





دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

تثبیت نقره و کمپلکس مولیبدن بر روی پلی آنیلین پوشش داده شده بر روی

نانوذرات  $Fe_3O_4$  و بررسی خواص کاتالیزوری و بیولوژیکی آنها

نگارنده: محبوبه قاسمی تنها

اساتید راهنما

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور

دکتر شیده موجرلو

بهمن ۱۳۹۶

شماره: ۱۷۳۷  
تاریخ: ۹۶، ۱۲، ۲۱

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم محبوبه قاسمی تنها با شماره دانشجویی ۹۴۱۳۷۷۴ رشته شیمی گرایش معدنی تحت عنوان تثبیت نقره و کمپلکس مولیبدن بر روی پلی آنیلین پوشش داده شده بر روی نانوذرات  $Fe_3O_4$  و بررسی خواص کاتالیزوری و بیولوژیکی آنها که در تاریخ ۱۳۹۶/۱۱/۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> مردود <input checked="" type="checkbox"/> قبول (با درجه: ..... عالی).....			
نوع تحقیق: <input type="checkbox"/> نظری <input type="checkbox"/> عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر مهدی میرزایی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر بهرام بهرامیان	دانشیار	
۳- استاد مشاور	دکتر شیله موجولو	استادیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محسن سرگزایی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر غلامحسین گریوانی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر شاهین شاهسونی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی



تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

بهترین های آفرینش

پدر عزیز و مادر گرامی تقدیم

سپاس خدای را که سخنوران، دستودن او بماند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان و امدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قردانی از زحمات بی شائبه ی او، بازبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تا این می کند و سلامت امانت های را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یسکر المنعم من المخلوقین لم یسکر الله عزوجل"؛

از پدر و مادر عزیزم؛ این دو معلم بزرگوارم، که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و گریه مانده از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند؛

از خانواده دلسوز و عزیزم، که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حمایت های همه جانبه در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی و نیز پایان نامه را به نحو احسن به اتمام برسانم؛

از اساتید با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کجی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛

از استاد صبور و باتقوا، سرکار خانم دکتر شیده موبجرلو که زحمت مشاوره این پایان نامه را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید؛

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

## تعهد نامه

اینجانب **محبوبه قاسمی** تنها دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تثبیت نقره و کمپلکس مولیبدن بر روی پلی آنیلین پوشش داده شده بر روی نانوذرات  $Fe_3O_4$  و بررسی خواص کاتالیزوری و بیولوژیکی آن‌ها تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

به تازگی، نانوذرات مغناطیسی به طور وسیعی به عنوان بستر کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند. به این دلیل که دارای ویژگی‌هایی مانند پایداری و استحکام بالا، بازیابی آسان، زیست‌سازگاری و سمیت پایینی هستند. در این پژوهش، ابتدا نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به روش سولوترمال تهیه شد. سپس پلی‌آنیلین با دوپه کننده پاراتولوئن سولفونیک اسید ( $Fe_3O_4/PANI/p-TSA$ ) یا هیدروکلریک اسید ( $Fe_3O_4/PANI/HCl$ )، روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شد. در ادامه، کمپلکس مولیبدن بر روی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/p-TSA$  تثبیت و کاتالیزور ناهمگن  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  تهیه شد. سطح نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/HCl$  با لیگاند سدیم-۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالن-۲-سولفونات (AHS) اصلاح شد و جهت تثبیت نانوذرات نقره ( $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ) به کار گرفته شد. ساختار و خواص نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  و  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  با استفاده از FT-IR، XRD، VSM، ICP، FE-SEM و EDX بررسی شد. کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  برای اپوکسایش سیکلواکتن و طیف گسترده‌ای از آلکن‌های آروماتیک و آلیفاتیک با استفاده از ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان اکسنده به کار گرفته شد. این کاتالیزور با اعمال میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا) به سهولت از مخلوط واکنش جدا گردید. بازیابی کاتالیزور نیز طی ۴ مرتبه انجام گرفت و بازده واکنش طی مراحل بازیابی تنها ۳ درصد کاهش یافت. در ادامه، فعالیت بیولوژیکی  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  در برابر قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم و باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و جنس زانتوموناس بررسی گردید. نتایج حاصل نشان داد، رشد قارچ‌ها و باکتری‌ها پس از ۲۴ ساعت تماس با نانوکامپوزیت کنترل می‌گردد و به این ترتیب فعالیت بیولوژیکی آن تأیید گردید. به علاوه، فعالیت کاتالیزوری  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  در فرآیند کاهش نیتروآنیلین نیز مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، نانوکامپوزیت تهیه شده دارای فعالیت کاتالیزوری برتر برای کاهش ۴-نیتروآنیلین و ۲-نیتروآنیلین به ترتیب در ۱۲۰ و ۳۰۰ ثانیه بود.

**کلمات کلیدی:**  $Fe_3O_4$ ، پلی‌آنیلین، کمپلکس مولیبدن، اپوکسایش، نانوذرات نقره، فعالیت بیولوژیکی، نیتروآنیلین.

## مقالات مستخرج از پایان نامه

- 1) M. Ghasemi Tanha, B. Bahramian and M. Mirzaee (2017) “Synthesis, characterization and catalytic properties of  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  immobilized on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  nanocomposites”, 19<sup>th</sup> Iranian Inorganic Chemistry Conference, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
- 2) M. Ghasemi Tanha, B. Bahramian and M. Mirzaee (2017) “Synthesis and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  nanocomposites and its application in catalytic reductions of 2-nitroaniline and 4-nitroaniline”, 19<sup>th</sup> Iranian Inorganic Chemistry Conference, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.



## فهرست مطالب

۱	فصل ۱: مقدمه.....
۲	۱-۱- نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.....
۳	۱-۱-۱- روش‌های تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.....
۴	۱-۱-۲- پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.....
۶	۱-۱-۳- کاربرد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن عامل‌دار.....
۶	۱-۱-۳-۱- تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها.....
۷	۱-۱-۳-۲- دارورسانی کنترل شده.....
۷	۱-۱-۳-۳- جذب امواج الکترومغناطیس.....
۷	۱-۱-۳-۴- بستر کاتالیزور.....
۸	۱-۱-۳-۴-۱- مولیبدن.....
۸	۱-۱-۳-۴-۲- اپوکسایش.....
۹	۲-۱- نانوذرات نقره.....
۱۰	۱-۲-۱- خاصیت کاتالیزوری.....
۱۱	۲-۲-۱- خاصیت ضد میکروبی.....
۱۲	۳-۱- قارچ‌ها و باکتری‌های بیماری‌زای گیاهی مورد استفاده در این پژوهش.....
۱۲	۱-۳-۱- فوزاریوم گرامینه‌آروم.....
۱۳	۲-۳-۱- اسکروتینیا اسکروشیوروم.....
۱۳	۳-۳-۱- سودوموناس سیرینگی.....
۱۴	۴-۳-۱- زانتوموناس.....
۱۵	۴-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در این زمینه.....
۱۶	۱-۴-۱- اپوکسایش.....
۱۶	۲-۴-۱- کاهش کاتالیزوری.....
۱۷	۳-۴-۱- فعالیت بیولوژیکی.....
۲۰	۵-۱- هدف.....
۲۱	فصل ۲: تجربی.....

- ۲۲-۱- مواد مصرفی ..... ۲۲
- ۲۲-۲- دستگاه‌ها ..... ۲۲
- ۲۳-۲- تهیه کاتالیزورهای ناهمگن  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ..... ۲۳
- ۲۳-۱-۳- تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ..... ۲۳
- ۲۳-۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین نشانده شده بر بستر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با استفاده از دوپه کننده پاراتولون سولفونیک اسید ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/p\text{-TSA}$ ) ..... ۲۴
- ۲۴-۳-۳- تهیه دی‌اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن ( $\text{VI}$ ) ( $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ) ..... ۲۴
- ۲۴-۳-۴- تثبیت دی‌اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن ( $\text{VI}$ ) بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با پلی‌آنیلین ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ) ..... ۲۵
- ۲۴-۵-۳- تهیه نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین نشانده شده بر بستر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با استفاده از دوپه کننده هیدروکلریک اسید ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{HCl}$ ) ..... ۲۵
- ۲۵-۳-۶- عامل‌دار کردن پلی‌آنیلین نشانده شده بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ) ..... ۲۵
- ۲۶-۳-۷- تهیه نانوکامپوزیت مگنتیت/پلی‌آنیلین/لیگاند/نقره ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ) ..... ۲۶
- ۲۶-۴-۲- بهینه‌سازی عملکرد کاتالیزوری ..... ۲۶
- ۲۶-۴-۱- نوع حلال ..... ۲۶
- ۲۷-۴-۲- نوع اکسنده ..... ۲۷
- ۲۷-۴-۳- زمان واکنش ..... ۲۷
- ۲۷-۴-۴- مقدار کاتالیزور ..... ۲۷
- ۲۸-۴-۵- مقدار اکسنده ..... ۲۸
- ۲۸-۴-۶- دما ..... ۲۸
- ۲۸-۴-۷- بازیابی کاتالیزور ..... ۲۸
- ۲۹-۴-۸- اپوکسایش با سایر آلکن‌ها ..... ۲۹
- ۲۹-۵-۲- کاهش کاتالیزوری ..... ۲۹
- ۳۰-۶-۲- فعالیت بیولوژیکی نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  ..... ۳۰
- ۳۰-۶-۱- فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  ..... ۳۰
- ۳۱-۶-۲- فعالیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  ..... ۳۱
- ۳۲-۷- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها ..... ۳۲

فصل ۳: بحث و نتیجه‌گیری	۳۳
۱-۳ مکانیسم پیشنهادی تهیه نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$ و $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$	۳۴
۲-۳ شناسایی و بررسی نمونه‌های تهیه شده	۳۶
۳-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$ در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن	۴۷
۱-۳-۳ نوع حلال	۴۷
۲-۳-۳ نوع اکسنده	۴۹
۳-۳-۳ زمان واکنش	۵۱
۴-۳-۳ مقدار کاتالیزور	۵۲
۵-۳-۳ مقدار اکسنده	۵۳
۶-۳-۳ دما	۵۴
۷-۳-۳ شرایط بهینه اپوکسایش سیکلواکتن	۵۵
۸-۳-۳ بازیابی کاتالیزور	۵۶
۹-۳-۳ اپوکسایش با سایر آلکن‌ها	۵۷
۱۰-۳-۳ مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور ناهمگن $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$	۵۸
۱۱-۳-۳ مقایسه کارایی کاتالیزور $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$ با کاتالیزورهای مشابه	۵۹
۴-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ در فرآیند کاهش کاتالیزوری نیتروآنیلین	۶۰
۵-۳ بررسی فعالیت بیولوژیکی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$	۶۲
۱-۵-۳ بررسی فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$	۶۲
۲-۵-۳ بررسی فعالیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$	۷۵
۶-۳ نتیجه‌گیری	۸۸
۷-۳ آینده نگری	۸۹
مراجع	۹۱

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار بلوری مگنتیت، اتم‌های سبز  $Fe^{2+}$ ، اتم‌های قهوه‌ای  $Fe^{3+}$  و اتم‌های خاکستری اکسیژن هستند [۵]. ۳
- شکل ۱-۳: مراحل تهیه نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  ..... ۳۵
- شکل ۲-۳: مراحل تهیه نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  ..... ۳۶
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR (الف)  $Fe_3O_4$ ، (ب)  $Fe_3O_4/PANI/p-TSA$  و (ج)  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  ..... ۳۷
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR (الف)  $Fe_3O_4$ ، (ب)  $Fe_3O_4/PANI/HCl$  و (ج)  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  ..... ۳۸
- شکل ۵-۳: تصویر FE-SEM (الف)  $Fe_3O_4$ ، (ب)  $Fe_3O_4/PANI$ ، (ج)  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  و (د)  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  ..... ۳۹
- شکل ۶-۳: آنالیز EDX نانو کامپوزیت‌های (الف)  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  و (ب)  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  ..... ۴۰
- شکل ۷-۳: الگوی پراش پرتو ایکس (الف)  $Fe_3O_4$ ، (ب)  $Fe_3O_4/PANI$  و (ج)  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  ..... ۴۲
- شکل ۸-۳: الگوی پراش پرتو ایکس (الف)  $Fe_3O_4$ ، (ب)  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  ..... ۴۲
- شکل ۹-۳: نمودار آنالیز حرارتی  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  ..... ۴۴
- شکل ۱۰-۳: منحنی مغناطیس شدگی در دمای ۳۰۰ K و میدان ۱۰۰۰۰ Oe ..... ۴۶
- شکل ۱۱-۳: اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۴۷
- شکل ۱۲-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۴۹
- شکل ۱۳-۳: بررسی اثر نوع اکسند در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۰
- شکل ۱۴-۳: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۱
- شکل ۱۵-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۳
- شکل ۱۶-۳: بررسی مقدار اکسند در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۴
- شکل ۱۷-۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه ..... ۵۵
- شکل ۱۸-۳: بررسی بازبایی کاتالیزور در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت

۵۷.....۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال.....

شکل ۳-۱۹: مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور ناهمگن  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ..... ۵۹

شکل ۳-۲۰: کاهش ۲-نیتروآنیلین..... ۶۱

شکل ۳-۲۱: تغییرات جذبی UV-Vis در طی کاهش ۲-نیتروآنیلین در ۸ میلی لیتر کاهنده سدیم بورهیدرید با ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ..... ۶۱

شکل ۳-۲۲: کاهش ۴-نیتروآنیلین..... ۵۹

شکل ۳-۲۳: طیف جذبی UV-Vis در طی کاهش ۴-نیتروآنیلین در ۸ میلی لیتر کاهنده سدیم بورهیدرید با ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ..... ۶۲

شکل ۳-۲۴: تأثیر ترکیبات مختلف به کار رفته در این پژوهش و غلظت های متفاوت آن ها بر رشد میسلومی قارچ فوزاریوم گرامینه آروم. الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ، ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ، د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ، ه)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و و)  $\text{AgNO}_3$ . غلظت نمونه ها در هر پتری حاوی محیط کشت به ترتیب از راست به چپ ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۶۴

شکل ۳-۲۵: تأثیر ترکیبات مختلف به کار رفته در این پژوهش و غلظت های متفاوت آن ها بر رشد میسلومی قارچ اسکروتینیا اسکروشسیوروم. الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ، ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ، د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ، ه)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و و)  $\text{AgNO}_3$ . غلظت نمونه ها در هر پتری حاوی محیط کشت به ترتیب از راست به چپ ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۶۵

شکل ۳-۲۶: اثر نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  بر بازدارندگی از رشد میسلومی قارچ های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم در غلظت های ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۶۷

شکل ۳-۲۷: اثر نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر بازدارندگی از رشد میسلومی قارچ های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم در غلظت های ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۶۸

شکل ۳-۲۸: اثر نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$  بر بازدارندگی از رشد میسلومی قارچ های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم در غلظت های ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۶۸

شکل ۳-۲۹: اثر نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  بر بازدارندگی از رشد میسلومی قارچ های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم در غلظت های ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۶۹

شکل ۳-۳۰: اثر نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بر بازدارندگی از رشد میسلومی قارچ های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم در غلظت های ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۷۰

شکل ۳-۳۱: اثر ذرات نقره خالص بر بازدارندگی از رشد میسلومی قارچ های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم در غلظت های ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۷۱

شکل ۳-۳۲: اثر کلی نمونه های استفاده شده (نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نانو کامپوزیت های  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  و ذرات نقره خالص) بر بازدارندگی از رشد میسلومی قارچ های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم در غلظت های ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر..... ۷۲

شکل ۳-۳۳: اثر هر نمونه بر بازدارندگی از رشد میسلومی قارچ های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم

به صورت میانگین در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۷۳  
 شکل ۳-۳۴: اثر غلظت‌های مختلف نمونه‌های استفاده شده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  و ذرات نقره خالص) بر بازدارندگی از رشد میسلیمومی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم..... ۷۴  
 شکل ۳-۳۵: تأثیر ترکیبات مختلف بررسی شده در این پژوهش و غلظت‌های متفاوت آن‌ها بر باکتری سودوموناس سیرینگی. الف)  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ، ب)  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ، ج)  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ، د)  $Fe_3O_4/PANI$  (ه)  $Fe_3O_4$  و و)  $AgNO_3$ . غلظت نمونه‌ها در هر دیسک قرار داده شده روی محیط کشت به ترتیب از راست به چپ ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۷۷  
 شکل ۳-۳۶: تأثیر ترکیبات مختلف بررسی شده در این پژوهش و غلظت‌های متفاوت آن‌ها بر باکتری زانتوموناس السیف)  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ، ب)  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ، ج)  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ، د)  $Fe_3O_4/PANI$  (ه)  $Fe_3O_4$  و و)  $AgNO_3$ . غلظت نمونه‌ها در هر دیسک قرار داده شده روی محیط کشت به ترتیب از راست به چپ ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۷۸  
 شکل ۳-۳۷: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۷۹  
 شکل ۳-۳۸: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۸۰  
 شکل ۳-۳۹: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۸۱  
 شکل ۳-۴۰: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۸۲  
 شکل ۳-۴۱: اثر نانوذرات  $Fe_3O_4$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۸۳  
 شکل ۳-۴۲: اثر ذرات نقره خالص بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۸۴  
 شکل ۳-۴۳: اثر کلی نمونه‌های استفاده شده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  و ذرات نقره خالص) بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۸۴  
 شکل ۳-۴۴: اثر ترکیبات مختلف بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس به صورت میانگین در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر..... ۸۵  
 شکل ۳-۴۵: اثر غلظت‌های مختلف نمونه‌های استفاده شده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  و ذرات نقره خالص) بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس..... ۸۶



## فهرست جداول

- جدول ۳-۱: متوسط اندازه ذرات کریستالی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از رابطه دبای-شرر ..... ۴۳
- جدول ۳-۲: مقایسه پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده ..... ۴۷
- جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۴۸
- جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۰
- جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۱
- جدول ۳-۶: بررسی اثر مقدار کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۲
- جدول ۳-۷: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۳
- جدول ۳-۸: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه ..... ۵۴
- جدول ۳-۹: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به وسیله ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  در ۱ میلی‌لیتر ۱ و ۲-دی‌کلرواتان به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۵
- جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۵۶
- جدول ۳-۱۱: بررسی اپوکسایش آلکن‌های متفاوت با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$ ، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان در مدت زمان‌های متفاوت (با توجه به نوع آلکن) و در نقطه جوش حلال ..... ۵۸
- جدول ۳-۱۲: مقایسه کارایی کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  با کاتالیزورهای مشابه ..... ۶۰
- جدول ۳-۱۳: جدول تجزیه واریانس درصد بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ‌های *Fusarium graminearum* و *Sclerotinia sclerotiorum* تحت تیمار مواد مورد بررسی در این پژوهش ..... ۶۳
- جدول ۳-۱۴: اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم در



غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ، جدول ۳-۱۵: جدول تجزیه واریانس مقادیر هاله بازدارنده از رشد باکتری‌های *Pseudomonas syringae* و *Xanthomonas sp.* تحت تیمار مواد مورد بررسی در این پژوهش ..... ۷۵  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  و ذرات نقره خالص ..... ۷۶  
جدول ۳-۱۶: اثر بازدارندگی از رشد باکتری‌های *Sudomonas* سیرینگی و *Zantomonas* در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و ذرات نقره خالص ..... ۸۷



# فصل ۱: مقدمه

## ۱-۱- نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

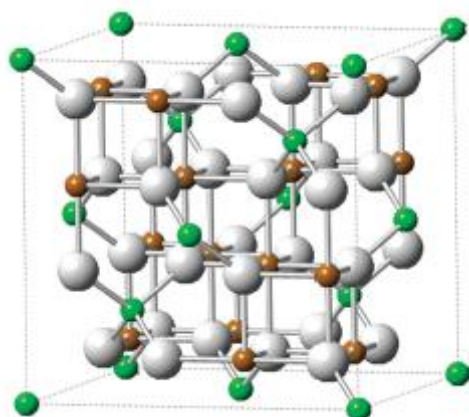
نانوذرات به عنوان پایه علم نانو، به دلیل اندازه بسیار کوچک (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر)، مساحت سطح بزرگ و ساختار مولکولی و اتمی منحصر به فرد، از ویژگی‌های مکانیکی، مغناطیسی، الکترونیکی، نوری، شیمیایی و کاتالیزوری ویژه و منحصر به فردی برخوردار هستند. بنابراین، آشنایی با روش‌های متنوع و گوناگون سنتز و بررسی ویژگی‌های آن‌ها حائز اهمیت می‌باشد [۱]. یکی از این نانوذرات، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن هستند که به دلیل فراوانی، ارزان قیمت بودن، غیرسمی بودن، خاصیت مغناطیسی، استحکام کششی بالا و واکنش‌پذیری بالا اهمیت بسیار زیادی دارند [۲].

