶-۱) مراحل سنتز و فرایند کاتالیستی این کاتالیزگر را نشان می‌دهد [۵۳].



شکل ۶-۱: شمایی از سنتز کاتالیزگر $Co_3O_4/RGO-N$ به همراه فرایند کاتالیستی اپوکسایش استایرن [۵۳].

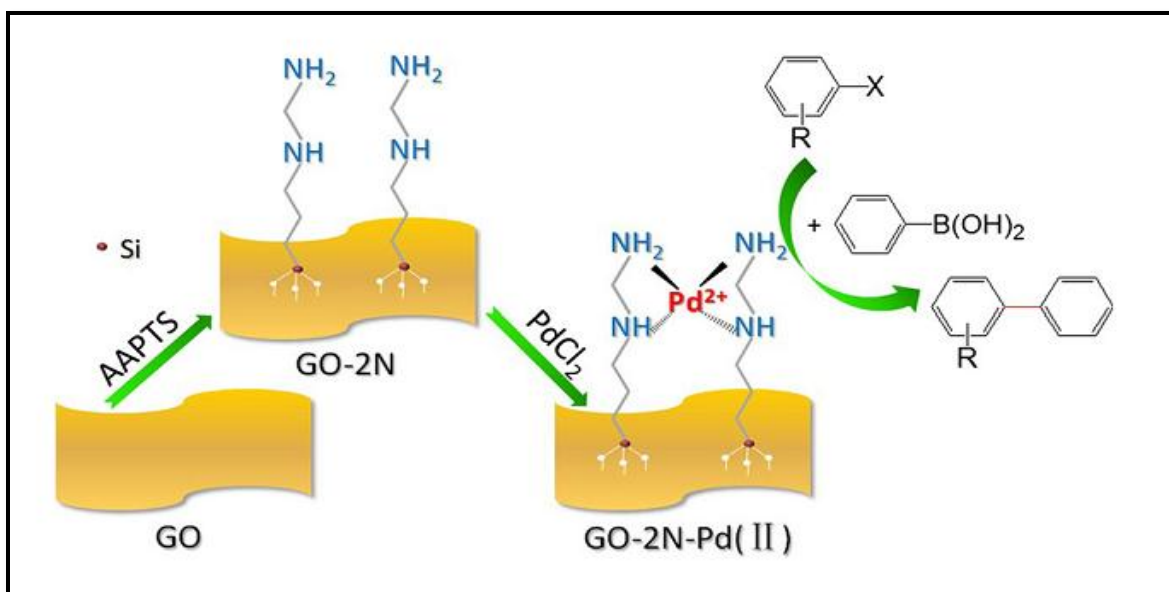
سو و همکاران (۲۰۱۴) با تثبیت کمپلکس‌های باز شیف فلزات VO^{2+} , $Co(II)$, $Fe(II)$ و $Cu(II)$ بر روی اکسید گرافن کاتالیزگرهای ناهمگنی برای اپوکسایش استایرن سنتز کرده و این خاصیت را بررسی نمودند. سنتز این

کاتالیزگر با تثبیت فلزات مذکور بر روی اکسید گرافن از پیش عامل دار شده توسط ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (3-APTES) صورت گرفته است. در این تحقیق بررسی خاصیت اپوکسایش کاتالیزگرهای سنتز شده با به کارگیری اکسند ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید انجام شده است. شکل (۷-۱) مراحل سنتز و مکانیسمی پیشنهادی از فرایند کاتالیستی این کاتالیزگر را نشان می دهد [۵۴].



شکل ۷-۱: شمایی از سنتز کاتالیزگر Cu-NH₂-GO به همراه مکانیسمی برای فرایند کاتالیستی اپوکسایش استایرن [۵۴].

چان و همکاران (۲۰۱۴) با استفاده از تثبیت کمپلکسی از پالادیم بر روی ورقه‌های اکسید گرافن کاتالیزگر ناهمگنی را سنتز کرده و کاربرد آن را در واکنش جفت‌کردن سوزوکی^۱ مورد بررسی قرار دادند. سنتز این کاتالیزگر با استفاده از لینکر آمینوسیلان، به عنوان لیگاند کئوردینه شونده با فلز پالادیم، انجام شده است. شکل (۸-۱) مراحل سنتز و فرایند کاتالیستی این کاتالیزگر را نشان می‌دهد [۵۵].



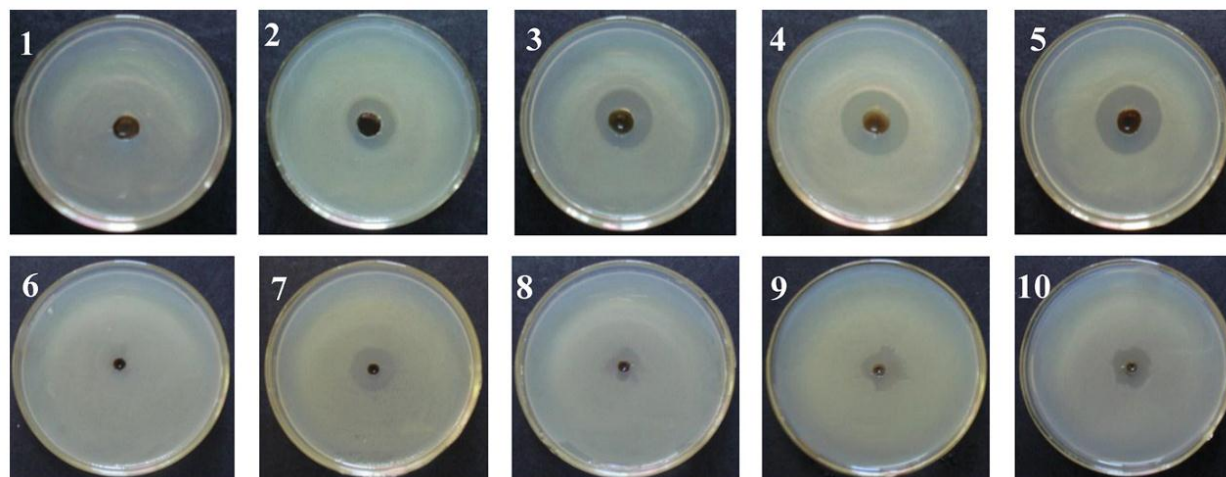
شکل ۸-۱: شمایی از سنتز کاتالیزگر GO-2N-Pd(II) به همراه فرایند کاتالیستی واکنش جفت‌کردن سوزوکی [۵۵].

۱-۷-۲- خاصیت ضد میکروبی

داس و همکاران (۲۰۱۱) سوسپانسیون‌هایی از کامپوزیت‌های گرافن/ نانو نقره، با غلظت‌های مختلفی از نقره، را به روش احیاء مستقیم Ag(II) در سوسپانسیون آبی از اکسید گرافن سنتز کرده و خاصیت ضد میکروبی آن را بر روی دو باکتری گرم منفی ای.کلای و پی. آئروژنوسا^۲ بررسی نمودند. شکل (۹-۱) تصاویری از بازداری از رشد این دو باکتری را توسط این کامپوزیت نشان می‌دهد [۵۶].

^۱ Suzuki Coupling

^۲ P. aeruginosa



شکل ۱-۹: مناطق مهار باکتری توسط سوسپانسیون مورد آزمون: ۱-۵، نواحی مهار باکتری پی. آئروژنوسا؛ ۶-۱۰، نواحی مهار باکتری ای. کلای. غلظت نانوذرات نقره از چپ به راست زیاد می‌شود [۵۶].

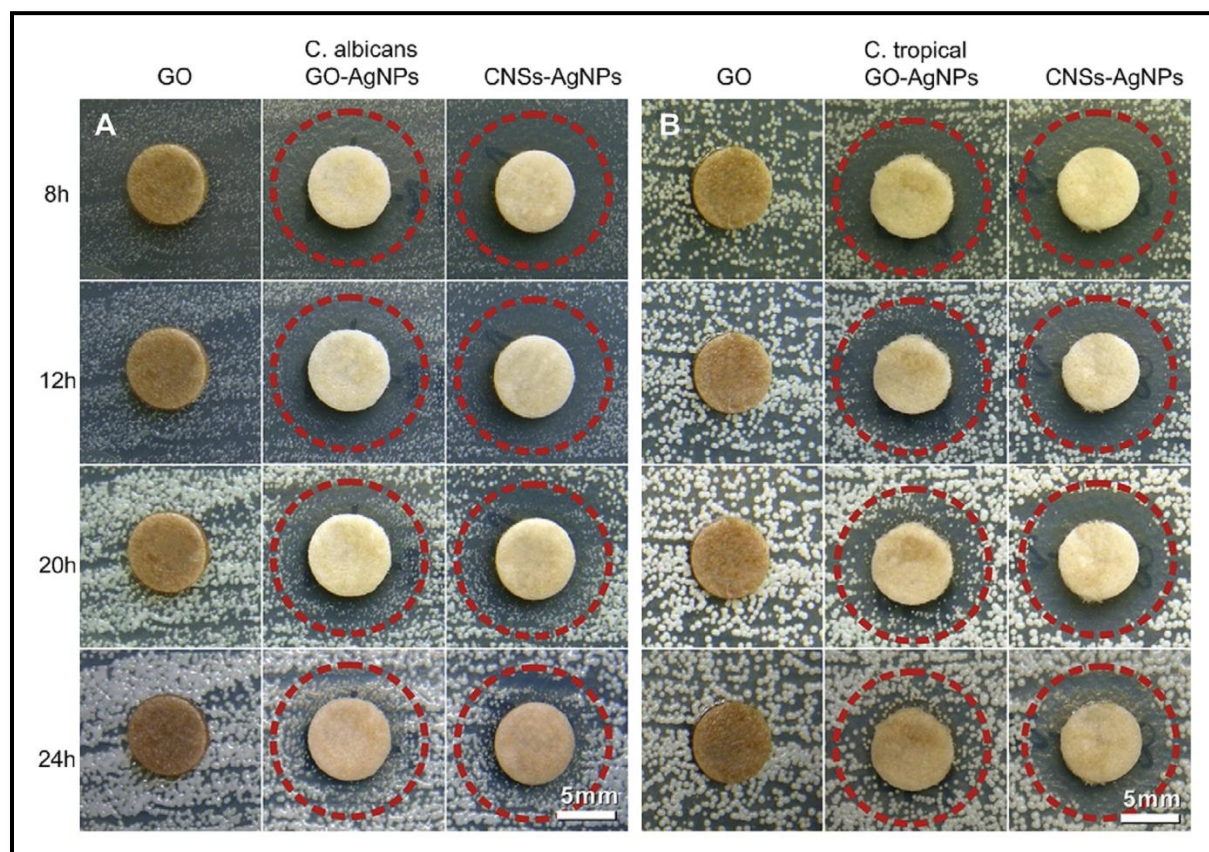
در تحقیقی دیگری چوک و همکاران (۲۰۱۲) عملکرد ضدباکتری نانوذرات نقره (AgNP) و نانو کامپوزیت نقره/گرافن AgGO، که با استفاده از روش کمک-مایکروویوی سریع^۱ سنتز شد، مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق میزان بازدارندگی در دو باکتری گرم مثبت س. اورئوس و س. اپی‌درمیدیس، و دو باکتری گرم منفی ای. کلای و س. تایفی بررسی گردید. نتایج این تحقیق در جدول ۱-۱ آمده است [۵۷].

جدول ۱-۱: اثر بازدارندگی AgNP و AgGO در برابر باکتری‌های گرم مثبت س. اورئوس و س. اپی‌درمیدیس و گرم منفی ای. کلای و س. تایفی. علائم √، √* و × نشان‌دهنده بازدارندگی کامل (عدم مشاهده کلونی)، بازدارندگی ناقص (مشاهده حداکثر تعداد ۵ کلونی)، و عدم بازدارندگی می‌باشند [۵۷].

Bacteria	Sample concentrations (µg/ml)										Control	
	AgNP					AgGO						GO
	100	50	25	12.5	6.25	100	50	25	12.5	6.25		
Gram-positive												
<i>S. aureus</i>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
<i>S. epidermidis</i>	√	√	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Gram-negative												
<i>E. coli</i>	√	√	√	√	√	√	√	√	√*	√*	×	×
<i>S. tiphy</i>	√	√	√	√	×	√	√	√	√	√	×	×

¹ Rapid microwave-assisted

لی و همکاران (۲۰۱۳) بر روی خصلت ضدقارچی نانوکامپوزیت گرافن اکسید/ نقره تحقیق نمودند. در این تحقیق جهت سنتز کامپوزیت مورد نظر (CNSs-AgNPs) پس از قرار گرفتن نانوذرات نقره بر روی صفحات گرافن، با بکارگیری دستگاه سونیکیشن صفحات به صورت لوله‌ای درآمدند. قارچ‌های مورد بررسی در این تحقیق س. آلبیکنز^۱ و س. تروپیکال^۲ بودند. شکل (۱-۱۰) نواحی بازداری از رشد این قارچ‌ها را توسط سه ترکیب GO، CNSs-AgNPs و GO-AgNPs نشان می‌دهد [۵۸].



شکل ۱-۷: نواحی مهار در تیمارهای GO، GO-AgNPs و CNSs-AgNPs برای قارچ‌های (a) س. آلبیکنز و (b) س. تروپیکال با استفاده از آزمون پخش دیسک^۳. اندازه دیسک: ۶/۳۵ میلی‌متر [۵۸].

¹ *C. albicans*

² *C. tropicalis*

³ Disk diffusion assay

۱-۸- باکتری‌ها و قارچ‌های استفاده شده در این پژوهش

۱-۸-۱- باکتری سودوموناس سرینگه (*Pseudomonas syringae*)

باکتری سودوموناس سرینگه باکتری هوازی، گرم منفی و میله‌ای شکل است. این باکتری دارای تازک‌های قطبی متعددی برای حرکت است [۵۹] و به ابعاد ۰/۵ تا ۱ در ۱/۵ تا ۴ میکرومتر یافت می‌شوند. اکثر سودوموناس‌های بیماری‌زا گیاهان را آلوده می‌کنند و تعداد اندکی از انواع آن‌ها می‌توانند باعث بیماری انسان‌ها و یا حیوانات را شوند. این باکتری پروتئین‌هایی (پروتئین‌های اینا^۱) را تولید می‌کند که باعث افزایش دمای انجماد آب به ۲ درجه سانتی‌گراد می‌گردند؛ این افزایش در دمای انجماد سبب آسیب گیاه می‌شود [۶۰]. از جمله بیماری‌هایی که این باکتری در گیاهان ایجاد می‌کند شانکر باکتریایی^۲ می‌باشد. تعداد نسبتاً اندکی از شانکرهای گیاهی منشاء باکتریایی دارند، ولی برخی از آن‌ها گسترش وسیعی دارند و ویران کننده هستند. شانکر باکتریایی بیماری است که معمولاً در ساقه و برگ‌های گیاهانی مانند گوجه، گیلان و آلوچه دیده می‌شود. علائم این بیماری شامل: (۱) ایجاد حفره (شانکرها) در ساقه و جوانه‌ها؛ مناطق مرده پوست که معمولاً یا ترشح شیره چسبنده همراه هستند، در بهار و اوایل تابستان توسعه می‌یابند. (۲) ظهور نقاط قهوه‌ای رنگ کوچک بر روی برگ‌ها؛ این نقاط، که معمولاً دایره‌ای شکل هستند، با گذشت زمان حفراتی را در برگ ایجاد می‌کنند [۵۹].

مکانیسم فعالیت این نوع باکتری‌ها در گیاه بدین صورت است که ابتدا طریق قاعده جوانه‌های آلوده و از محل ریزش برگ‌ها، زخم‌های هرس و زخم‌های دیگر وارد ساقه می‌شوند. باکتری‌ها به صورت میان‌سلولی در پوست شاخه‌ها حرکت می‌کنند و وارد پارانشیم‌های شعاعی آوندهای چوبی و آبکشی می‌گردند. در مراحل پیشرفته آلودگی، باکتری‌ها باعث تخریب و فروپاشی سلول‌های پارانشیمی می‌شوند و حفراتی انباشته از سلول‌های باکتری

¹ Ice Nucleation Active (INA) Proteins

² Bacterial cankers

تولید می‌کنند (شانکرها). گاهی، لوله‌های آوند چوبی نیز مورد تهاجم باکتری‌ها قرار می‌گیرند ولی به نظر نمی‌رسد باکتری بتواند تا فاصله‌ای دورتر از آوند چوبی پخش شود. جوانه‌ها از راه قاعده پولک‌های خارجی پوشاننده جوانه آلوده می‌شوند و عفونت به قاعده جوانه منتشر و منجر به مرگ بافت‌های قاعده آن و سرانجام مرگ تمامی جوانه می‌شود. آلوده شدن برگ‌ها محدود به برگ‌های جوان و شاداب در بهار، با هوای خنک و مرطوب می‌باشد. عفونی شدن از طریق روزنه‌ها صورت می‌گیرد. باکتری‌ها به صورت بین سلولی پخش و موجب از هم پاشیدگی و مرگ سلول‌ها و تشکیل لکه‌های ریز قهوه‌ای رنگ می‌شوند. در خلال دوره‌های بسیار مرطوب، باکتری‌ها از لکه‌های خشک و روزنه‌ها به بیرون تراوش می‌کنند و با تماس مستقیم و با کمک باد، باران و یا حشرات به برگ‌های دیگر منتقل خواهند شد. با بلوغ یا رشد کامل برگ‌ها، حساسیت آن‌ها به بیماری کاهش می‌یابد و در اواخر فصل به ندرت آلوده می‌گردند [۵۹].

۱-۸-۲- باکتری باسیلوس سوبتیلیس (*Bacillus subtilis*)

باکتری باسیلوس سوبتیلیس گرم مثبت و میله‌ای شکل است که معمولاً در خاک یافت می‌شود و دارای تاژک می‌باشد که باعث حرکت سریع‌تر آن می‌شود. این باکتری اندوسپور تشکیل می‌دهد، که آن را در برابر حرارت شدید و محیط‌های خشک مقاوم می‌سازد. باسیلوس سوبتیلیس میکروبی هوازی است، اما می‌تواند در حضور نیترات یا گلوکز عملکردی بی‌هوازی داشته باشد. این باکتری پاتوژن یا سم نیست و عامل بیماری‌زا در نظر گرفته نمی‌شود. این باکتری آنزیمی تولید می‌کند که در روند تخریب گیاه مؤثر است؛ علاوه بر این آنزیم، باکتری باسیلوس می‌تواند سمی به نام سوبتیلیسین^۱ تولید کند. سوبتیلیسین اگر به طور مکرر در غلظت‌های بالا وجود داشته باشد، می‌تواند باعث واکنش‌های آلرژیک شود. این تنها خطر برای تخمیر گیاهانی است که از مقادیر بالای سوبتیلیسین استفاده می‌کنند.

^۱ Subtilisin

با وجود اینکه باکتری *B. subtilis* پاتوژن گیاهی در نظر گرفته نمی شود، گزارش های متعددی در خصوص اینکه این باکتری با بیماری های گیاهی خاصی مرتبط است وجود دارد. این باکتری قادر به تجزیه پکتین^۱ و پلی ساکارید^۲ موجود در بافت های گیاهی است، و همچنین می تواند باعث پوسیدگی نرم غده سیب زمینی شود. این باکتری در صورت رشد و تکثیر در ماده غذایی توکسین^۳ مقاوم به حرارت تولید می کند که در صورت ورود به بدن انسان ایجاد سندرم استفراغی می کند. بیشترین غذاهایی که آلوده به گونه های باسیلوس می شوند شامل محصولات گیاهی و سبزیجات، گوشت، ادویه ها، آرد غلات، فرآورده های برنجی و سایر غذاهای حاوی نشاسته می باشند [۵۹].

۱-۸-۳- قارچ آلترناریا سولانی (*Alternaria solani*)

بیماری های ناشی از قارچ آلترناریا از متداول ترین بیماری های گیاهان متعدد در سراسر دنیاست. این باکتری بر روی برگ، ساقه، گل، میوه و عمدتاً گیاهان یک ساله به ویژه سبزی ها، گیاهان زینتی و درختانی مانند مرکبات و سیب اثر می کنند. علائم بیماری هایی که در اثر قارچ آلترناریا در گیاهان ظاهر می شوند، به طور معمول شامل ایجاد لکه های برگ، از پا افتادگی گیاهچه، پوسیدگی ساقه، پوسیدگی غده و میوه می باشد. لکه های برگ معمولاً به رنگ قهوه ای تیره تا سیاه هستند، که اغلب به تعداد زیاد بوجود می آیند و بزرگ می شوند.

گونه های بیماری زای گیاهی آلترناریا به صورت میسلیم^۴ و هاگ^۵ در بقایای آلوده گیاهی و یا در درون و بر روی بذر زمستان گذرانی می کنند. اگر قارچ با بذر منتقل شود ممکن است به گیاهچه ها حمله کند و از پا افتادگی، زخم ساقه و یا پوسیدگی یقه را در آن ها ایجاد کند. هاگ ها بیشتر در دوره طولانی مدت شب نام یا بارندگی های

¹ Pectin

² Polysaccharide

³ Toxins

⁴ Mycelium

⁵ Spore

متناوب، تولید می‌شوند و از طرق پسماندهای آلوده، گیاهان و یا علف‌های هرز آلوده منتشر می‌گردند. هاگ‌های در حال جوانه زدن به‌طور مستقیم از طریق زخم به بافت حساس رخنه و به سرعت کنیدیوم^۱ جدید تولید می‌کنند، که بر اثر باد و باران مجدداً انتشار پیدا می‌کنند. بیماری‌های آلترناریایی اغلب در بافت‌های مسن‌تر و یا در حال پیر شدن و مخصوصاً بر روی گیاهانی که به علت برخی از تنش‌ها رشد ضعیفی دارند، بیشتر دیده می‌شوند [۵۹].

۱-۸-۲- قارچ فوزاریوم آکسیسپورم (*Fusarium oxysporum*)

پژمردگی‌های فوزاریومی در بیشتر سبزی‌ها و گل‌ها، چند گیاه زراعی مانند پنبه و توتون، محصولات میوه‌مانند موز، قهوه و نیشکر، و تعدادی درختان سایه‌دار دیده می‌شود. پژمردگی‌های فوزاریومی در نواحی دارای خاک گرم و نیز در گلخانه‌ها شدیدتر و خسارات آن‌ها بیشتر است. چرخه بیماری و دوره تکاملی بیشتر پژمردگی‌های فوزاریومی، مشابه چرخه و دوره تکاملی پژمردگی فوزاریومی گوجه فرنگی است که در زیر شرح داده می‌شود.

نخستین نشانه‌ها به صورت رگه روشنی در برگچه‌های جوان‌تر خارجی بوته پدیدار می‌شود. در مرحله بعد برگ‌های مسن‌تر به علت شل شدن دم‌برگ، روخمش‌های نشان می‌دهند. هرگاه گیاهچه‌ها مورد حمله عامل بیماری قرار گیرند، معمولاً پژمرده می‌شوند و بلافاصله بعد از بروز اولین نشانه‌های بیماری، از پای در می‌آیند. در صورتی که آلودگی، شدید و شرایط آب و هوایی برای عامل بیماری‌زا مطلوب باشد، گیاهان مسن‌تر در مزرعه به‌طور ناگهانی پژمرده می‌گردند و می‌خشکنند. در برخی موارد علاوه بر بوته، میوه گوجه فرنگی نیز ممکن است آلوده شود، که در این حالت می‌پوسد و بدون آنکه لکه‌ای روی آن ظاهر شود از بوته جدا می‌گردد و می‌افتد. این قارچ توانایی

³ Conidium

آلوده‌سازی ریشه گیاه را نیز دارد؛ در این حالت بعد از شروع کم‌رشدی اولیه، ریشه‌های کوچک جانبی می‌پوسند.

قارچ فوزاریوم آکسیسپورم قارچی خاک‌زی است. این قارچ در فاصله کشت دو محصول در بقایای گیاهان آلوده موجود در خاک به صورت میسلیم هاگ ادامه حیات می‌دهد، ولی در نواحی خنک‌تر و مناطق معتدل، بیشتر به صورت کلأمیدوسپور^۱ زمستان‌گذرانی می‌کند. هرگاه گیاهان سالم در خاک آلوده کاشته شوند، لوله‌تندشی اسپورها یا میسلیم، مستقیماً از انتهای ریشه‌ها یا از محل زخم‌های موجود در محل انشعاب ریشه‌های فرعی وارد ریشه‌ها می‌شود. میسلیم قارچ به صورت بین سلولی به داخل پوست ریشه پیشروی می‌کند و وقتی به آوندهای چوبی برسد از طریق سوراخ‌های بین آوندی وارد آوندها می‌شود. و سپس به سمت طوقه و ساقه گیاه حرکت می‌کند. در این هنگام، میسلیم درون آوندها منشعب می‌شود و میکروکنیدی تولید می‌کند. میکروکنیدی‌ها بعد از جدا شدن از پایه خود، با جریان شیره گیاهی به سمت بالا می‌روند و در مسیر خود چنانچه به مانعی برخورد کنند و متوقف شوند، جوانه می‌زنند. میسلیم قارچ به طور جانبی می‌توانند از منافذ آوندی به داخل آوندهای مجاور رخنه می‌کند. مجموع این فرایندها و مخصوصاً انسداد آوندها از جمله عوامل فروپاشی و نارسایی انتقال شیره خام در گیاهان بیمار به شمار می‌روند. وقتی تعریق آب در برگ‌ها بیش از مقدار آبی باشد که ریشه و آوندها به آن‌ها منتقل می‌کنند، روزنه‌ها بسته و برگ‌ها پژمرده می‌شوند و سرانجام می‌خشکند و در پی آن مرگ گیاه رخ می‌دهد [۵۹].