عنصر آهن دارای سه اکسید طبیعی هماتیت، مگنتیت و مگهمیت است. هماتیت فراوان‌ترین نوع اکسید آهن است و نسبت به دو نوع دیگر پایدارتر است. سایر گونه‌ها نیز در نهایت به هماتیت تبدیل می‌شوند. هماتیت موجب قرمز شدن رنگ خون می‌شود. مگهمیت از هوازدگی مگنتیت یا حرارت دادن سایر گونه‌ها به وجود می‌آید و یک گونه نیمه پایدار است. مگنتیت یک گونه فرّومغناطیس است و بیشترین خاصیت مغناطیسی را دارد. در واقع، به علت خاصیت مغناطیسی خیلی زیاد مگنتیت و افزایش این خاصیت برای ذراتی با ابعاد در گستره نانومتر، تحقیقات بسیار زیادی در زمینه تهیه و کاربرد این ذرات انجام شده است [۳].

مگنتیت ساختار اسپینل معکوس مکعبی با گروه فضایی  $Fd3m$  دارد [۴]. سلول واحد مگنتیت خواص جالبی دارد زیرا حضور کاتیون‌های غیر معادل در دو حالت ظرفیت،  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ، در ساختار بلوری منجر به تشکیل ساختار مغناطیسی منحصر به فرد می‌شود. سلول واحد آن دارای ۳۲ یون  $O^{2-}$  است که شبکه ساختار فشرده مکعبی<sup>۱</sup> را تشکیل می‌دهند [۵].

---

<sup>۱</sup> cubic close packed (ccp)



شکل ۱-۱: ساختار بلوری مگنتیت، اتم‌های سبز  $Fe^{2+}$ ، اتم‌های قهوه‌ای  $Fe^{3+}$  و اتم‌های خاکستری اکسیژن هستند [۵].

### ۱-۱-۱- روش‌های تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

روش‌های تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن را می‌توان به سه دسته طبقه‌بندی کرد: روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که روش شیمیایی بیشترین کاربرد را در تولید نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دارد [۶]. آسیاب گلوله‌ای یکی از روش‌های فیزیکی است که برای تولید نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به کار می‌رود. اگرچه روش فیزیکی برای تولید در مقیاس بزرگ مناسب است، اما کنترل اندازه ذرات تهیه شده چندان ساده نیست [۷]. روش شیمیایی شامل اتصال اتم‌ها یا مولکول‌های ترکیبات سازنده در فاز مایع یا گازی است [۸].

از جمله این روش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- هم‌رسوبی<sup>۱</sup> [۹]
- سل-ژل<sup>۲</sup> [۱۰]
- میکروامولسیون<sup>۳</sup> [۱۱]
- هیدروترمال<sup>۴</sup> [۱۲]

<sup>۱</sup> Co-precipitation

<sup>۲</sup> Sol-gel

<sup>۳</sup> Microemulsion

<sup>۴</sup> Hydrothermal

- سولوترمال<sup>۱</sup> [۱۳]
- سونوشیمیایی<sup>۲</sup> [۱۴]
- الکتروشیمیایی<sup>۳</sup> [۱۵]

در این پژوهش، از روش سولوترمال به منظور تولید نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن استفاده شد. فرآیند سولوترمال را می‌توان به عنوان واکنش‌های شیمیایی در محیط بسته در حضور حلال (محلول آبی یا غیرآبی) و دمای بالاتر از نقطه جوش چنین حلالی تعریف کرد. فرآیند سولوترمال شامل فشار بالا است و دمای انتخابی به واکنش مورد نیاز برای به دست آوردن ماده هدف بستگی دارد. روش هیدروترمال حالت خاصی از روش سولوترمال است که در آن حلال پیش‌ماده آب است. سولوترمال ساده‌ترین و مؤثرترین روش در کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن است [۱۳].

### ۱-۱-۲- پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

تا به حال روش‌های متعددی در جهت پیشرفت و بهبود روش‌های تهیه نانوذرات مغناطیسی ارائه شده است. پایدار ماندن این نانوذرات و محافظت از آنها برای مدت طولانی در برابر انباشته شدن، موضوعی مهم و قابل توجه در هنگام به کارگیری آنها است.

نانوذرات مغناطیسی به دلیل نسبت بالای سطح به حجم، در برابر اکسایش و انباشتگی بسیار حساس و همچنین از لحاظ شیمیایی بسیار واکنش‌پذیر هستند. در دما و فشار معمولی، سطح نانوذرات به سرعت اکسید شده و در نتیجه لایه‌ای نازک از اکسید بر روی آن تشکیل می‌شود که به شدت خواص آن را تغییر می‌دهد. انباشتگی طبیعی نانوذرات مشکل دیگری است که کاربرد گسترده نانوذرات مغناطیسی را با محدودیت مواجه می‌کند [۱۶]. استفاده از یک پوشش مناسب بر روی سطح

<sup>۱</sup> Solvothermal

<sup>۲</sup> Sonochemical

<sup>۳</sup> Electrochemical

نانوذرات مغناطیسی خالص باعث بهبود خواص فیزیکی شیمیایی آن‌ها می‌شود [۱۷].

نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن می‌توانند با مواد معدنی مثل سیلیکا، طلا و نقره پوشش‌دهی شوند. این پوشش‌ها علاوه بر پایدار کردن نانوذرات در محلول، باعث پیوند لیگاندهای مختلف به سطح نانوذرات می‌شوند. این نانوذرات دارای هسته اکسید آهن و پوسته مواد معدنی‌اند [۱۸]. سیلیکا معمول‌ترین پوشش مورد استفاده جهت تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن عامل‌دار شده است. استفاده از سیلیکا به عنوان ماده پوششی عمدتاً به دلیل پایداری بالا به ویژه در محیط‌های آبی، سهولت فرآیند پوشش‌دهی، بی‌اثری شیمیایی و تخلخل کنترل شده می‌باشد [۱۹]. پوشش نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با ترکیبات آلی همچون پلیمرها نیز امکان‌پذیر است و با این کار نه تنها خصوصیات مغناطیسی ذرات حفظ می‌شود بلکه باعث زیست‌سازگاری آن‌ها نیز می‌شود. علاوه بر این، پوشش‌های آلی می‌توانند گروه‌های عاملی مانند گروه‌های آلدهید، هیدروکسیل، کربوکسیل و گروه‌های آمینی را بر سطح نانوذرات فراهم نمایند [۲۰]. از انواع پلیمرهای مناسب برای پوشش‌دهی می‌توان به پلی‌اتیلن گلیکول [۲۱ و ۲۲]، پلی‌وینیل الکل [۲۲]، کیتوسان [۲۱]، پلی‌آنیلین [۲۳] و پلی‌اتیلن ایمین [۲۱] اشاره کرد. در این پژوهش به منظور اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن از پوشش‌دهی با پلی‌آنیلین استفاده گردید.

پلی‌آنیلین یکی از پلیمرهای هادی چند منظوره است که به علت ویژگی‌های قابل توجه آن مانند هدایت الکتریکی قابل تنظیم، ارزانی مونومر، سهولت تهیه و پایداری در محیط به طور گسترده‌ای بررسی شده است [۲۴]. این ویژگی‌ها پلی‌آنیلین را برای کاربرد در زمینه‌های مختلف مانند الکترودها، حسگرها [۲۵ و ۲۶]، پوشش حفاظت در برابر خوردگی، کامپوزیت‌ها و کاتالیزور مناسب کرده است [۲۷].

پلی‌آنیلین معمولاً با دو روش پلیمر شدن اکسایشی شیمیایی یا الکتروشیمیایی آنیلین تهیه می‌شود. در تهیه اکسایشی شیمیایی متداول پلی‌آنیلین، محلول عامل اکسند به تدریج به محیط

اسیدی حاوی آنیلین اضافه می‌شود [۲۸]. در این روش مقدار زیادی پلی‌آنیلین با وزن مولکولی کم تولید می‌شود [۲۹].

پلی‌آنیلین ذوب نمی‌شود و در حالت دوپه شده، به سختی در حلال‌ها حل می‌شود. بهبود خواص آن مانند فرآیندپذیری با اسیدهای سولفونیک آلی به عنوان دوپه کننده و استخلاف حلقه آروماتیکی یا گروه‌های عاملی از روش‌هایی هستند که برای این منظور به کار می‌روند [۳۰].

### ۱-۱-۳- کاربرد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن عامل دار

گستره وسیعی از کاربردهای نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با پلیمر در بخش‌های مختلف صنعت وجود دارد. نانوذرات مغناطیسی کاربردهای زیادی در تهیه رنگ، فرمولاسیون لوازم آرایشی و بستر کاتالیزورها دارند. همچنین در صنعت کاغذسازی، جداسازی کروماتوگرافی، تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۱].

نانوذرات مغناطیسی در صنایع داروسازی، بیولوژیکی و پزشکی به منظور انتقال ترکیبات بیولوژیکی گسترش زیادی یافته‌اند. بیومولکول‌ها بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی قرار می‌گیرند و می‌توانند از محیط کمپلکس به سرعت جدا شوند. نانوذرات مغناطیسی علاوه بر کاربرد در آزمایشگاه<sup>۱</sup> می‌توانند در بافت زنده<sup>۲</sup> نیز مورد استفاده قرار گیرند [۳۲].

### ۱-۱-۳-۱- تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها

نانوذرات مغناطیسی می‌توانند استفاده شوند تا آلودگی‌ها را از محیط آبی خارج کنند و آب را تصفیه نمایند. سطح نانوذرات اصلاح می‌شود تا بتواند به کاتیون‌های فلزی سنگین موجود در آب شامل  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  متصل شده و آن‌ها را از آب جدا کند که در غلظت‌های بسیار کم هم می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. مزیت این روش این است که نانوذرات مغناطیسی قابلیت بازیابی

<sup>۱</sup> in vitro

<sup>۲</sup> in vivo



دارند و چندین بار می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند، همچنین در نهایت به وسیله یک آهنربای ساده می‌توان از محلول آبی جدا کرد [۳۳].

#### ۱-۱-۳-۲- دارورسانی کنترل شده

روش عموم برای دارورسانی، تزریق وریدی یا مصرف خوراکی دارو است که با یک سری از مشکلات همراه است. ممکن است دارو به طور اختصاصی به نقطه هدف نرسد یا نیاز به مقدار بیشتری از دارو باشد تا نتیجه مطلوب به دست آید که اثرات جانبی در بردارد. روش‌های مختلفی برای حل این مشکل در نظر گرفته شده است. به عنوان مثال، استفاده از نانوذرات مغناطیسی به عنوان حامل دارو باعث کاهش اثرات جانبی و کنترل توزیع دارو به هدف موردنظر می‌شود. در این تکنیک، دارو بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی قرار گرفته شده و با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی می‌توان آن را به هدف موردنظر هدایت کرد. این روش برای قسمت‌های داخلی‌تر بدن اثرپذیری کمتری دارد چون قدرت میدان مغناطیسی در فاصله‌های زیادتر، کمتر می‌شود. این مشکل می‌تواند با قرار دادن یک آهنربا در نزدیکی هدف موردنظر در بدن حل گردد [۳۴].

#### ۱-۱-۳-۳- جذب امواج الکترومغناطیس

با گسترش سیستم‌های الکترونیکی و دیجیتالی، تداخل امواج الکترومغناطیس موضوع مورد توجهی است که باید از مواد جاذب امواج استفاده شود تا مضرات این امواج را کاهش داده یا حذف کنند. نانوذرات مغناطیسی با خصوصیات بی‌نظیرشان یکی از مواد جاذب امواج الکترومغناطیس هستند که این امواج را جذب کرده و به انرژی گرمایی تبدیل می‌کنند تا ضرر آن را کاهش دهند [۳۵].

#### ۱-۱-۳-۴- بستر کاتالیزور

نانوذرات مغناطیسی می‌توانند به عنوان بستر کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرند که کاتالیزور بر روی آن تثبیت می‌شود در نتیجه باعث می‌شود سطح کاتالیزور زیاد شود و به موجب آن واکنش‌پذیری کاتالیزور افزایش می‌یابد. در نهایت نیز با استفاده از میدان مغناطیسی، کاتالیزور جدا می‌شود [۳۶].

با توجه به اینکه  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  یک کاتالیزور همگن است و در محلول واکنش حل می‌شود و جداسازی آن از محیط واکنش پیچیده و هزینه‌بر است؛ در این پژوهش، با تثبیت کمپلکس مولیبدن بر روی مگنتیت پوشش داده شده با پلی‌آنیلین، کاتالیزور مغناطیسی ناهمگن  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  را تهیه نمودیم و به منظور بررسی خاصیت کاتالیزوری آن از واکنش‌های اپوکسایش استفاده کردیم. کاتالیزور تهیه شده با اعمال میدان مغناطیسی خارجی به سهولت از مخلوط واکنش جدا می‌شود و این ویژگی یک مزیت برای آن به شمار می‌آید. مولیبدن نیز دارای ویژگی‌های منحصر به فردی است که موجب شد برای تهیه کاتالیزور ناهمگن از آن استفاده کنیم که برخی از این ویژگی‌ها در ادامه آورده شده است.

#### ۱-۱-۳-۴-۱-۱- مولیبدن

در دو دهه اخیر لیگاندهای شیف باز نقش اساسی را در شیمی کوئوردیناسیون فلزات گروه اصلی و واسطه ایفا کرده‌اند. علت اینکه این لیگاندها بیشتر مورد توجه است خواص الکترونی و حلالیت مناسب آن‌ها و دسترسی به مواد اولیه راحت‌تر، است. این لیگاندها می‌توانند کمپلکس‌های پایداری با اغلب یون‌های واسطه ایجاد کنند [۳۷]. مولیبدن به دلیل داشتن گستره‌ای از اعداد کوئوردیناسیون ۴ تا ۸ و اعداد اکسایش متنوع از (II) تا (VI)، انواع بسیار زیادی از حالت‌های تجمع را نشان می‌دهد. مهم‌ترین حالت‌های اکسایش مولیبدن (0)، (II)، (III)، (IV)، (V) و (VI) می‌باشد. حالت‌های اکسایش بالاتر معمولاً در ترکیباتی که مولیبدن با اتم الکترون‌گاتیو مانند اکسیژن و هالوژن‌ها پیوند دارد، شناسایی شده است. مولیبدن به عنوان یک اکسو فلز با رفتار اسیدی بالا، کاندیدای مناسبی جهت پیشبرد واکنش کاتالیزوری می‌باشد [۳۸].

#### ۱-۱-۳-۴-۲-۱-۱- اپوکسایش

در سال‌های اخیر، اپوکسایش آلکن‌ها به دلیل محصولات مفید مانند رزین‌های اپوکسی، عطرها، لوازم آرایشی و پلیمرها در حوزه‌های مختلف مانند صنعت و دارو توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده

است [۳۹-۴۳]. کمپلکس‌های مولیبدن، به عنوان کاتالیزور اپوکسایش، نقش مهمی ایفا می‌کنند [۴۴-۴۷]. حضور یک موقعیت فعال  $Mo=O$ ، این فعالیت کاتالیزوری را به کمپلکس‌های مولیبدن می‌دهد [۴۸ و ۴۹]. استفاده از ترکیبات فلزی به عنوان کاتالیزور نقش اساسی در اکسایش جزئی و گزینش‌پذیر هیدروکربن‌های اشباع و غیراشباع به محصولات موردنظر ایفا می‌کند. یکی از محصولات حائز اهمیت حاصل از اکسایش هیدروکربن‌های اشباع نشده اپوکسیدها هستند که دارای یک حلقه سه عضوی به نام حلقه اکسیران یا حلقه اپوکسید می‌باشند [۵۰].

اپوکسیدها به عنوان یکی از مواد با ارزش برای تولید برخی از مواد شیمیایی مهم مانند آفت‌کش‌ها، مواد شوینده، رنگ‌های اپوکسی، مواد شیمیایی آلی، پلیمرهای مختلف، سورفکتانت‌ها، روغن‌های روان کننده، لوازم آرایشی و عطرها شناخته شده‌اند [۵۱].

در ادامه، به دلیل خصوصیات نانوذرات نقره برای کاربرد در زمینه‌های کاتالیزوری و ضدعفونی کنندگی، کاتالیزور ناهمگن  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  را نیز تهیه کرده و به بررسی کارایی آن در واکنش‌های کاهش کاتالیزوری و همچنین بررسی فعالیت بیولوژیکی آن پرداختیم.

## ۱-۲- نانوذرات نقره

نقره به دلیل خاصیت آنتی‌بیوتیکی‌اش از مدت‌ها قبل شناخته شده بود. اما در سال‌های اخیر به دلیل ساخته شدن به صورت نانوذرات، که انحلال و در نتیجه قدرت آن را بیشتر می‌کند، استفاده بیشتری یافته است. نانوذرات نقره در زمینه‌های مختلف از جمله پزشکی، صنایع مختلف مانند کشاورزی، دامپروری، بسته‌بندی و بهداشتی کاربرد دارد. نانوذرات نقره دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی از جمله هدایت الکتریکی و پایداری حرارتی بالا، نسبت سطح به حجم بالا، پایداری شیمیایی و فعالیت کاتالیزوری است [۵۲]. با این حال استثنایی‌ترین ویژگی، فعالیت ضدعفونی کنندگی نقره و هزینه نسبتاً پایین تولید آن است [۵۳].

## ۱-۲-۱- خاصیت کاتالیزوری

نانوذرات فلزات نجیب به دلیل داشتن بازده بالا به عنوان کاتالیزور ناهمگن توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۵۴و۵۵]. فعالیت کاتالیزوری نانوذرات فلزات نجیب به شدت به اتم‌های فعال در سطح وابسته است که معمولاً به مساحت سطح خاص، ساختار سطح و لبه‌های کاتالیزور مربوط می‌شود [۵۶و۵۷]. نانوذرات فلزات نجیب کوچکتر به دلیل نسبت سطح به حجم بالای خود، فعالیت کاتالیزوری بهتری را نشان می‌دهند. با این حال، پایداری نانوذرات فلزات نجیب یکی دیگر از مسائل بسیار مهم برای کاربرد بیشتر آن‌ها است. انرژی سطح این نانوذرات با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد و به این ترتیب آن‌ها را ناپایدار می‌سازد و منجر به تمایل زیاد برای تجمع بین ذرات می‌شود و در نهایت باعث کاهش کارایی کاتالیزوری کاتالیزورها می‌شود. به منظور کنترل خواص کاتالیزوری، نانوذرات فعال معمولاً روی بسترهای جامد متخلخل مانند پلیمرها، اکسیدهای فلزی و سیلیکات‌ها تثبیت می‌شوند [۵۸]. این بسترها به علت پایداری و مساحت سطح بالا و اندازه منافذ تنظیم‌پذیر، برای کاتالیزورهای ناهمگن ایده‌آل هستند. اثربخشی این مواد به عنوان بستر کاتالیزور منجر به پراکندگی سایت‌های کاتالیزوری فعال در مناطق و سطوح خاص می‌شود که به نوبه خود از تجمع نانوذرات فلزات نجیب جلوگیری نموده و عملکرد سیستم کاتالیزوری را بهبود می‌بخشد [۵۹]. نقره فلز نجیب است و نانومواد آن به طور گسترده‌ای در دستگاه‌های نوری، عوامل ضد میکروبی و کاتالیزورها استفاده می‌شود [۵۸].

در این پژوهش، نانوذرات نقره بر روی مگنتیت پوشش داده شده با پلی‌آنیلین تثبیت شد و در واکنش کاهش ترکیبات نیتروآروماتیک مورد مطالعه قرار گرفت.

آمین‌های آروماتیک مهم‌ترین ترکیبات آلی هستند که به عنوان مشتقات و مواد واسطه‌ای برای تولید انواع مواد شیمیایی مانند محصولات زیست فعال طبیعی، دارویی و رنگ‌ها استفاده می‌شود. به همین دلیل، کاهش کاتالیزوری ترکیبات نیترو در آمین آروماتیک با کاتالیزور مقرون به صرفه است

[۶۰ و ۶۱].

### ۱-۲-۲- خاصیت ضد میکروبی

در میان نانوذرات فلزی، نانوذرات نقره دارای خاصیت مهارکنندگی رشد باکتری‌ها و نیز خاصیت باکتری‌کشی می‌باشند [۶۲ و ۶۳]. در فناوری نانو نقره، ذرات نقره به صورت کلوئیدی در محلولی به حالت سوسپانسیون (مخلوط کلوئیدی جامد در مایع) قرار دارند که خاصیت ضدباکتری، ضدقارچی و ضدویروسی دارند. نقره در ابعاد نانو بر متابولیسم، تنفس و تکثیر میکروارگانیسم‌ها اثر می‌گذارد [۶۴]. بررسی‌ها نشان داده است که تاکنون نانوذرات نقره بیش از ۶۵۰ نوع باکتری شناخته شده را از بین برده است [۶۵].