¹ Chlamydospore

۱-۹- هدف

با توجه به اینکه اپوکسایش آلکن‌ها و تبدیل آن‌ها به محصولات اپوکسیدی یکی از روش‌های مهم در علم شیمی محسوب می‌شود، چراکه اپوکسیدها به عنوان حدواسط‌های مهم و با ارزش در سنتز ترکیبات شیمیایی به کار می‌روند؛ در این تحقیق سعی شده تا با سنتز کاتالیزگری مقرون به صرفه با کارایی بالا و قابلیت بازیابی آسان روند پیشرفت این نوع واکنش‌ها را بهبود ببخشیم. این کاتالیزگر ناهمگن با استفاده از تثبیت کمپلکسی از فلز مولیبدن بر روی بستر گرافنی سنتز و قابلیت کاتالیزوری آن در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از طرفی دیگر، با در نظر داشتن این مطلب که مقاومت باکتری‌ها و قارچ‌ها نسبت به انواع آنتی‌بیوتیک‌ها و عوامل ضد میکروبی مرسوم افزایش یافته است (به دلیل عواملی مانند جهش‌های ژنتیکی)، تحقیقات بسیاری برای یافتن انواع جدیدی از عوامل ضد میکروبی موثر انجام شده است. در این زمینه نیز در تحقیق حاضر، کامپوزیتی از نانوذرات نقره تثبیت شده بر روی گرافن سنتز شد و خاصیت ضد میکروبی آن بر روی دو نوع باکتری مرتبط با گیاهان به نام‌های *Pseudomonas syringae* و *Bacillus subtilis* و دو نوع قارچ بیماری‌زای گیاهی به نام‌های *Fusarium oxysporum* و *Alternaria solani* مورد بررسی قرار گرفت.

فصل دوم

تجربہ

۲- تجربی

۲-۱- بررسی اثر ضد میکروبی و کاتالیزگری گرافن اصلاح سطح شده

در تحقیق حاضر از ورقه‌های اکسید گرافن به عنوان بستر در سنتز دو ترکیب متفاوت استفاده گردید. یکی از مواد سنتز شده کاتالیزگری ناهمگن، حاوی کمپلکسی از فلز مولیبدن (GOA-Mo) تثبیت شده بر روی گرافن، و دیگری کامپوزیتی متشکل از نانوذرات نقره تثبیت شده بر روی ورقه‌های اکسید گرافن (GO/nAg) می‌باشد. در سنتز این مواد دو روش مختلف عامل‌دار کردن گرافن، که در بخش مقدمه به طور مفصل درباره آن‌ها بحث گردید، بکار گرفته شد (در سنتز GOA-Mo روش عامل‌دار کردن کووالانسی و در سنتز GO/nAg روش ته-نشست). پس از سنتز مواد مذکور خاصیت کاتالیزگری GOA-Mo در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها و خاصیت ضدباکتری و ضدقارچی GO/nAg بر روی دو نوع باکتری و دو نوع قارچ بررسی گردید. علاوه بر این، در بحث کاتالیزگری پارامترهای گوناگونی همچون اثر نوع حلال، مقدار کاتالیزگر، نوع اکسنده، مقدار اکسنده و زمان واکنش نیز بررسی و بهینه شدند.

۲-۲- مواد و معرف‌های به کار گرفته شده

آلکن‌ها، حلال‌ها و سایر مواد از شرکت مرک تهیه شدند. مواد به کار رفته در سنتز اکسید گرافن عبارتند از: پودر گرافیت، اسید سولفوریک (H_2SO_4 ، ۹۸٪)، پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$)، فسفروس پنتوکسید (P_2O_5)، نیترات سدیم ($NaNO_3$)، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2 ، ۳۰٪)، اسید کلریدریک (HCl ، ۵٪). مواد به کار رفته در تهیه محیط کشت باکتری‌ها و قارچ‌ها به ترتیب نوترینت آگار^۱ (NA) و پوتیتو دکستروز آگار^۲ (PDA) می‌باشند. باکتری‌ها و قارچ‌ها از کلکسیون دانشگاه فردوسی مشهد تهیه گردیدند. دیگر

^۱ Nutrient Agar

^۲ Potato Dextrose Agar

ترکیبات به کار گرفته شده برای سنتز مواد و آزمایش‌های بهینه‌سازی عبارتند از: نیترات نقره (AgNO_3)، سدیم بور هیدرید (NaBH_4)، هگزاکربونیل مولیبدن ($[\text{Mo}(\text{CO})_6]$)، تتراهیدروفوران^۱ (THF)، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید^۲ (70%, TBHP)، اوره-هیدروژن پراکسید ($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_3$)، سدیم پریدات (NaIO_4)، استایرن (C_8H_8)، سیکلواکتن (C_8H_{14})، α -متیل استایرن (C_9H_{10})، ۱-اکتن (C_8H_{16})، سیکلواکتن (C_8H_{14})، α -پینن ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)، سیکلوهگزن (C_6H_{10})، ۱-هگزن (C_6H_{12})، استونیتریل (CH_3CN)، تتراکلریدکربن (CCl_4)، کلروفرم (CHCl_3)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2) و متانول (CH_3OH).

۲-۳- دستگاه های به کار گرفته شده

۲-۳-۱- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

تمامی طیف های IR، توسط دستگاه FT-IR با مشخصات زیر و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

Model: WQA-510

Company: Rayleigh, Netherlands

۲-۳-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات ترکیبات سنتز شده، از دستگاه SEM با مشخصات زیر استفاده گردید.

Model: SEM, Vega II - XMU

Voltage: 20 kV

¹ $(\text{CH}_2)_4\text{O}$

² $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$

۲-۳-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

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

۲-۳-۵- دستگاه ICP

درصد فلز مولیبدن نشانده شده با دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl انجام شد.

۲-۳-۶- دستگاه آنالیز عنصری CHN

آنالیز عنصری به وسیله دستگاهی با مشخصات زیر انجام گرفت.

Name: CHNS-O Elemental Analyzer

Model: 2400 / series 2

Company: Perkin Elmer, USA

۲-۳-۷- دستگاه آنالیز حرارتی (TG/DTA)

به منظور بررسی رفتار حرارتی ترکیبات سنتز شده، آنالیز حرارتی نمونه‌ها توسط دستگاه تجزیه حرارتی با ویژگی‌های زیر انجام شد.

Model: STA 503

Rate: 10 deg/min

Temperature Range: 0 - 600 °C

Atmosphere: Air

۲-۳-۸- حمام اولتراسونیک

برای ورقه ورقه کردن گرافیت اکسید و تولید اکسید گرافن، و همچنین جهت همگن‌سازی سوسپانسیون‌ها از دستگاه اولتراسونیک با مشخصات زیر استفاده گردید.

Company: Bandelin, Germany

Frequency: 50/60 Hz

Power: 150/650 W

۲-۳-۹- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی، شناسایی محصولات واکنش‌های اپوکسایش (با مقایسه زمان بازداری) و همچنین تعیین بازده واکنش‌ها (با مقایسه مساحت زیر پیک‌ها) صورت پذیرفت. بدین منظور از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس، با آشکارساز یونش شعله ای و ستون DC-۲۰۰ Silicon، ساخت شرکت طیف گستر استفاده گردید. مشخصات این 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

۲-۴- سنتز و آماده‌سازی مواد

۲-۴-۱- سنتز کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن (GOA-Mo)

سنتز کاتالیزگر GOA-Mo طی سه مرحله انجام شد. در ابتدا اکسید گرافن (GO) از ورقه ورقه شدن اکسایشی پودر گرافیت طبیعی با استفاده از روش اصلاح شده هامر بدست آمد، سپس سطح GO با گروه‌های آنیلینی عامل‌دار گردید (GOA)، این عمل با بکارگیری یک واکنش دی‌آزودار کردن صورت گرفت. در مرحله آخر کمپلکس مولیبدن هگزاکربونیل با استفاده از واکنش فوتولیزی توسط نور UV، در حلال تتراهیدروفوران (THF)، ابتدا به کمپلکس فعال تر $[Mo(CO)_5(THF)]$ تبدیل شده و سپس در طی واکنش با GOA با انجام واکنش تبادل لیگاند، حلال THF را از دست داده و با گروه آمینی سطح گرافن کئوردینه شد. در ادامه مطالب این سه مرحله به طور مفصل تشریح داده شده‌اند.

◀ سنتز اکسید گرافن (GO)

اکسید گرافن (GO) با بکارگیری روش هامر اصلاح شده^۱ تهیه شد. برای جلوگیری از اکسیداسیون ناقص گرافیت یک مرحله پیش‌اکسایش قبل از روش هامر انجام گردید. برای این کار ۲ گرم پودر گرافیت با اسید سولفوریک غلیظ (۱۵ ml) در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مخلوط شد و سپس ۱ گرم (۳/۷ mmol) پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$) و ۱ گرم (۷ mmol) فسفروس پنتوکسید (P_2O_5) به آهستگی به مخلوط در حال هم خوردن اضافه گردید. در نهایت محتویات بالن برای مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، همراه با هم زدن متوالی نگهداری شد. پس از خنک شدن تدریجی مخلوط تا دمای محیط، محصول نهایی فیلتر و با آب دی‌یونیزه و آب مقطر، تا رسیدن به $pH = 7$ ، شستشو داده و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۶۱]. محصول بدست آمده از مرحله پیش‌اکسایش، برای انجام واکنش اکسایش به روش هامر، همراه با ۱ گرم (۱۵/۴ mmol) نترات

¹ Modified Hummer's method

سدیم (NaNO_3) به بالن ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ افزوده و مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس بالن و محتویات آن به حمام یخ منتقل گردید و مقدار ۶ گرم ($37/96 \text{ mmol}$) پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) به آهستگی به محتویات بالن اضافه گردید، به گونه ای که دمای مخلوط از ۱۰ درجه سانتی گراد تجاوز نکند. در انتها مخلوط واکنش برای مدت ۱۲ ساعت همراه با هم-خوردن در دمای اتاق قرار گرفت. در پایان این مرحله، مخلوط واکنش به شکل خمیری چسبناک و به رنگ قهوه ای درآمد. به منظور رقیق سازی و ادامه مراحل واکنش اکسیداسیون، مخلوط به یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری منتقل گردید و در حالیکه بالن در حمام آب قرار داده شده بود، مقدار ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آهستگی و همراه با هم زدن شدید به آن اضافه شد و سپس برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۸ درجه سانتی گراد رفلکس گردید. مخلوط نهایی با افزودن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق شده و برای واکنش با پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) باقیمانده در محیط، مقدار ۲۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن (H_2O_2) ۳۰٪ به آهستگی به آن اضافه گردید. در انتها اکسید گرافیت فیلتر شده، به ترتیب، توسط اسید کلریدریک (HCl) ۵٪ و آب مقطر، جهت خارج سازی نمک های باقیمانده در مخلوط، چندین مرتبه شستشو داده شد. اکسید گرافیت بدست آمده، جهت تبدیل شدن به اکسید گرافن ورقه ای، با نسبت 1 mg/ml در آب مقطر ریخته شد و سپس به حمام اولتراسونیک منتقل گردید و به مدت ۱ ساعت در معرض اولتراسونیک قرار گرفت. در نهایت اکسید گرافن (GO) بدست آمده فیلتر و در دمای محیط خشک شد [۶۲].

◀ عامل دار کردن اکسید گرافن (GO) توسط پارا فنیلن دی آمین (PPD)

در مرحله آمین دار کردن، GO تهیه شده به نسبت 1 mg/ml در ۲۰۰ میلی لیتر آب با استفاده از اولتراسونیک به شکل همگن پراکنده گردید، سپس ۹/۸ میلی مول اسید سولفوریک به همراه ۹/۸ میلی مول پارا فنیلن دی آمین (PPD) به مخلوط افزوده و تا حل شدن کامل PPD، محتویات بالن هم زده شد. سپس ۶ میلی لیتر محلول آبی

۱/۶ مولار (۷/۲ میلی‌مول) نیتريت سدیم (NaNO_2) به صورت قطره‌ای به مخلوط اضافه گردید. پس از افزوده شدن تمامی واکنشگرهای مذکور محتویات بالن برای مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. درانتها پس از جداسازی رسوب و شستشو آن با آب مقطر، GOA حاصله در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۶۳].

◀ اتصال کمپلکس مولیبدن پنتا کربونیل به اکسید گرافن آمین‌دار شده (GOA)

در مرحله پایانی، که مربوط به پیوند کمپلکس مولیبدن به آمین‌های موجود در گرافن است، ابتدا ۰/۱۵ گرم کمپلکس $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ در ۲۰ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران (THF) حل 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. محلول حاصل سپس به بالن ۲۵ میلی‌لیتری حاوی ۰/۲ گرم GOA منتقل شد و در شرایط رفلکس به مدت ۷ ساعت قرار گرفت. در آخر GOA-Mo فیلتر شده چندین بار به وسیله THF شستشو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

۲-۴-۲- سنتز کامپوزیت گرافن/نانو نقره (GOA/nAg)

برای سنتز کامپوزیت گرافن/نقره (GOA/nAg) مقدار ۰/۲ گرم گرافن آمین‌دار شده (GOA) را به یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری منتقل کرده و به آن ۷ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲/۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار (۰/۲۵ میلی‌مول) نیترات نقره (AgNO_3) افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای محیط به طور مداوم هم زده شد. رسوب بدست آمده فیلتر و به بالنی حاوی ۵ میلی‌لیتر آب مقطر منتقل گردید. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول تازه تهیه شده سدیم بور هیدرید (NaBH_4) به صورت قطره قطره به محتویات بالن در حال هم خوردن اضافه و مخلوط به مدت ۵ ساعت توسط همزن برقی در دمای محیط بهم زده شد. در نهایت محصول GOA/nAg فیلتر و به مدت ۲ ساعت در آن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۵۶].

۲-۴-۳- آماده‌سازی محیط کشت‌ها

۲-۴-۳-۱- آماده‌سازی محیط کشت باکتری‌ها

مطابق با فرمولاسیون مربوط به ماده نوترینت آگار (NA)، جهت آماده‌سازی محیط کشت باکتری، محلول آبی NA با نسبت ۲۰ g/L نیاز است. در پژوهش حاضر ۴ غلظت مختلف از کامپوزیت GOA/nAg (۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ μg/ml)، با تعداد دفعات تکرار ۳ (برای هر غلظت)، بر روی دو نوع باکتری مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، ۴ ارلن مجزا حاوی ۹۰ میلی‌لیتر محیط کشت تهیه شد، که در هر کدام از آن‌ها مقادیر مورد نیاز از GOA/nAg، با توجه به غلظت‌های گفته شده، افزوده گردید. سپس ارلن‌ها به مدت ۲۰ دقیقه جهت استریل شدن درون دستگاه اتوکلاو^۱ در دمای ۱۲۱°C و فشار ۱ بار قرار گرفتند. سپس در هر پتری‌دیش^۲ مقدار ۱۵ میلی‌لیتر از محیط کشت‌های آماده شده ریخته شد. جهت جلوگیری از آلوده شدن محیط کشت، عمل انتقال آن از ارلن‌ها به درون پتری‌دیش‌ها در کنار شعله و زیر هود استریل شده انجام پذیرفت. جهت مقایسه فعالیت ضدباکتری کامپوزیت سنتز شده با بستر کامپوزیت، به تنهایی (فاقد Ag)، طی آزمایشی دیگر، کلیه این مراحل با در نظر گرفتن مقادیر غلظتی یکسان، با بستر GOA تکرار شد.

۲-۴-۳-۲- آماده‌سازی محیط کشت قارچ‌ها

محیط کشت مورد استفاده برای قارچ‌ها در این پژوهش پوتیتو دکستروز آگار (PDA) می‌باشد، که با توجه به فرمولاسیون مربوط به آماده‌سازی آن، نیاز به تهیه محلول آبی با نسبت ۳۹ g/L است.

در اینجا نیز مراحل آماده‌سازی محیط کشت‌ها همانند مورد قبل بود، با این تفاوت که در بررسی فعالیت ضدقارچی از ۵ غلظت (۰، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ μg/ml) استفاده شد. بعلاوه، برای داشتن امکان مقایسه‌ای وسیع‌تر

^۱ Autoclave

^۲ Petri Dish

و برداشتی به مراتب منطقی‌تر، در این بررسی علاوه بر انجام آزمایشی مشابه بر روی بستر تنها (GOA)، آزمایش سومی نیز با استفاده از نمک نیترات نقره ($AgNO_3$) صورت پذیرفت، که نتایجی متفاوت از آنچه پیش‌بینی می‌شد، حاصل گردید. در این سه آزمایش مراحل تهیه محیط کشت‌ها و همچنین غلظت‌های مورد استفاده یکسان بود، تنها اختلاف محسوس با توجه به توانایی انحلال $AgNO_3$ در محیط کشت ایجاد شد، که در مورد کامپوزیت GOA/nAg و بستر GOA، با توجه به عدم انحلالشان در آب، نیاز به استفاده از حمام اولتراسونیک جهت یکنواخت‌سازی سوسپانسیون‌ها وجود داشت.

۲-۴-۴- آماده‌سازی سوسپانسیون باکتری

در مورد آزمایش مربوط به بررسی فعالیت ضدباکتری، یکنواختی و غلظت باکتری در تمامی پتری‌دیش‌ها از جمله پارامترهای اساسی محسوب می‌شوند. برای تهیه سوسپانسیونی از باکتری با غلظت معین در ابتدا نیاز به شمارش تعداد آن‌ها زیر میکروسکوپ و با استفاده از هموسیتومتر^۱ داشتیم؛ برای این کار ابتدا با استفاده از لوپ فلزی مقدار بسیار کمی از باکتری مورد بررسی، به درون لوله آزمایشی حاوی ۱ میلی‌لیتر آب مقطر استریل شده منتقل و توسط دستگاه شیکر^۲ کاملاً مخلوط گردید. سپس قطره‌ای از این سوسپانسیون را بر روی لام ریخته و تعداد باکتری‌ها در زیر میکروسکوپ شمارش شدند. پس از شمارش، با استفاده از محاسبات مربوط به هموسیتومتر، غلظت باکتری در ۱ میلی‌لیتر سوسپانسیون تهیه شده محاسبه گردید. با توجه به رشد و تکثیر سریع باکتری‌ها، برای جلوگیری از ممزوج شدن کلونی‌های باکتری در پتری‌دیش‌ها پس از گذشت ۴۸ ساعت (زمان کلی آزمایش) و در نتیجه عدم توانایی جمع‌آوری داده‌های دقیق، نیاز به رقیق‌سازی سوسپانسیون باکتری-

^۱ Hemocytometer

^۲ Shaker

ها می‌بود. این رقیق‌سازی با بکارگیری تکنیک رقیق‌سازی سریالی^۱ و استفاده از استاندارد مک فارلند^۲ انجام شد، و در نهایت سوسپانسیونی با غلظتی در حدود ۱۰۰ (CFU)^۳ تهیه گردید.

۲-۵- بررسی خواص ضد میکروبی کامپوزیت GOA/nAg

۲-۵-۱- بررسی خاصیت ضدباکتری

در بررسی فعالیت ضدباکتری، چهار غلظت مختلف (۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر) از کامپوزیت GOA/nAg استفاده و برای هر کدام از این چهار غلظت ۳ تکرار در نظر گرفته شد. پس از آماده‌سازی سوسپانسیونی همگن از باکتری، با غلظت (CFU) 10^2 ، مقدار ۲ میکرولیتر از آن به هر کدام از پتری‌دیش‌ها (در مجموع ۱۲ عدد پتری‌دیش) منتقل و با استفاده از آپلیکاتور^۴ شیشه‌ای استریل در سطح محیط‌ها به خوبی پخش گردید. محیط‌های تلقیح شده در دستگاه انکوباتور^۵ در دمای 30°C نگهداری شدند.

برای جمع‌آوری داده‌های مربوطه، تعداد کلونی‌های رشد کرده بر روی سطح هر پلیت پس از گذشت ۲ بازه زمانی ۲۴ و ۴۸ ساعته شمارش شدند. مراحل گفته شده برای سنجش فعالیت یکی از باکتری‌ها می‌باشد؛ میزان فعالیت باکتری دوم نیز به همین صورت برای کامپوزیت GOA/nAg بررسی شد. علاوه بر این خاصیت ضدباکتری بستر GOA نیز طی آزمایشی دیگر با غلظت‌های یکسان، مطابق با مراحل ذکر شده در بالا بر روی هر دو باکتری مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج در جدول (۳-۱۱) و شکل‌های (۳-۲۱) الی (۳-۲۴) آمده است. با توجه به داده‌های به دست آمده، غلظت $450 (\mu\text{g/ml})$ از کامپوزیت GOA/nAG بیشترین میزان بازداری را در رشد باکتری‌ها داشته است؛ همچنین با

¹ Serial Dilution

² McFarland standard

³ Colony- Forming Unit

⁴ applicator

⁵ Incubator

نگاه کلی به داده‌های بدست آمده، این مطلب برداشت می‌شود که بستر GOA به تنهایی خاصیت بازدارندگی خوبی از خود نشان نداده است.

۲-۵-۲- بررسی خاصیت ضدقارچی

پنج غلظت مختلف از کامپوزیت GOA/nAg (شامل: ۰، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ میکروگرم بر میلی لیتر) برای بررسی فعالیت ضد قارچی در نظر گرفته شد. برای هر کدام از این چهار غلظت ۳ تکرار در نظر گرفته شده بود (جمعاً ۱۵ پتری دیش). پس از آماده‌سازی پتری دیش‌های حاوی محیط کشت، دایره‌ای کوچک به قطر ۰/۵ سانتی‌متر از قارچ مورد نظر به دقت در وسط هر پلیت قرار داده شد. دومین قارچ نیز به همین ترتیب در ۱۵ پتری دیش دیگر قرار گرفت و در آخر، پلیت‌ها در دستگاه انکوباتور در دمای 30°C قرار داده شدند.

داده‌های حاصل از میزان رشد قارچ‌ها، پس از ۲، ۴ و ۶ روز (قارچ آلترناریا سولانی) و ۲، ۳، ۴ و ۶ روز (قارچ فوزاریم آکسیسپورم) جمع‌آوری گردیدند؛ این داده‌ها در واحد طول (cm) گزارش شده‌اند. این مراحل طی دو آزمایش دیگر، یکی با استفاده از بستر GOA و دیگری با استفاده از AgNO_3 انجام پذیرفت.

نتایج در جدول (۳-۱۲) و شکل‌های (۳-۲۷) الی (۳-۳۲) نشان داده شده است. براساس نتایج بدست آمده، بستر GOA در هر دو نوع قارچ مهارکنندگی چندانی از خود نشان نداده است. در مورد قارچ آلترناریا سولانی، کامپوزیت GOA/nAg و ترکیب AgNO_3 قدرت بازدارندگی خوبی را دارا بودند، این در حالی است که بهترین نتایج بازدارندگی در مورد قارچ فوزاریم آکسیسپورم مربوط به تیمار با AgNO_3 بود، اگرچه GOA/nAg نیز در این مورد توانایی جلوگیری از رشد قارچ را از خود نشان داد. بهترین غلظت با قدرت مهارکنندگی بیشتر، غلظت $(135 \mu\text{g/ml})$ گزارش شد.

۲-۶- بررسی و بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر خاصیت کاتالیزگری GOA-Mo در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

در چگونگی روند واکنش کاتالیستی اپوکسایش آلکن‌ها، علاوه بر نوع کاتالیزگر مصرفی، پارامترهای دیگری نظیر نوع حلال، نوع و مقدار اکسنده، مدت زمان واکنش، مقدار کاتالیزگر دخالت دارند. در اینجا میزان بهینه هرکدام از این پارامترها به‌طور جداگانه مورد بررسی گرفت. به دلیل اینکه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن محصول جانبی تولید نمی‌شود، از این آلکن در آزمایشات بهینه‌سازی استفاده گردید. در این مرحله میزان پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۶-۱- اثر نوع حلال

در اینجا اثر ۵ نوع حلال مختلف و متداول مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در ۵ بالن ۱۰ میلی‌لیتری که هرکدام حاوی ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر GOA-Mo، ۶۵ میکرولیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) و ۲ میلی‌لیتر از حلال‌های مختلف انجام شد. حلال‌های مورد بررسی ۱-۲ دی‌کلرو اتان، استونیتریل، تتراکلرید کربن، کلروفرم و متانول بودند. واکنش‌های مذکور در فشار جو و دمای مربوط به نقطه جوش هر حلال، برای مدت ۱/۵ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفتند. نتایج بدست آمده در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. بر اساس این نتایج حلال ۱-۲ دی‌کلرو اتان به عنوان حلال بهینه تعیین شد.

۲-۶-۲- اثر نوع اکسنده

جهت بررسی اثر نوع اکسنده، ۴ اکسنده هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و اوره-هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات و ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، طی واکنش‌هایی موازی بر روی سیکلواکتن بررسی شدند. بدین منظور

در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo و ۲ میلی لیتر حلال ۲-دی کلرو اتان با هم مخلوط شدند، سپس به هر یک از بالن‌ها ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده های مذکور اضافه گردید {هیدروژن پراکسید (۰/۰۷۵ میلی لیتر)، اوره-هیدروژن پراکسید (۰/۱۳ گرم)، سدیم پریدات (۰/۲۳۸ گرم) و ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۴ میلی لیتر)}. تمامی واکنش‌ها به مدت ۱/۵ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری دیگر مقادیر ذکر شده از واکنشگرها این بار با حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال ۲-دی کلرو اتان به عنوان مناسب‌ترین اکسنده شناخته شد.

۲-۶-۳- اثر مدت زمان واکنش

به منظور بررسی اثر مدت زمان واکنش، ۵ آزمایش به شرح زیر انجام شد. در ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo، ۲ میلی لیتر حلال ۲-دی کلرو اتان و ۱/۱۲ میلی-مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید افزوده گردید. با در نظر گرفتن مدت زمان‌های مورد بررسی (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) بالن‌ها نشان‌گذاری و در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پس از گذشت زمان‌های مشخص شده، با جدا کردن بالن مربوطه از دستگاه رفلاکس به واکنش پایان داده، و فاز مایع آن جهت انجام آنالیز کروماتوگرافی جدا گردید. با توجه به نتایج حاصله، واکنش پس از گذشت ۴۰ دقیقه کامل می‌شود. نتایج واکنش در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است.

۲-۶-۴- اثر مقدار کاتالیزگر

جهت تعیین مقدار بهینه کاتالیزگر GOA-Mo، مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم از آن طی انجام ۵ واکنش موازی مورد بررسی قرار گرفت. هر یک از واکنش‌ها در یک بالن ۱۰ میلی لیتری با مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده

ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی لیتر حلال ۲-دی کلرو اتان و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به مدت ۴۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. با در نظر گرفتن نتایج حاصل از روند واکنش‌ها، که در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۵) آمده است، مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه گزارش شد.

۲-۶-۵- اثر مقدار اکسنده

به منظور تعیین مقدار بهینه اکسنده، مقادیر ۰/۲۸، ۰/۵۶، ۰/۸۴، ۱/۱۲ و ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار گرفتند. برای این منظور ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲-دی کلرو اتان و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo به ۵ بالن حاوی مقادیر ذکر شده از اکسنده TBHP منتقل شد. سپس جهت انجام واکنش، محتویات بالن‌ها برای مدت ۴۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. نتایج حاکی از آن است که با مقدار ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده TBHP واکنش با بیشترین بازده انجام شد و در نتیجه این مقدار به عنوان مقدار بهینه اکسنده تعیین شد. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۶) نشان شده است.

۲-۶-۶- بررسی بازیابی کاتالیزگر

با توجه به اینکه یکی از خصوصیات مهم کاتالیزگرهای ناهمگن، بازیابی آسان آن به منظور استفاده مجدد در فرآیندهای کاتالیستی می‌باشد، بررسی قابلیت آن در حفظ ساختار و خصلت کاتالیزگری پس از بازیابی از جمله پارامترهای مهم در ارزیابی کیفیت و کارایی کاتالیزگر است. بدین منظور جهت بررسی این پارامتر، قابلیت کاتالیزگری GOA-Mo پس از ۳ مرحله بازیابی ارزیابی شد. شرایط واکنش‌های انجام شده بدین صورت می‌باشد: در یک بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۲-دی کلرو اتان ریخته و در دمای ۸۴°C

(نقطه جوش حلال) به مدت ۴۰ دقیقه رفلکس شد. پس از اتمام واکنش، جهت انجام عمل بازیابی، کاتالیزگر از فاز مایع جدا شده و توسط حلال واکنش شست و شو داده شد. کاتالیزگر بازیابی شده مجدداً در واکنشی مشابه مورد استفاده قرار گرفت. این عمل ۳ مرتبه، با شرایط یکسان، تکرار شد. پیشرفت واکنش‌ها توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۷) نشان داده شده است.

✎ به منظور بررسی خاصیت کاتالیزگری بستر GOA، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در شرایط بهینه‌ای که در بالا ذکر شد، با استفاده از بستر به عنوان کاتالیزگر انجام گردید. با توجه به نتیجه بدست آمده از آنالیز کروماتوگرافی گازی، عدم وجود خصلت کاتالیزگری در بستر GOA تایید گردید.

۲-۶-۷- روش کار عمومی جهت انجام واکنش‌های اپوکسایش سایر آلکن‌ها

۶ عدد بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری آماده کرده و در هر کدام ۰/۵ میلی مول از هر یک از آلکن‌های ۱-اکتن (۷۵ میکرولیتر)، ۱-هگزن (۶۴ میکرولیتر)، سیکلوهگزن (۵۰ میکرولیتر)، α -پینن (۷۵ میکرولیتر)، استایرن (۵۷ میکرولیتر)، α -متیل استایرن (۶۵ میکرولیتر)، به همراه ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo، ۰/۴ میلی لیتر ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۱و۲-دی‌کلرو اتان ریخته شد. مخلوط واکنش‌ها در دمای 84°C و زمان‌های تعیین شده، در شرایط رفلکس قرار گرفتند؛ مدت زمان واکنش برای استایرن، ۱-اکتن و ۱-هگزن ۱۲۰ دقیقه، α -پینن ۹۰ دقیقه، α -متیل استایرن ۶۰ دقیقه، و سیکلواکتن و سیکلوهگزن ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۹) نشان داده شده است.

۲-۷- تجزیه و تحلیل آماری

به منظور تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از بررسی خاصیت ضدباکتری و ضدقارچی (که همان میزان رشد باکتری‌ها و قارچ‌ها در زمان‌ها و غلظت‌های مختلف از ماده مورد مطالعه می‌باشند)، از نرم‌افزار آماری MSTATC استفاده شد. اولین قدم در جهت ارزیابی صحت این داده‌ها، انجام آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) بود؛ این آزمون سطح معنی‌دار داده‌ها را که مقداری کمتر از ۰/۵ داشت، تعیین نمود.

فصل سوم

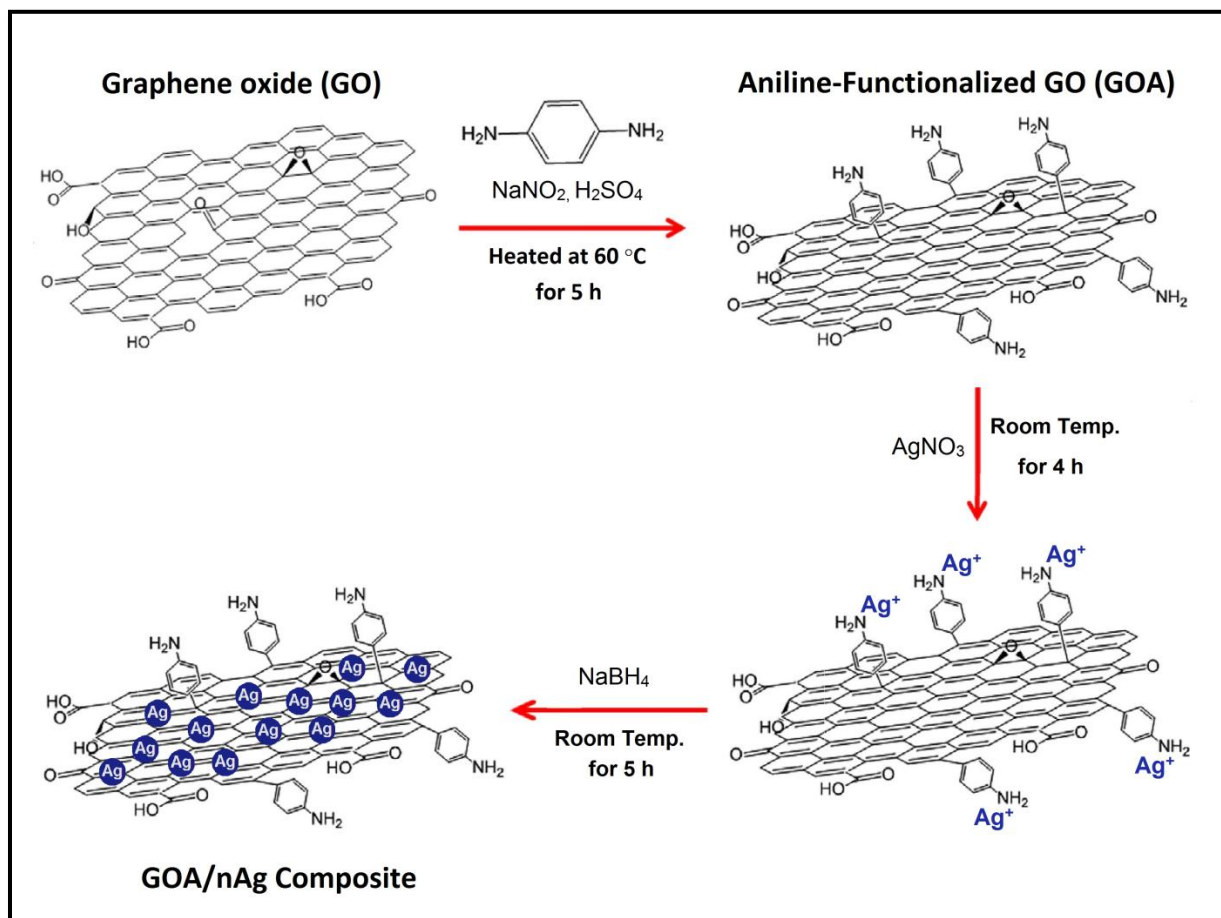
بحث و نتیجه گیری

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- اهمیت و هدف از انجام این پژوهش

بسترهای کربنی از دیرباز جایگاه ویژه‌ای را در تحقیقات به خود اختصاص داده‌اند. در این میان گرافن به دلیل خواص استثنایی الکترونیکی و مکانیکی استثنایی که از خود نشان داده است، اخیراً مورد توجه بسیاری از محققان در گرایش‌های مختلف علمی اعم از فیزیک، شیمی، پزشکی، بیولوژی و... قرار گرفته، که این امر حاکی از نوید بخش بودن این ماده می‌باشد. همانطور که در بخش مقدمه ذکر شد، این ساختار در مقایسه با سایر آلوتروپ‌های کربنی از مساحت سطح ویژه بیشتری برخوردار است، که خود پارامتری مثبت در جهت کاربرد هرچه بیشتر این ماده به عنوان بستر برای تثبیت سایر ترکیبات بخصوص کاتالیزورها می‌باشد. بعلاوه با تثبیت داروها و یا ترکیبات آنتی‌بیوتیک بر روی اینگونه بسترها علاوه بر در معرض قرار دادن هرچه بیشتر ترکیب با سلول هدف، امکان جهت‌دار کردن آن به سمت نقطه هدف، برای محققان فراهم می‌شود. نانوذراتی همچون نانوذرات نقره که دارای فعالیت ضد میکروبی هستند، می‌توانند از این دسته ترکیبات باشند. در این تحقیق نیز در بحث بررسی خاصیت ضد میکروبی از کامپوزیت گرافنی متشکل از نانوذرات نقره (GOA/nAg) استفاده شد. مراحل سنتز GOA/nAg در شکل ۳-۱ نشان داده شده و به‌طور مفصل در بخش (۲-۴-۲) تشریح گشته است. همانطور که در شکل آمده است، ابتدا فنیل آنیلین به عنوان یک گروه عاملی آمینی، طی واکنش دی‌آزودار کردن^۱ بر روی بستر گرافن اکسید از طریق پیوند کووالانسی تثبیت می‌گردد [۷۵]، سپس با اضافه کردن نیترات نقره یون‌های فلزی Ag^+ به گروه‌های آمینی کئوردینه می‌گردد و در نهایت با کاهش این یون‌ها به‌وسیله سدیم بورهیدرید (به‌عنوان عامل کاهنده) نانوذرات نقره بر روی بستر تثبیت می‌گردد.

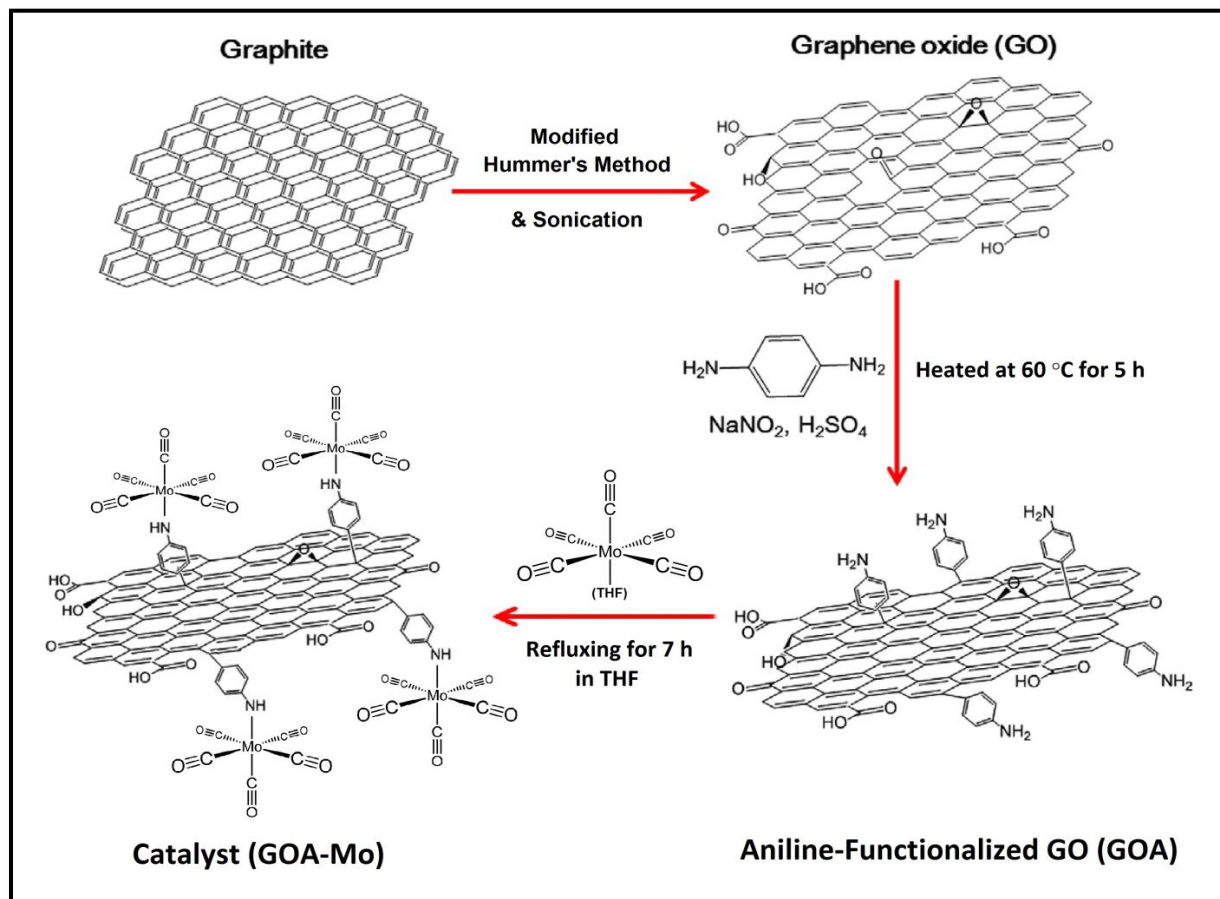
¹ Diazotization



شکل ۳-۱: شمای کلی از مراحل سنتز کامپوزیت GOA/nAg

اپوکسایش آلکن‌ها به اپوکسیدهای مربوطه یکی از موضوعات مهم در تهیه مواد شیمیایی گوناگون و از مهمترین واکنش‌های مطالعه شده می‌باشد. کاتالیز کردن این واکنش‌ها به وسیله کمپلکس‌های فلزی در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. از جمله این کمپلکس‌ها که به‌طور موفقیت‌آمیز در اپوکسایش آلکن‌ها بکار می‌روند، شامل ترکیبات حاوی فلزات Ti(IV) ، V(IV) ، Mo(IV) ، W(IV) و Mn(III) می‌باشد. در این میان کمپلکس‌های مولیبدن مؤثرترین کاتالیزگرها برای اپوکسایش انتخابی آلکن‌ها می‌باشند. از طرفی مشکلات جداسازی و استفاده مجدد از کاتالیزگر، و همچنین خالص‌سازی فرآورده‌های واکنش در مورد کاتالیزگرهای همگن موجب گشته تا کمپلکس فلزات واسطه روی سطح مواد جامد تثبیت شوند [۶۴].

یکی از روش‌های بهبود کارایی ترکیبات کاتالیزگری تثبیت کردن آنها بر روی بسترهایی است که با افزایش سطح کاتالیزگر سبب افزایش سرعت و همچنین بهبود پیشرفت فرایندهای کاتالیستی گردد؛ بعلاوه با استفاده از بسترهای ناهمگن (نظیر بسترهای کربنی) می‌توان عملیات جداسازی کاتالیزگر از محیط واکنش را (جهت حذف ناخالصی از محصولات واکنش و همچنین بازیابی آن) آسان‌تر و کم هزینه‌تر انجام داد. در پژوهش حاضر با تثبیت کمپلکس کربونیل‌دار مولیبدن بر روی گرافن آمین‌دار شده، خاصیت کاتالیستی آن و همچنین شرایط بهینه واکنش اپوکسایش برخی از آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مراحل سنتز GOA-Mo در بخش (۲-۴-۱) به‌طور مفصل و در شکل ۳-۲ مختصراً آمده است. کمپلکس هگزاکربونیل مولیبدن ابتدا با نور UV در حلال THF فعال شده (واکنش فوتولیز) سپس با از دست دادن لیگاند THF به گروه‌های آمینی بستر تثبیت می‌گردند.



شکل ۳-۲: شمای کلی از مراحل سنتز کاتالیزگر GOA-Mo

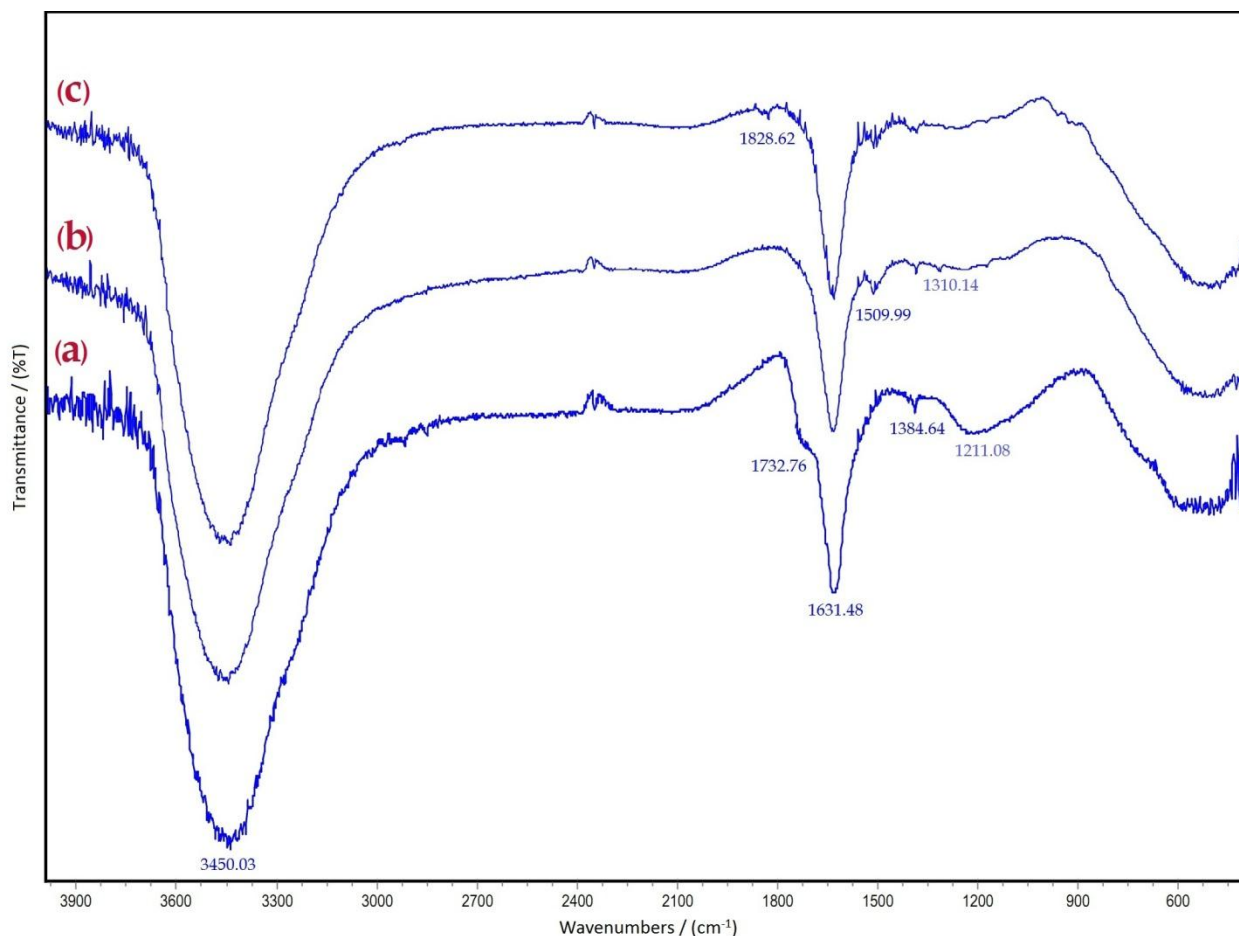
۳-۲- بررسی مراحل سنتز ترکیبات و شواهد پیشرفت هر مرحله

در بررسی مراحل سنتز کاتالیزگر برای اطمینان از موفقیت‌آمیز بودن هر مرحله، از آنالیزهای دستگاهی استفاده شد. از طیف‌سنجی ارتعاشی FT-IR جهت اطمینان از تشکیل پیوندهای مورد نظر، از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) جهت اطمینان از حضور فلزات مولیبدن و نقره، نحوه ورود آن به درون ساختار بستر و همچنین محاسبه اندازه ذرات، از تصاویر SEM برای آگاهی از چگونگی مورفولوژی سطح، نحوه پراکندگی ذرات بر روی سطح بستر و تعیین اندازه ذرات، از آنالیزهای CHN و ICP به ترتیب به منظور برآورد درصد نیتروژن، یا به عبارتی درصد آمین، و درصد فلز مولیبدن موجود در ترکیبات، و از آنالیز حرارتی STA (TG/DTA) جهت بررسی پایداری حرارتی ترکیبات استفاده شد.

۳-۲-۱- طیف‌سنجی ارتعاشی (FT-IR)

طیف FTIR مربوط سه ترکیب اکسید گرافن (GO)، اکسید گرافن آمین‌دار (GOA) و کاتالیزگر GOA-Mo در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل پیداست، نوار طیفی مربوط به GO یک پیک پهن در ناحیه 3000 تا 3700 cm^{-1} و پیک تیز در ناحیه 1631 cm^{-1} نشان می‌دهد که هر کدام به ترتیب مربوط به حرکت ارتعاشی کششی و حرکت خمشی گروه O—H موجود می‌باشد. با توجه به اینکه این پیک‌ها دارای شدت بسیار زیادتری نسبت به سایر پیک‌های موجود می‌باشند، می‌توان نتیجه گرفت که نوارهای مربوط به ارتعاشات O—H آب جذب سطحی شده بر روی GO، نوارهای ارتعاشی مربوط به گروه O—H سطحی را در بر گرفته‌اند؛ این مطلب بر خصلت آبدوستی شدید ترکیبات سنتز شده دلالت می‌کند. پیک‌های موجود در نواحی 1733 ، 1385 و 1211 به ترتیب مربوط به حرکات کششی C=O، C—OH، C—O (گروه‌های اپوکسی) می‌باشند. پس از واکنش آمین‌دار کردن وجود گروه‌های آنیلینی توسط پیک‌های ظاهر شده در طیف GOA که

مربوط به حرکات ارتعاشی حلقه بنزن/کینوید^۱ در ناحیه 1510 cm^{-1} و حرکت کششی C—N در 1310 cm^{-1} می‌باشند، اثبات شد. [۶۵ و ۶۶]. علاوه بر پیک‌های ظاهر شده، می‌توان با مقایسه طیف‌های GO و GOA مشاهده کرد که پس از آمین‌دار کردن پیک‌های نواحی 1733 cm^{-1} و 1211 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به حرکات کششی C=O و C—O (گروه‌های اپوکسی)، از بین رفته‌اند، از این امر می‌توان احتمال داد که نقاط فعال بر روی سطح GO در واکنش آمین‌دار شدن، گروه‌های مذکور می‌باشند. در طیف GOA-Mo پیک ظاهر شده در ناحیه 1829 cm^{-1} حاصل از ارتعاشات کششی نامتقارن $\text{C}\equiv\text{O}$ (گروه کربنیل متصل به Mo) می‌باشد، که به علت درصد پایین این کمپلکس بر روی بستر، این نوار به صورت ضعیف ظاهر شده است [۵۹].



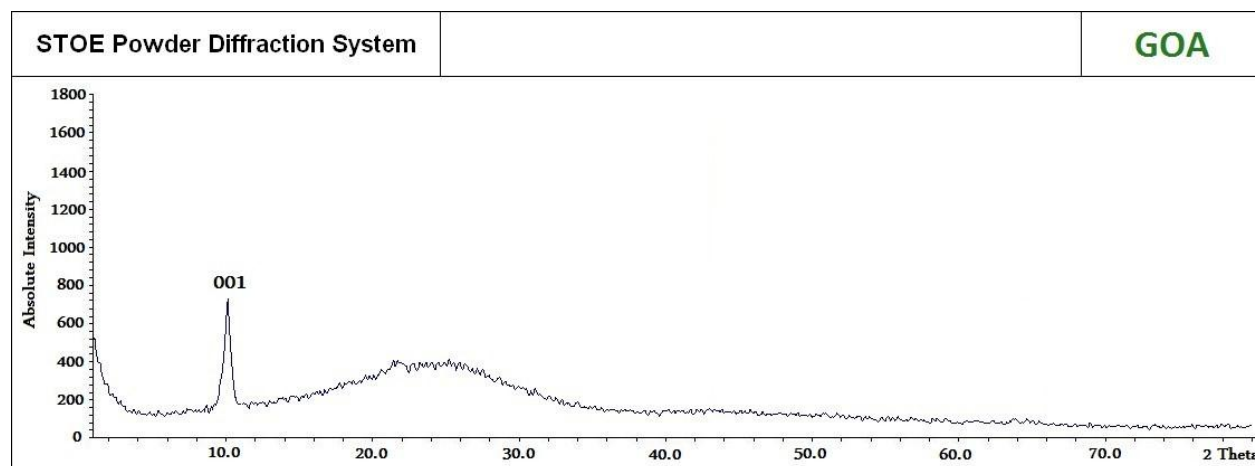
شکل ۳-۳: طیف FT-IR: (a) اکسید گرافن (GO)، (b) اکسید گرافن آمین‌دار (GOA)، (c) کاتالیزگر (GOA-Mo).

¹ Benzene/quinoid ring

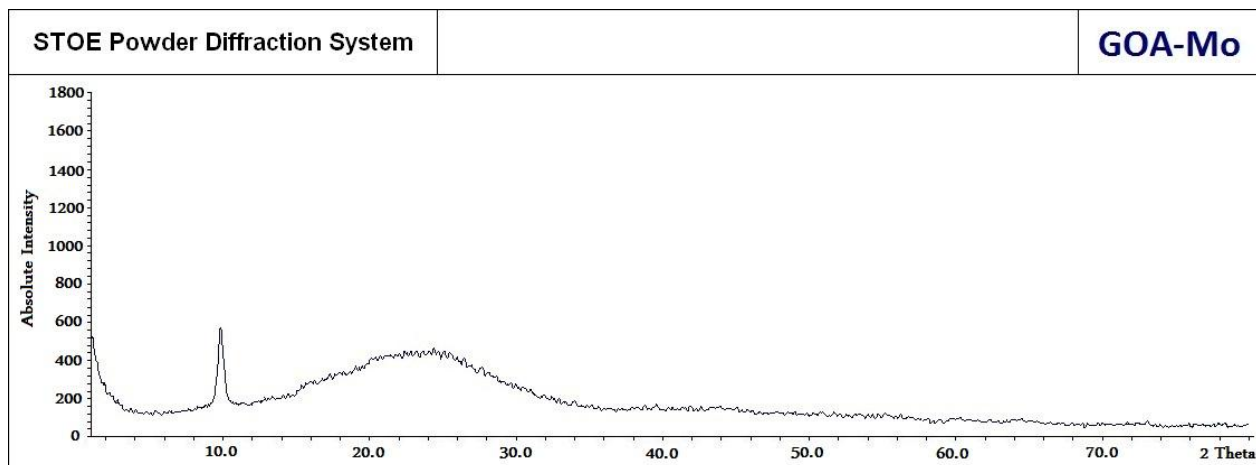
نوارهای کم شدت موجود در گستره $1000-2000\text{ cm}^{-1}$ طیف‌های FT-IR ترکیبات GOA، GO و GOA-*n* جهت وضوح بهتر، با بزرگنمایی بیشتر در پیوست ۲ آورده شده‌اند.