فعالیت نانوذرات نقره از دو مکانیسم یونی و کاتالیزوری تبعیت می‌کند. مکانیسم یونی شامل دگرگون ساختن میکروارگانیسم به وسیله تبدیل پیوندهای SH- به SAg- است. در این مکانیسم نانوذرات نقره فلزی به مرور زمان یون‌های نقره از خود ساطع می‌کنند. این یون‌ها طی واکنش جانشینی، پیوندهای SH- را در جداره میکروارگانیسم به پیوندهای SAg- تبدیل می‌کنند. در نتیجه این واکنش میکروارگانیسم از بین می‌رود [۶۶ و ۶۷].

در مکانیسم کاتالیزوری، اکسیژن فعال به وسیله نقره تولید می‌شود. این مکانیسم بیشتر در مورد کامپوزیت‌های نانوذرات نقره‌ای صدق می‌کند که روی پایه‌های نیمه هادی مانند TiO<sub>2</sub> یا SiO<sub>2</sub> قرار گرفته باشند. در این وضعیت ذره مانند یک پیل الکتروشیمیایی عمل می‌کند و با اکسید کردن اتم اکسیژن، یون اکسیژن و با هیدرولیز کردن آب، یون OH<sup>-</sup> تولید می‌کند که هر دو از بنیان‌های فعال و از قوی‌ترین عوامل ضد میکروبی به شمار می‌روند [۶۶].

به منظور بررسی فعالیت بیولوژیکی نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/Ag، از دو قارچ فوزاریوم

گرامینه آروم<sup>۱</sup> و اسکروتینیا اسکروشیوروم<sup>۲</sup> و دو باکتری سودوموناس سیرینگی<sup>۳</sup> و گونه‌ای از جنس زانتوموناس<sup>۴</sup> استفاده شد.

### ۱-۳- قارچ‌ها و باکتری‌های بیماری‌زای گیاهی مورد استفاده در این پژوهش

قارچ‌ها و باکتری‌ها گروهی از عوامل بیماری‌زای گیاهی هستند که موجب خسارت به محصولات زراعی و باغی می‌شوند.

#### ۱-۳-۱- فوزاریوم گرامینه آروم

فوزاریوم یک نوع قارچ بیماری‌زای گیاهی است که موجب بیماری‌های پوسیدگی ساقه و ریشه، سوختگی و پژمردگی در گیاهان مختلف می‌شود. فوزاریوم گرامینه آروم، که باعث بیماری بلایت فوزاریوم سنبله<sup>۵</sup> در گندم و جو می‌شود، عامل اصلی زیان اقتصادی برای این محصولات به علت تولید مایکوتوکسین است که باعث عدم استفاده از دانه می‌شود [۶۸]. این بیمارگر، بیماری ویرانگری تحت عنوان اسکب<sup>۶</sup> تولید می‌کند که در گندم، جو و سایر غلات دانه ریز دیده می‌شود [۶۹]. دانه‌های آلوده به صورت بی‌رنگ و با وزن کمتری هستند و در موارد شدت بیماری به صورت چروکیده در می‌آیند [۷۰]. قارچ عامل بیماری، این قابلیت را دارد که مقدار قابل توجهی از محصول را قبل از برداشت از بین برده و باعث خسارت شدید به مزارع شود. علاوه بر خسارت مستقیم وارد شده به مزارع از طریق این قارچ، به دلیل کاهش عملکرد مایکوتوکسین‌های فراوانی که به وسیله قارچ بیمارگر تولید می‌شوند باعث افت شدید کیفیت محصول می‌گردد [۷۰ و ۷۱].

<sup>۱</sup> *Fusarium graminearum*

<sup>۲</sup> *Sclerotinia sclerotiorum*

<sup>۳</sup> *Pseudomonas syringae*

<sup>۴</sup> *Xanthomonas* sp.

<sup>۵</sup> Fusarium Head Blight (FHB)

<sup>۶</sup> Scab

### ۱-۳-۲- اسکلروتینیا اسکروشیوروم

بیماری پوسیدگی اسکلروتینیایی ساقه ناشی از قارچ *اسکلروتینیا اسکروشیوروم* یکی از عوامل بیماری‌زای گیاهی با دامنه وسیع میزبانی و جغرافیایی و یکی از مهم‌ترین بیماری‌های کلزا و سایر گیاهان پهن برگ در مناطق تولید این گیاه روغنی و با ارزش می‌باشد. این بیماری با توجه به علائمی که ایجاد می‌کند به نام‌های مختلف از قبیل بلایت سفید، پوسیدگی سفید، پوسیدگی ساقه، بلایت ساقه، شکستگی ساقه، شانکر کلزا نامیده شده است. معمولاً در شرایط طبیعی بیشتر آلودگی ساقه مشاهده می‌شود، هر چند تمام اندام‌های هوایی گیاه نیز ممکن است مورد حمله قرار گیرند. علائم روی ساقه به صورت لکه‌های کشیده و آسوخته ظاهر می‌شود که بعداً میسلیم پنبه مانند قارچ روی آن‌ها را می‌پوشاند. علائمی چون زردی و پژمردگی برگ‌ها و نکروز پایه ساقه نیز از علائم این بیماری است که در مرحله پیشروی بیماری، ساقه‌ها سفید شده و سرانجام می‌میرند [۷۲]. ساقه آلوده ممکن است شکافته شود، در این صورت تعداد زیادی سختینه منظم، کروی سفید خاکستری تا سیاه در داخل بافت ساقه ایجاد می‌شود که از علائم بارز این عامل بیمارگر می‌باشد. در هوای مرطوب این سختینه‌ها ممکن است بر روی ساقه و یا غلاف‌ها نیز پدید آیند. مهم‌ترین محصولات مورد حمله این قارچ شامل سویا، آفتابگردان، کلزا، بادام‌زمینی، توتون و سبزیجاتی چون کاهو، لوبیا، هویج، سیب‌زمینی، کلم، کرفس، کدو، هندوانه، یونجه، شبدر و دیگر بقولات علفی و تعدادی گیاهان زینتی می‌باشند [۷۳].

### ۱-۳-۳- سودوموناس سیرینگی

باکتری *سودوموناس سیرینگی* یک باکتری گرم منفی است که قادر به رشد بر روی برگ‌های گیاه است [۷۴]. این باکتری باعث ایجاد بیماری‌های لکه<sup>۱</sup>، خال<sup>۲</sup> و بلایت<sup>۳</sup> در گوجه فرنگی، لوبیا،

<sup>۱</sup> Spot

<sup>۲</sup> Speck

<sup>۳</sup> Blight

تنباکو و سایر محصولات مهم زراعی و برخی گونه‌های گیاهی وحشی می‌شود [۷۵]. سودوموناس سیرینگی یک بیمارگر گیاهی است که در آپوپلاست<sup>۱</sup> (فضاهای بین سلولی) برگ‌ها و دیگر بافت‌های گیاهی با استفاده از مواد مغذی از سلول‌های میزبان زنده تکثیر می‌شود. این باکتری می‌تواند گستره وسیعی از گونه‌های گیاهی را آلوده کرده و عوارض متعددی از جمله کلروز و نکروز بافت و میوه و شانکر بافت‌های چوبی را ایجاد کند [۷۶]. بیماری شانکر باکتریایی درختان میوه هسته‌دار به عنوان گموز، بلاست شکوفه و یا بلایت سرشاخه‌ها نیز شناخته شده است. مشخص‌ترین علائم بیماری هر چند همیشه عمومی‌ترین آن روی همه میزبان‌ها نیست، تشکیل شانکر همراه با ترشح صمغ در حوالی جوانه‌ها می‌باشد. شانکرها معمولاً روی شاخه‌ها در بین جوانه‌های گل و برگ ایجاد می‌شوند. دو پاتوار از سودوموناس سیرینگی می‌توانند عامل این بیماری باشند. پاتوار سیرینگی<sup>۲</sup> ممکن است عامل بیماری در هر نوع درخت میوه‌ای باشد که به صورت تجاری کاشته می‌شود، در صورتی که پاتوار موریس پرونوروم<sup>۳</sup> بیشتر به درختان گیلاس، آلبالو و آلو حمله می‌کند. هرس کردن درختان در بهار، سمپاشی، برطرف کردن احتیاجات تغذیه‌ای و تغذیه مناسب گیاه به ویژه استفاده از کودهای آلی و کودهای آهن‌دار از روش‌های کنترل این بیماری است [۷۷].

### ۱-۳-۴- زانتوموناس

زانتوموناس‌ها گروهی از باکتری‌های گرم منفی بیماری‌زای گیاهی هستند و مانند سایر باکتری‌های گرم منفی از سیستم خاصی برای ایجاد بیماری استفاده می‌کنند [۷۸]. باکتری‌های جنس زانتوموناس کوچک، میله‌ای شکل، دارای رنگدانه زرد، متحرک با یک تاژک قطبی و هوازی هستند [۷۹]. این باکتری‌ها طیف گسترده‌ای از گیاهان میزبان، شامل ۱۲۴ گیاه تک لپه و ۲۶۸ گیاه دو لپه، مانند برنج، گندم، پنبه، حبوبات، مرکبات، فلفل، گوجه فرنگی، انبه و کلم را آلوده می‌کنند [۸۰].

<sup>۱</sup> apoplast

<sup>۲</sup> *Pseudomonas syringae* pv. *syringa*

<sup>۳</sup> *Pseudomonas syringae* pv. *morsprunomm*



گونه‌های مختلف باکتری *Zanthomonas* عامل بیماری‌های گیاهی گوناگونی می‌باشند. بیماری لکه برگه باکتریایی<sup>۱</sup> که به وسیله بیمارگر *Zanthomonas campestris* پاتوار ویزیکاتوریا<sup>۲</sup> به وجود می‌آید، سال‌هاست که زیان‌های زیادی به وجود می‌آورد [۸۱]. بیماری شانکر باکتریایی مرکبات به وسیله *Zanthomonas axonopodis* پاتوار سیتی<sup>۳</sup> ایجاد می‌شود. در این بیماری باکتری برگ‌ها، ساقه‌ها و میوه‌ها را آلوده می‌کند. در برگ‌ها باکتری به طور عمده از طریق روزنه‌ها وارد می‌شود و ایجاد زخم می‌کند. آلودگی به صورت یک سری نقاط دایره‌ای در سطح پشتی برگ دیده می‌شود. باکتری سپس در آپوپلاست جایگیری می‌کند و کلنی تشکیل می‌دهد. اپیدرم‌های برگ در نتیجه افزایش آلودگی که به وسیله بیمارگر ایجاد شده است، به هم می‌ریزد و تکه تکه می‌شود. در برگ‌ها، ساقه‌ها و میوه‌ها زخم‌ها زیادتر می‌شود و سپس در این نواحی تیرگی ایجاد می‌شود و زخم‌ها ضخیم می‌شوند که این از خصوصیات شانکر می‌باشد [۸۲]. روش‌های مختلفی برای کنترل بیماری شانکر مرکبات وجود دارد که از جمله آن می‌توان به هرس کردن، سوزاندن و قرنطینه کردن درختان، ایجاد سوبه‌های مقاوم مرکبات و استفاده از سموم شیمیایی اشاره کرد. استفاده بیش از حد سموم، آثار سوء بر سلامت و اکوسیستم‌ها به همراه خواهد داشت و از طرف دیگر نابودی درختان هزینه بسیار زیاد مالی و زمانی بر باغداران برای احیای مجدد تحمیل خواهد کرد. روش‌های کنترل زیستی و بهره‌مندی از باکتریوفاژها (ویروس‌های باکتری‌خوار) راهکار مناسب دیگری است که نه تنها فشار انتخابی بر طبیعت برای شکل‌گیری سوبه‌های جدید وارد نمی‌کند، بلکه ممکن است با هزینه بسیار کم در کنترل و ریشه‌کنی بیماری‌های باکتریایی گیاهی از جمله شانکر مرکبات نقش داشته باشد [۸۳ و ۸۴].

## ۱-۴- مروری بر تحقیقات انجام شده در این زمینه

با توجه به اینکه پژوهش حاضر در سه بخش واکنش اپوکسایش، کاهش کاتالیزوری و فعالیت

<sup>۱</sup> bacterial leaf spot

<sup>۲</sup> *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria*

<sup>۳</sup> *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri*

بیولوژیکی با استفاده از دو نوع کاتالیزور ناهمگن تهیه شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  انجام گرفته است، در این بخش نیز نمونه‌هایی از کارهای مرتبط انجام شده را یادآور می‌شویم.

#### ۱-۴-۱- اپوکسایش

در سال ۲۰۱۲ مارتینز<sup>۱</sup> و همکاران اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس  $[\text{MoO}_2\text{L}]$   $(\text{L}=\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_2-2-\text{O}-3,5-\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2)_2)$  را در حضور ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید انجام دادند و بازده ۹۳ درصد برای آن گزارش کردند [۸۵].

در سال ۲۰۱۳ وانچون گو<sup>۲</sup> و همکاران نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را به روش هم‌رسوبی تهیه نمودند. سپس نانوذرات مگنتیت را با پلی(۴-وینیل پیریدین) پوشش دادند. در ادامه، کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  را بر روی نانوکامپوزیت به دست آمده تثبیت کردند. کاتالیزور حاصل برای اپوکسایش آلکن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. واکنش اپوکسایش با اکسند هیدروژن پراکسید با بازده ۹۴/۵ درصد انجام شد [۸۶].

فرناندس<sup>۳</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۴  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را تهیه کردند. سپس آن را با  $\text{SiO}_2$  پوشش دادند. در ادامه، آن را با مشتقات پیریدین عامل‌دار کرده و در انتها کمپلکس مولیبدن را به آن متصل نمودند. کاتالیزور به دست آمده در واکنش اپوکسایش اولفین‌ها به کار گرفته شد [۸۷].

#### ۱-۴-۲- کاهش کاتالیزوری

دانگ<sup>۴</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۴ نانوذرات نقره را بر روی نانوفیبر سیلیکا به عنوان کاتالیزور ناهمگن بسیار کارآمد و قابل بازیافت، برای کاهش ۴-نیتروفنول و ۲-نیتروآنیلین تثبیت نمودند.

<sup>۱</sup> Martins

<sup>۲</sup> Wanchun Guo

<sup>۳</sup> Fernandes

<sup>۴</sup> Dong

نانوکاتالیزور تهیه شده فعالیت کاتالیزوری بسیار بالایی برای کاهش ۴-نیتروفنول و ۲-نیتروآنیلین با استفاده از سدیم بورهیدرید از خود نشان داد [۵۹].

زلکو<sup>۱</sup> و هوکو<sup>۲</sup> در سال ۲۰۱۶ کاتالیزور ناهمگن  $\text{SiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  را تهیه کردند. عملکرد کاتالیزوری کامپوزیت تهیه شده را برای کاهش ۲-نیتروآنیلین و ۴-نیتروفنول مورد آزمایش قرار دادند. کاهش کامل ۲-نیتروآنیلین در ۱۵۰ ثانیه و ۴-نیتروفنول در ۲۱۰ ثانیه انجام گرفت [۸۸].

باساگو<sup>۳</sup> با همراه همکاران آلیاژ جدید FeAgPt را به عنوان یک نانوکاتالیزور برای کاهش ۴-نیتروآنیلین در سال ۲۰۱۶ تهیه کردند. این نانوذرات فعالیت کاتالیزوری زیادی در کاهش ۴-نیتروآنیلین به پارافنیلن دی آمین داشتند. زمان لازم برای تبدیل کامل ۴-نیتروآنیلین به پارافنیلن دی آمین ۲۵ دقیقه گزارش شده است [۸۹].

### ۱-۴-۳- فعالیت بیولوژیکی

لی<sup>۴</sup> و همکاران نانوکامپوزیت اکسید گرافن-نقره را تهیه نموده و فعالیت ضدقارچی آن را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها برای اولین بار تهیه و افزایش فعالیت ضدقارچی نانولوله‌های کربنی پر شده با نانوذرات نقره (CNSs-AgNPs) را گزارش کردند. فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت تهیه شده را با توجه به اثر بازدارندگی از رشد قارچ‌های *کاندیدا آلبیکانسیس*<sup>۵</sup> و *کاندیدا تروپیکال*<sup>۶</sup> بررسی نمودند [۹۰].

هی<sup>۷</sup> و همکاران اثر ضدقارچی نانوذرات اکسید روی (ZnO NPs) را روی دو قارچ *بوتری تیس*

<sup>۱</sup> Zelekew

<sup>۲</sup> Hau Kuo

<sup>۳</sup> Basavegowda

<sup>۴</sup> Li

<sup>۵</sup> *Candida albicans*

<sup>۶</sup> *Candida tropical*

<sup>۷</sup> He

سینریا<sup>۱</sup> و پنی سیلیوم/اکسپانسونوم<sup>۲</sup> مورد مطالعه قرار دادند. به منظور این بررسی، از ZnO NPs با غلظت‌های ۰، ۳، ۶ و ۱۲ میلی‌مول بر لیتر استفاده کردند. بر اساس نتایج به دست آمده نانوذرات اکسید روی در غلظت‌های بیشتر از ۳ میلی‌مول بر لیتر اثر بازدارندگی قابل توجهی بر رشد هر دو قارچ داشته است [۹۱].

مهدی نژاد گل‌ختمی<sup>۳</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۶ اثر ضد میکروبی NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag را روی باکتری‌های باسیلوس سوبتیلیس و سودوموناس سیرینگی و قارچ‌های آلترناریا سولانی<sup>۴</sup> و فوزاریوم اکسیسپوروم<sup>۵</sup> مورد مطالعه قرار دادند. به منظور بررسی فعالیت ضدباکتریایی غلظت‌های ۰/۱۰۶۶، ۰/۱۶۶ و ۶/۶۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag را مورد استفاده قرار داده و نشان دادند که غلظت‌های ۰/۱۶۶ و ۶/۶۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر پس از گذشت ۴۸ ساعت، به طور کامل رشد باکتری‌ها را مهار کرده‌اند. فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag را نیز با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۵ و ۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بررسی نمودند. بر اساس نتایج به دست آمده، نانوکامپوزیت تهیه شده در غلظت‌های بیشتر از ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر اثر بازدارندگی قابل توجهی بر رشد میسلیمیومی هر دو قارچ داشته است [۹۲].

فوگی<sup>۶</sup> و همکاران طی تحقیقی اثر ضدقارچی کمپلکس  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> را بر قارچ کاندیدا/آلبیکانس مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که میکروکریستال‌های تهیه شده، قادر به غیر فعال کردن و کشتن سلول‌های کاندیدا/آلبیکانس در غلظت ۰/۰۶۲۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بودند [۹۳].

در مطالعه‌ای که به وسیله پروکک<sup>۷</sup> و همکاران انجام شد، اثرات ضد میکروبی نانوکامپوزیت‌های

---

<sup>۱</sup> *Botrytis cinerea*

<sup>۲</sup> *Penicillium expansum*

<sup>۳</sup> Mahdinejad Golkhatmi

<sup>۴</sup> *Alternaria solani*

<sup>۵</sup> *Fusarium oxysporum*

<sup>۶</sup> Foggi

<sup>۷</sup> Pucek

Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag را روی قارچ‌های کاندیدا/آلبیکانس، کاندیدا/تروپیکالیس<sup>۱</sup>، کاندیدا/پاراپسیلوزیس<sup>۲</sup> و ده گونه باکتری از جمله اشرشیا کلی<sup>۳</sup>، استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس<sup>۴</sup> و سودوموناس آئروژینوزا<sup>۵</sup> بررسی نمودند. حداقل غلظت بازدارنده<sup>۶</sup> نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از ۱/۹ تا ۳۱/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برای گونه‌های کاندیدا/ و از ۱۵ تا ۱۲۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برای ده گونه باکتری گزارش گردید [۹۴].

---

<sup>۱</sup> *Candida tropicalis*

<sup>۲</sup> *Candida parapsilosis*

<sup>۳</sup> *Escherichia coli*

<sup>۴</sup> *Staphylococcus epidermidis*

<sup>۵</sup> *Pseudomonas aeruginosa*

<sup>۶</sup> Minimum Inhibition Concentrations (MIC)

## ۱-۵- هدف

اپوکسایش کاتالیزوری الفین‌ها، فرآورده‌های اپوکسیدی را به دست می‌دهد که حدواسط‌های مهم و با ارزشی در تهیه ترکیبات شیمیایی به شمار می‌روند. افزون بر آن، آمین‌های آروماتیک از ترکیبات مهم محسوب می‌شوند که واسطه‌ای برای تولید انواع مواد شیمیایی هستند و کاهش کاتالیزوری نیتروآروماتیک‌ها با استفاده از کاتالیزور یکی از راه‌های مناسب برای دست یافتن به این ترکیبات است. به علاوه با افزایش مقاومت قارچ‌ها و باکتری‌ها نسبت به انواع آنتی‌بیوتیک‌ها، به علت عواملی مانند جهش‌های ژنتیکی، تحقیقات بسیاری به منظور دستیابی به انواع جدیدی از عوامل ضد میکروبی مؤثر انجام شده است. بنابراین در این پژوهش هدف بر تهیه نانوکامپوزیت‌هایی قرار گرفت که بتوانند در این فرآیندها به کار گرفته شوند. از سوی دیگر جداسازی کاتالیزور در فرآیندهای شیمیایی از نکات مهمی است که همواره می‌بایست مورد توجه قرار گیرد. به این منظور در نظر گرفته شد که نانوکامپوزیت‌ها بر اکسید مغناطیسی آهن (مگنتیت) قرار داده شوند تا به سهولت امکان جداسازی آن‌ها از محیط واکنش فراهم شود. با این اهداف و بر اساس منابع اطلاعاتی بررسی شده، پلی‌آنیلین جهت پوشش‌دهی مگنتیت انتخاب گردید تا بستری برای تثبیت کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و فلز نقره فراهم شود. کمپلکس مولیبدن پس از تثبیت بر بستر موردنظر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد. فلز نقره هم پس از تثبیت بر بستر، در کاهش نیتروآنیلین استفاده شده و فعالیت بیولوژیکی آن نیز روی دو قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروش‌شیوروم و دو باکتری سودوموناس سیرینگی و گونه‌ای از جنس زانتوموناس بررسی گردید.