۳-۲-۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

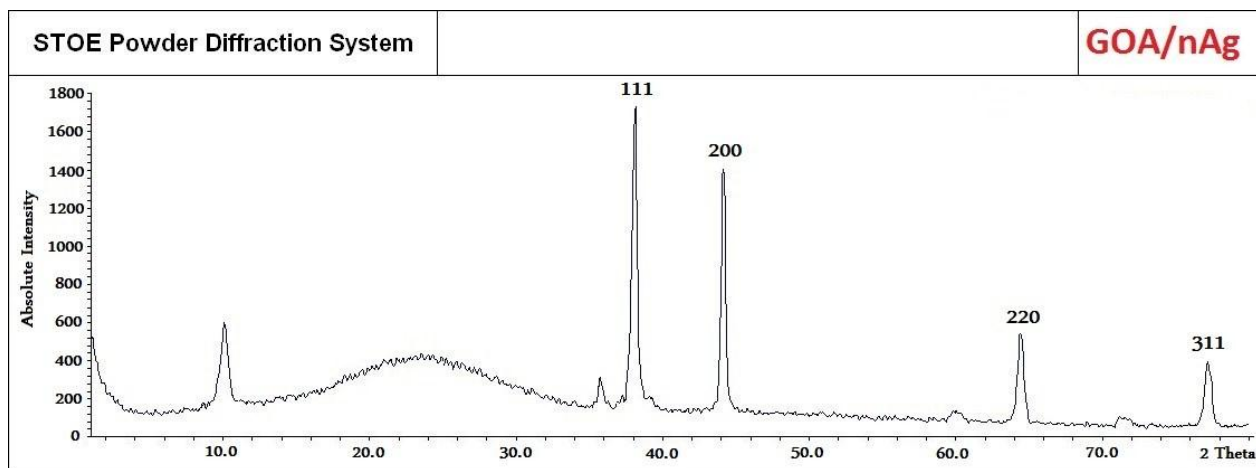
الگوی پراش پرتو X بستر GOA، کاتالیزگر GOA-Mo و کامپوزیت GOA/*n*Ag به ترتیب در شکل‌های (۳-۴)، (۳-۵) و (۳-۶) آورده شده است. نوارهای مربوط به سطح بستر متعلق به صفحه (001) مربوط به اکسید گرافن، و نوار پهن مشاهده شده در ناحیه ۱۵-۳۵ درجه (2θ) مربوط به کریستالینیتیته‌ها می‌باشد [۶۷]. این نوارها در الگوی دو ترکیب دیگر نیز، با اندکی تفاوت در شدت، ظاهر شده‌اند؛ از طرفی در الگوی پراش کاتالیزگر GOA-Mo (شکل ۳-۵) نوار دیگری بجز نوارهای بستر دیده نمی‌شود، که این نشان‌دهنده عدم ایجاد تغییر ساختاری در بستر GOA پس از اتصال کمپلکس مولیبدن می‌باشد. با مشاهده الگوی پراش کامپوزیت GOA/*n*Ag (شکل ۳-۶) می‌توان نوارهای جدیدی را که متعلق به صفحات نقره هستند، تشخیص داد [۵۷] و [۷۶]؛ همانطور که مشخص است، این نوارها به صورت مجزا از نوارهای بستر ظاهر شده‌اند، و این خود اثباتی بر عدم تغییر ساختار در بستر و بعلاوه وجود نظم شبکه‌ای در نانوذرات نقره تثبیت شده بر روی بستر است.



شکل ۳-۴: الگوی پراش پرتو X مربوط به بستر اکسید گرافن آمین‌دار (GOA).



شکل ۳-۵: الگوی پراش پرتو X مربوط به کاتالیزگر GOA-Mo.



شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو X مربوط به کامپوزیت GOA/nAg.

اندازه ذرات نقره تثبیت شده در کامپوزیت GOA/nAg به کمک معادله شرر (معادله ۳-۱) محاسبه گردید:

$$D = k\lambda / B \cos \theta \quad \text{معادله (۳-۱):}$$

که در آن k ثابت شرر (۰/۸۹)، B پهنای پیک در نیمه ارتفاع (FWHM) و θ زاویه براگ می باشد.

$$d(111) = \lambda / 2 \sin \theta_{(111)} \quad \text{معادله (۳-۲):}$$

همچنین فاصله بین صفحات و پارامتر شبکه (a)، به ترتیب، با استفاده از معادله براگ (معادله ۳-۲) و بازتاب از صفحه [111] مشخص شدند. کلیه این نتایج در جدول (۳-۱) و محاسبات مربوط به آن در پیوست ۳ آورده شده‌اند.

اندازه ذرات نقره در آنالیز SEM، در حدود ۶۵ نانومتر، و در آنالیز XRD، ۳۵ نانومتر بدست آمده است. دلیل این امر این است که SEM مورفولوژی ذرات ثانویه را نشان می‌دهد، در حالی که با محاسبات مربوط به نتایج XRD اندازه ذرات اولیه بلورک‌ها محاسبه می‌گردد.

جدول (۳-۱): اندازه متوسط ذرات (D, nm)، فاصله صفحات ($d_{(111)}$, nm) بدست آمده از XRD.

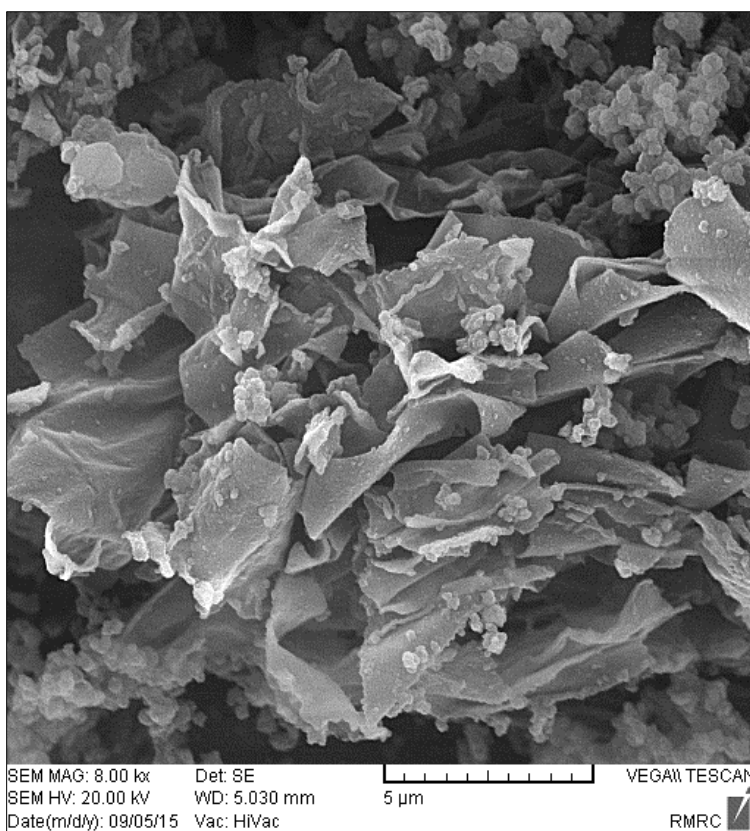
Sample	D(nm)	$d_{(111)}$ (nm)
GOA/nAg	۳۵	۲/۳۶

۳-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

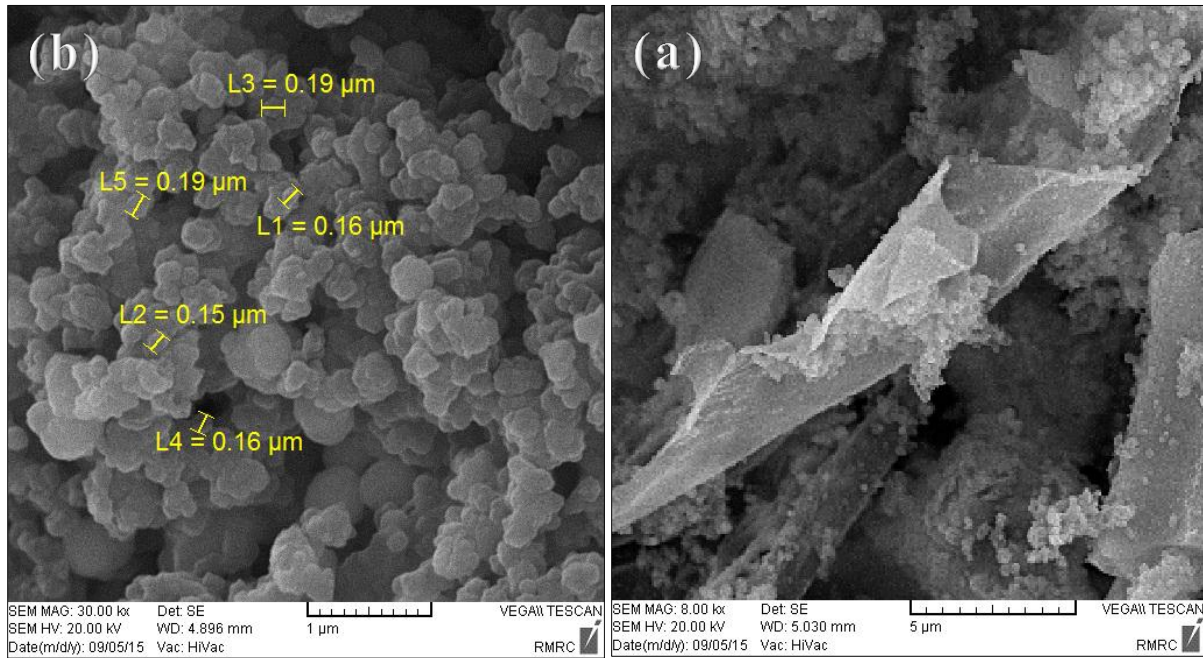
دستگاه SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است، که قادر به خلق تصاویری از سطوح مواد، به وسیله اسکن کردن آن‌ها توسط پرتویی متمرکز شده از الکترون‌ها می‌باشد. محدوده بزرگنمایی تصاویر بدست آمده از دستگاه SEM به‌طور معمول از ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر، و قدرت تفکیکی در رنج ۳ تا ۱۰۰ نانومتر هستند. با استفاده از آنالیز SEM می‌توان اطلاعاتی نظیر شکل، اندازه، نحوه پراکندگی ذرات و سایر مشخصات سطحی ساختار را بدست آورد. بدین ترتیب در تحقیق حاضر از تصاویر SEM مواد سنتز شده (بستر GOA، کاتالیزگر GOA-Mo و کامپوزیت GOA/nAg جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات آنها استفاده شد. در شکل ۳-۷ ساختار ورقه‌ای بستر GOA به‌خوبی نشان داده شده است. شکل (a) ۳-۸ نحوه پراکندگی تصادفی و، به نسبت، کلوخه‌ای کمپلکس مولیبدن بر روی بستر را نشان می‌دهد؛ اندازه ذرات در شکل (b) ۳-۸ آمده است، که در محدوده

(μm)⁻¹ ۱۰ می‌باشد. با توجه به شکل ۳-۹ نحوه پراکندگی ذرات نقره نامنظم و به صورت توده‌های تجمع یافته، با اندازه ذراتی در محدوده نانومتر مشخص شده است. نانوذرات نقره ساختاری کروی دارند.

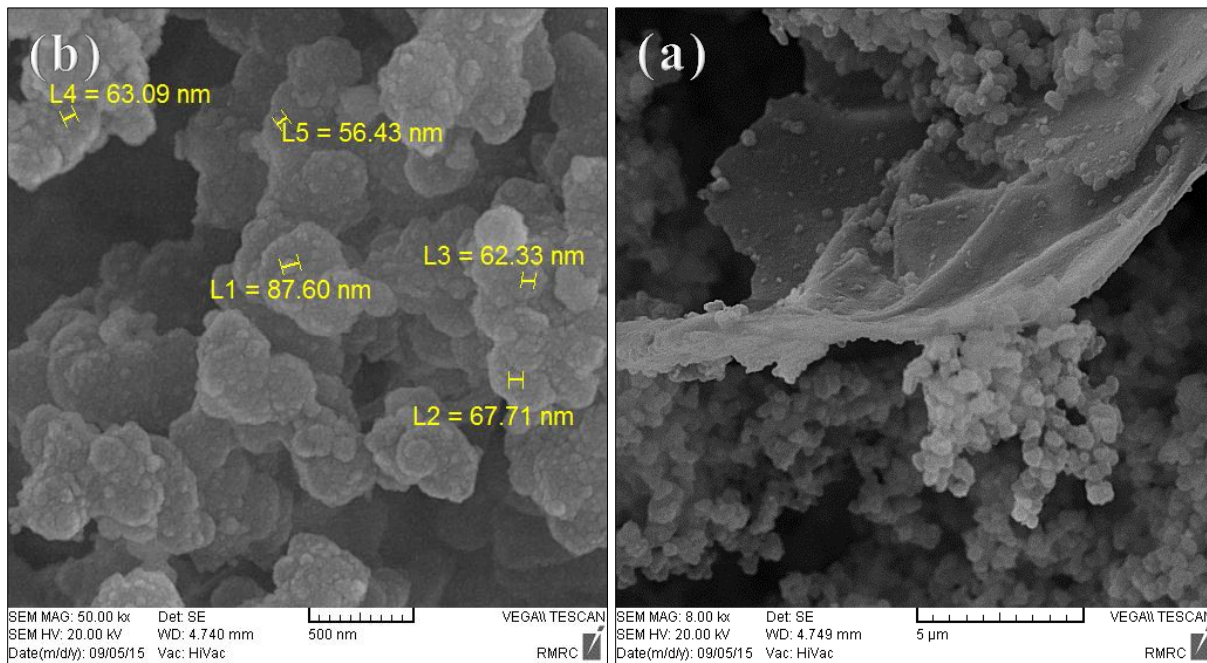
از مقایسه این تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که تجمع مجدد صفحات گرافن اکسید در دو ترکیب GOA-Mo و GOA/nAg رخ داده است؛ این تجمع در کاتالیزگر GOA-Mo به میزان بیشتری بوده، که، با توجه به آنچه در مقدمه بیان گردید، به احتمال زیاد این رخداد ناشی از شرایط محیط واکنش (مانند حلال، دما و...) می‌باشد.



شکل ۳-۷: تصویر SEM: بستر اکسید گرافن آمین‌دار (GOA) با بزرگنمایی $5 \mu\text{m}$.



شکل ۳-۸: تصویر SEM: کاتالیزر GOA-Mo: (a) بزرگنمایی 5 μm ؛ (b) بزرگنمایی 1 μm .



شکل ۳-۹: تصویر SEM: کامپوزیت GOA/nAg: (a) بزرگنمایی 5 μm ؛ (b) بزرگنمایی 500 nm.

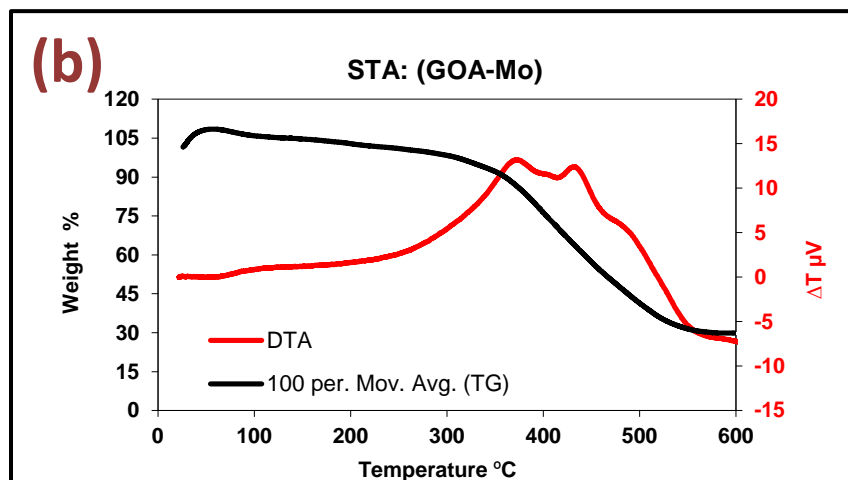
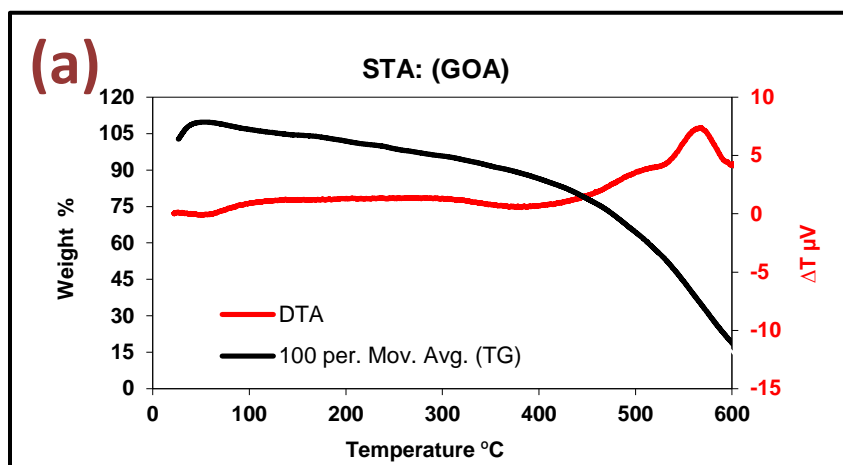
۳-۲-۴- آنالیزهای عنصری CHN و ICP

به منظور بررسی درصد وزنی فلز مولیبدن و نیتروژن لیگاند PPD موجود در کاتالیزگر GOA-Mo، به ترتیب از آنالیزهای عنصری ICP و CHN استفاده گردید. با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیزهای مذکور، درصد وزنی عنصر مولیبدن ۸/۶۵٪ (معادل ۰/۹ mmol/g) و عنصر نیتروژن ۲/۴۶٪ (معادل ۱/۷۶ mmol/g) بود. مطابق با این نتایج، ۵۱/۲۳٪ از آمین‌های متصل به بستر به وسیله کمپلکس مولیبدن اشغال شده است.

۳-۲-۵- آنالیز حرارتی STA (TG/DTA)

پایداری حرارتی دو ترکیب GOA و GOA-Mo توسط آنالیز حرارتی STA بررسی و منحنی‌های بدست آمده به ترتیب در شکل ۱۰-۳(a) و ۱۰-۳(b) نمایش داده شده‌اند. با در نظر گرفتن روند منحنی‌های هر دو ترکیب، کاهش وزن ۵ درصدی در نمودار TG، در محدوده دمایی $100-300^{\circ}\text{C}$ ، که با افزایش ناچیز ΔT همراه بوده را می‌توان به خروج آب سطحی و همچنین پیرولیز گروه‌های اکسیژن‌دار نسبت داد [۶۶]. با توجه به اینکه شروع تجزیه حرارتی بستر گرافنی می‌تواند از دمای 500°C تا دماهایی بالاتر از 700°C باشد (بسته به ضخامت ورقه-های گرافن) [۶۶ و ۶۸] می‌توان کاهش وزن زیاد در محدوده دمایی $400-600^{\circ}\text{C}$ را که با افزایش شدید ΔT همراه است، به تجزیه گروه‌های آنیلینی به همراه بستر گرافن نسبت داد (شکل ۱۰-۳(a)). در نمودار آنالیز حرارتی ترکیب GOA-Mo (شکل ۱۰-۳(b))، افت شدید وزن همراه با افزایش ΔT از دمای پایین‌تری نسبت به ترکیب GOA شروع می‌شود. کاهش وزن همراه با اولین پیک گرمازا در دمای 380°C مربوط به تجزیه کمپلکس مولیبدن و خروج گروه‌های کربونیل آن می‌باشد؛ دومین پیک‌های گرمازای بعدی در ناحیه 450°C تا 550°C مربوط به تجزیه شدن گروه‌های آنیلینی به همراه سوختن بستر گرافنی هستند. قابل ذکر است که تمامی پیک‌ها حداقل با یک پیک دیگر همپوشانی کرده است، که در نتیجه این همپوشانی منحنی TG تنها یک افت وزنی پیوسته را بین درصدهای وزنی ۹۵ تا ۳۰ نشان می‌دهد، بنابراین هیچ‌یک از پیک‌ها را نمی‌توان به خروج منفرد

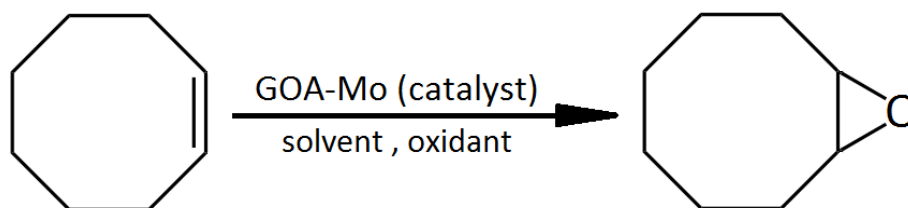
یک ترکیب نسبت داد. با توجه به منحنی TG، میزان خاکستر باقی‌مانده از تجزیه حرارتی کاتالیزگر GOA-Mo حدود ۳۰٪ است، این مقدار مربوط به باقی‌مانده کربنی حاصل از بستر بوده که حاوی اکسید مولیبدن نیز می‌باشد. با توجه به اینکه در نمودار TG ترکیب GOA شیب نمودار به حالت افقی نرسیده است، قادر به تعیین درصد وزنی خاکستر باقی‌مانده از تجزیه حرارتی ترکیب GOA نخواهیم بود.



شکل ۳-۱۰: نمودار آنالیز حرارتی: (a) اکسید گرافن آمین‌دار GOA، (b) کاتالیزگر GOA-Mo.

۳-۳- بررسی خاصیت کاتالیزگری GOA-Mo و بهینه‌سازی شرایط واکنش

جهت بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها، ابتدا با استفاده از سیکلواکتن به‌عنوان آلکن پایه، پارامترهای مؤثر در این واکنش کاتالیستی (نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، زمان واکنش و دفعات بازیابی کاتالیزگر) بهینه شدند، و در ادامه با در نظر گرفتن مقادیر بهینه بدست آمده، کارایی کاتالیزگر در واکنش برخی از آلکن‌های دیگر بررسی شد.



شکل ۳-۱۱: طرح کلی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo.

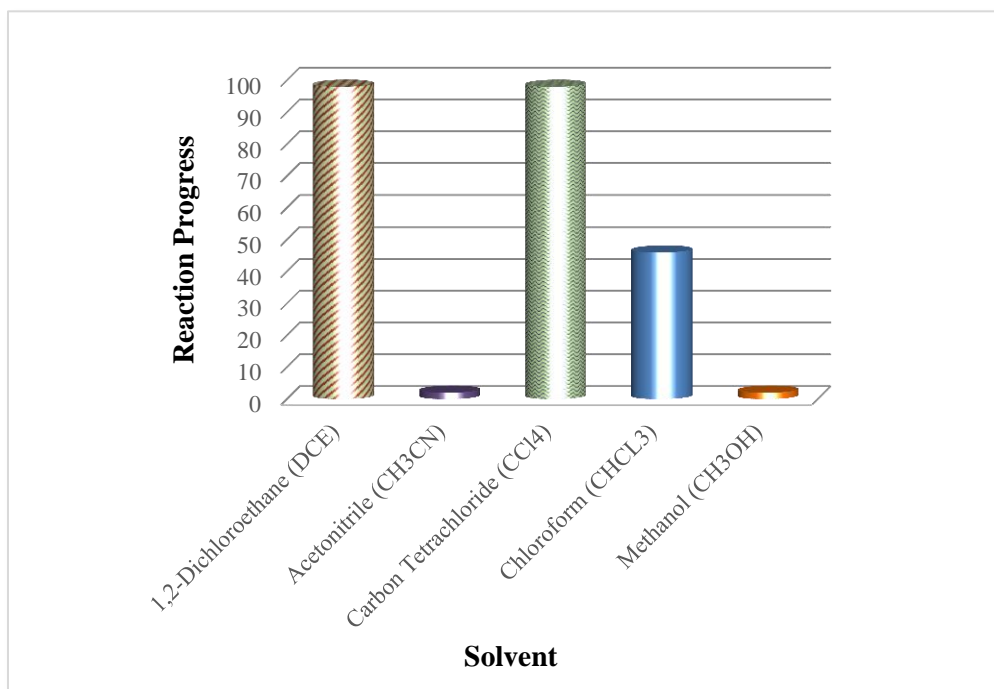
۳-۳-۱- بررسی اثر نوع حلال

همانطور که در بخش (۲-۶-۱) ذکر گردید، جهت بررسی اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo، از حلال‌های ۱ و ۲-دی‌کلرو اتان، استونیتریل، تتراکلرید کربن، کلروفرم و متانول استفاده شد. با توجه به نتایج حاصل، که در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌هایی مانند متانول و استونیتریل بازده بسیار کمی داشت؛ علت آن را می‌توان به قدرت کوئوردیناسیون بالای حلال نسبت داد؛ این نوع حلال‌ها با کئوردینه شدن به فلز مرکزی، با واکنشگر رقابت نموده و مانع اتصال آن به فلز مرکزی می‌شود، از این رو پیشرفت واکنش کند می‌گردد. از طرف دیگر، حلال‌های هیدروکربنی کلردار، به دلیل عدم توانایی کئوردینه شدن به فلز مرکزی، در پیشرفت واکنش خلی ایجاد نمی‌کنند و در نتیجه واکنش به خوبی پیش می‌رود؛ این در حالیست که، واکنش در حضور حلال ۱ و ۲-دی‌کلرو اتان و تتراکلرید کربن حداکثر بازده را داشته است. یکی از دلایل آن نقطه جوش بالای این دو حلال

نسبت به کلروفرم (BP= ۶۱/۱۵°C) می‌باشد {هر سه حلال جزء حلال‌های هیدروکربنی کلردار هستند} [۶۹]. با توجه به اینکه دما در پیشرفت این نوع واکنش‌ها اثر مستقیم دارد، حلال ۱ و ۲-دی‌کلرو اتان با داشتن نقطه جوشی برابر با ۸۴°C به عنوان حلال بهینه در نظر گرفته شد. همچنین این حلال نسبت به تتراکلرید کربن از صرفه اقتصادی بالاتری برخوردار است، که این خود از جمله پارامترهای مهم در بخش صنعت می‌باشد.

جدول (۲-۳): اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۹۰ دقیقه.

حلال	بازده واکنش
۱ و ۲-دی‌کلرو اتان (DCE)	۹۸٪
استونیتریل (CH ₃ CN)	ناچیز
تتراکلرید کربن (CCl ₄)	۹۸٪
کلروفرم (CHCl ₃)	۴۶٪
متانول (CH ₃ OH)	ناچیز



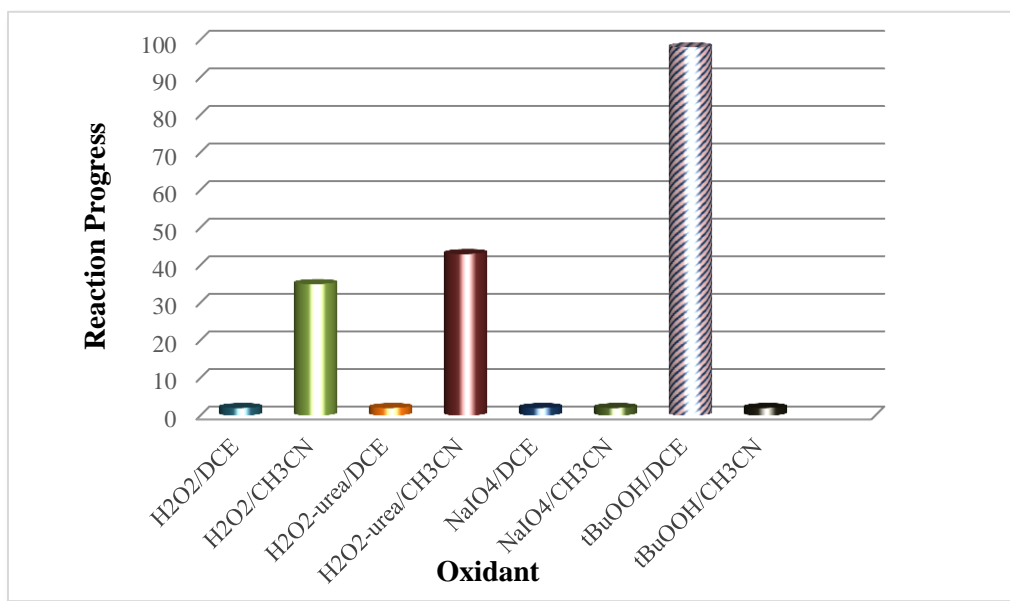
شکل ۳-۱۲: اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۹۰ دقیقه.

۳-۳-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

در بررسی اثر نوع اکسنده، همانطور که در بخش (۲-۶-۲) ذکر گردید، اثر ۴ نوع اکسنده {هیدروژن پراکسید، اوره-هیدروژن پراکسید، سدیم پیریدات و ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید}، هر کدام در ۲ نوع حلال {۱و۲-دی-کلرواتان (DCE) و استونیتریل}، طی ۸ واکنش مورد بررسی قرار گرفت. با در نظر گرفتن داده‌های بدست آمده، که در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده‌اند، می‌توان نتیجه گرفت که ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) در حلال ۱و۲-دی-کلرواتان بهترین اکسنده در این میان بوده است. با توجه به اینکه نحوه انتقال اکسیژن از اکسنده‌ها به آلکن‌ها از مکانیسم‌های متفاوتی تبعیت می‌کند، دلیل عملکرد بالای اکسنده TBHP، مکانیسم انتقال اکسیژن آن می‌باشد؛ زیرا مکانیسم انتقال اکسیژن از این اکسنده به آلکن‌ها در حلال‌های غیرقطبی، توسط کمپلکس مولیبدن، به دلیل نیازمندی به انرژی اکتیواسیون کمتر، راحت‌تر از سایر اکسنده‌ها صورت می‌گیرد. [۷۰]. بنابراین اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال ۱و۲-دی-کلرواتان به عنوان اکسنده بهینه جهت انجام ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

جدول (۳-۳): اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۹۰ دقیقه.

اکسنده	حلال	بازده واکنش
H_2O_2	DCE	ناچیز
	CH_3CN	۳۵٪
H_2O_2 -Urea	DCE	ناچیز
	CH_3CN	۳۳٪
$NaIO_4$	DCE	ناچیز
	CH_3CN	ناچیز
tBuOOH	DCE	۹۸٪
	CH_3CN	ناچیز



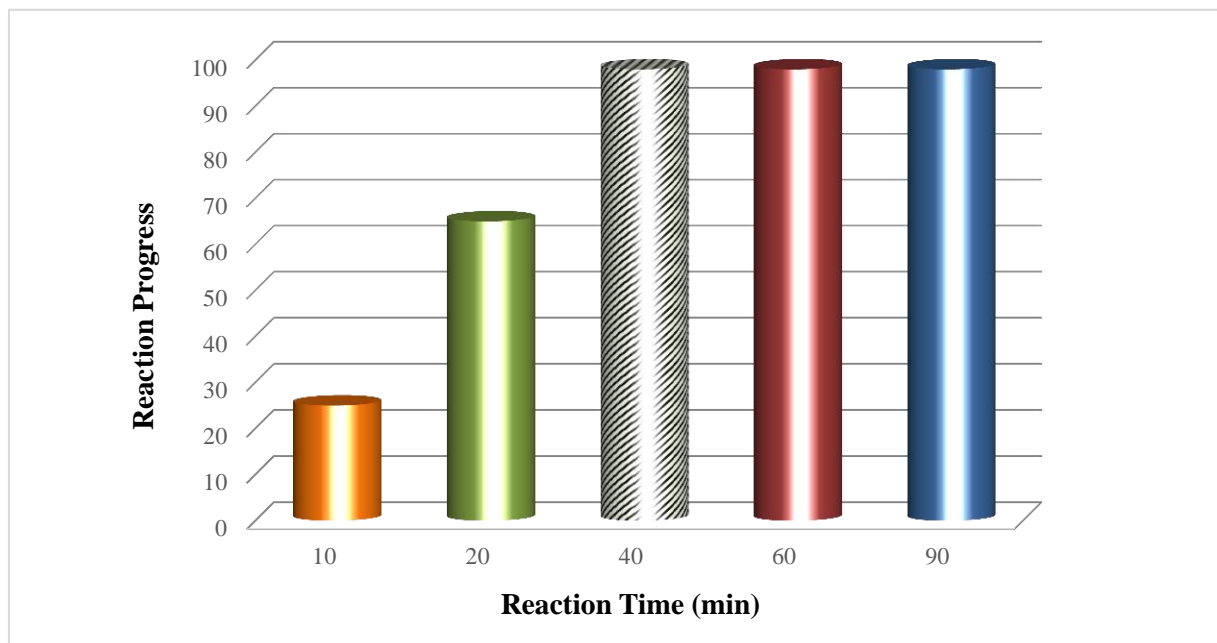
شکل (۳-۱۳): اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال، با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۹۰ دقیقه.

۳-۳-۳- بررسی اثر زمان واکنش

این پارامتر نیز مطابق با آنچه در بخش (۲-۶-۳) گفته شد، در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه بررسی شد. همانطور که در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۳) نشان داده شده، داده‌های بدست آمده حاکی از آن است که واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo در مدت ۴۰ دقیقه به حداکثر بازده خود رسیده است؛ بنابراین زمان بهینه برای این واکنش، ۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۴): اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال (۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، در دمای جوش حلال و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo).

زمان (min)	بازده واکنش
۱۰	۲۵%
۲۰	۶۵%
۴۰	۹۸%
۶۰	۹۸%
۹۰	۹۸%



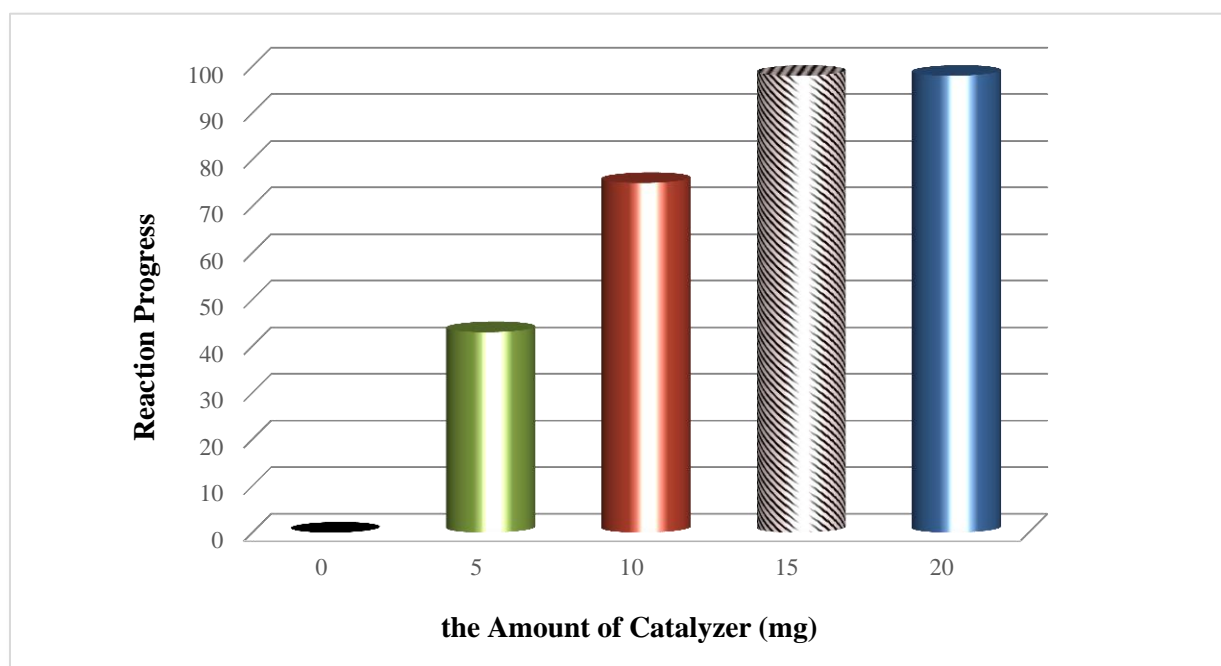
شکل (۳-۱۴): اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱-۲ دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP، در دمای جوش حلال و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo.

۳-۳-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

جهت بررسی اثر مقدار کاتالیزگر، براساس آنچه در بخش (۲-۶-۴) گفته شد، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال ۱-۲ دی کلرواتان و در حضور مقادیر مختلفی از کاتالیزگر (۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم) انجام شد. داده-های جمع آوری شده در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۵) نشان می دهند، در غیبت کاتالیزگر واکنش پیشرفتی نداشته و با افزایش مقدار کاتالیزگر، پیشرفت واکنش بهبود یافته است، تا جایی که با استفاده از ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر حداکثر بازده حاصل شد؛ بنابراین مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، جهت انتقال به آلکن می باشد.

جدول (۳-۵): اثر مقدار کاتالیزگر GOA-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱و۲-دی-کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، در دمای جوش حلال و به مدت ۴۰ دقیقه.

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده واکنش
۰	۰٪
۵	۴۳٪
۱۰	۷۵٪
۱۵	۹۸٪
۲۰	۹۸٪



شکل (۳-۱۵): اثر مقدار کاتالیزگر GOA-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱و۲-دی-کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، در دمای جوش حلال و به مدت ۴۰ دقیقه.

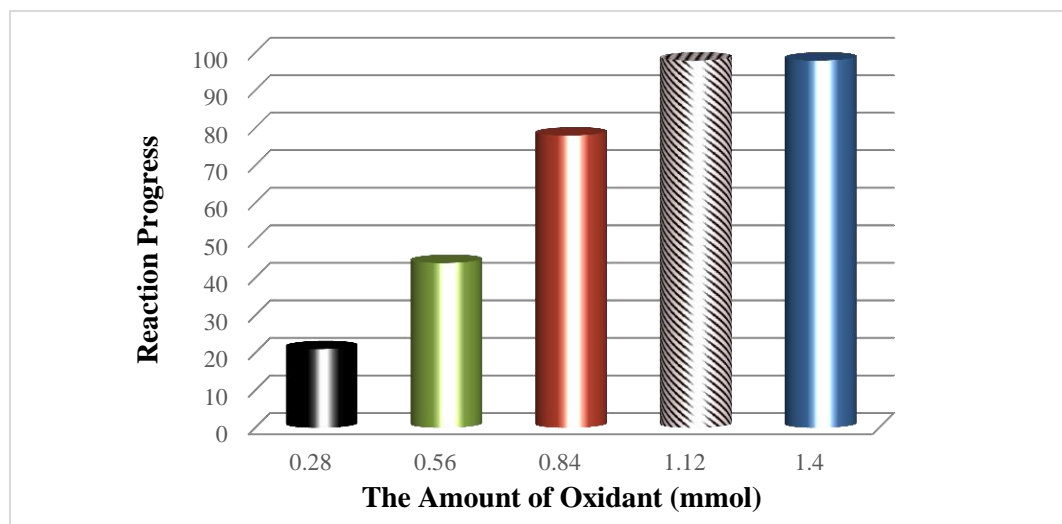
۳-۳-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی این پارامتر، مطابق با روش گفته شده در بخش (۲-۶-۵)، واکنش‌هایی با مقادیر مختلفی از اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۲۸، ۰/۵۶، ۰/۸۴، ۱/۱۲ و ۱/۴ میلی مول) انجام شد؛ و داده‌های بدست آمده در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. همانطور که پیش‌بینی می‌شد، با افزایش

مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافت و بیشترین بازده در مقادیر ۱/۱۲ و ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP مشاهده می شود. بنابراین، مقدار ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان مقدار بهینه گزارش شد.

جدول (۳-۶): اثر مقدار اکسنده (TBHP) در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در دمای جوش حلال، با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۴۰ دقیقه.

مقدار اکسنده (mmol)	بازده واکنش
۰/۲۸	۲۱٪
۰/۵۶	۴۴٪
۰/۸۴	۷۸٪
۱/۱۲	۹۸٪
۱/۴	۹۸٪



شکل ۳-۱۶: اثر مقدار اکسنده (TBHP) در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در دمای جوش حلال، با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo و به مدت ۴۰ دقیقه.

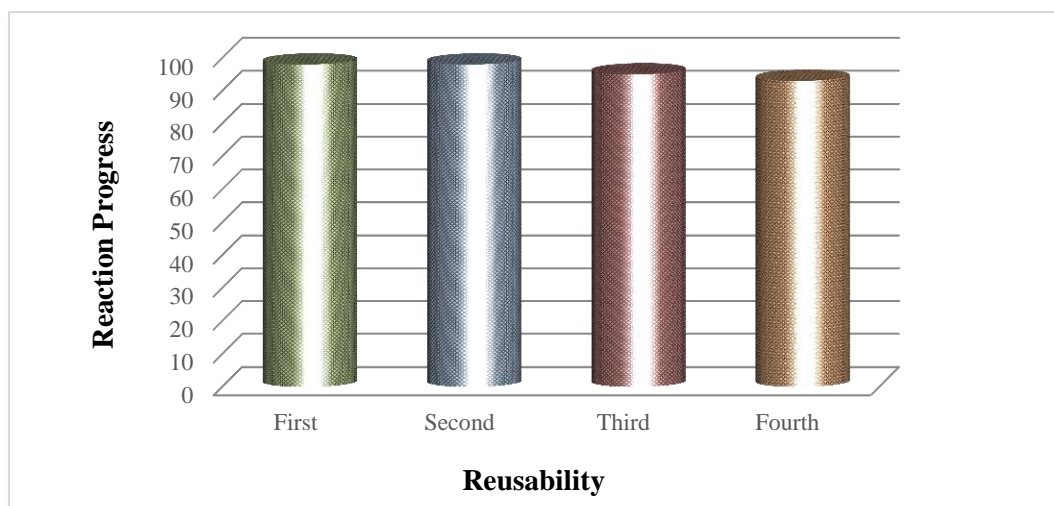
۳-۳-۶- بررسی بازیابی کاتالیزگر

نحوه بررسی تأثیر دفعات بازیابی کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo در بخش (۲-۶-۶) بیان شده و داده‌های بدست آمده در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۷) مرتب شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهد، کاتالیزگر GOA-Mo

قدرت کاتالیزگری خود را پس از ۴ بار به کار گیری به خوبی حفظ کرده است، که این نشانگر پایداری و طول عمر بالای کاتالیزگر می باشد. بازده واکنش طی مراحل بازیابی، ۵ 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؛ در نتیجه توانایی در حفظ خصلت کاتالیستی را می توان ناشی از بالا بودن قدرت پیوند فلز مولیبدن با آمین روی بستر، و همچنین عدم حضور کمپلکس های مولیبدن کئوردینه نشده با آمین (جذب سطحی شده) در این کاتالیزگر دانست.

جدول ۳-۷: اثر تعداد دفعات استفاده از کاتالیزگر GOA-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در دمای جوش حلال، در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر و به مدت ۴۰ دقیقه.

بازده واکنش	دفعات استفاده از کاتالیزگر
۹۸٪	۱
۹۸٪	۲
۹۵٪	۳
۹۳٪	۴



شکل ۳-۱۷: اثر تعداد دفعات استفاده از کاتالیزگر GOA-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در دمای جوش حلال، در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر و به مدت ۴۰ دقیقه.

۳-۳-۷- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo

با توجه به نتایج بدست آمده از بهینه سازی پارامترهای موثر در پیشرفت واکنش اپوکسایش کاتالیستی، شرایط ایده آل برای اپوکسایش سیکلواتن به صورتی که در جدول (۳-۸) آمده، می باشد.



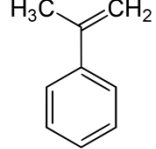
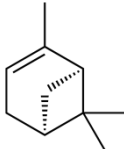
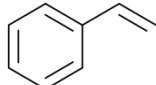
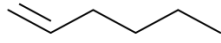
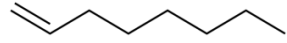
جدول ۳-۸: جمع بندی بهینه پارامترهای مؤثر در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواتن با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo.

حلال	۲و۱-دی کلرواتان (DCE)
اکسنده	ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)
زمان واکنش	۴۰ (min)
مقدار کاتالیزگر	۱۵ (mg)
مقدار اکسنده	۱/۱۲ (mmol)

۳-۳-۸- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo

مطابق با آنچه در بخش ۲-۴-۵ گفته شد، جهت بررسی کارایی کاتالیزگر GOA-Mo، اپوکسایش ۶ نوع آلکن مختلف در حضور این کاتالیزگر مورد آزمون قرار گرفت. داده های بدست آمده در جدول (۳-۹) آورده شده است. همه واکنش ها با ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر GOA-Mo، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۲و۱-دی کلرواتان انجام شد. همانطور که از نتایج بدست آمده پیداست [جدول (۳-۹)]، واکنش اپوکسایش آلکن های انتهایی نیاز به مدت زمان بیشتری نسبت به سایر آلکن های مورد بررسی داشته است. این افزایش در زمان واکنش را می توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد؛ برعکس، هرچه آلکن الکترون دهنده تر باشد در واکنش اپوکسایش راحت تر شرکت می کند و در نتیجه به زمان کمتری جهت انجام واکنش نیاز خواهد بود. از آنجایی که آلکن های انتهایی ویژگی الکترون دهنده کمی دارند، واکنش اپوکسایش آن ها در مدت زمان طولانی تری انجام می شود.

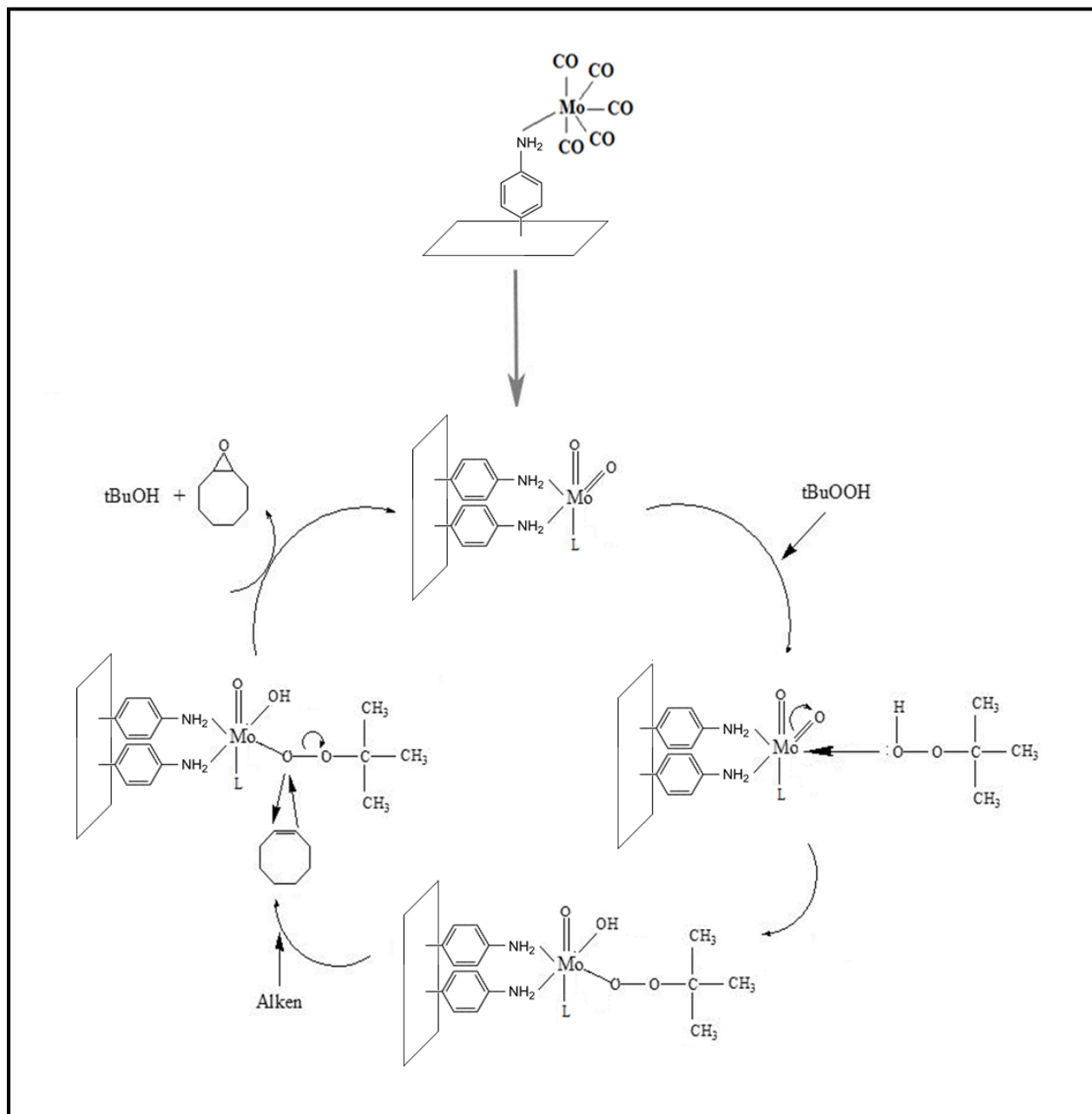
جدول ۳-۹: نتایج بدست آمده از واکنش اپوکسایش آلکن‌های مختلف، در حضور ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo و ۲ میلی‌لیتر حلال (۱-۲ دی‌کلرواتان).

آلکن	ساختار	زمان واکنش (min)	بازده واکنش
سیکلوهگزن		۴۰	۹۸٪
سیکلواکتن		۴۰	۹۲٪
α -متیل استایرن		۶۰	۹۰٪
α -پینن		۶۰	۸۳٪
استایرن		۹۰	۸۱٪
۱-هگزن		۹۰	۴۵٪
۱-اکتن		۹۰	۵۳٪

۳-۳-۹- مکانیسم پیشنهادی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo

مکانیسم احتمالی برای اپوکسایش آلکن‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و در حضور کاتالیزگر GOA-Mo در شکل (۳-۱۸) آمده است. کربونیل کمپلکس مولیبدن متصل به کاتالیزگر به عنوان پیش‌ساز عمل کرده و با اضافه شدن ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، به جزء فعال متال‌اکسوی مولیبدن (VI) تبدیل شده و سپس این جزء فعال وارد چرخه کاتالیستی می‌گردد. کمپلکس مولیبدن (VI) به عنوان اسید لوویس عمل می‌کند و باعث تسهیل تفکیک پیوند O-O موجود در TBHP می‌شود. در ادامه اتم اکسیژن نزدیک‌تر به اتم فلز

مرکزی جهت حمله به پیوند دوگانه آلکن فعال می شود. اکسیژن دورتر یک لیگاند ترک کننده مناسب به شکل R-O را تشکیل می دهد. در نهایت فرآیند اپوکسایش انجام شده و کاتالیزگر به شکل نخستین خود باز میگردد.



شکل (۳-۱۸): مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن GOA-Mo.

جدول ۳-۱۰: مقایسه کاتالیزگر GOA-Mo با سیستم‌های کاتالیزگری مشابه.