## فصل ۲: تجرّبی

## ۲-۱- مواد مصرفی

آلکن‌ها، حلال‌ها و دیگر مواد مورد نیاز از شرکت مرک خریداری شده‌اند. مواد مصرفی در تهیه کاتالیزورهای ناهمگن  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ : آمونیاک  $(\text{NH}_3)$ ، آمونیوم پارامولیبدات ۴ آبه  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، آنیلین  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ ، اتانول  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ، اتیلن گلیکول  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ ، استات سدیم  $(\text{CH}_3\text{COONa})$ ، پاراتولون سولفونیک اسید ۱ آبه  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O})$ ، پتاسیم پراکسودی سولفات  $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ ، پلی وینیل پیرولیدون  $((\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n)$ ، تتراهیدروفوران  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ ، کلرید آهن (III) ۶ آبه  $(\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، متانول  $(\text{CH}_3\text{OH})$ ، نیتریک اسید  $(\text{HNO}_3)$ ، استیل استون (۲ و ۴-پنتان دی‌اون)  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$ ، سدیم بورهیدرید  $(\text{NaBH}_4)$ ، نقره نیترات  $(\text{AgNO}_3)$ ، سدیم ۴-آمینو-۵-هیدروکسی-۷-سولفونفتالین-۲-سولفونات (AHS). مواد مورد استفاده در واکنش‌های اپوکسایش: ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید ۷۰٪  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)$ ، آب اکسیژنه  $(\text{H}_2\text{O}_2)$ ، آلفا-پینن  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})$ ، ۱-اکتن  $(\text{C}_8\text{H}_{16})$ ، سیکلوهگزن  $(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ، استایرن  $(\text{C}_8\text{H}_8)$ ، آلفا-متیل استایرن  $(\text{C}_9\text{H}_{10})$ ، ۱ و ۲-دی‌کلرواتان  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$ ، استونیتریل  $(\text{CH}_3\text{CN})$ ، دی‌کلرومتان  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ، تتراکلریدکربن  $(\text{CCl}_4)$ ، کلروفرم  $(\text{CHCl}_3)$ ، سیکلواکتن  $(\text{C}_8\text{H}_{14})$ . مواد مورد نیاز برای تهیه محیط کشت قارچ‌ها و باکتری‌ها به ترتیب عصاره سیب‌زمینی دکستروز آگار (PDA) و نوترینت آگار (NA) می‌باشد. قارچ‌ها و باکتری‌ها از دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه گردید.

## ۲-۲- دستگاه‌ها

طیف‌های فرسرخ با دستگاه FT-IR مدل WQF-510 a Rayleigh در محدوده  $4000\text{ cm}^{-1}$  -۴۰۰، با به کارگیری KBr به عنوان استاندارد ثبت شد. تعیین میزان پیشرفت واکنش‌های کاتالیزوری با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون DC-200 Silicon، ساخت شرکت طیف‌گستر انجام گرفت. جذب UV-Vis به وسیله اسپکتروفوتومتر



تک‌پرتویی UNICO ساخت کشور آمریکا اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین رفتار مغناطیسی نانوذرات تهیه شده از دستگاه VSM مدل MDKB ساخت شرکت مغناطیس دانش پژوه کاشان استفاده گردید. درصد فلز نشانده شده بر روی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به وسیله دستگاه ICP-OES مدل simultaneous مشخص شد. نمونه‌ها تحت اتمسفر اکسیژن در محدوده دمایی ۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد مورد آنالیز حرارتی (TGA/DTA) با مشخصات (METTLER TGA/STTA 851) ساخت کشور سوئیس، قرار گرفتند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه XRD مدل PHILIPS-PW 1730 ساخت کشور هلند ثبت گردید. اندازه ذرات و مورفولوژی نانوذرات اکسید آهن به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) با مشخصات (TESCAN MIRA II) ساخت کشور چک مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۳- تهیه کاتالیزورهای ناهمگن $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ و

### $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$

#### ۲-۳-۱- تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

نانوذرات مگنتیت به روش سولوترمال تهیه شدند. به طور خلاصه، ۰/۳۵ گرم کلرید آهن ۶ آب، ۰/۹۷۲ گرم پلی‌وینیل پیرولیدون و ۰/۹۷۲ گرم سدیم استات در ۱۳ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول با همزدن شدید حل شدند. پس از همزدن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق، محلول نارنجی همگن به دست آمد. سپس به اتوکلاو استیل منتقل گردید و در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت در کوره قرار داده شد. نانوذرات حاصل با آهن‌ربا جدا و چندین بار با آب و اتانول شستشو داده شد، سپس در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک گردید [۹۵].

۲-۳-۲- تهیه نانوکامپوزیت پلی آنیلین نشانده شده بر بستر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با استفاده از دوپه کننده پاراتولوئن سولفونیک اسید ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/p$ - TSA)

۵ میلی مول پاراتولوئن سولفونیک اسید در ۵۰ میلی لیتر سوسپانسیون مگنتیت (حاوی ۲۵۰ میلی گرم مگنتیت)، تحت گاز ازت حل کرده و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. مخلوط روغنی پاراتولوئن سولفونیک اسید در سطح نانوذرات مگنتیت تشکیل شد. سپس ۵۰۰ میکرولیتر (۵ میلی مول) آنیلین به مخلوط واکنش اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه دردمای اتاق همزده شد. کمپلکس پاراتولوئن سولفونیک اسید/آنیلین حاوی نانوذرات مگنتیت به دست آمد. ۲/۷ گرم (۱۰ میلی مول) پتاسیم پراکسودی سولفات به محلول کمپلکس پاراتولوئن سولفونیک اسید/آنیلین حاوی نانوذرات مگنتیت اضافه شد. پلیمریزاسیون برای ۱۶ ساعت ادامه داشت و در نهایت رسوب (پلی آنیلین / مگنتیت) به دست آمد. رسوب سه بار با آب، متانول و تتراهیدروفوران شسته شد و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک گردید [۹۶].

۲-۳-۳- تهیه دی اکسو بیسی (استیل استوناتو) مولیبدن ( $(\text{MoO}_2(\text{acac})_2)$  (VI))

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۶ میلی لیتر محلول آمونیاک ۱۵٪ به ۳ گرم (۲/۴ میلی مول) آمونیوم پارامولیدات اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۷ میلی لیتر ۲ و ۴-پنتان دی اون اضافه گردیده و به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۷ ساعت همزده شد و محلول زرد روشن به دست آمد. سپس ۵ میلی لیتر اسیدنیتریک غلیظ، آرام آرام به محلول اضافه گردید و همزمان به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد و در نهایت محلول زرد رنگ متمایل به سبز حاصل شد. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد تا سرد گردد. رسوب به وسیله قیف بوخنر جدا شده، با آب و اتانول شستشو داده شد و در جریان هوای محیط خشک گردید [۹۷].

۳-۳-۴- تثبیت دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن (VI) بر روی نانوذرات

مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با پلی آنیلین ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ )

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۵ گرم  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/p\text{-TSA}$  و ۲۰ میلی لیتر اتانول به همراه ۰/۳ گرم  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلکس واکنش داده شد. رسوب حاصل از مخلوط واکنش با آهنربا جدا شده، چندین بار با اتانول شستشو داده شد و طی ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. مقدار فلز مولیبدن قرار گرفته بر روی بستر، با استفاده از آنالیز ICP تعیین شد.

۳-۳-۵- تهیه نانوکامپوزیت پلی آنیلین نشانده شده بر بستر نانوذرات مغناطیسی

اکسید آهن با استفاده از دوپه کننده هیدروکلریک اسید ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{HCl}$ )

مخلوطی از ۰/۲ گرم مگنتیت، ۱/۵ میلی لیتر آنیلین و ۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱ مولار به ۵۰ میلی لیتر آب افزوده گردید و به مدت یک ساعت در حمام یخ همزده شد. ۱/۸ گرم پتاسیم پراکسودی سولفات به محلول اضافه شد و برای ۴ ساعت در حمام یخ همزده شد. رسوب حاصل با آهنربا جدا شده و چندین بار با آب و اتانول شسته شد و در آن در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۹۸].

۳-۳-۶- عامل دار کردن پلی آنیلین نشانده شده بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید

آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ )

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۳ گرم لیگاند AHS در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل شد، ۰/۵ گرم  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{HCl}$  به محلول فوق اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد واکنش داده شد. رسوب حاصل از مخلوط واکنش با آهنربا جدا شده، چندین بار با اتانول شستشو داده شد و در دمای محیط خشک گردید.

## ۲-۳-۷- تهیه نانوکامپوزیت مگنتیت/پلی آنیلین/لیگاند/نقره

### (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/Ag)

برای سنتز نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/Ag مقدار ۰/۲ گرم مگنتیت عامل دار شده، را به یک بالن ۲۵ میلی لیتری منتقل نموده و به آن ۷ میلی لیتر آب مقطر و ۲/۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار (۰/۲۵ میلی مول) نیترات نقره اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای محیط مداوم همزده شد. رسوب به دست آمده با آهنربا جدا شده و به بالنی حاوی ۵ میلی لیتر آب مقطر منتقل گردید. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول تازه تهیه شده سدیم بورهیدرید به صورت قطره قطره به محتویات بالن در حال هم خوردن، اضافه و مخلوط به مدت ۵ ساعت توسط همزن برقی در دمای محیط همزده شد. پس از کامل شدن واکنش، رسوب به دست آمده با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۲ ساعت در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید [۹۹]. رسوب خشک شده به مدت ۳۰ دقیقه زیر نور مرئی قرار داده شد. مقدار فلز نقره قرار گرفته بر روی بستر، با استفاده از آنالیز ICP تعیین شد.

## ۲-۴- بهینه سازی عملکرد کاتالیزوری

بررسی پارامترهای مختلف در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور ناهمگن Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>: تمام واکنش ها در هر مرحله، در شرایط یکسان انجام گرفت.

### ۲-۴-۱- نوع حلال

در ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر حلال (۱و۲-دی کلرواتان، اتانول، استونیتریل، تتراکلریدکربن، دی کلرومتان و کلروفرم)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان اکسنده، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> با هم مخلوط شده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در

جدول ۳-۳ و شکل ۱۲-۳ گزارش شده است.

#### ۲-۴-۲- نوع اکسنده

در ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده (ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (۰/۴ میلی لیتر)، هیدروژن پراکسید (۰/۷۵ میلی لیتر)، اوره-هیدروژن پراکسید (۰/۱۳ گرم)) ۰/۵ میلی مول (۰/۰۶۴ میلی لیتر) سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  با هم مخلوط شده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. واکنش بالا برای حلال های استونیتریل و متانول نیز انجام گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۴ و شکل ۱۳-۳ آورده شده است.

#### ۲-۴-۳- زمان واکنش

در ۱ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان به عنوان حلال، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  با هم مخلوط شده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. این واکنش در زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه نیز انجام شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۵ و شکل ۱۴-۳ ذکر شده است.

#### ۲-۴-۴- مقدار کاتالیزور

در ۴ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان اکسنده، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  (در

هر بالن) با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۵ گزارش شده است.

#### ۲-۴-۵- مقدار اکسنده

در ۱ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان به عنوان حلال، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. واکنش بالا با مقادیر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) نیز انجام شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۶ آورده شده است.

#### ۲-۴-۶- دما

در ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. واکنش در سه دمای ۲۵ (دمای محیط)، ۴۵ و ۸۴ درجه سانتیگراد انجام شد. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۷ گزارش شده است.

#### ۲-۴-۷- بازیابی کاتالیزور

در ۱ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول)

سیکلوکتن و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه رفلاکس انجام گرفت. سپس رسوب با آهنربا جدا و با حلال شستشو داده شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در آن در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. کاتالیزور خشک شده در واکنش مشابه قرار داده شد. مراحل بالا ۳ مرتبه دیگر در شرایط یکسان انجام گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۸ آورده شده است.

#### ۲-۴-۸- اپوکسایش با سایر آلکن‌ها

در ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان اکسنده، ۰/۵ میلی مول آلکن (۱-اکتن، ۱-هگزن، استایرن، آلفا-پینن، آلفا-متیل استایرن و سیکلوهگزن) و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  با هم مخلوط شده و رفلاکس شدند (زمان واکنش با توجه به نوع آلکن متفاوت می باشد). پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۱ گزارش شده است.

#### ۲-۵- کاهش کاتالیزوری

به منظور کاهش کاتالیزوری ۲-نیتروآنیلین و ۴-نیتروآنیلین به وسیله کاتالیزور تهیه شده ( $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ) به طریق زیر عمل می کنیم. به طور خلاصه، ۸ میلی لیتر محلول آبی ۲-نیتروآنیلین (۲۰۰ ppm) به یک بشر محتوی ۷۲ میلی لیتر آب مقطر افزوده گردید. سپس ۸ میلی لیتر سدیم بورهیدرید آبی تازه تهیه شده ۰/۱ مولار به آن اضافه شد. در ادامه، ۱۰ میلی گرم کاتالیزور به مخلوط واکنش تحت همزدن در دمای اتاق افزوده گردید. فرآیند کاهش به وسیله گرفتن بخش کمی از محلول در مدت زمان‌های مختلف، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مورد اندازه‌گیری قرار گرفت [۸۸]. برای کاهش ۴-نیتروآنیلین، روش کار مشابه کاهش ۲-نیتروآنیلین است.

## ۲-۶- فعالیت بیولوژیکی نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/Ag

### ۲-۶-۱- فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/Ag

به منظور بررسی فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/Ag بر رشد میسلیمی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم آزمایشی به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار اجرا شد. به منظور تهیه یک لیتر محیط کشت، از ۳۹ گرم عصاره سیبزمینی دکستروز آگار<sup>۱</sup> (PDA) طبق دستور شرکت سازنده استفاده شد. چهار غلظت متفاوت (۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) از نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/Ag تهیه شد و هر غلظت سه بار تکرار گردید.

محیط کشت حاوی PDA و نانوکامپوزیت پس از تهیه، در دستگاه اتوکلاو به مدت ۱۵ دقیقه تحت فشار یک اتمسفر و در دمای ۱۲۱/۵ درجه سانتیگراد استریل شد. سپس ارلن حاوی محیط کشت در دمای اتاق قرار داده شد تا دمای آن به حدود ۴۵ درجه سانتیگراد برسد. در ادامه، محیط‌های تهیه شده درون پتری‌های یکبار مصرف ریخته و اجازه داده شد تا محیط کشت جامد گردد. سپس دیسک‌های قارچ توسط چوب پنبه سوراخ‌کن از حاشیه فعال کشت‌های پنج روزه تهیه و در قسمت وسط پتری حاوی محیط کشت قرار داده شد. پس از این مرحله، پتری‌ها در انکوباتور در دمای ۲۵±۲ درجه سانتیگراد نگهداری شدند تا زمانی که سطح محیط کشت پتری‌های شاهد توسط قارچ پوشیده شود. هر ۴۸ ساعت یک بار اندازه‌گیری شد. این آزمایش در سه تکرار انجام و نتایج به دست آمده نیز ثبت گردید. سپس درصد بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ‌ها در مقایسه با شاهد مطابق فرمول (۱-۲) به دست آمد.

$$\text{درصد بازدارندگی} = \frac{\text{رشد تیمار} - \text{رشد شاهد}}{\text{رشد شاهد}} \times 100 \quad (1-2)$$

<sup>۱</sup> Potato Dextrose Agar (PDA)



مراحل بالا، برای نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  و ذرات نقره خالص نیز انجام شد و درصد بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ‌ها در مقایسه با شاهد، برای هر نمونه محاسبه گردید.

## ۲-۶-۲- فعالیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$

آزمون فعالیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  بر اساس روش انتشار دیسک انجام شد. در این آزمایش، چهار غلظت متفاوت (۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) از نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  در آب استریل تهیه شده و با استفاده از حمام اولتراسونیک پراکنده شدند. دیسک‌های خالی (قطر ۶ میلی‌متر) با افزودن ۵۰ میکرولیتر از نانوکامپوزیت آماده شده اشباع شد و سپس روی محیط کشت نوترینت آگار<sup>۱</sup> که گونه‌های استاندارد باکتریایی به صورت چمنی روی آن کشت داده شده بود. باکتری‌های مورد آزمایش شامل باکتری‌های گرم منفی *S. aureus*، *E. coli*، *P. aeruginosa*، *S. pneumoniae* و *Z. moryella* بودند. کشت چمنی با سوسپانسیون تهیه شده در دانسیته نوری<sup>۲</sup> ۶۰۰ دارای غلظت (کدورت) معادل ۰/۳ به وسیله سوپ استریل روی محیط کشت انجام گرفت. سپس پتری‌ها در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت انکوبه و در نهایت هاله بازدارنده از رشد باکتری‌ها در اطراف دیسک بر حسب میلی‌متر اندازه‌گیری شد. از دیسک‌های کاغذی اشباع شده با آب مقطر استریل به عنوان شاهد استفاده شد.

مراحل بالا، برای نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  و ذرات نقره خالص نیز انجام شد و هاله بازدارنده از رشد باکتری برای هر نمونه اندازه‌گیری شد.

<sup>۱</sup> Nutrient Agar (NA)

<sup>۲</sup> Optical Density (OD)

## ۷-۲- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

به منظور تجزیه واریانس و مقایسه میانگین داده‌های حاصل از بررسی فعالیت ضدقارچی از نرم‌افزارهای Statistix 10 و MSTAT-C استفاده شد. در این آزمون میزان قطر پرگنه قارچ‌های مورد بررسی در تیمارهای مختلف در مقایسه با شاهد مورد ارزیابی قرار گرفت و درصد بازدارندگی از رشد محاسبه شد. در آزمون مربوط به باکتری‌ها هاله بازدارنده در تیمارهای مختلف مورد بررسی، مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت.

## فصل ۳: بحث و نتیجه‌گیری

### ۳-۱- مکانیسم پیشنهادی تهیه نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

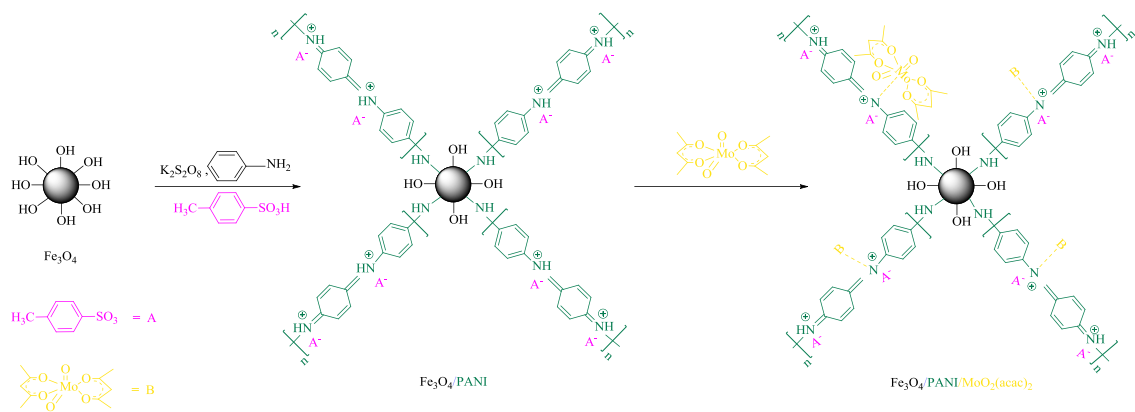
#### و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$

اپوکسایش آلکن ها به اپوکسیدهای مربوطه یکی از موضوعات مهم در تهیه مواد شیمیایی گوناگون و از مهم ترین واکنش های مطالعه شده می باشد. کاتالیز کردن این واکنش ها به وسیله کمپلکس های فلزی در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. این کمپلکس ها شامل ترکیبات حاوی فلزات  $\text{V}(\text{IV})$ ،  $\text{Ti}(\text{IV})$ ،  $\text{Mo}(\text{IV})$ ،  $\text{W}(\text{IV})$  و  $\text{Mn}(\text{III})$  می باشند. در این میان، کمپلکس های مولیبدن مؤثرترین کاتالیزورها برای اپوکسایش انتخابی آلکن ها می باشند. از طرفی مشکلات جداسازی و استفاده مجدد از کاتالیزور و خالص سازی فرآورده های واکنش در مورد کاتالیزورهای همگن موجب شده تا کمپلکس فلزات واسطه بر روی سطح مواد جامد تثبیت شوند [۴۶].

یکی از روش های بهبود کارایی ترکیبات کاتالیزوری، تثبیت کردن آن ها بر روی بسترهایی است که با افزایش سطح کاتالیزور سبب افزایش سرعت و بهبود پیشرفت فرآیندهای کاتالیزوری شود. به علاوه با استفاده از بسترهای ناهمگن می توان عملیات جداسازی کاتالیزور از محیط واکنش جهت حذف ناخالصی ها را انجام داد که این کار بازیابی آن را آسان تر و کم هزینه تر می کند. در این پژوهش، با تثبیت کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی مگنتیت عامل دار شده خاصیت کاتالیزوری آن در واکنش اپوکسایش برخی از آلکن ها مورد بررسی قرار گرفت.

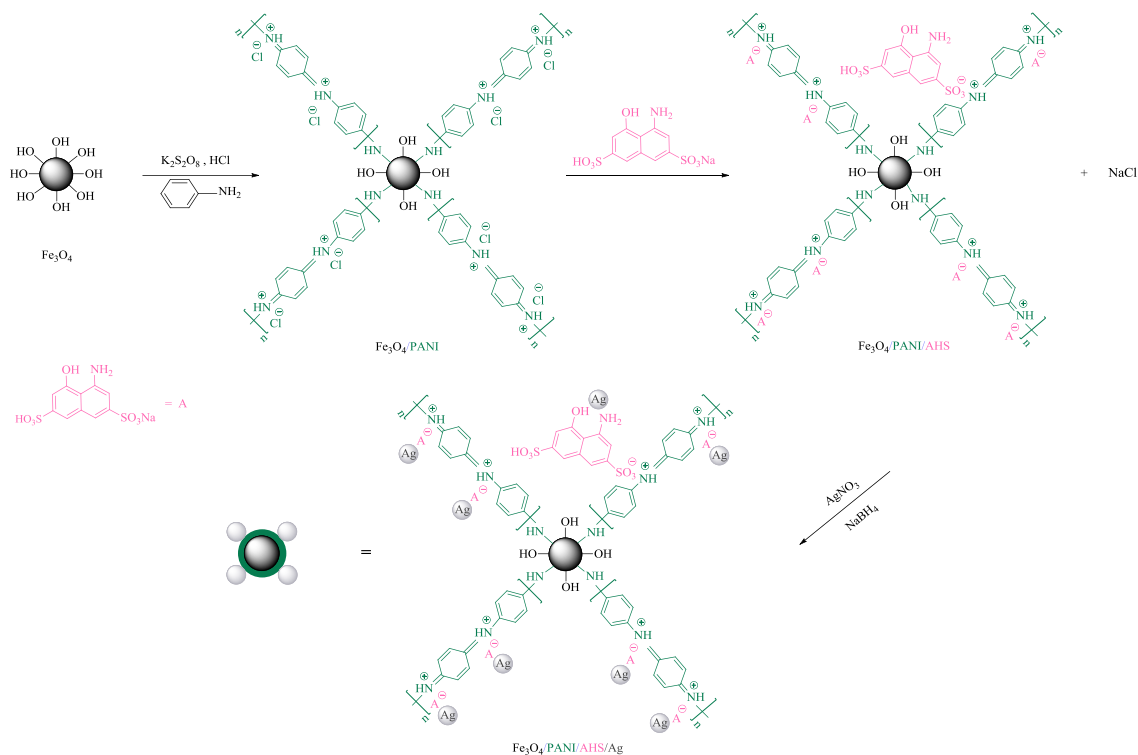
مراحل تهیه نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر اساس روش ارائه شده در

بخش های ۲-۳-۱ تا ۲-۳-۴ در شکل ۳-۱ نشان داده شده است [۱۰۰].



شکل ۱-۳: مراحل تهیه نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

در این پژوهش، از نانوذرات مگنتیت به عنوان بستر استفاده شد و به منظور اصلاح سطح با پلی آنیلین پوشش داده شد. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی منحصر به فردی از قبیل هزینه کم، سمیت کم، جداسازی مغناطیسی آسان و مساحت سطح بالا دارند. نانوذرات نقره می‌توانند روی سطح مگنتیت عامل‌دار شده تثبیت شوند و فعالیت بیولوژیکی آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور از نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  استفاده شد. مراحل تهیه بر اساس روش‌های ارائه شده در بخش‌های ۱-۳-۲ و ۵-۳-۲ تا ۷-۳-۲ در شکل ۲-۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ابتدا لیگاند AHS به عنوان یک گروه عاملی از طریق جاذبه الکترواستاتیک بر روی بستر تثبیت می‌شود. در ادامه، با اضافه کردن نیترات نقره یون‌های فلزی  $\text{Ag}^+$  به گروه‌های عاملی کوئوردینه می‌گردد و با کاهش این یون‌ها به وسیله سدیم بورهیدرید (به عنوان عامل کاهنده) نانوذرات نقره بر روی بستر تثبیت می‌شود.



شکل ۳-۲: مراحل تهیه نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$

### ۳-۲- شناسایی و بررسی نمونه‌های تهیه شده

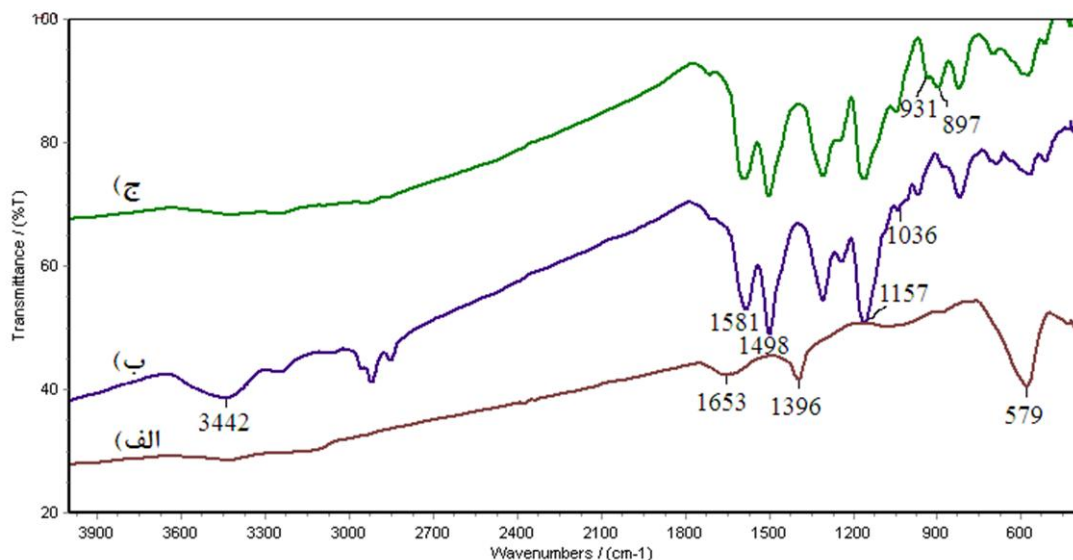
برای شناسایی و بررسی ساختار نمونه‌های تهیه شده، تکنیک‌های FT-IR، EDX، FE-SEM، XRD، VSM، TGA/DTA و ICP به کار گرفته شد.

از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرورسرخ<sup>۱</sup> (FT-IR) جهت تأیید اتصال پلی‌آنیلین، کمپلکس مولیبدن و لیگاند بر سطح نانوذرات مگنتیت استفاده شد.

طیف‌های FT-IR  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  و در شکل ۳-۳ مشاهده می‌شود. در طیف  $Fe_3O_4$  (شکل ۳-۳ الف)، نوار جذبی در ناحیه  $579\text{ cm}^{-1}$  به پیوند Fe-O نسبت داده می‌شود. نوار جذبی در  $1653\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی C=O در پلی‌وینیل پیرولیدون و نوار جذبی مشاهده شده در  $1396\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی پیوند C-H در گروه  $CH_3$ -آنیون استات نسبت داده می‌شود. لازم به یادآوری است که پلی‌وینیل پیرولیدون و سدیم استات در مراحل تهیه

<sup>۱</sup> Fourier Transform-Infrared (FT-IR)

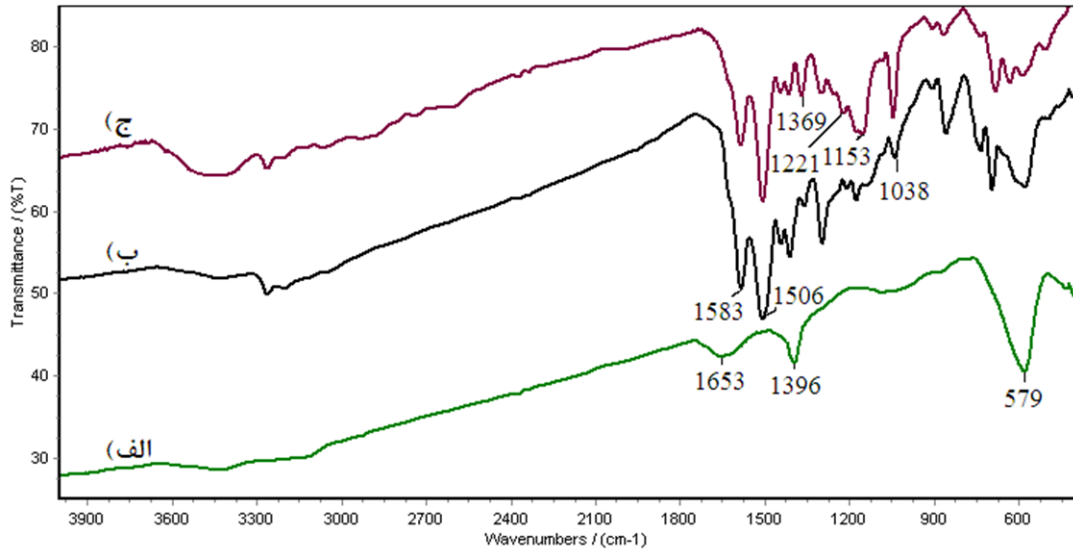
نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن استفاده شده‌اند. در طیف ۳-۳ (ب)، نوار جذبی جدید ظاهر شده در  $3442\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوند N-H، فرکانس  $1036\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات خارج از صفحه پیوندهای C-H حلقه آروماتیک، نوار جذبی در  $1157\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی پیوند S=O در گروه  $-\text{SO}_3\text{H}$ ، فرکانس  $1581\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوند C=N و نوار جذبی  $1498\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوند C=C کینوئین و حلقه بنزن در پلیمر پلی‌آنیلین مربوط می‌شود که تثبیت پلی‌آنیلین بر روی نانوذرات مگنتیت را با استفاده از دوپه کننده پاراتولون سولفونیک اسید تأیید می‌کند. در طیف ۳-۳ (ج) دو نوار جدید در ناحیه‌های  $897\text{ cm}^{-1}$  و  $931\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که به کشش پیوند Mo=O نسبت داده می‌شود.



شکل ۳-۳: طیف FT-IR (الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/p\text{-TSA}$  و (ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

در طیف FT-IR ۴-۳ (ب)، نوار جذبی در  $1038\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات خارج از صفحه پیوندهای C-H حلقه آروماتیک، فرکانس کششی  $1506\text{ cm}^{-1}$  به حلقه بنزوئیدی و نوار جذبی در  $1583\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی حلقه کینوئیدی در پلیمر پلی‌آنیلین مربوط می‌شود که تثبیت پلی‌آنیلین بر روی نانوذرات مگنتیت را با استفاده از دوپه کننده هیدروکلریک اسید تأیید می‌کند. در طیف ۴-۳ (ج) ظهور نوار جذبی جدید در ناحیه  $1221\text{ cm}^{-1}$  به پیوند C-O فنلی در لیگاند و در ناحیه‌های  $1153\text{ cm}^{-1}$

$1369\text{ cm}^{-1}$  پیوند S=O مربوط به لیگاند AHS نسبت داده می‌شود که تأیید کننده تثبیت لیگاند بر روی نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  می‌باشد.



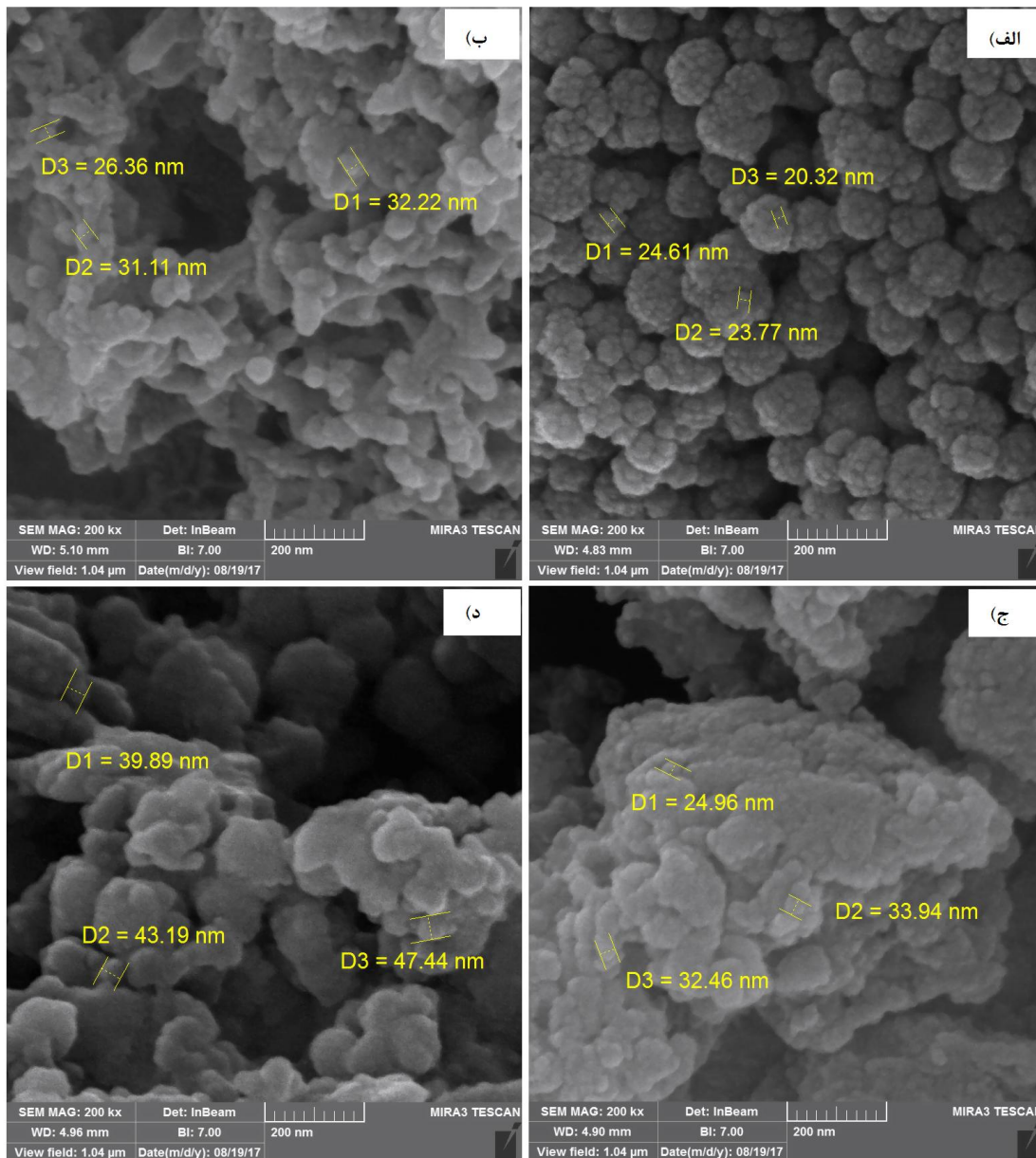
شکل ۳-۴: طیف FT-IR (الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{HCl}$  و (ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$

در شکل ۳-۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی<sup>۱</sup> (FE-SEM) نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  نشان داده شده است که اندازه ذرات به ترتیب در بازه ۲۵-۲۰، ۳۳-۲۶، ۳۴-۲۴ و ۴۸-۳۹ نانومتر می‌باشد.

از مقایسه تصاویر FE-SEM (الف) و (ب) در شکل ۳-۵ که به ترتیب مربوط به نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$  می‌باشند، می‌توان تغییر محسوس اندازه ذرات را پس از تثبیت پلی‌آنیلین روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مشاهده نمود.

<sup>۱</sup> Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM)



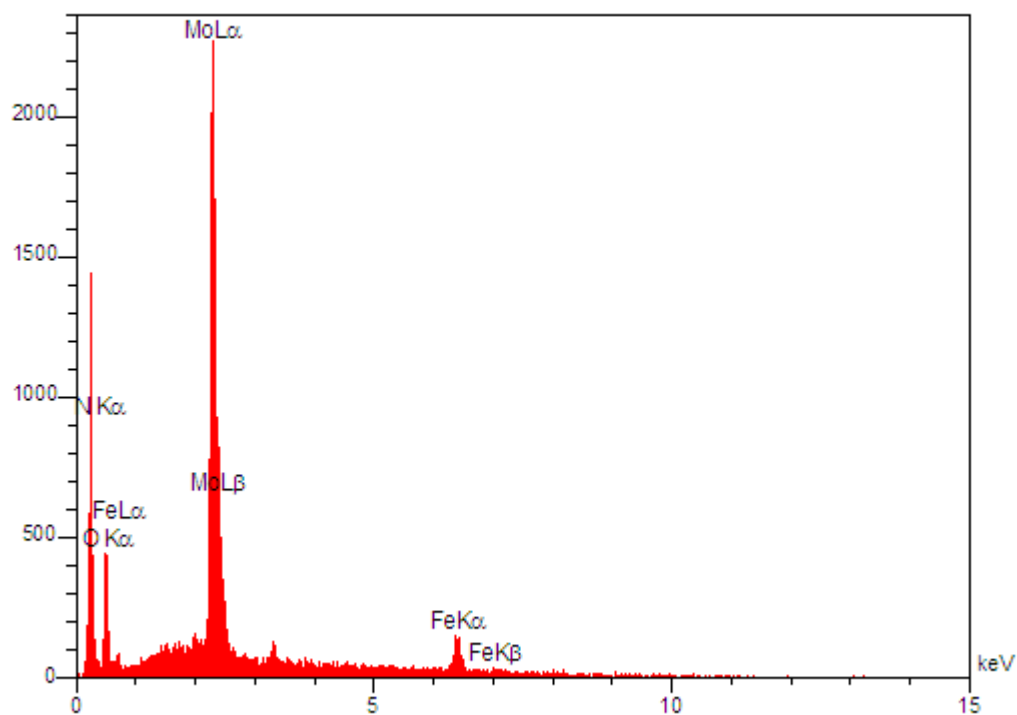


شکل ۳-۵: تصویر FE-SEM (الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ، (ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و (د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$

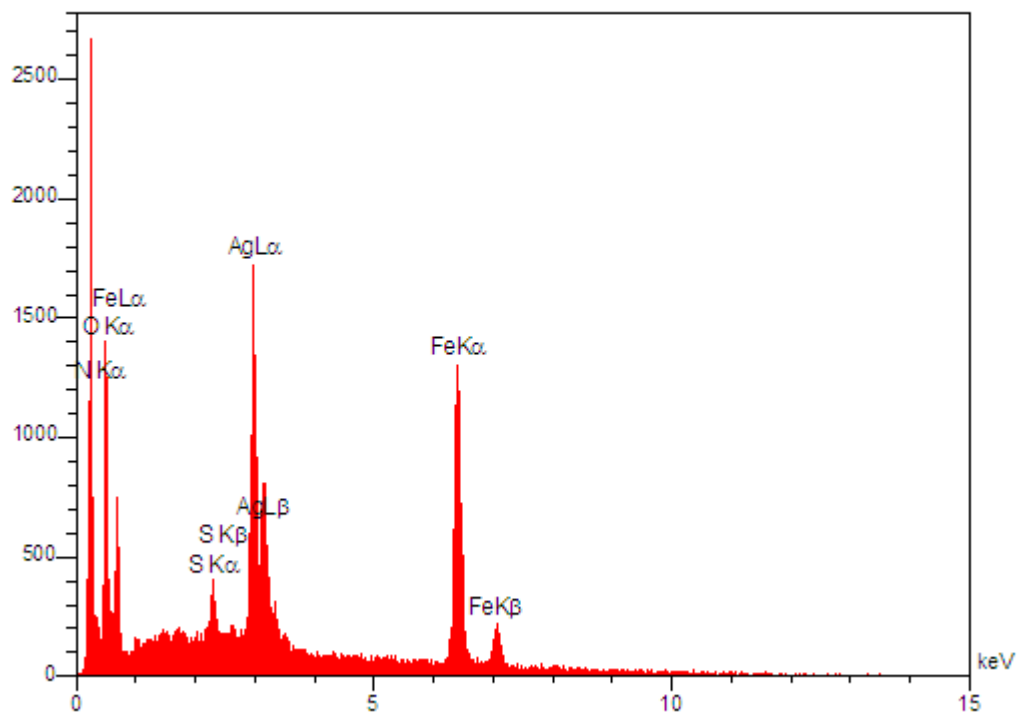
بررسی آنالیز EDX<sup>۱</sup> نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (شکل ۳-۶ (الف)) وجود عناصر آهن، مولیبدن، اکسیژن و نیتروژن را نشان می‌دهد. به همین ترتیب، آنالیز EDX نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  (شکل ۳-۶ (ب)) وجود عناصر آهن، گوگرد، نقره، اکسیژن و نیتروژن را تأیید می‌کند.