منبع	مقدار کاتالیزگر	زمان	% بازده	مقدار سیکلواکتن (mmol)	کاتالیزگر	TOF ^۱ (h ^{-۱})
[۷۱]	۰/۰۰۸۷	۴/۵ h	۹۰	۰/۵	MoO ₂ (acac)@AFN	۱۱/۴۹
[۷۲]	۰/۰۱۲۷	۲ h	۹۵	۰/۵	DETA-MIL-101[MoO ₂ (acac)]	۱۸/۷
[۷۳]	۰/۰۰۱۸۸	۱۲ h	۷۱	۱	SBA/HMPAMo	۳۱/۴۷
[۷۴]	۱۰/۷	۸ h	۵۸	۵	MoO ₂ ^{VI} T-10%	۳۳/۷
-	۰/۰۱۳۵	۴۰ min	۹۸	۰/۵	GOA-Mo	۵۴/۴۴

^۱ Turnover Frequency

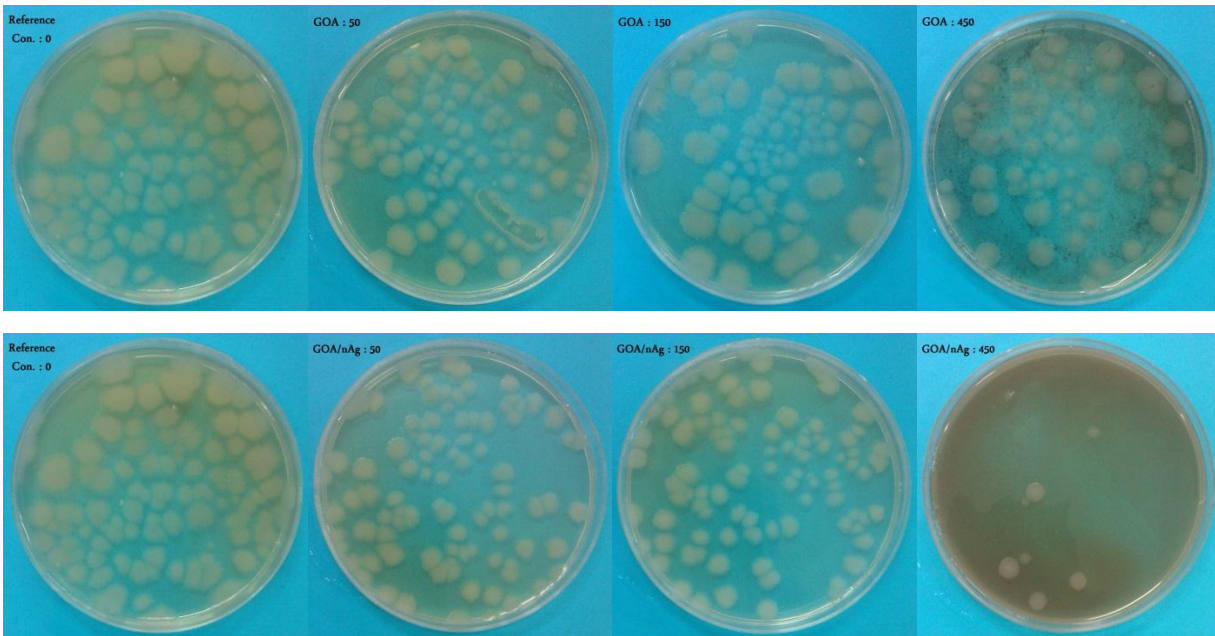
۳-۴- بررسی خواص ضد میکروبی کامپوزیت GOA/nAg

در بررسی خواص ضد میکروبی کامپوزیت سنتز شده (GOA/nAg)، همانطور که در بخش تجربی گفته شد، از دو نوع باکتری متفاوت با نام‌های باسیلوس سوبتیلیس (گرم مثبت) و سودوموناس سرینگه (گرم منفی)، و دو نوع قارچ با نام‌های آلترناریا سولانی و فوزاریوم آکسیسپوروم استفاده گردید و با توجه به میزان رشد باکتری‌ها و قارچ‌ها در غلظت‌های مختلف از GOA/nAg، خواص ضدباکتری و ضدقارچی کامپوزیت بررسی شد.

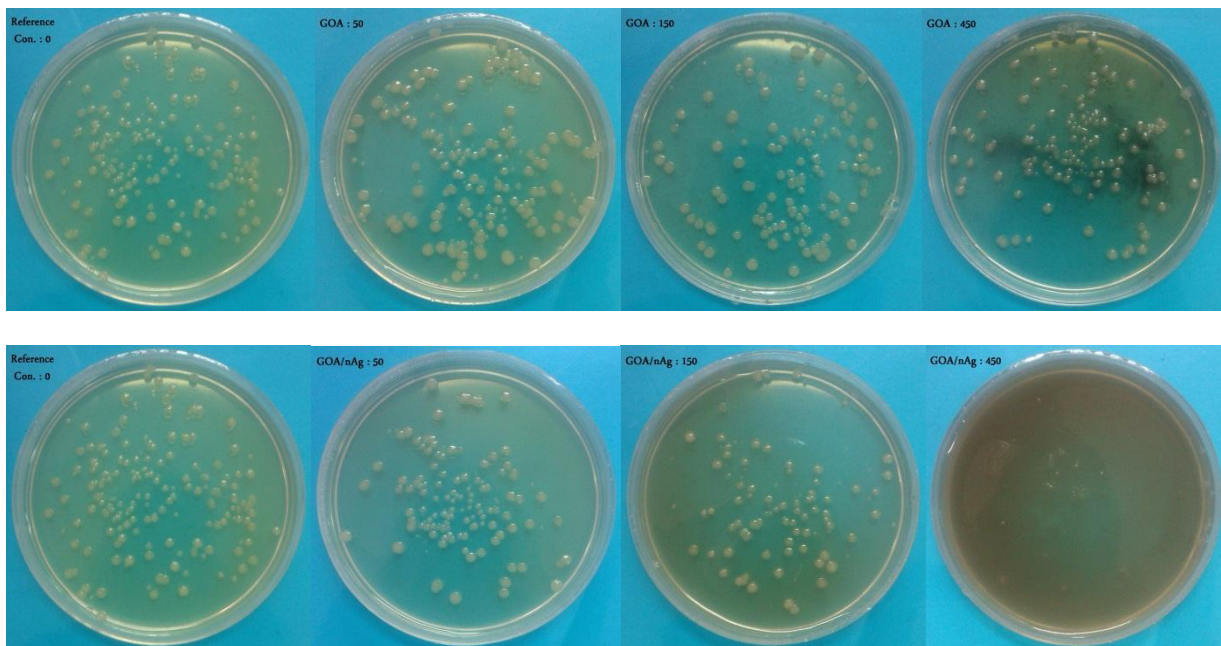
۳-۴-۱- بررسی خاصیت ضدباکتری کامپوزیت GOA/nAg

با توجه به آنچه در بخش ۲-۶-۱ آمده است، جهت بررسی خاصیت ضدباکتری کامپوزیت GOA/nAg و همچنین داشتن برداشتی معقول و منطقی از نتایج حاصله، میزان رشد دو باکتری گرم مثبت و گرم منفی در حضور مقادیر مشخصی از کامپوزیت سنتزی و بستر GOA به صورت مجزا مورد آزمون قرار گرفت. داده‌های بدست آمده از این دو آزمون در جدول (۳-۱۱) و شکل‌های (۳-۲۱)، (۳-۲۲)، (۳-۲۳) و (۳-۲۴) آورده شده است. با در نظر گرفتن این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت ترکیبات مورد بررسی ارتباطی مستقیم با میزان جلوگیری در رشد هر دو نوع باکتری داشته است؛ این در حالی است که قدرت مهارکنندگی بستر GOA، در هر سه غلظت استفاده شده از آن، چندان زیاد نمی‌باشد. از طرف دیگر، کامپوزیت GOA/nAg قدرت مهارکنندگی خوبی را در برابر هر دو نوع باکتری داشته است؛ این توانایی به‌ویژه در غلظت $(450 \mu\text{g}/\text{ml})$ به نحو چشم‌گیری نمایان شده است.

شکل‌های (۳-۱۹) و (۳-۲۰) تعداد کلنی‌های رشد کرده در غلظت‌های مختلف از ترکیبات GOA و GOA/nAg را، به ترتیب برای دو باکتری باسیلوس سوبتیلیس و سودوموناس سرینگه نشان می‌دهند.



شکل ۳-۱۹: میزان رشد باکتری باسیلوس سوبتیلیس در حضور دو ترکیب مورد استفاده در آزمون (از بالا به پایین: GOA و GOA/nAg)، با غلظت‌های متفاوت (از چپ به راست: ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ µg/ml).



شکل ۳-۲۰: میزان رشد باکتری سودوموناس سرینگه در حضور دو ترکیب مورد استفاده در آزمون (از بالا به پایین: GOA و GOA/nAg)، با غلظت‌های متفاوت (از چپ به راست: ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ µg/ml).

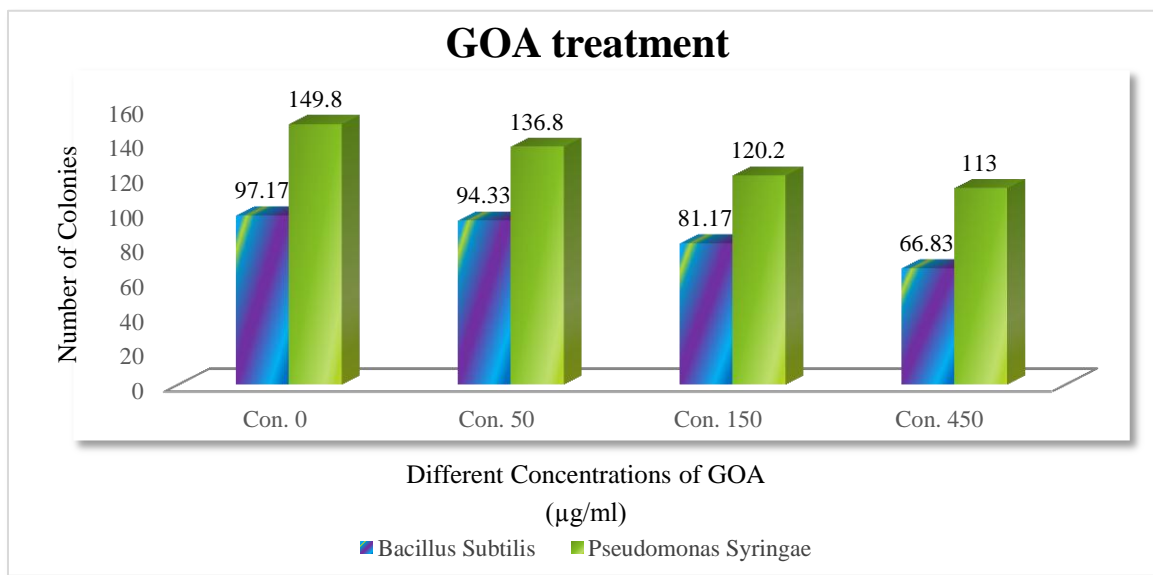
جدول ۳-۱۱: داده‌های بدست آمده از بررسی خاصیت ضدباکتری دو ترکیب GOA و GOA/nAg در برابر دو باکتری باسیلوس سوبتیلوس و سودوموناس سرینگه (برحسب تعداد کلنی‌های تشکیل شده).

	<i>B. subtilis</i>								<i>P. syringae</i>							
	24 h				48 h				24 h				48 h			
	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)				Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)				Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)				Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)			
	0	50	150	450	0	50	150	450	0	50	150	450	0	50	150	450
GOA (NC)	۹۴/۳۳	۹۳/۳۳	۸۰/۰۰	۶۶/۰۰	۱۰۰/۰۰	۹۵/۳۳	۸۲/۳۳	۶۷/۶۷	۱۳۸/۰۰	۱۲۷/۰۰	۱۱۰/۶۷	۱۰۵/۶۷	۱۶۱/۶۷	۱۴۶/۶۷	۱۲۹/۶۷	۱۲۰/۳۳
GOA/nAg (NC)	۹۴/۳۳	۸۸/۰۰	۷۳/۳۳	۵/۶۷	۱۰۰/۰۰	۸۹/۳۳	۷۴/۶۷	۱۱/۶۷	۱۳۸/۰۰	۱۲۰/۳۳	۷۰/۶۷	۱۴/۶۷	۱۶۱/۶۷	۱۳۲/۰۰	۹۴/۳۳	۲۷/۳۳

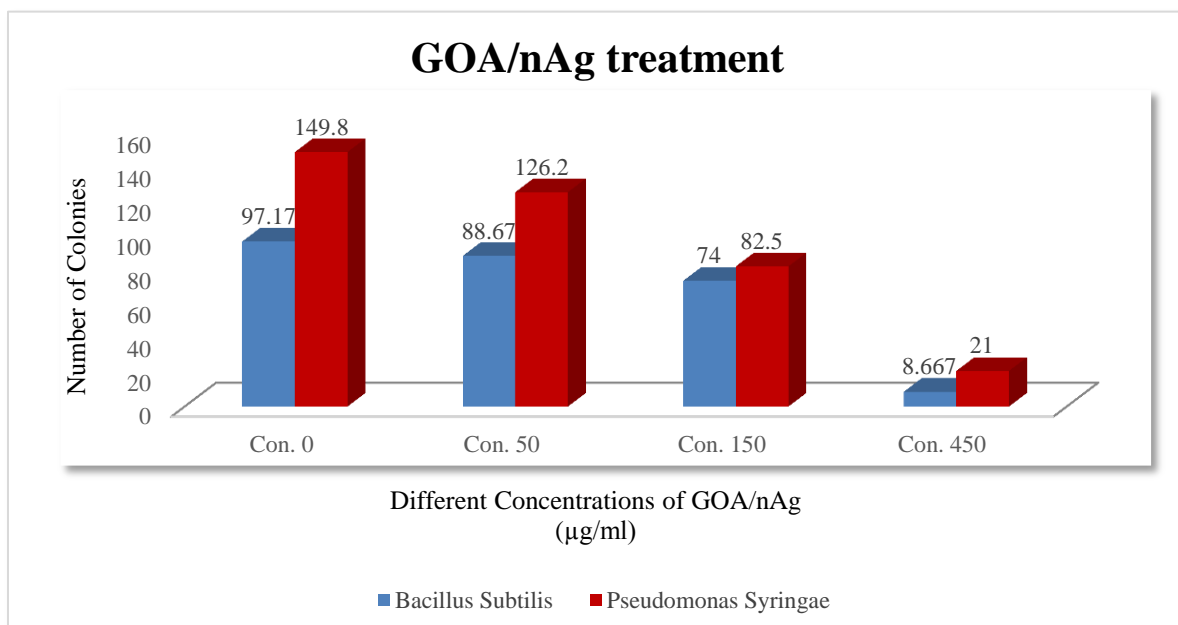
* تعداد کلونی‌ها (Number of Colonies)

با توجه به نمودار موجود در شکل (۳-۲۲)، که تنها دو پارامتر نوع باکتری و غلظت GOA/nAg را مورد مقایسه قرار داده است، این نتیجه حاصل می‌شود که حداکثر اثر مهارکنندگی کامپوزیت، در غلظت ($450 \mu\text{g}/\text{ml}$) بوده و میزان آن بر روی باکتری گرم مثبت باسیلوس سوبتیلیس کمی بیشتر از باکتری گرم منفی سودوموناس سرینگه بوده است. درصد این ماکسیمم مهارکنندگی برای هر کدام از باکتری‌های مذکور به ترتیب، $91/08\%$ و $85/98\%$ می‌باشد. شکل (۳-۲۱) نمودار مقایسه همین پارامترها را که از بررسی ترکیب GOA است نشان می‌دهد. همانطور که گفته شد در مورد این ترکیب نیز غلظت ($450 \mu\text{g}/\text{ml}$) مؤثرترین غلظت بوده که با توجه به آن، ماکسیمم درصد مهارکنندگی این ترکیب برای باکتری باسیلوس سوبتیلیس $31/22\%$ و برای باکتری سودوموناس سرینگه $24/57\%$ برآورد شده است. برای داشتن نتایجی جزئی‌تر که بتوان در آن‌ها علاوه بر غلظت‌های استفاده

شد از هر یک از ترکیبات و نوع باکتری‌ها، مراحل رشد را نیز به صورت عاملی مجزا در نظر گرفت، می‌توان به نمودارهای موجود در شکل‌های (۳-۲۳) و (۳-۲۴) که در ادامه آورده شده‌اند، مراجعه کرد.

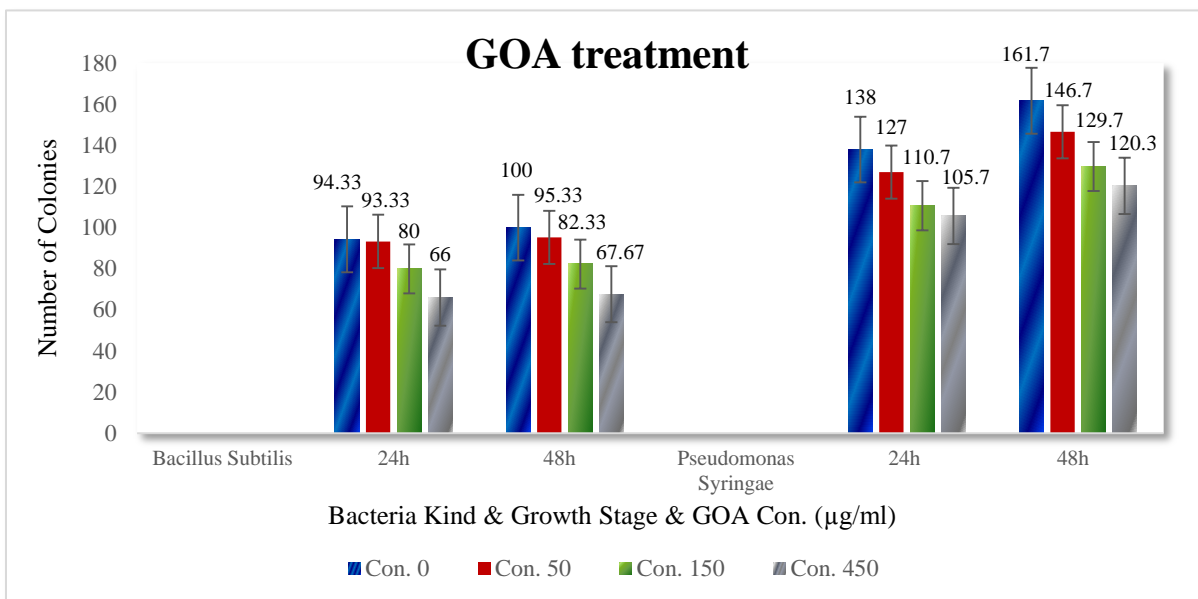


شکل ۳-۲۱: نمودار مربوط به مقایسه تعداد کلنی‌های دو نوع باکتری در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ µg/ml از بستر GOA.

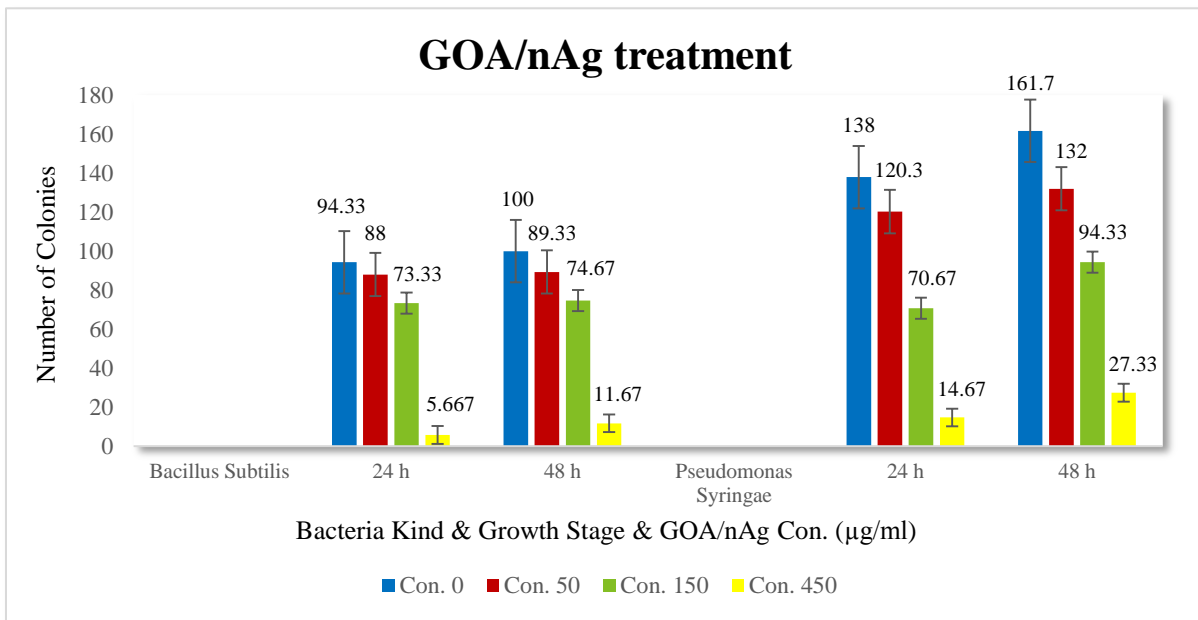


شکل ۳-۲۲: نمودار مربوط به مقایسه تعداد کلنی‌های دو نوع باکتری در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ µg/ml از کامپوزیت GOA/nAg.

شکل های (۳-۲۳) و (۳-۲۴) نمودار مربوط به قیاس تمامی پارامترهای دخیل در این آزمون (نوع باکتری؛ مرحله رشد (۲۴ و ۴۸ ساعت)؛ غلظت ترکیب) را، به ترتیب برای دو ترکیب GOA و GOA/nAg، نشان می دهد.



شکل ۳-۲۳: نمودار مربوط به مقایسه تعداد کلنی های دو نوع باکتری، در دو مرحله رشد ۲۴ و ۴۸ ساعته و در محیط کشت حاوی غلظت های ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ (µg/ml) از ترکیب GOA.



شکل ۳-۲۴: نمودار مربوط به مقایسه تعداد کلنی های دو نوع باکتری، در دو مرحله رشد ۲۴ و ۴۸ ساعته و در محیط کشت حاوی غلظت های ۰، ۵۰، ۱۵۰ و ۴۵۰ (µg/ml) از کامپوزیت GOA/nAg.

۳-۴-۲- بررسی خاصیت ضدقارچی کامپوزیت GOA/nAg

در بررسی خاصیت ضدقارچی، علاوه بر کامپوزیت سنتز شده (GOA/nAg) و بستر GOA، نقره نیترات (AgNO_3) نیز در تستی جداگانه مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت داده‌های حاصل، پس از انجام آنالیزهای آماری، در جدول (۳-۱۲) و شکل‌های (۳-۲۷) الی (۳-۳۲) جمع‌آوری گردیدند؛ مراحل انجام این آزمون به‌طور مفصل در بخش ۲-۶-۲ توضیح داده شده است. جدول (۳-۱۳) درصد مهارکنندگی هر ترکیب را مطابق با غلظت‌های مورد استفاده و برای هر نوع قارچ به‌طور مجزا نشان می‌دهد؛ با توجه به داده‌های این جدول نتایج زیر حاصل می‌شوند:

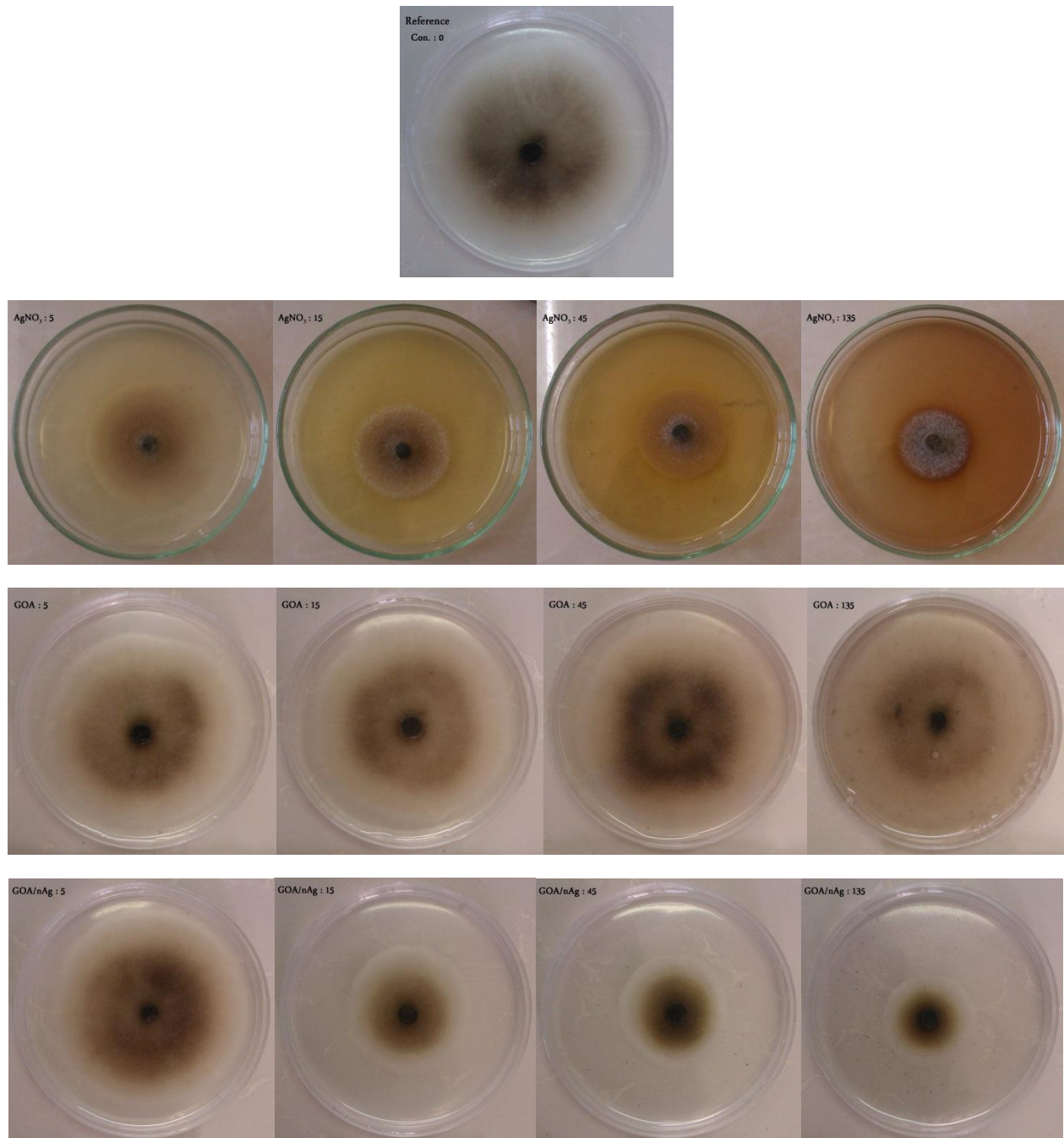
در مورد قارچ فوزاریوم آکسیسپورم، حداکثر قابلیت بازدارندگی ۱۰۰٪ و مربوط به غلظت ($135 \mu\text{g/ml}$) ترکیب AgNO_3 بوده؛ این ترکیب با حداقل غلظت استفاده شده نیز مهارکنندگی خوبی داشته است (۶۹/۱۲٪). ماکسیمم بازدارندگی کامپوزیت GOA/nAg برابر با ۷۱/۵۷٪ و مربوط به غلظت ($135 \mu\text{g/ml}$) می‌باشد، این کامپوزیت بازدارندگی بالای ۵۰٪ را با حداقل غلظت ($15 \mu\text{g/ml}$) از خود نشان داده است. بستر GOA نیز در برابر این قارچ قدرت مهارکنندگی متوسطی داشته، اگرچه تفاوت در درصد بازدارندگی در غلظت‌های مختلف از این ترکیب گستره وسیعی را در بر نگرفته است (در حدود ۱۷٪). در مورد قارچ آلترناریا سولانی، حداکثر درصد مهارکنندگی برابر با ۶۵/۹۳٪ و مربوط به غلظت ($135 \mu\text{g/ml}$) کامپوزیت GOA/nAg بود. حداکثر درصد بازدارندگی برای ترکیب AgNO_3 ، ۳۴/۰۸٪ می‌باشد، و در مورد بستر GOA بازدارندگی محسوسی در رشد این قارچ مشاهده نشد.