<sup>۱</sup> Energy Dispersive X-ray (EDX)

(الف)



(ب)



شکل ۳-۶: آنالیز EDX نانوکامپوزیت‌های الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$

الگوی پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) نانوذره Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> تهیه شده در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. در این شکل بلندترین قله در زاویه ۳۵ درجه مشاهده شده است. اندازه ذرات کریستالی اکسید آهن (مگنتیت) با جاگذاری در رابطه دبای-شرر (۳-۱) محاسبه گردید و در جدول ۳-۱ گزارش شده است:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (۳-۱)$$

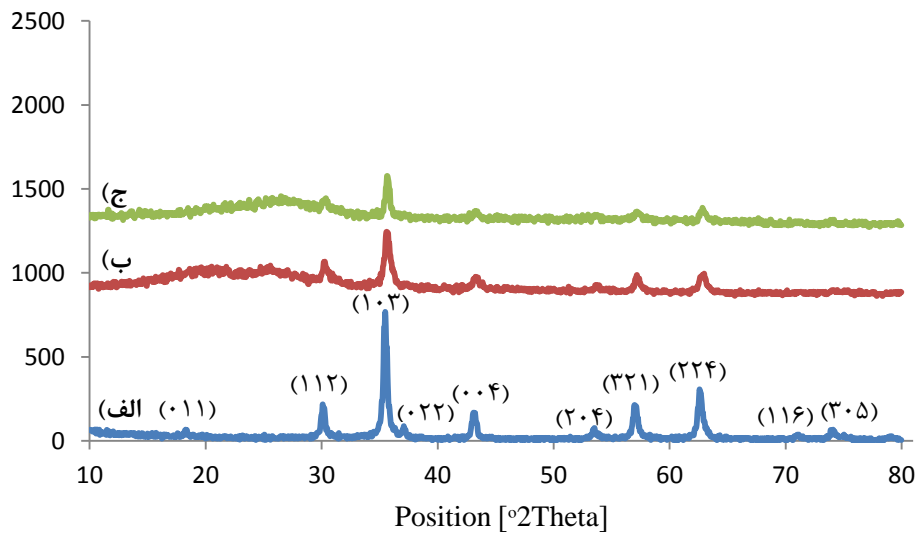
که در آن k ثابت شرر (۰/۸۹)،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و  $\theta$  زاویه پراش براگ است.

مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس برای نانوذره Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (شکل ۳-۷) نشان می‌دهد که تثبیت پلی‌آنیلین و کمپلکس شیف باز مولیبدن بر روی نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> باعث تغییر ساختار کریستالی آن نشده است. ظاهر شدن پیک پهن در محدوده ۱۰ تا ۳۰ درجه ( $2\theta$ ) به سبب تثبیت پلی‌آنیلین آمورف بر سطح نانوذرات می‌باشد.

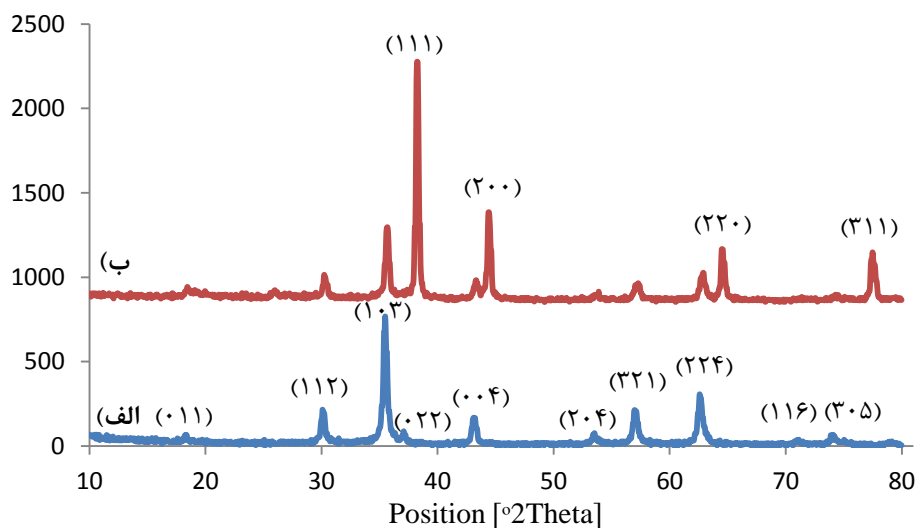
متوسط اندازه ذرات کریستالی مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و پلی‌آنیلین پوشش داده شده بر روی نانوذرات مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI) محاسبه شده با استفاده از رابطه دبای-شرر به ترتیب معادل ۱۸ و ۱۱ نانومتر می‌باشد که در آنالیز FE-SEM اندازه ذرات به ترتیب در محدوده ۲۵-۲۰ و ۳۳-۲۶ نانومتر گزارش شده است. علت تفاوت در اندازه ذرات مگنتیت را می‌توان چنین توجیه کرد که الگوی پراش پرتو ایکس اندازه ذرات بلوری اولیه و آنالیز FE-SEM اندازه ذرات بلوری ثانویه را نشان می‌دهد. تفاوت در اندازه ذرات پلی‌آنیلین پوشش داده شده بر روی نانوذرات مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI) احتمالاً به این دلیل است که پلی‌آنیلین آمورف با تثبیت شدن بر روی نانوذرات مگنتیت باعث پهن شدن پیک‌ها و در نتیجه کاهش ظاهری اندازه ذرات محاسبه شده بر اساس رابطه دبای-شرر شده است.

<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس بستر  $Fe_3O_4$  و نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  در شکل ۳-۸ آورده شده است. ظهور نوارهای جدید در الگوی نانوکامپوزیت در زاویه‌های ۳۸، ۴۴، ۶۴ و ۷۷ درجه (۲θ)، علاوه بر نوارهای مشخصه مگنتیت، که متعلق به صفحات بلوری فلز نقره هستند، اثباتی بر عدم تغییر ساختار بستر و به علاوه وجود نظم شبکه‌ای در نانوذرات نقره تثبیت شده بر روی بستر است.



شکل ۳-۷: الگوی پراش پرتو ایکس الف)  $Fe_3O_4$ ، ب)  $Fe_3O_4/PANI$  و ج)  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$



شکل ۳-۸: الگوی پراش پرتو ایکس الف)  $Fe_3O_4$ ، ب)  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$

جدول ۳-۱: متوسط اندازه ذرات کریستالی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از رابطه دبای-شرر

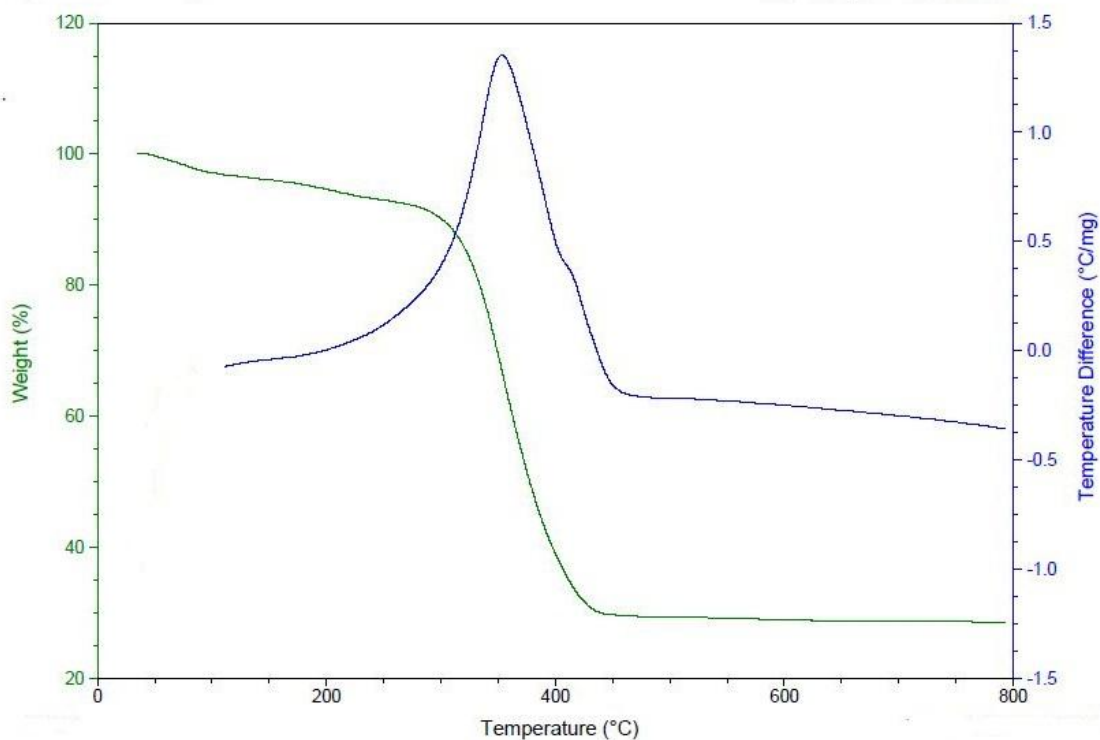
نمونه	متوسط اندازه ذرات کریستالی (نانومتر)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$\beta$ (rad)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	۱۸	۳۵/۴۸۹	۰/۰۰۶۲۸۳
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI	۱۱	۳۵/۶۸۱	۰/۰۱۰۶۴۶۵
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI/MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	۴۰	۳۵/۶۸۸	۰/۰۰۵۵۸۵
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI/AHS/Ag	۳۳	۴۴/۴۳۵	۰/۰۰۴۸۸۷

شکل ۳-۹ نمودار آنالیز حرارتی<sup>۱</sup> (TGA/DTA) کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر روی نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین نشانده شده بر بستر نانوذرات مگنتیت را نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل ۳-۹ مشخص است یک ناحیه تغییرات در نمودار TGA وجود دارد که در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد و احتمالاً مربوط به سوختن زنجیره‌های پلیمری و گروه‌های آلی قرار گرفته بر روی نانوذرات مگنتیت می‌باشد.

با توجه به منحنی TGA میزان خاکستر باقی‌مانده از تجزیه حرارتی کاتالیزور ناهمگن Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>، حدود ۳۰ درصد است که حاوی اکسید آهن و اکسید مولیبدن است.

<sup>۱</sup> Thermo Gravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis (TGA/DTA)



شکل ۳-۹: نمودار آنالیز حرارتی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

بررسی نتایج ICP<sup>۱</sup> نشان می‌دهد که مقدار بارگذاری مولیبدن روی نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  برابر ۱/۲۲ میلی‌مول بر گرم و مقدار بارگذاری نقره روی نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  برابر ۰/۸۴۵ میلی‌مول بر گرم است.

رفتار مغناطیسی مواد به شدت به شکل، مورفولوژی و اندازه آن‌ها وابسته است که تا حد زیادی تحت تأثیر روش تهیه قرار دارد [۱۰۱]. شکل ۳-۱۰ منحنی مغناطیس‌شدگی<sup>۲</sup> برحسب میدان برای نمونه‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  را در دمای اتاق و در میدان‌های ۱۰۰۰۰- تا ۱۰۰۰۰ اورستد نشان می‌دهد. مقدار مغناطش اشباع<sup>۳</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  حدود ۶۰ emu/g می‌باشد. حلقه‌های پسماند<sup>۴</sup> برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با مقدار وادارندگی<sup>۱</sup> ( $H_c = 37/62 \text{ Oe}$ ) و مغناطش باقی‌مانده<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> Inductively Coupled Plasma (ICP)

<sup>۲</sup> Hysteresis

<sup>۳</sup> Saturation Magnetization

<sup>۴</sup> Hysteresis loop

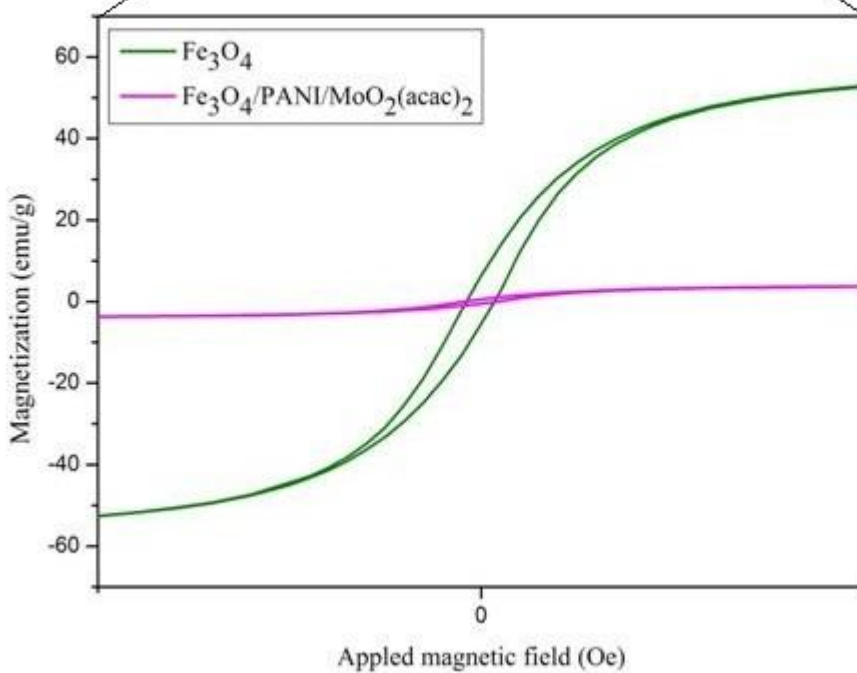
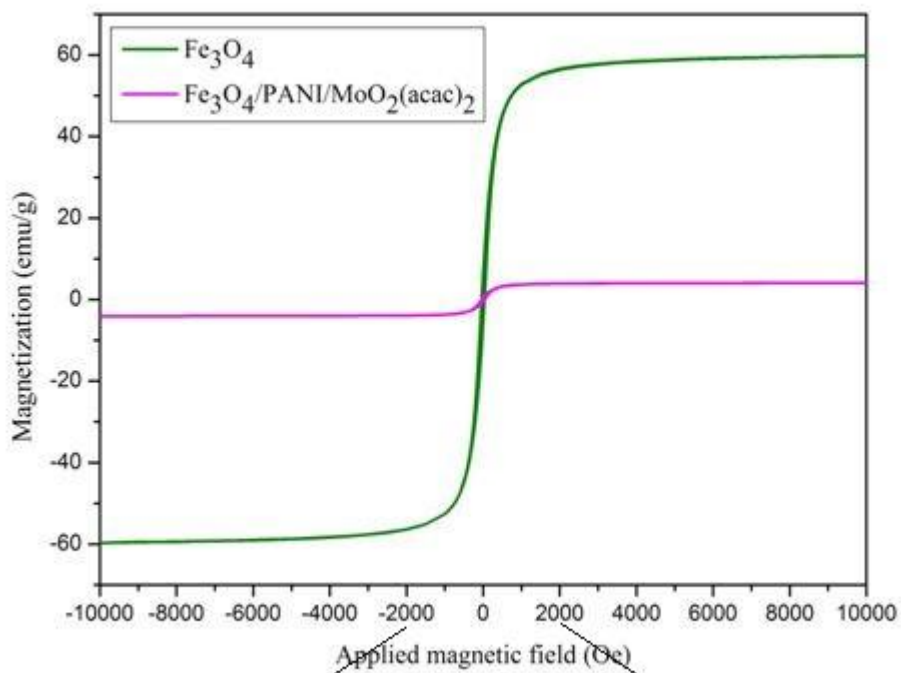
( $M_r = 5/93 \text{ emu/g}$ ) در دمای ۳۰۰ کلوین رفتار فرومغناطیس از خود نشان می‌دهد.

اما در مورد نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  مقدار مغناطش اشباع به  $4 \text{ emu/g}$  کاهش می‌یابد که می‌تواند به پوشش اطراف مگنتیت با پلی‌آنیلین نسبت داده شود و تأییدی بر پوشش‌دهی مؤثر نانوذرات مغناطیسی با پلی‌آنیلین باشد. وادارندگی و مغناطش باقی‌مانده نیز برای نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  در دمای اتاق به دست آمد که به ترتیب برابر  $42/6 \text{ Oe}$  و  $0/55 \text{ emu/g}$  است و نشان‌دهنده رفتار فرومغناطیس برای این نانوکامپوزیت می‌باشد.

---

<sup>۱</sup> Coercivity

<sup>۲</sup> Remant Magnetization



شکل ۳-۱۰: منحنی مغناطیس شدگی در دمای ۳۰۰ K و میدان ۱۰۰۰۰ Oe



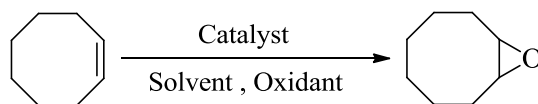
جدول ۳-۲: مقایسه پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده

مغناطش باقی مانده (emu/g)	وادارندگی (Oe)	مغناطش اشباع (emu/g)	نمونه
۵/۹۳	۳۷/۶۲	۶۰	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
۰/۵۵	۴۲/۶	۴	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI/MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>

### ۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> در

#### واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

اپوکسایش سیکلواکتن به عنوان یک واکنش مدل برای بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورهای جدید به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. بنابراین، از این واکنش برای نشان دادن و بهینه‌سازی فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> استفاده گردید [۱۰۲] (شکل ۳-۱۱).



شکل ۳-۱۱: اپوکسایش سیکلواکتن

به منظور دستیابی به شرایط بهینه واکنش، اپوکسایش سیکلواکتن با تغییر پارامترهای مختلف از جمله حلال، اکسنده، مقدار کاتالیزور، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۳-۳-۱- نوع حلال

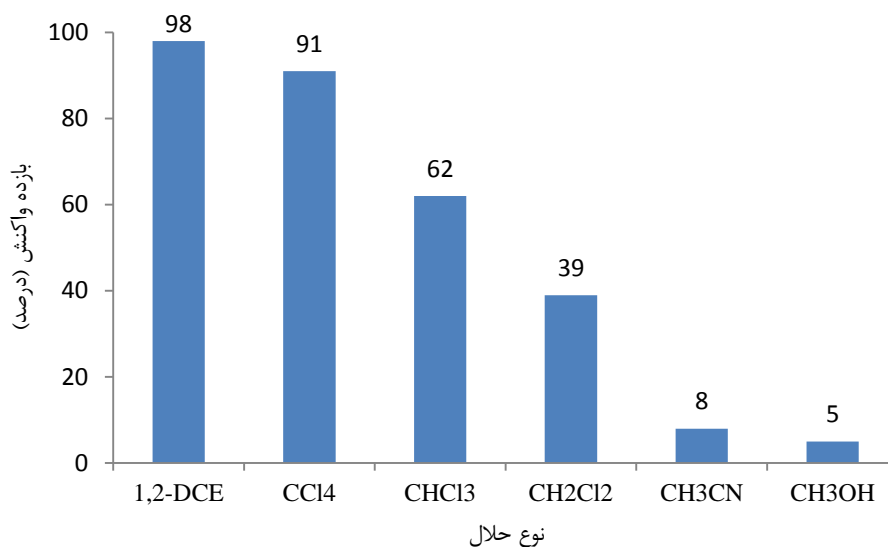
نوع حلال اولین پارامتری است که مورد بررسی قرار گرفت و برخی حلال‌های قطبی و غیرقطبی با قدرت کوئوردینه‌کنندگی متفاوت در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید استفاده شد.

با توجه به نتایج ذکر شده در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۲، ۱ و ۲-دی‌کلرواتان حلال بهتری نسبت

به حلال‌های دیگر می‌باشد. واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌هایی مانند استونیتریل و متانول بازده ناچیزی دارد. به این دلیل که در حلال‌هایی با قدرت کوئوردینه شونده بالا، حلال به فلز مرکزی کوئوردینه می‌شود و از این طریق با واکنشگر رقابت نموده و مانع اتصال واکنشگر به فلز مرکزی می‌شود؛ از این رو پیشرفت واکنش کند می‌گردد. در حلال‌های هیدروکربنی کلردار به دلیل ناتوان بودن این حلال‌ها در کوئوردینه شدن به فلز مرکزی، پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد. با توجه به دلایل بیان شده، واکنش در حضور حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان بیشترین بازده را داشته است. از جمله دلایلی که موجب افزایش بازده این حلال می‌شود می‌توان به نقطه جوش بالای حلال اشاره کرد.

جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

حلال	بازده واکنش (درصد)
۱ و ۲-دی کلرواتان	۹۸
استونیتریل	۸
تتراکلریدکربن	۹۱
دی کلرومتان	۳۹
کلروفرم	۶۲
متانول	۵



شکل ۳-۱۲: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

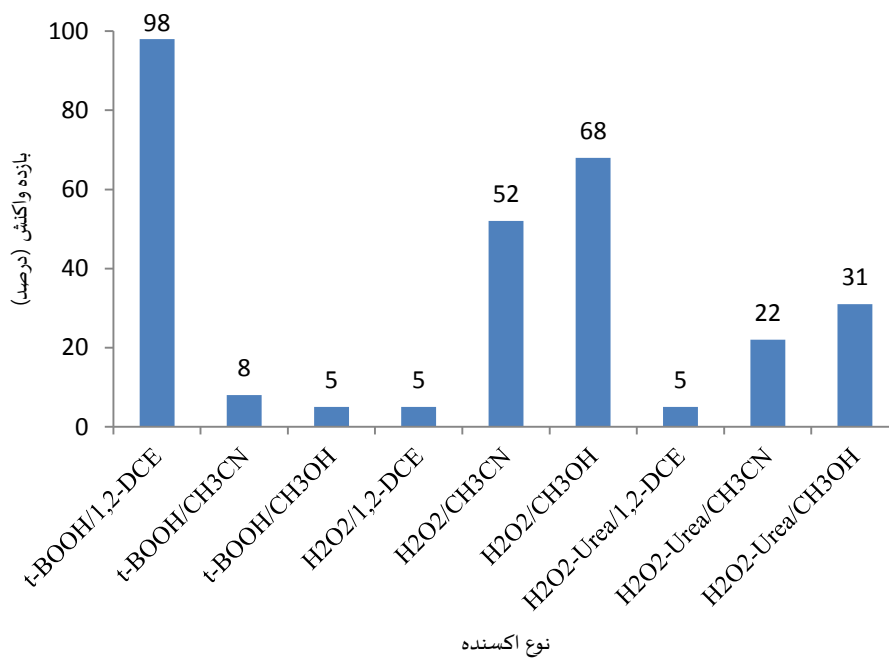
### ۳-۳-۲- نوع اکسنده

نتایج جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۳ نشان می‌دهد که با این کاتالیزور، ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید تنها سیستم اکسید کننده‌ای است که در اپوکسایش سیکلواکتن در ۱ و ۲-دی کلرواتان برتری دارد. سایر منابع اکسیژن مانند هیدروژن پراکسید و اوره-هیدروژن پراکسید در ۱ و ۲-دی کلرواتان عملکرد قابل توجهی نشان نمی‌دهند. زیرا نحوه انتقال اکسیژن از این اکسندها به وسیله فلز مرکزی به آلکن‌ها از مکانیسم‌های متفاوتی تبعیت می‌کند و انتقال اکسیژن از ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به آلکن‌ها به وسیله کمپلکس مولیبدن در حلال‌های غیرقطبی نسبت به دیگر اکسندها راحت‌تر صورت می‌گیرد زیرا به انرژی فعال‌سازی کمتری نیاز دارد.

با توجه به نتایج به دست آمده و دلایل گفته شده، اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان به عنوان اکسنده مناسب به منظور ادامه مراحل بهینه‌سازی واکنش اپوکسایش انتخاب شد.

جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

حلال	اکسنده	بازده واکنش (درصد)
۱ و ۲-دی کلرواتان	t-BOOH	۹۸
استونیتریل		۸
متانول		۵
۱ و ۲-دی کلرواتان	$H_2O_2$	۵
استونیتریل		۵۲
متانول		۶۸
۱ و ۲-دی کلرواتان	$H_2O_2$ -Urea	۵
استونیتریل		۲۲
متانول		۳۱



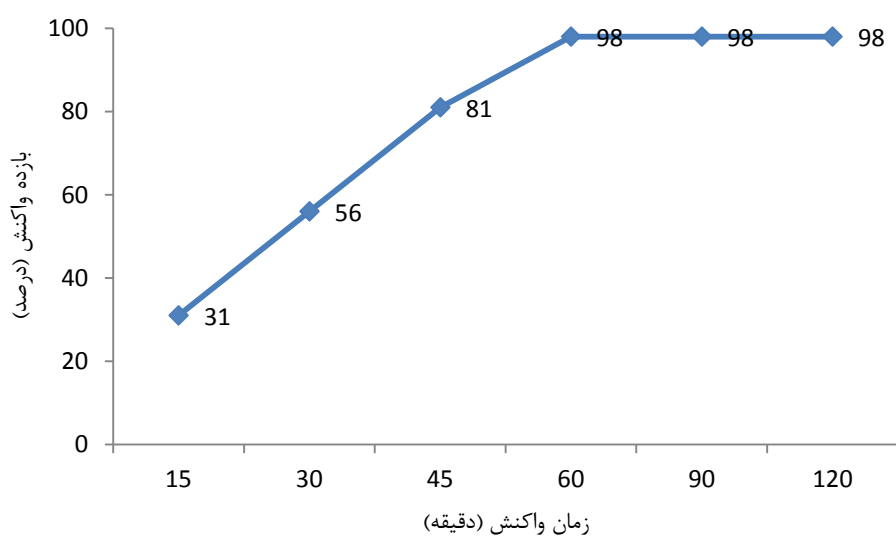
شکل ۳-۱۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

### ۳-۳-۳- زمان واکنش

مطابق روش ذکر شده در بخش ۲-۴-۳ اثر زمان واکنش نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد. با توجه به نتایج آورده شده در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۴، با افزایش زمان واکنش بازده افزایش می‌یابد و در ۶۰ دقیقه به مقدار ۹۸ درصد می‌رسد و سپس ثابت می‌ماند.

جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

بازده واکنش (درصد)	زمان (دقیقه)
۳۱	۱۵
۵۶	۳۰
۸۱	۴۵
۹۸	۶۰
۹۸	۹۰
۹۸	۱۲۰



شکل ۳-۱۴: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

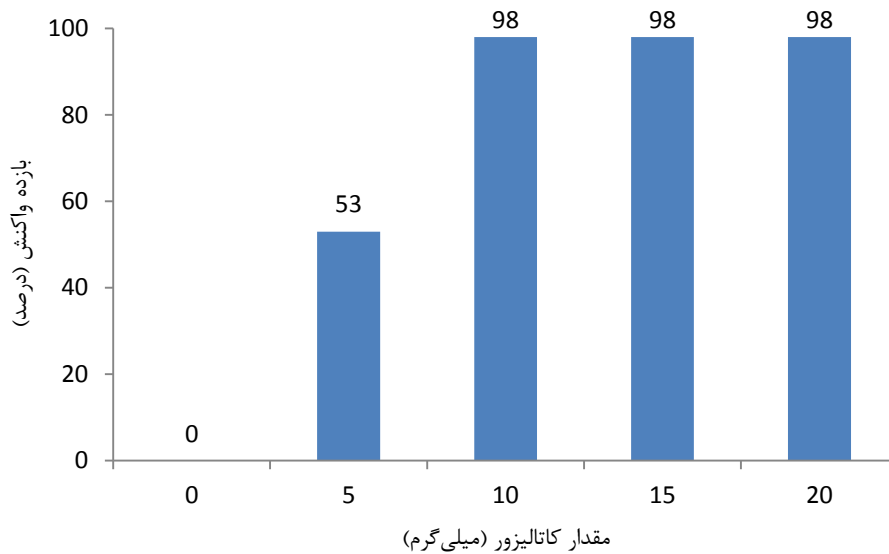
### ۳-۳-۴- مقدار کاتالیزور

مقدار کاتالیزور مورد استفاده در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید نیز مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۵ تأیید می‌کند که افزایش مقدار کاتالیزور تا ۱۰ میلی‌گرم باعث افزایش بازده اپوکسایش سیکلواکتن می‌شود.

در توضیح می‌توان گفت اکسنده به اندازه کافی هسته دوست نیست که بتواند به پیوند الفینی آلکن حمله کند. از این رو، کاتالیزور به کار گرفته می‌شود تا ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با پیوند به یون فلزی جهت انتقال اکسیژن به آلکن فعال شود؛ این درحالی است که واکنش بدون یون فلزی رخ نمی‌دهد.

جدول ۳-۶: بررسی اثر مقدار کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-  
دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

مقدار کاتالیزور (میلی‌گرم)	بازده واکنش (درصد)
۰	۰
۵	۵۳
۱۰	۹۸
۱۵	۹۸
۲۰	۹۸



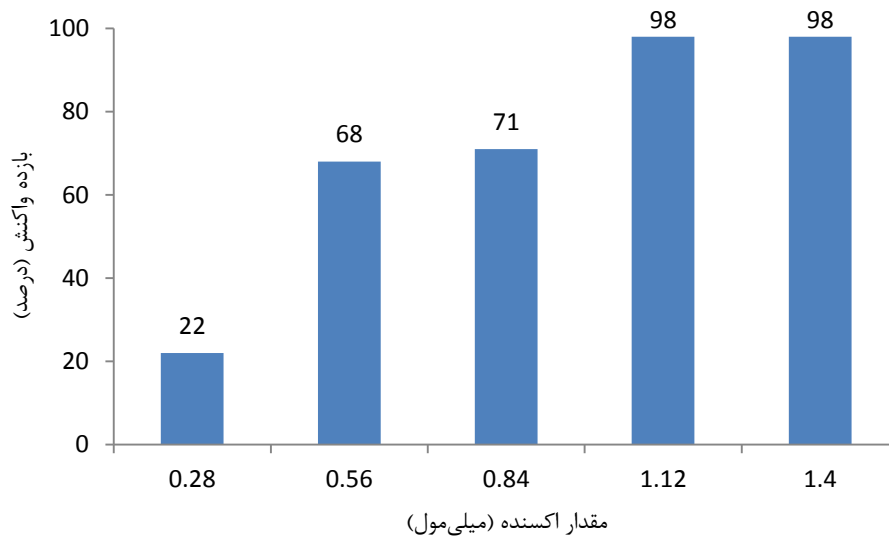
شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

### ۳-۳-۵- مقدار اکسنده

به عنوان پارامتر دیگر، مقدار اکسنده (ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید) در اپوکسایش سیکلواکتن در حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان تغییر کرد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۶ نشان می دهد که افزایش مقدار اکسنده تا ۱/۱۲ میلی مول باعث افزایش بازده اپوکسایش سیکلواکتن می شود.

جدول ۳-۷: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

بازده واکنش (درصد)	نسبت اکسنده به سیکلواکتن	مقدار اکسنده	
		میلی لیتر	میلی مول
۲۲	۰/۵۶	۰/۱	۰/۲۸
۳۸	۱/۱۲	۰/۲	۰/۵۶
۷۱	۱/۶۸	۰/۳	۰/۸۴
۹۸	۲/۲۴	۰/۴	۱/۱۲
۹۸	۲/۸	۰/۵	۱/۴



شکل ۳-۱۶: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

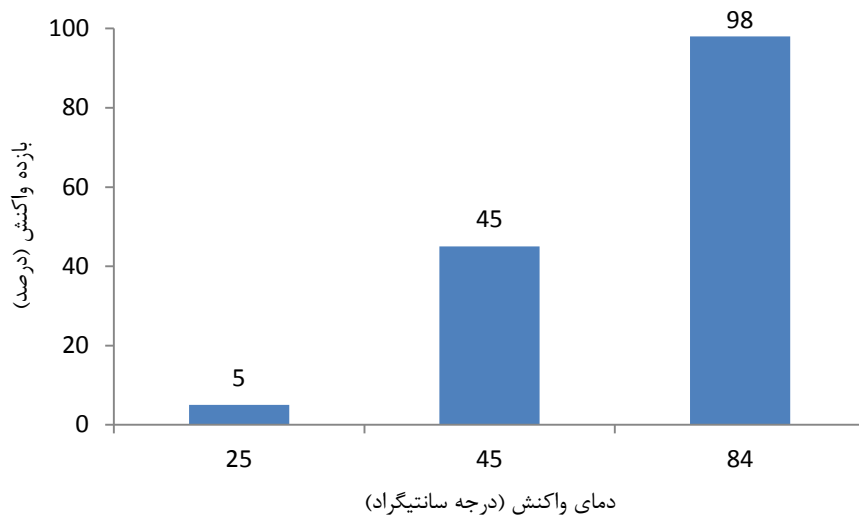
### ۳-۳-۶- دما

دمای واکنش، از دیگر پارامترهایی است که به منظور بهینه‌سازی اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۷ با افزایش دمای واکنش، بازده واکنش افزایش می‌یابد و این نشان دهنده رابطه مستقیم فعالیت کاتالیزور با دمای واکنش است. در نقطه جوش حلال (۸۴ درجه سانتیگراد) بیشترین بازده واکنش مشاهده می‌شود.

جدول ۳-۸: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه

بازده واکنش (درصد)	دمای واکنش (درجه سانتیگراد)
۵	۲۵
۴۷	۴۵
۹۸	۸۴





شکل ۳-۱۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  به مدت ۶۰ دقیقه

### ۳-۳-۷- شرایط بهینه اپوکسایش سیکلواکتن

با توجه به نتایج آورده شده در جدول ۳-۹ به منظور انجام واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، به ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و دمای ۸۴ درجه سانتیگراد (نقطه جوش حلال) در مدت زمان ۶۰ دقیقه نیاز داریم.

جدول ۳-۹: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به وسیله ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  در ۱ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

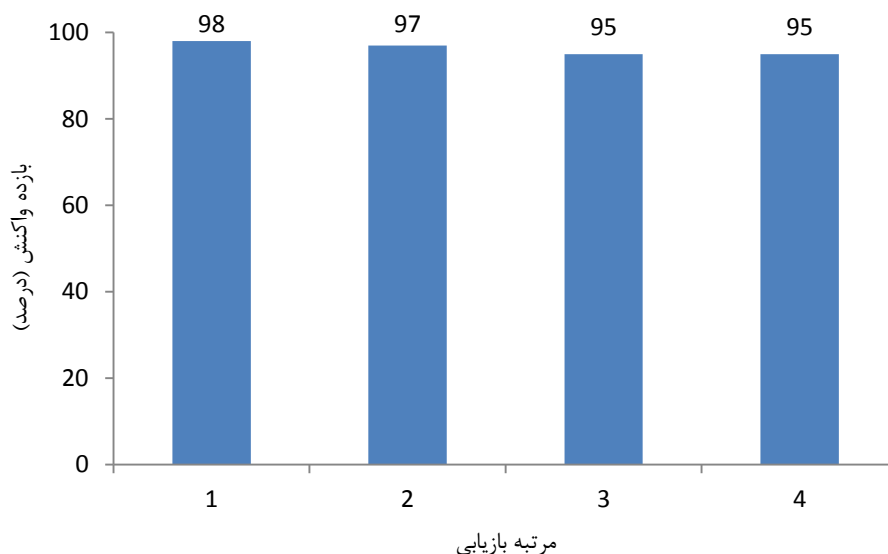
پارامتر	
حلال (مقدار حلال)	۱ و ۲-دی کلرواتان (۱ میلی لیتر)
اکسنده (مقدار اکسنده)	t-BOOH (۰/۴ میلی لیتر)
مقدار کاتالیزور	۱۰ میلی گرم
زمان واکنش	۶۰ دقیقه
دمای واکنش	نقطه جوش حلال (۸۴ درجه سانتیگراد)

### ۳-۳-۸- بازیابی کاتالیزور

بازیابی کاتالیزور در شرایط بهینه انجام شده است. با توجه به شرایط بهینه ذکر شده در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۸، بازیابی کاتالیزور طی ۴ مرتبه انجام گرفت که پس از آخرین مرتبه بازیابی، کاتالیزور همچنان فعالیت بالایی از خود نشان داده است. این پدیده می‌تواند دلیلی بر پایداری بسیار بالای کاتالیزور مورد استفاده باشد. بازده واکنش طی مراحل بازیابی ۳ درصد کاهش یافته است. این کاهش بازده را می‌توان به جذب رطوبت یا مواد دیگر نسبت داد. از مزیت‌های استفاده از این کاتالیزور می‌توان به بازیابی آسان آن به وسیله میدان مغناطیسی خارجی اشاره کرد.

جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان با ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

بازده واکنش (درصد)	مرتبه بازیابی
۹۸	۱
۹۷	۲
۹۵	۳
۹۵	۴



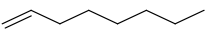
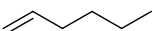
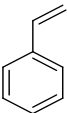




شکل ۳-۱۸: بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

### ۳-۹-۳- اپوکسایش با سایر آلکن‌ها

واکنش اپوکسایش با توجه به شرایط ذکر شده در بخش ۲-۴-۸ برای ۷ آلکن انجام گرفت. با این تفاوت که زمان انجام واکنش برای هر آلکن متفاوت می‌باشد که در جدول ۳-۱۱ آورده شده است. طبق نتایج ارائه شده در جدول ۳-۱۱، آلکن‌های انتهایی واکنش اپوکسایش را در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌دهند. زمان طولانی واکنش را می‌توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد. هر چه آلکن الکترون دهنده‌تر باشد، در واکنش اپوکسایش راحت‌تر شرکت می‌کند. بنابراین می‌توان گفت آلکن‌های انتهایی به دلیل داشتن ویژگی الکترون دهنده‌گی کمتر، واکنش‌های اپوکسایش را در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌دهند.

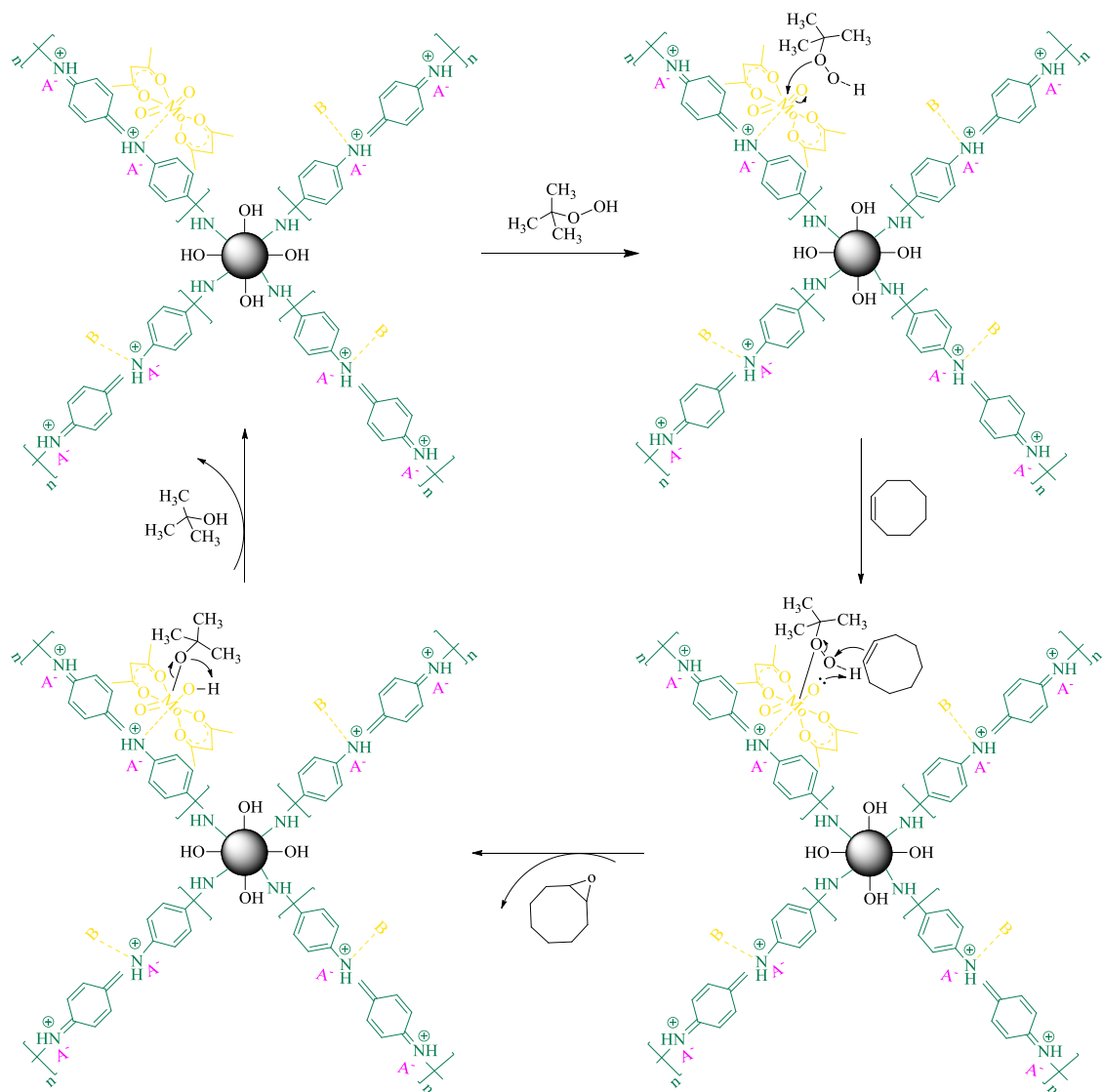
جدول ۳-۱۱: بررسی اپوکسایش آلکن‌های متفاوت با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان در مدت زمان‌های متفاوت (با توجه به نوع آلکن) و در نقطه جوش حلال

ردیف	آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل (اپوکسایش)
۱	سیکلواکتن		۶۰	۹۸
۲	سیکلوهگزن		۶۰	۹۳
۳	۱-اکتن		۱۲۰	۵۱
۴	۱-هگزن		۱۲۰	۶۲
۵	استایرن		۱۲۰	۸۳
۶	آلفا-متیل استایرن		۹۰	۹۰
۷	آلفا-پینن		۹۰	۸۱

### ۳-۳-۱۰- مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور ناهمگن



مکانیسم احتمالی اپوکسایش آلکن‌ها با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در شکل ۳-۱۹ آورده شده است. ابتدا ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به فلز کوئوردینه شده و یکی از اتم‌های اکسیژن کی‌لیت استیل استوناتو به صورت O-H باز می‌شود. در ادامه، پیوند دوگانه آلکن به اکسیژن پراکسو متصل و حلقه اپوکسید تشکیل می‌شود و در نهایت ترشیوبوتانول جدا می‌شود و کاتالیزور بازیابی می‌گردد. در این واکنش، استفاده از حلال‌هایی با قدرت کوئوردینه شونده بالا از کوئوردینه شدن فلز به اکسنده جلوگیری می‌کند و واکنش از پیشرفت باز خواهد ماند.