دو نکته قابل توجه استنتاج شده از مقایسه نتایج بدست آمده از بررسی این دو نوع قارچ از این قرار است:

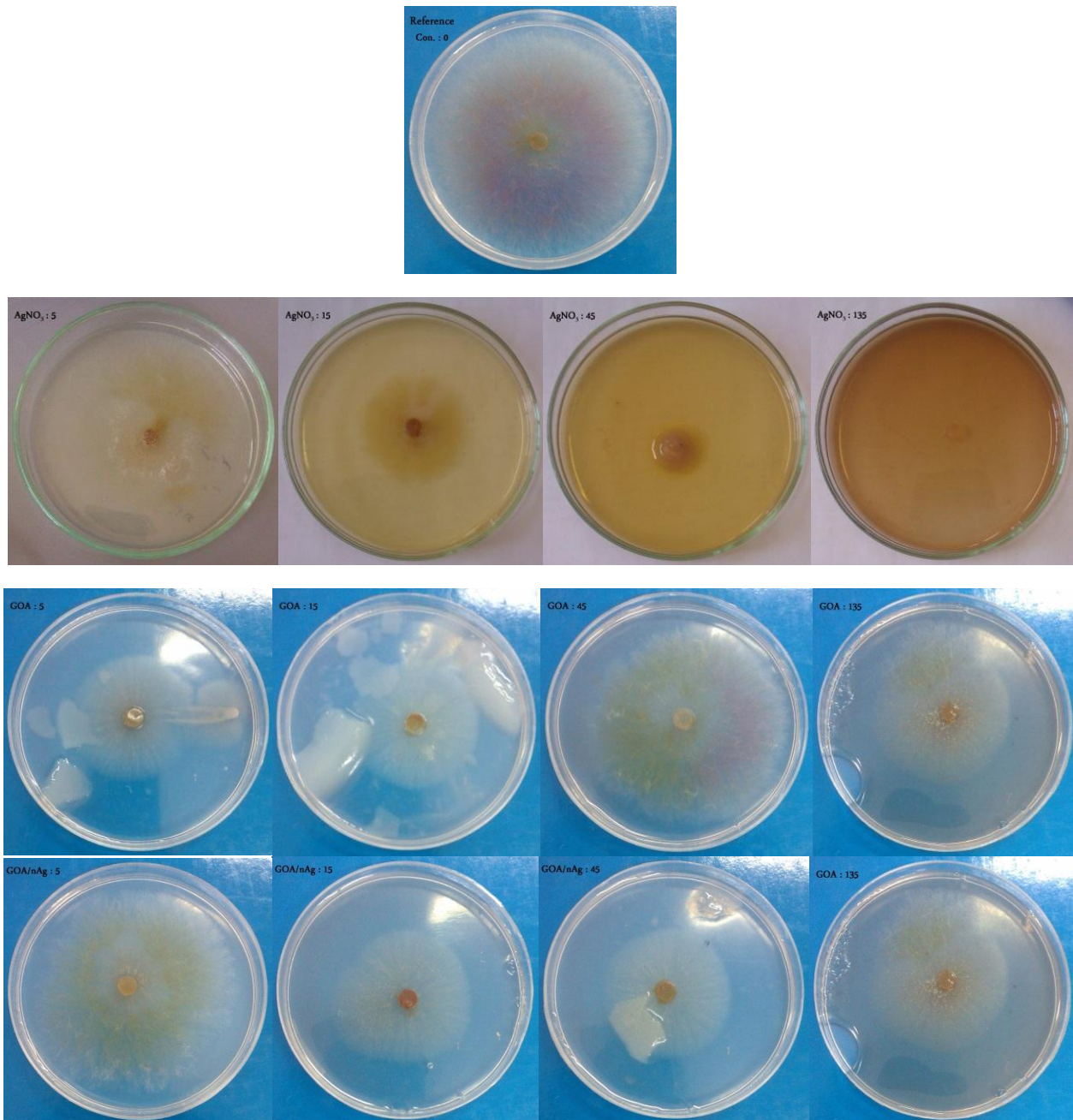
(۱) کامپوزیت GOA/nAg قادر به حفظ قدرت مهارکنندگی خود در برابر هر دو نوع قارچ بوده، درحالی‌که ترکیب $AgNO_3$ این خصوصیت را از خود نشان نداده و با وجود اعمال بازدارندگی بسیار عالی در رشد قارچ فوزاریوم آکسیسپورم، در برابر قارچ آلترناریا سولانی به نسبت عملکرد ضعیفتری داشته است.

(۲) همانطور که گفته شد، بستر GOA در برابر قارچ آلترناریا سولانی مهارکنندگی چندانی نداشته، اما با دقت در مقادیر بدست آمده، می‌توان مشاهده کرد که عملکرد بازدارندگی در این ترکیب تا حدودی با پارامتر غلظت رابطه عکس داشته است؛ به عبارتی، غلظت ($5 \mu g/ml$) از این ترکیب حداکثر بازدارندگی (۱۰/۹۸٪) را نشان می‌دهد. البته قابل ذکر است که برای گزارش چنین نتیجه‌گیری، به صورت قطعی، نیاز به انجام آزمایشاتی با وسعت و تمرکز بیشتر بر روی این مطلب می‌باشد، که از محدوده این پروژه خارج است.

شکل‌های (۳-۲۵) و (۳-۲۶)، به ترتیب، رشد قارچ‌های آلترناریا سولانی و فوزاریوم آکسیسپورم را در پتری‌دیش‌های حاوی غلظت‌های مختلف از ترکیبات $AgNO_3$ ، GOA، و GOA/nAg نشان می‌دهد. (از چپ به راست غلظت ترکیبات در محیط کشت زیاد می‌شود).



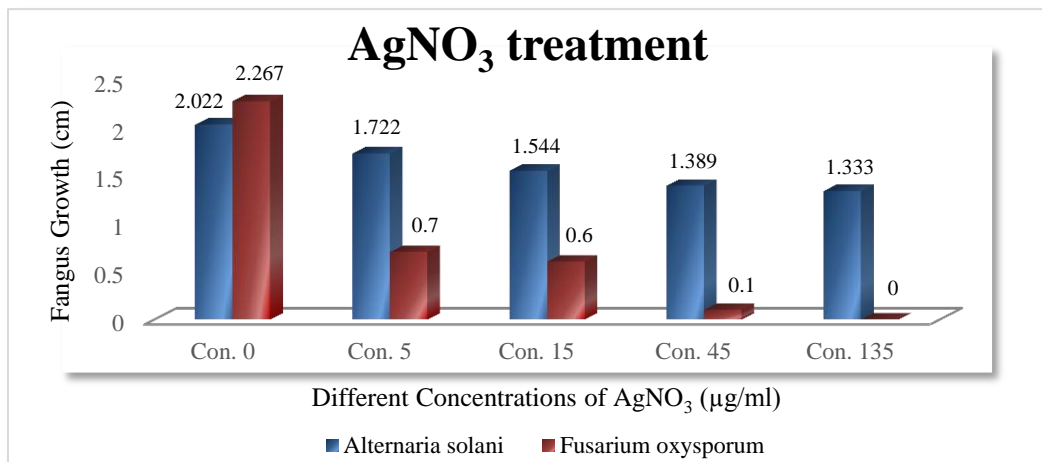
شکل (۳-۲۵): میزان رشد قارچ آلترناریا سولانی در حضور سه ترکیب مورد استفاده در آزمون (از بالا به پایین: AgNO_3 ، GOA و GOA/nAg)، با غلظت‌های متفاوت (از چپ به راست: ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ $\mu\text{g/ml}$). { تصویر منفرد در بالا: پلیت شاهد }.



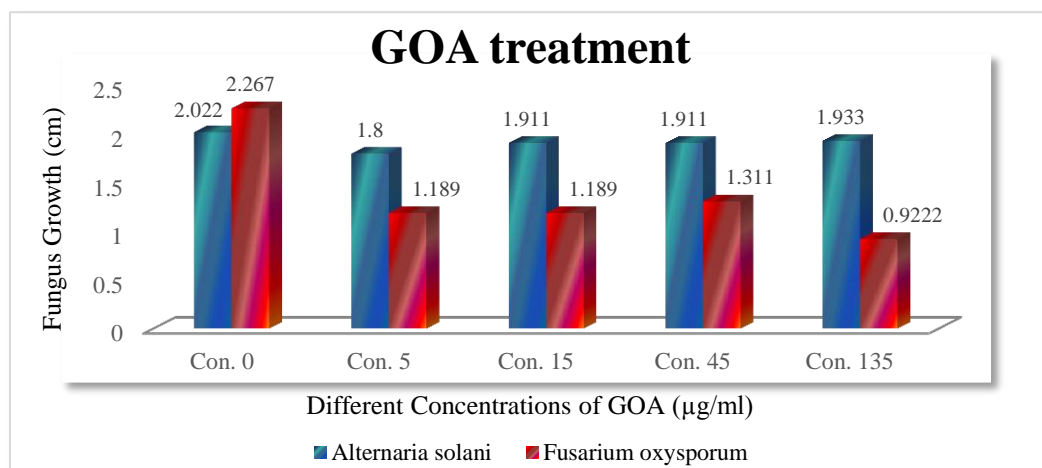
شکل (۳-۲۶): میزان رشد قارچ فوزاریوم آکسیسپورم در حضور سه ترکیب مورد استفاده در آزمون (از بالا به پایین: AgNO_3 ، GOA و GOA/nAg)، با غلظت‌های متفاوت (از چپ به راست: ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ $\mu\text{g/ml}$). { تصویر منفرد در بالا: پلیت شاهد }.

جدول (۳-۱۲): داده‌های بدست آمده از بررسی خاصیت ضدقارچی سه ترکیب GOA ، $AgNO_3$ و GOA/nAg در برابر دو قارچ آلترناریا سولانی و فوزاریم آکسیسپورم (برحسب میزان رشد قطری قارچ در واحد سانتی‌متر).

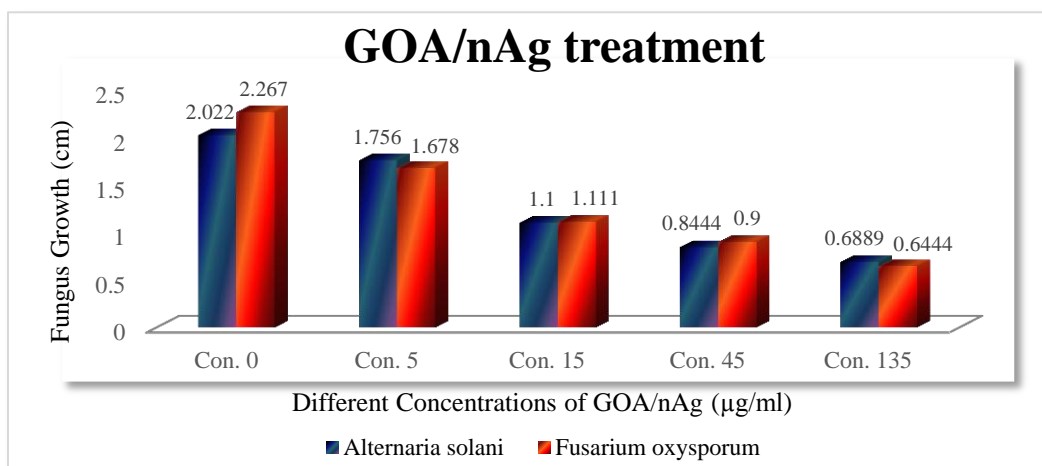
	<i>A. solani</i>															<i>F. oxysporum</i>														
	2 nd day					4 th day					6 th day					2 nd day					3 rd day					4 th day				
	Concentration ($\mu g/ml$)					Concentration ($\mu g/ml$)					Concentration ($\mu g/ml$)					Concentration ($\mu g/ml$)					Concentration ($\mu g/ml$)					Concentration ($\mu g/ml$)				
	0	5	15	45	135	0	5	15	45	135	0	5	15	45	135	0	5	15	45	135	0	5	15	45	135	0	5	15	45	135
GOA/nAG (cm)	۰/۹۰۰	۰/۶۷۷	۰/۴۶۷	۰/۴۰۰	۰/۲۶۷	۱/۹۳۳	۱/۵۶۷	۰/۸۳۳	۰/۶۳۳	۰/۴۳۳	۳/۲۳۳	۳/۰۳۳	۲/۰۰۰	۱/۵۰۰	۱/۳۶۷	۱/۲۰۰	۰/۸۶۷	۰/۶۰۰	۰/۶۰۰	۰/۴۰۰	۲/۶۰۰	۱/۶۶۷	۱/۱۶۷	۰/۸۶۷	۰/۵۳۳	۳/۰۰۰	۲/۵۰۰	۱/۵۶۷	۱/۲۳۳	۱/۰۰۰
GOA (cm)	۰/۹۰۰	۰/۷۳۳	۰/۷۶۷	۰/۷۰۰	۰/۶۰۰	۱/۹۳۳	۱/۷۰۰	۱/۷۳۳	۱/۷۶۷	۱/۸۳۳	۳/۲۳۳	۲/۹۶۷	۳/۲۳۳	۳/۲۶۷	۳/۳۶۷	۱/۲۰۰	۰/۶۰۰	۰/۵۶۷	۰/۶۰۰	۰/۵۳۳	۲/۶۰۰	۱/۲۳۳	۱/۳۳۳	۱/۴۰۰	۰/۸۶۷	۳/۰۰۰	۱/۷۳۳	۱/۶۶۷	۱/۹۳۳	۱/۳۶۷
$AgNO_3$ (cm)	۰/۹۰۰	۰/۴۳۳	۰/۲۶۷	۰/۰۶۷	۰/۰۳۳	۱/۹۳۳	۱/۶۶۷	۱/۴۳۳	۱/۴۳۳	۱/۴۰۰	۳/۲۳۳	۳/۰۶۷	۲/۹۳۳	۲/۶۶۷	۲/۵۶۷	۱/۲۰۰	۰/۴۶۷	۰/۳۳۳	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۲/۶۰۰	۰/۵۶۷	۰/۶۰۰	۰/۰۶۷	۰/۰۰۰	۳/۰۰۰	۱/۰۶۷	۰/۸۶۷	۰/۲۳۳	۰/۰۰۰



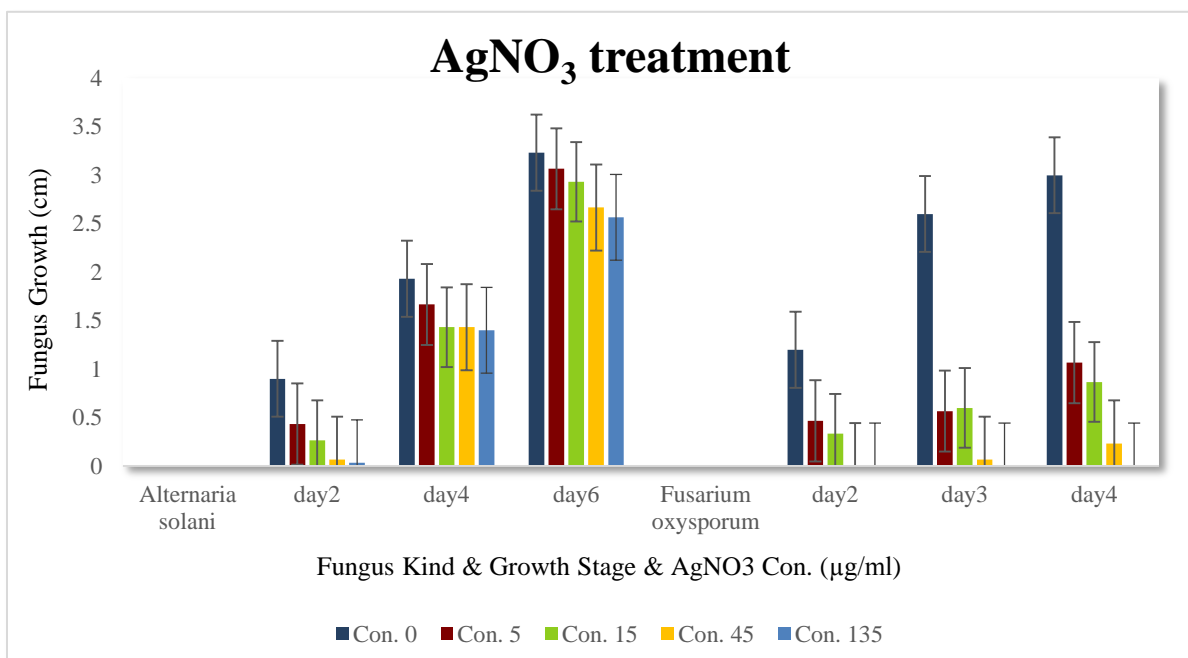
شکل (۳-۲۷): نمودار رشد دو نوع قارچ در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از ترکیب AgNO₃.



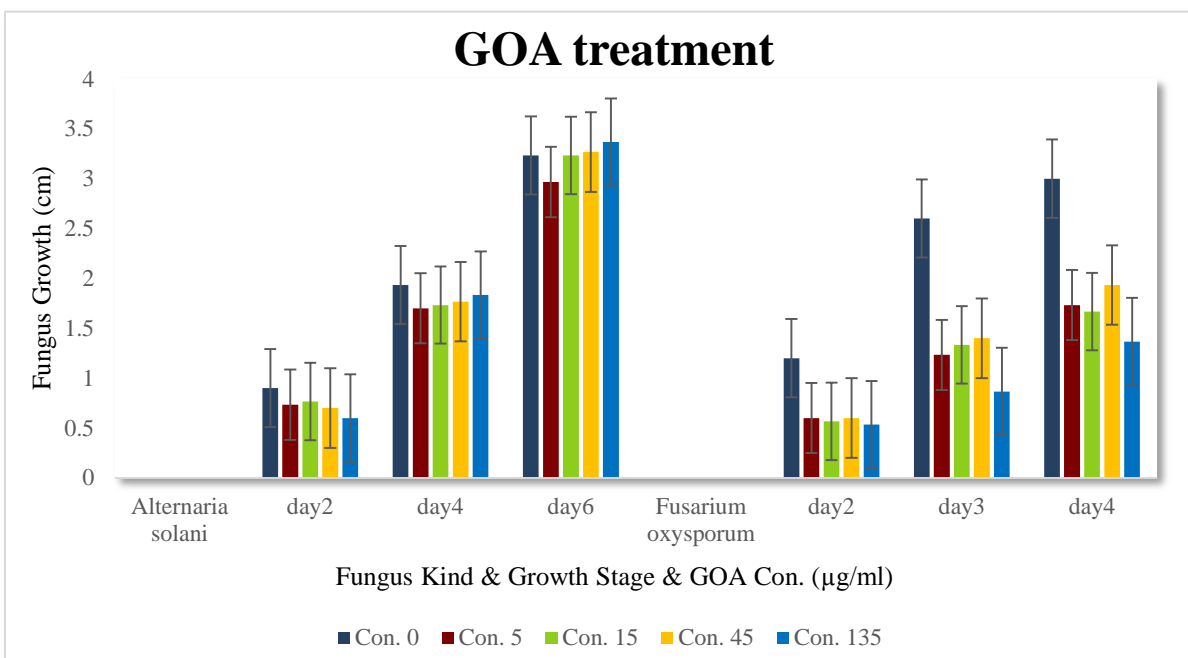
شکل (۳-۲۸): نمودار رشد دو نوع قارچ در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از بستر GOA.



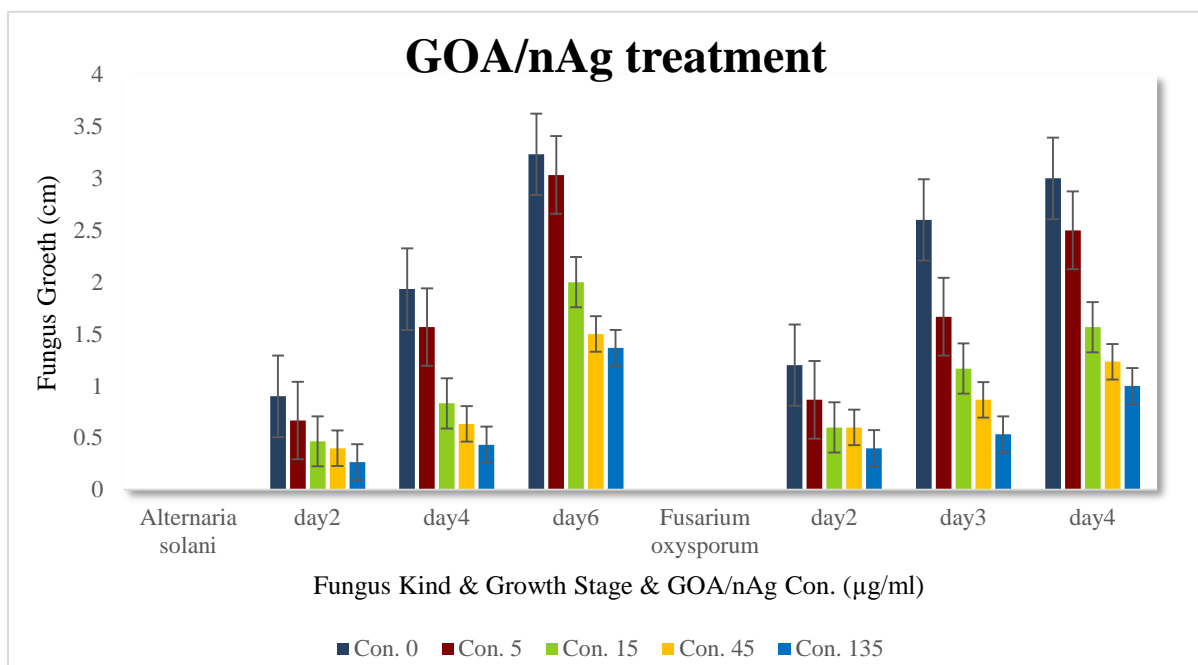
شکل (۳-۲۹): نمودار رشد دو نوع قارچ در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از کامپوزیت GOA/nAg.



شکل (۳-۳۰): نمودار مربوط به مقایسه میزان رشد دو نوع قارچ، در سه مرحله رشد (آلترناریا سولانی: ۲، ۴ و ۶ روز؛ فوزاریوم آکسیسپورم: ۲، ۳ و ۴ روز) و در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از ترکیب AgNO₃.



شکل (۳-۳۱): نمودار مربوط به مقایسه میزان رشد دو نوع قارچ، در سه مرحله رشد (آلترناریا سولانی: ۲، ۴ و ۶ روز؛ فوزاریوم آکسیسپورم: ۲، ۳ و ۴ روز) و در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از ترکیب GOA.



شکل (۳-۳۲): نمودار مربوط به مقایسه میزان رشد دو نوع قارچ، در سه مرحله رشد (آلترناریا سولانی: ۲، ۴ و ۶ روز؛ فوزاریوم آکسیسپورم: ۲، ۳ و ۴ روز) و در محیط کشت حاوی غلظت‌های ۰، ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ (µg/ml) از کامپوزیت GOA/nAg.

جدول ۳-۱۳: درصد مهار رشد قارچ‌های آلترناریا سولانی و فوزاریوم آکسیسپورم در غلظت‌های ۵، ۱۵، ۴۵ و ۱۳۵ از هر یک از ترکیبات $AgNO_3$ ، GOA و GOA/nAg.

		<i>A. solani</i>			<i>F. oxysporum</i>		
		Growth-inhibition Percentage (%)					
		$AgNO_3$	GOA	GOA/nAg	$AgNO_3$	GOA	GOA/nAg
Concentration (µg/ml)	5	۱۴/۸۴	۱۰/۹۸	۱۳/۱۶	۶۹/۱۲	۴۷/۵۵	۲۵/۹۸
	15	۲۳/۶۴	۵/۴۹	۴۵/۶۰	۷۳/۵۳	۴۷/۵۵	۵۰/۹۹
	45	۳۱/۳۱	۵/۴۹	۵۸/۲۴	۹۵/۵۹	۴۲/۱۷	۶۰/۳۰
	135	۳۴/۰۸	۴/۴۰	۶۵/۹۳	۱۰۰	۵۹/۳۲	۷۱/۵۷

جدول واریانس بدست آمده از آنالیز آماری، توسط نرم‌افزار *MSTATC* در پیوست ۴ آورده شده‌اند

۳-۵- نتیجه‌گیری

کاتالیزگر سنتز شده در این پژوهش کارایی بالایی را از خود نشان داده است. این مطلب با نگاهی به نتایج جمع-آوری شده در جدول (۳-۱۰)، که عملکرد GOA-Mo با کاتالیزگرهای مشابه مقایسه می‌کند، قابل تصدیق است. داده‌های این جدول نشان می‌دهند که کاتالیزگر GOA-Mo نسبت به موارد گزارش شده دارای TOF (تعداد مول آلکنی که در واحد زمان توسط هر مول از کاتالیزگر به محصول نهایی تبدیل می‌شود.)^۱ بالاتری بوده است. این فاکتور نشان‌دهنده میزان کارایی کاتالیزگر در فرآیند کاتالیستی می‌باشد.

در بررسی خاصیت ضدباکتری و ضدقارچی کامپوزیت GOA/nAg نتایج بدست آمده حاکی از آن‌اند که استفاده از مقادیر کمی از نقره تثبیت شده بر روی بستر GOA، قادر به مهار رشد قارچ‌ها و باکتری‌ها به میزان نسبتاً خوبی بوده، این درحالی است که ترکیب نیترات نقره ($AgNO_3$) به تنهایی بازدارنده تقریباً مشابهی را با استفاده از مقادیر به نسبت بیشتری از Ag از خود نشان داد. این مطلب دلالت بر کارایی بالای کامپوزیت سنتزی در زمینه‌های کشاورزی و گیاه‌پزشکی دارد.

۳-۶- آینده‌نگری

- تثبیت سایر کمپلکس‌های فلزی مانند $VO(acac)_2$ بر روی گرافن اکسید عامل‌دار شده و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن.
- بررسی واکنش‌های اکسیداسیون سایر ترکیبات آلی مانند الکل‌ها.
- سنتز کاتالیزگرهایی با بستر گرافنی و با ویژگی فوتوکاتالیستی.

¹ $\frac{\text{mole (Alken)} \times \text{Reaction Yeild}}{\text{mole (Catalyst)} \times \text{Reaction Time}}$

- اعمال برخی ویژگی‌های خاص، مانند خاصیت مغناطیسی، برروی کاتالیزگر و کامپوزیت سنتز شده در این تحقیق جهت استفاده در فرایندهای خاص و همچنین آسان‌سازی فرایند بازیابی آن‌ها.
- تثبیت فلزات دیگر مانند Cu(II) و Fe(II) برروی گرافن اکسید جهت سنتز کامپوزیتی جدید و بررسی قابلیت استفاده از آن در زمینه‌های بیولوژیکی و ضد میکروبی.
- بررسی اثرات زیست محیطی کامپوزیت سنتز شده بر روی محیط زیست و سلامت انسان.
- استفاده از ترکیبات سازگار با طبیعت در برنامه‌های مدیریت تلفیقی بیماری‌های گیاهی.

پوست

پیوست‌ها

پیوست ۱:

واکنش فنتون، شیمی رادیکال آزاد و مسمومیت فلزی

در محیط طبیعی، واکنش فنتون و واکنش‌های رادیکال آزاد کاتالیز شده با فلز، به‌وسیله محصولات جانبی حاصل از تنفس هوازی {مانند: پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$)} آغاز می‌گردند. آزمایشات بسیاری که در محیط مصنوعی انجام شده، نشان داده‌اند که H_2O_2 قادر است با اکسید کردن Fe^{2+} ، یون هیدروکسید (OH^{\cdot}) و رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) را تولید کند؛ به این فرایند واکنش فنتون گفته می‌شود (واکنش ۱). تحقیقاتی که در محیط طبیعی انجام شده نشان می‌دهند که $O_2^{\cdot-}$ می‌تواند فلز اکسید شده حاصل از واکنش فنتون را مجدداً احیاء نماید (واکنش ۲)؛ نتیجه این دو واکنش، واکنش هاربر-ویس می‌باشد (واکنش ۳).



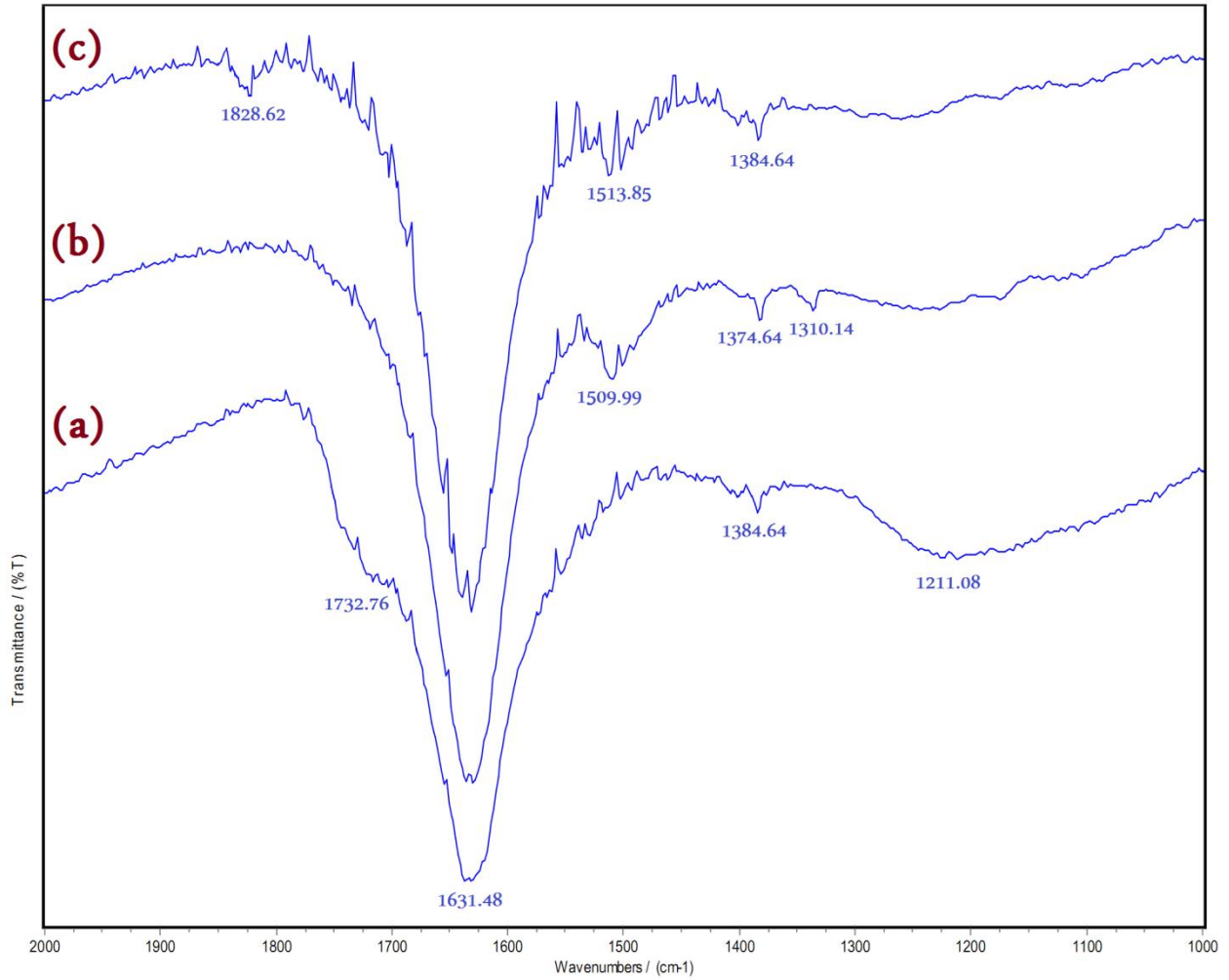
به دلیل اینکه هویت احیاء‌کننده‌های بیولوژیکی در محیط طبیعی مشخص نیست، فرایند احیاء Fe^{3+} در این محیط، با توجه به نوع احیاء‌کننده، از طریق واکنش‌های متنوع و با سرعت‌های متفاوت انجام می‌شود.

همچنین، در اثر واکنش OH^{\cdot} (تولید شده از واکنش فنتون) با مولکول‌های زیستی^۱، مجموعه‌ای از رادیکال‌های آزاد در سلول تولید شده که منجر به آسیب سلول می‌گردد. رادیکال تیلیل^۲ (RS^{\cdot})، رادیکال کربن مرکزی^۳ و رادیکال پراکسیل ($(R)_3COO^{\cdot}$) نمونه‌هایی از این رادیکال‌ها هستند؛ نحوه تشکیل این رادیکال‌ها به ترتیب در واکنش‌های ۴، ۵ و ۶ آورده شده‌اند [۴۱].

^۱ Biomolecules^۲ Thiyl radical^۳ Carbon-centered radical

پیوست ۲:

بزرگنمایی طیف‌های FT-IR مربوط به ترکیبات GO، GOA و GOA-Mo



شکل ۱: طیف FT-IR ترکیبات (a) GO، (b) GOA و (c) GOA-Mo

پیوست ۳:

محاسبه اندازه ذرات به کمک معادله شرر:

$$D = k\lambda / (\beta_M - \beta_s) \cos 2\theta$$

D: اندازه متوسط کریستال (بر حسب نانومتر)، K: ضریب شکل بلور (۰/۸۹)، λ : طول موج تیوب تولیدکننده پرتو ایکس (بر حسب نانومتر) (اگر از تشعشع $K\alpha$ مس استفاده شده باشد، ۰/۱۵۴ نانومتر)، β : پهنای پیک در نیم-ارتفاع بیشینه (FWHM) (β_s : استاندارد (کوآرتز); β_M : نمونه (نقره))، 2θ : زاویه پراش (بر حسب درجه) می‌باشند. در رابطه شرر k و $\cos \theta$ بدون بعد هستند و ابعاد β ، λ و D نیز باید از یک جنس (واحد طول) باشند. برای تبدیل بعد β از درجه به واحد طول از فرمول زیر استفاده می‌شود:

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

اندازه نانو ذره نقره:

2θ : 37.9

$$\beta_M : 0.006908 \text{ (nm)} \quad \beta_M = \frac{0.396 \times 2 \times 3.14}{360} = 0.006908$$

$$\beta_s : 0.001936 \text{ (nm)} \quad \beta_s = \frac{0.111 \times 2 \times 3.14}{360} = 0.001936$$

$$D : 35 \text{ (nm)} \quad D = \frac{0.9 \times 0.154}{0.00497 \times \cos 37.9} = 35$$

پیوست ۴:

جداول تجزیه واریانس حاصل از آنالیز آماری

جدول ۱: تجزیه واریانس داده های تیمار شده با (GOA)، فاکتور A (باکتری)، فاکتور B (زمان های مختلف (۲۴ و ۴۸ ساعت)) و فاکتور C (غلظت ماده).

Source of variation	Degree of Freedom	Mean Square
Factor A	۱	۲۴۳۹۰/۰۸۳*
Factor B	۱	۱۴۷۴/۰۸۳
AB	۱	۸۰۰/۳۳۳
Factor C	۳	۲۷۰۸/۷۲۲
AC	۳	۱۰۲/۳۶۱
BC	۳	۲۱/۵۸۳
ABC	۳	۳/۹۴۴
Error	۳۲	۲۱/۶۶۷
CV(%)		۴/۳۳

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

جدول ۲: تجزیه واریانس داده های تیمار شده با (GOA-Mo)، فاکتور A (نوع باکتری)، فاکتور B (زمان های مختلف (۲۴ و ۴۸ ساعت)) و فاکتور C (غلظت ماده).

Source of variation	Degree of Freedom	Mean Square
Factor A	۱	۹۲۴۰/۷۵۰*
Factor B	۱	۱۳۸۶/۷۵۰
AB	۱	۶۱۶/۳۳۳
Factor C	۳	۲۷۵۵۸/۷۲۲
AC	۳	۱۳۲۴/۱۳۹
BC	۳	۳۸/۴۷۲
ABC	۳	۳۸/۰۵۶
Error	۳۲	۲۱/۲۵۰
CV(%)		۵/۶۹

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

جدول ۳: تجزیه واریانس داده های تیمار شده با ($AgNO_3$)، فاکتور A (نوع قارچ)، فاکتور B (زمان های مختلف (۲، ۴ و ۶ روز {آلترناریا سولانی}؛ ۲، ۳ و ۴ روز {فوزاریم آکسیسپورم}) و فاکتور C (غلظت ماده).

Source of variation	Degree of Freedom	Mean Square
Factor A	۱	۱۶/۹۸۷*
Factor B	۲	۱۹/۰۴۰

Source of variation	Degree of Freedom	Mean Square
Factor C	۴	۶/۲۷۸
AC	۴	۱/۸۶۸
BC	۸	۰/۱۶۸
ABC	۸	۰/۲۹۳
Error	۶۰	۰/۰۱۰
CV(%)		۸/۶۶

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

جدول ۴: تجزیه واریانس داده های تیمار شده با (GOA)، فاکتور A (نوع قارچ)، فاکتور B (زمان های مختلف (۲، ۴ و ۶ روز {آلترناریا سولانی}؛ ۲، ۳ و ۴ روز {فوزاریم آکسیسپورم}) و فاکتور C (غلظت ماده).

Source of variation	Degree of Freedom	Mean Square
Factor A	۱	۶/۵۶۱*
Factor B	۲	۲۵/۸۵۵
AB	۲	۳/۱۵۸
Factor C	۴	۱/۴۸۳
AC	۴	۰/۹۸۹
BC	۸	۰/۰۶۰
ABC	۸	۰/۱۲۰
Error	۶۰	۰/۰۳۰
CV(%)		۱۰/۴۵

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

جدول ۵: تجزیه واریانس داده های تیمار شده با (GOA/nAg)، فاکتور A (نوع قارچ)، فاکتور B (زمان های مختلف (۲، ۴ و ۶ روز {آلترناریا سولانی}؛ ۲، ۳ و ۴ روز {فوزاریم آکسیسپورم}) و فاکتور C (غلظت ماده).

Source of variation	Degree of Freedom	Mean Square
Factor A	۱	۰/۰۳۲*
Factor B	۲	۱۴/۹۷۶
AB	۲	۰/۹۳۶
Factor C	۴	۶/۷۸۹
AC	۴	۰/۰۷۲
BC	۸	۰/۵۹۱
ABC	۸	۰/۰۲۰
Error	۶۰	۰/۰۱۶
CV(%)		۹/۸۲

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

منابع

منابع

- [1] Alekhin, A. P.; Boleiko, G. M.; Gudkova, S. A.; Markeev, A. M.; Sigarev, A. A.; Toknova, V. F. Kir-ilenko, A. G.; Lapshin, R. V.; Kozlov, E. N. & Tetyukhin, D. V.; (2010); *Nanotechnologies in Russia.*, 5, pp 696.
- [2] Bertazzo, S.; Zambuzzi, W. F.; da Silva, H. A.; Ferreira, C. V. & Bertran, C. A.; (2009); *Clinical Oral Implants Research*, 20, pp 288.
- [3] Kima, T.Y.; Kimb, J.Y.; Leea, S.H.; Shimb, H.W.; Leec, S.H.; Suhb, E.K.; Nahm, K.S.; (2004); *Synthetic Metals*, 144, pp 61.
- [4] Chena, X.; Yanga, S.; Motojima, S.; Ichihara, M.; (2005); *Materials Letters*, 59, 854–85..
- [5] Oganov, A. R.; Glass, C. W.; (2006); *J. Chem. Phys*; 124, 3, pp 244.
- [6] Jo, W. K.; Shin, S. H.; Hwang, E. S.; (2011); *J. Hazard Matter*; 191, pp 234.
- [7] Li, Z. F.; Zhang, H.; Li, Q.; Liu, Y.; Stanciu, L.; Xie, J.; (2014); *Elsevier Ltd.*, pp 0008.
- [8] Berger, C.; Song, Z. M.; Li, X. B.; Wu, X. S.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T. B.; Hass, J.; Archenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A.; (2006); *Science*, 312, pp 1191.
- [9] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A.; (2004); *Science*, 306, pp 666.
- [10] Kusmartsev, F. V.; Wu, W. M.; Pierpoint, M. P.; Yung, K. C.; (2014); *J. Am. Chem. Soc.* 122, pp 226.
- [11] Geim, A. K.; MacDonald, A. H.; (2007); *Physics Today* 60, 8, pp 35.
- [12] Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z. M.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N.; (2009); *J. Am. Chem. Soc.*, 131 , pp 3611.
- [13] Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H.; (2009); *Nature*, 457 , pp 706.
- [14] Shao, Y. Y.; Wang, J.; Engelhard, M.; Wang, C. M.; Lin, Y. H.; (2010); *J. Mater. Chem.*, 20 , pp 743.
- [15] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A.; (2005); *Nature*, 438, pp 197.

- [16] Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong; (2009); *J. Nano Lett.*, 9, pp 30.
- [17] Noorden, R. V.; (2011); *Nature*, 469, pp 14.
- [18] Wang, Y.; Li, Z.; Wang, J.; Li, J.; Lin, Y.; (2011); *Trends Biotechnol.*, 29, pp 205.
- [19] Loh, K. P.; Bao, Q.; Ang, P. K.; Yang, J. J.; (2010); *Mater. Chem.*, 20, pp 2277.
- [20] Park, J.; Lee, W. H.; Huh, S.; Sim, S. H.; Kim, S. B.; Cho, K.; Hong, B. H.; Kim, K. S.; (2011); *J. Phys. Chem.*, 2, pp 841.
- [21] Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S.; (2011); *Chem. Rev.*, pp 00048.
- [22] Xu, Y.; Liu, Z.; Zhang, X.; Wang, Y.; Tian, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Zhang, X.; Chen, Y.; (2009); *Adv. Mater.*, 21, pp 1275.
- [23] Sinitskii, A.; Dimiev, A.; Corley, D. A.; Fursina, A. A.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M.; (2010); *ACS Nano*, 4, pp 1949.
- [24] Georgakilas, V.; Bourlinos, A. B.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Dallas, P.; Stubos, A. K.; Trapalis, C.; (2010); *Chem. Commun.*, 46, pp 1766.
- [25] McAllister, M. J.; Li, J. L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; (2007); *Chem. Mater.*, 19, pp 4396.
- [26] Schniepp, H. C.; Li, J. L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A.; (2006); *J. Phys. Chem. B*, 110, pp 8535.
- [27] Liu, N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, J.; (2008); *J. Adv. Funct. Mater.*, 18, pp 1518.
- [28] Karousis, N.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T.; Economopoulos, S. P.; Sarantopoulou, E.; Tagmatarchis, N.; (2011); *J. Mater. Chem.*, 21, pp 109.
- [29] Liu, Z. B.; Xu, Y. F.; Zhang, X. Y.; Zhang, X. L.; Chen, X. L.; Tian, J. G.; (2009); *J. Phys. Chem. B*, 113, pp 9681.
- [30] Khan, M.; Tahir, M. N.; Adil, S. F.; Khan, H. U.; Rafi, M.; Siddiqui, H.; Al-warthan, A. A. & Tremel W.; (2015); *J. Mater. Chem. A*, 3, pp 18753.
- [31] Muszynski, R.; Seger, B.; Kamat, P. V.; (2008); *J. Phys. Chem.*, 112, pp 5263.

- [32] Waldron, K. J. & Robinson, N. J.; (2009); *Nature Rev. Microbiol.* 7, 25.
- [33] Macomber, L., Rensing, C. & Imlay, J. A.; (2007); *J. Bacteriol.* 189, pp 1616.
- [34] Imlay, J. A.; (2003); *Annu. Rev. Microbiol.*, 57, pp 395.
- [35] Parvatiyar, K.; (2005) *J. Bacteriol.*, 187, pp 4853.
- [36] Faulkner, M. J. & Helmann, J. D.; (2011); *Antioxid. Redox Signal.* 15, pp 175.
- [37] Anjem, A. & Imlay, J. A.; (2012); *J. Biol. Chem.*, 287, pp 15544.
- [38] Keyer, K.; Imlay, J. A. & Waldron, K. J.; (1996); *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 93, pp 13635.
- [39] Xu, H. Muszynski, B. & Rensing, C.; (2012); *Biometals*, 25, pp 45.
- [40] Valko, M.; Morris, H. & Cronin, M. T. D.; (2005); *Curr. Med. Chem.* 12, pp 1161.
- [41] Lemire, J. A.; Harrison, J. J. & Turner, R. J.; (2013); *Antibacterial Alternatives*, pp 371.
- [42] Harrison, J. J.; Helmann, J. D.; Turner, R. J. & Lemire, J. A.; (2009); *Environ. Microbiol.*, 11, pp 2491.
- [43] Anjem, A. & Imlay, J. A.; (2012); *J. Biol. Chem.*, 287, pp 15544.
- [44] Clarkson, T. W.; (1993); *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 33, pp 545.
- [45] Ciriolo, M. R.; Adamson, D.; Hausinger, R. P.; (2007); *J. Biol. Chem.*, 269, pp 784.
- [46] Macomber, L., Elsey, S. P. & Hausinger, R. P.; (2011); *Mol. Microbiol.*, 82, pp 1291.
- [47] Yaganza, E. S., Rioux, D., Simard, M., Arul, J. & Tweddell, R. J.; (2004); *Appl. Environ. Microbiol.*, 70, pp 6800.
- [48] Fadeeva, M. S., Bertsova, Y. V., Euro, L. & Bogachev, A. V.; (2011); *Biochemistry*, 76, pp 186.
- [49] Hong, R., Kang, T. Y., Michels, C. A. & Gadura, N.; (2012); *Appl. Environ. Microbiol.*, 78, pp 1776.
- [50] Pereira, Y.; Herrera, M.; Smith, J. & Parvatiyar, K.; (2008); *Toxicol. Sci.*, 106, pp 400.
- [51] Macomber, L., Rensing, C. & Imlay, J. A.; (2007); *J. Bacteriol.*, 189, pp 1616.
- [52] Chandra, S.; Bag, S.; Das, P.; Bhattacharya, D. & Pramanik, P.; (2012); *Chem. Phys. Lett.*, pp 519.

- [53] Nie R., Shi J., Du W., Ning W., Hou Z. & Xiao F. S.; (2013); *J. Mater. Chem. A*, 1, pp 9037.
- [54] Su, H.; Li, Z.; Huo, Q.; Guan, J. & Kan, Q.; (2014); *RSC Adv.*, 4, pp 9990.
- [55] Chan, B.; Qingshan, Z.; Yang, L.; Guoliang, Z.; Fengbao, Z.; Xiaobin, F.; (2014); *Catal Lett*, 144, pp 1617.
- [56] Das, M. R.; Sarma, R. K.; Saikia, R.; Kale, V. S. Shelke, M. V. & Sengupta P.; (2011); *B: Biointerfaces*, 83, 16.
- [57] Chook, S. W.; Chia, C. H.; Zakaria, S.; Khan Ayob, M.; Chee, K. L.; Huang, N. M.; Neoh H. M.; Lim, Rahman, H. N.; Fadhil R. M. & Abdul Rahman, R.; (2012); *Nanoscale Research Letters*, pp 541.
- [58] Li, C.; Wang, X.; Chen, F.; Zhang, C.; Zhi, X.; Wang, K.; Cui, D.; (2013); *Biomaterials*, 34, pp 3882.
- [۵۹] مهدی‌نژاد گل خطمی، ف، (۱۳۹۴)، پایان‌نامه ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.
- [60] Chi-Shing Yu, A.; J.F, C., Yu, S.; Kai K, S.; Chane T. F.; (2013); *Applied microbiology and biotechnology*, 98, 2, pp 855.
- [61] Ju, H. M.; Choi, S. H.; & Huh, S. H.; (2010); *Journal of the Korean Physical Society*, 57, 6, pp 1649.
- [62] Yukun, W.; Shutao, G.; Xiaohuan, Z.; Jingci, L.; Jingjun M.; (2012); *analytical Chimica Acta*, 716, pp 112.
- [63] Li, Z. F.; Zhang, H.; Liu, Q.; Li, Y.; Stanciu, L. & Xie, J.; (2014); *Carbon*, 71, pp 257.
- [۶۴] زاده‌امیری، آ، (۱۳۹۳)، پایان‌نامه ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [65] Wen, Y.; Zhu, Y.; Langrock, A.; Manivannan, A.; Ehrman, S.; Wang, C.; (2013); *Small*, 9, 16, pp 2810.
- [66] Li, Z. F.; Zhang, H.; Liu, Q.; Li, Y.; Stanciu, L. & Xie, J.; (2014); *Elsevier Ltd.*, 0008-6223.
- [67] Al-Thani, R. F.; Patan, N. K. & Al-Maadeed, M. A.; (2014); *Online Journal of Biological Sciences*, 14, 3, pp 230.
- [68] Xu, Z.; Li, H.; Li, W.; Cao, G.; Zhang, Q.; Li, K.; Fu, Q.; Wang, J.; (2010); *The Royal Society of Chemistry*, pp 1.
- [69] Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; (2009); *Catal. Commun.*, 70, pp 853.

[70] Oyama S. T.; (2008); *Elsevier, USA*.

[۷۱] شهرکی، م.، (۱۳۹۳)، پایان‌نامه ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[72] Sharma, R.K.; Pandey, A.; Gulati, S.; (2012); *Polyhedron*, 45, pp 86.

[73] Sani, Y.M.; Ashri, W.M.; Daud, W.; Aziz, A. R. A.; (2014) (2014); *Appl. Catal.* 470, pp 140.

[74] Yang, Y.; Chattopadhyay, S.; Shibata, T.; Ren, Y.; Lee, S.; (2014); *J.Mol. Catal A: Chem*, 329, pp 134.

[75] Gao, Z. ; Wang, F.; Chang, J.; Wu, D.; Wang, X.; Wang, X.; Xu, F.; Gao, S.; Jiang, K.; (2014); *Electrochimica Acta*, 133, pp 325.

[76] Hanawalt et al. (1938), *Anal. Chem.*, 10, 475.

Abstract

In this research, it was enabled to synthesize a new heterogenous catalyst, which possesses a high efficiency, due to its large specific surface area, by the use of aniline-functionalized graphene oxide as a support for immobilization of a molybdenum complex. Its catalizing capability in epoxidation of alkenes was investigated by the use of gas chromatography technique. Results have proved the high capability of this compound in catalyzing the epoxidation reaction of alkenes. As another research, a composite of deposited silver-nanoparticles on aniline-functionalized graphene oxide was synthesized and its antimicrobial characteristic, against *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas syringae* bacteria, and *Alternaria solani* and *Fusarium oxysporum* funguses, was investigated; considering the results, the synthesized composite has shown a good ability in inhibiting the growth of these microorganisms. FT-IR, TG/DTA, SEM, XRD, CHN and ICP techniques was utilized, in order to confirm each synthesis step having been successfully done, and also to study the characteristics of these two compounds.

Keywords: Graphene; Molybdenum; Epoxidation; Silver-nanoparticles; Heterogenous catalyzst; Antimicrobial.



Shahrood University of Technology
Faculty Chemistry

M. Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Surface modification of graphene and its application in catalytic reaction
(epoxidation of alkenes), and investigation of its antibacterial activity**

Nooshin Zeinali Galabi

Supervisor:

Dr. B. Bahramian

Advisor:

Dr. M. Mamarabadi

February 2016