شکل ۳-۱۹: مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ناهمگن

### ۳-۱۱- مقایسه کارایی کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ با کاتالیزورهای

#### مشابه

از مزیت‌های کاتالیزور مغناطیسی تهیه شده، جداسازی آسان آن به وسیله میدان مغناطیسی خارجی از محیط واکنش است. از مقایسه سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش، با سیستم‌های کاتالیزوری که در سال‌های گذشته مورد بررسی قرار گرفت نتایج جالبی به دست آمد که تأیید کننده برتری کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  است. این نتایج در جدول ۳-۱۲ آورده

شده است. کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  دارای مقدار  $\text{TOF}^1$  بالاتری است.

جدول ۳-۱۲: مقایسه کارایی کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  با کاتالیزورهای مشابه

منبع	بازده (درصد)	زمان (ساعت)	مقدار آلکن (میلی مول)	مقدار کاتالیزور (میلی مول)	کاتالیزور	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
[۸۶]	۹۴/۵	۱۲	۳/۵	۰/۰۹۸	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P4VP}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	۲/۸۱
[۱۰۳]	۹۹	۲۴	۳/۵	۰/۰۰۵۹	$\text{Mo-Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{P4VP}$	۲۴/۴۷
[۱۰۴]	۹۱	۳	۰/۵	۰/۰۰۵۵	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P4VP}/\text{Mo}(\text{CO})_6$	۲۷/۵۷
پژوهش حاضر	۹۸	۱	۰/۵	۰/۰۱۲۲	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	۴۰/۱۶

### ۳-۴- بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ در

#### فرآیند کاهش کاتالیزوری نیتروآنیلین

نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  به عنوان یک کاتالیزور جهت فرآیند کاهش ۲-

نیتروآنیلین و تبدیل آن به دی‌آمین استفاده شد (شکل ۳-۲۰).

شکل ۳-۲۱ طیف جذبی UV-Vis فرآیند کاهش ۲-نیتروآنیلین را در حضور  $\text{NaBH}_4$  به عنوان

عامل کاهنده و پس از افزایش نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  نشان می‌دهد.

۲-نیتروآنیلین دارای دو پیک اصلی در ناحیه ۲۷۳ و ۴۰۱ نانومتر می‌باشد. با اضافه کردن

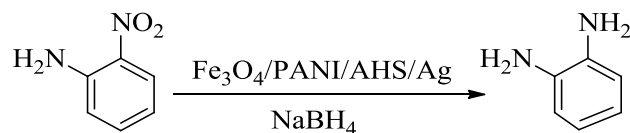
کاتالیزور برهم‌کنش بین کاتالیزور و پیش‌ماده شروع می‌شود. با افزایش زمان شدت پیک در ناحیه

۴۰۱ نانومتر کم می‌شود و به طور همزمان یک پیک جدیدی در ناحیه ۲۷۳ نانومتر شروع به تشکیل

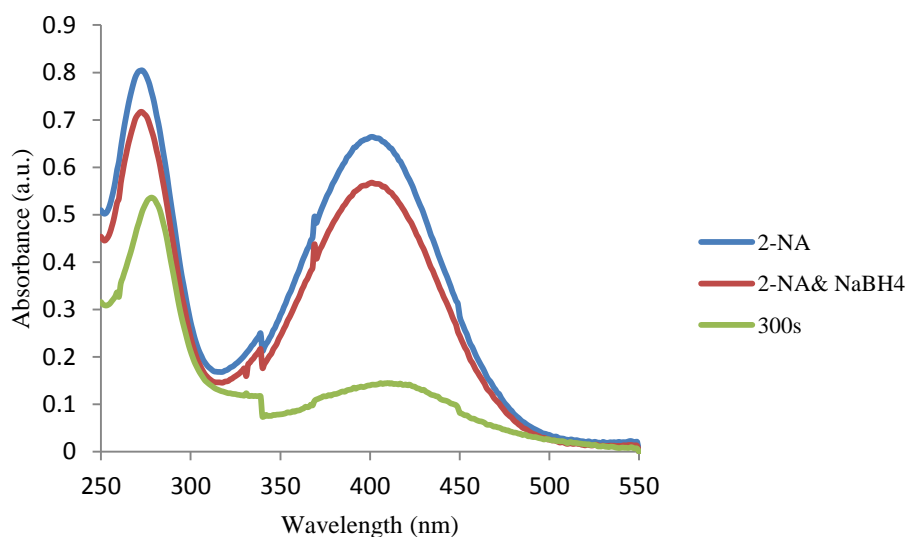
شدن می‌کند که نشان‌دهنده تبدیل ۲-نیتروآنیلین به ارتو-فنیلین دی‌آمین است. پس از گذشت ۳۰۰

ثانیه شدت نوار جذبی کاهش یافته است.

<sup>1</sup>  $\text{TOF} = \text{mole of reactant} \times \text{yield} / (100 \times \text{mole of catalyst} \times \text{time})$



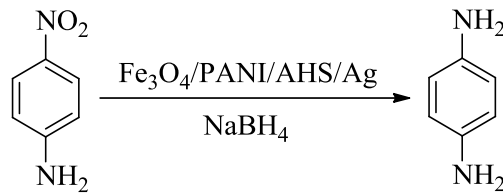
شکل ۳-۲۰: کاهش ۲-نیتروآنیلین



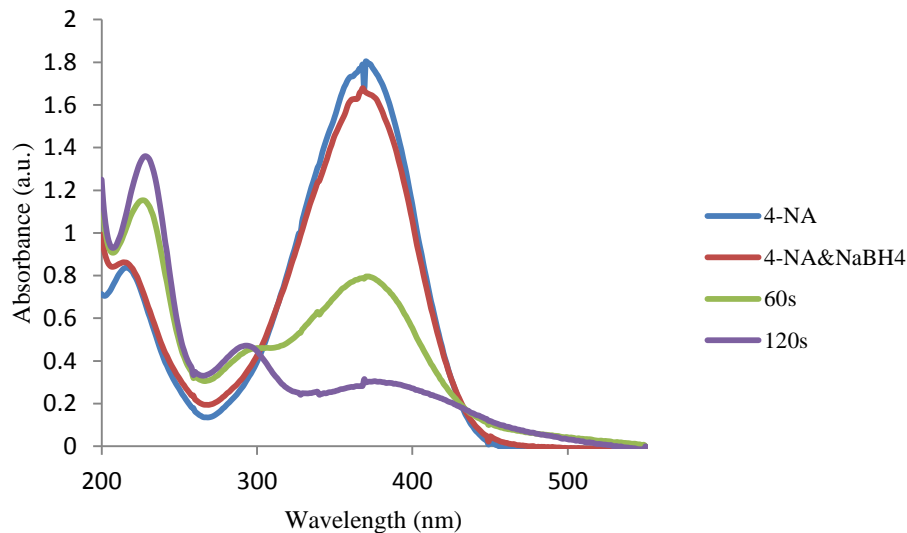
شکل ۳-۲۱: تغییرات جذبی UV-Vis در طی کاهش ۲-نیتروآنیلین در ۸ میلی‌لیتر کاهنده سدیم بورهیدرید با ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$

در ادامه، کاهش ۴-نیتروآنیلین به دی‌آمین مربوطه (شکل ۳-۲۲) نیز بررسی گردید.

شکل ۳-۲۳ طیف جذبی UV-Vis فرآیند کاهش ۴-نیتروآنیلین را در حضور  $NaBH_4$  به عنوان عامل کاهنده و پس از افزایش نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  نشان می‌دهد. کاهش ۴-نیتروآنیلین تحت همان شرایط ۲-نیتروآنیلین انجام شده است. ۴-نیتروآنیلین دارای پیک در ناحیه ۲۱۶ نانومتر و ۳۷۰ نانومتر می‌باشد. با اضافه کردن کاتالیزور به تدریج با افزایش زمان شدت پیک در ناحیه ۳۷۰ نانومتر کاهش پیدا می‌کند و به طور همزمان یک پیک جدید در ناحیه ۲۲۷ نانومتر شروع به تشکیل شدن می‌کند، که نشان‌دهنده تبدیل ۴-نیتروآنیلین به پارا-فنیل دی‌آمین می‌باشد. پس از گذشت ۱۲۰ ثانیه شدت نوار جذبی کاهش یافته است.



شکل ۳-۲۲: کاهش ۴-نیتروانیلین



شکل ۳-۲۳: طیف جذبی UV-Vis در طی کاهش ۴-نیتروانیلین در ۸ میلی لیتر کاهنده سدیم بورهیدرید با ۱۰ میلی گرم کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$

### ۳-۵- بررسی فعالیت بیولوژیکی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$

#### ۳-۵-۱- بررسی فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$

به منظور بررسی فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  از قارچ‌های فوزاریوم گرامینه آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم استفاده شد. برای این بررسی چهار غلظت متفاوت (۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر) از ترکیب  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  تهیه و به محیط کشت قارچ اضافه شد. میزان رشد قارچ‌ها تا پرشدن کامل پتری شاهد اندازه‌گیری شد. شش روز پس از کشت، پتری شاهد پر شد و به همین دلیل نتایج روز ششم مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در جدول ۳-۱۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود اثر مربوط



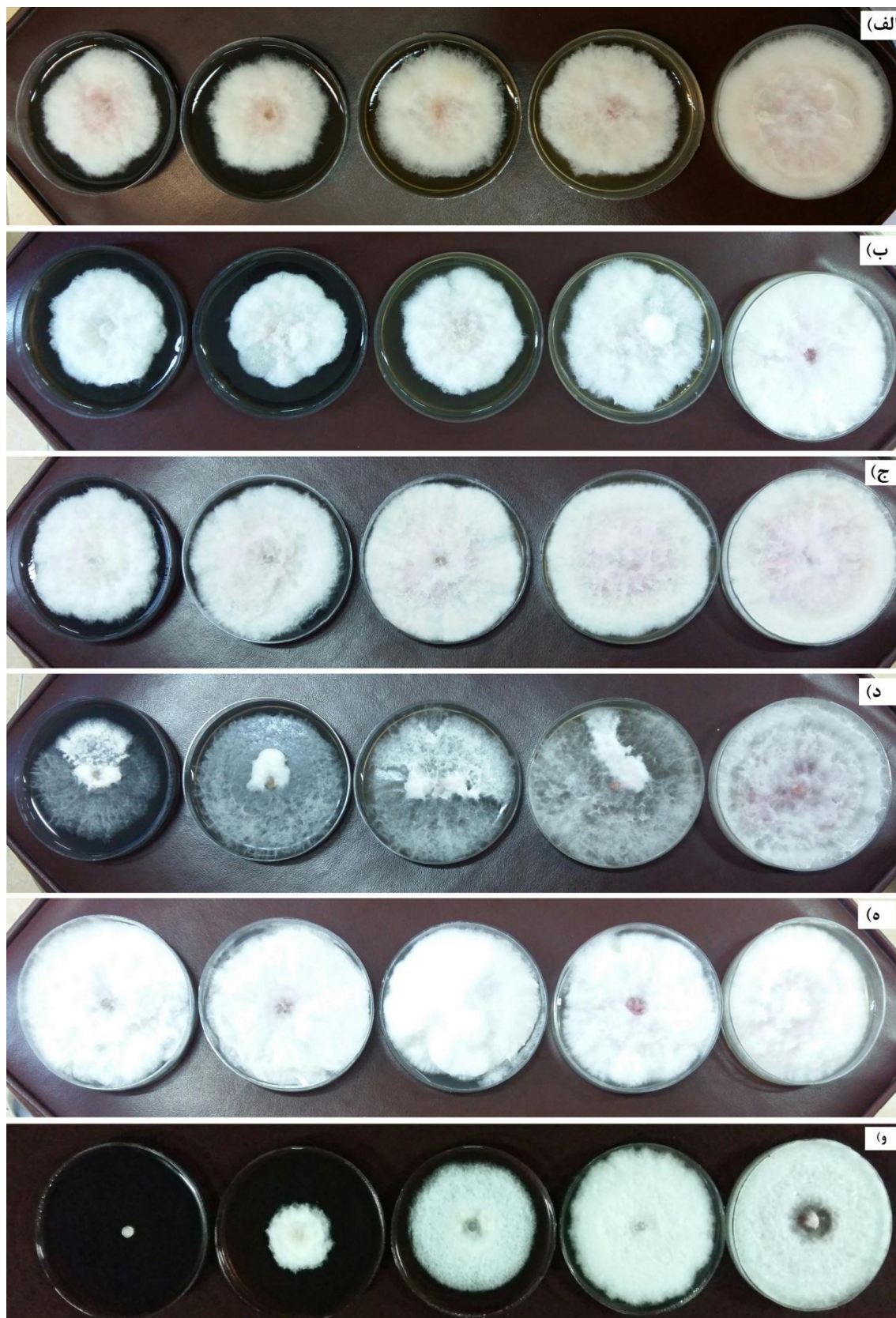
به غلظت‌های مختلف مواد تهیه شده، نوع قارچ، نوع مواد تهیه شده، اثر متقابل ماده و قارچ، غلظت و قارچ، غلظت و ماده و غلظت و ماده و قارچ در سطح یک درصد معنی‌دار ( $p \leq 0.01$ ) بوده است.

جدول ۳-۱۳: جدول تجزیه واریانس درصد بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ‌های *Sclerotinia* و *Fusarium graminearum* تحت تیمار مواد مورد بررسی در این پژوهش

F	میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	منبع
**۹۱/۶۰۰۶	۵۰/۶۴۵	۵۰/۶۴۵	۱	قارچ
**۲۶۹/۳۱۱۴	۱۴۸/۸۹۸	۷۴۴/۴۹۲	۵	ماده
**۸۲/۷۳۳۲	۴۵/۷۴۲	۲۲۸/۷۱۰	۵	قارچ×ماده
**۲۹/۳۹۶۶	۱۶/۲۵۳	۴۸/۷۵۹	۳	غلظت
**۵/۶۷۵۸	۳/۱۳۸	۹/۴۱۴	۳	قارچ×غلظت
**۵/۸۳۶۹	۳/۲۲۷	۴۸/۴۰۷	۱۵	ماده×غلظت
**۹/۳۵۸۱	۵/۱۷۴	۷۷/۶۰۹	۱۵	قارچ×ماده×غلظت
	۰/۵۵۳	۵۳/۰۷۷	۹۲	خطا
		۱۲۶۱/۱۱۴	۱۴۳	کل

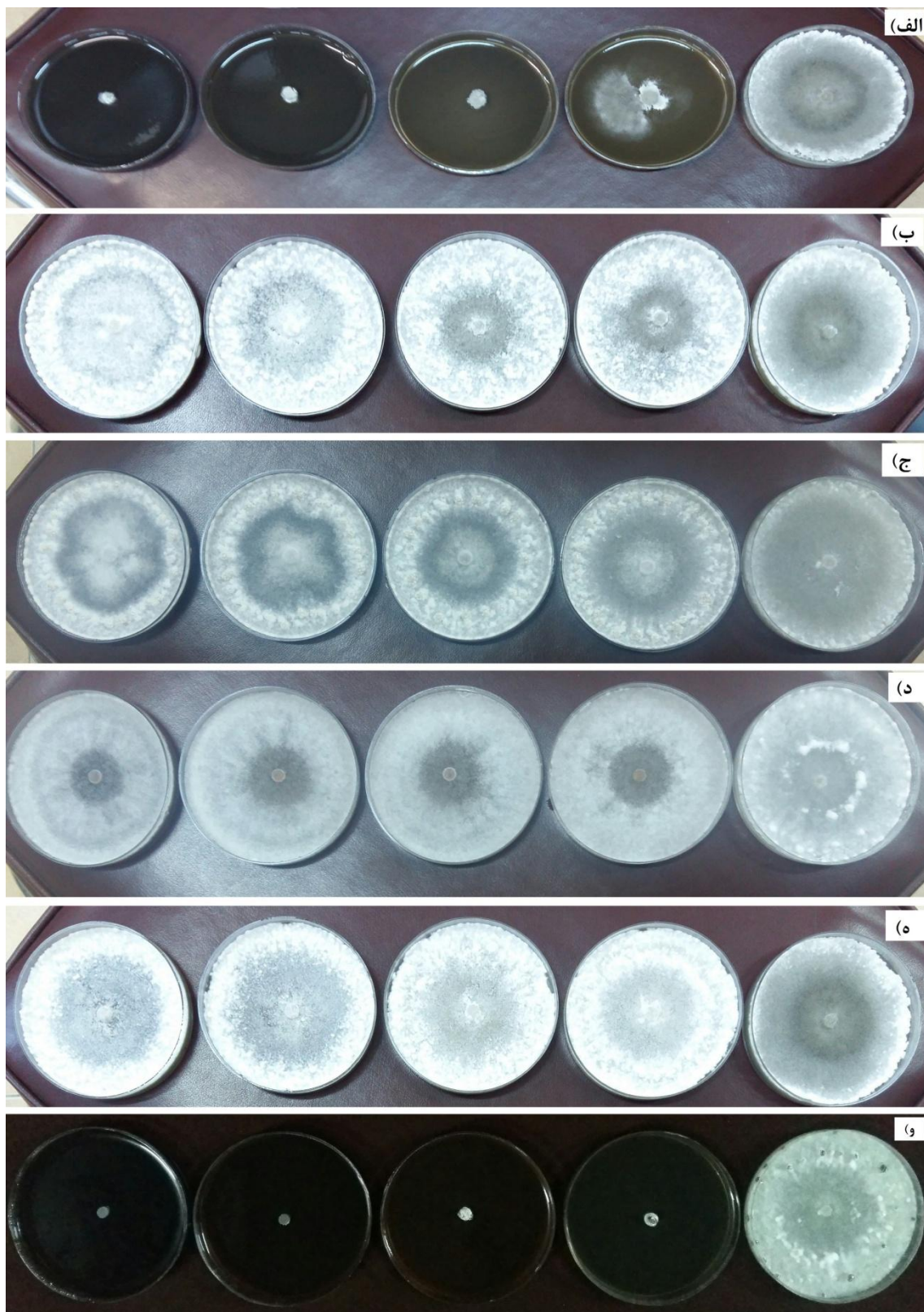
ضریب تغییرات = ۲۰/۴۷، \*\* معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد

با توجه به نتایج به دست آمده (شکل‌های ۳-۲۴ و ۳-۲۵)، ذرات نقره خالص بیشترین اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی (۱۰۰ درصد) قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم را داشته است. در بین نمونه‌های تهیه شده، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  روی قارچ اسکروتینیا اسکروشیوروم اثر بازدارندگی بیشتری (۸۶ درصد) نسبت به قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم (۲۱ درصد) داشته است. اثر ضدقارچی نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  و  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  نیز بررسی شد. نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  نیز روی قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم اثر بازدارندگی داشته (۳۴ درصد) اما بر روی قارچ اسکروتینیا اسکروشیوروم اثر بازدارندگی نداشته است (صفر درصد).



شکل ۳-۲۴: تأثیر ترکیبات مختلف به کار رفته در این پژوهش و غلظت‌های متفاوت آن‌ها بر رشد میسلیمی قارچ فوزاریوم گرمینه‌آروم. (الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ، (ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، (ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ، (د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ، (ه)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و (و)  $\text{AgNO}_3$ . غلظت نمونه‌ها در هر پتری حاوی محیط کشت به ترتیب از راست به چپ ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر



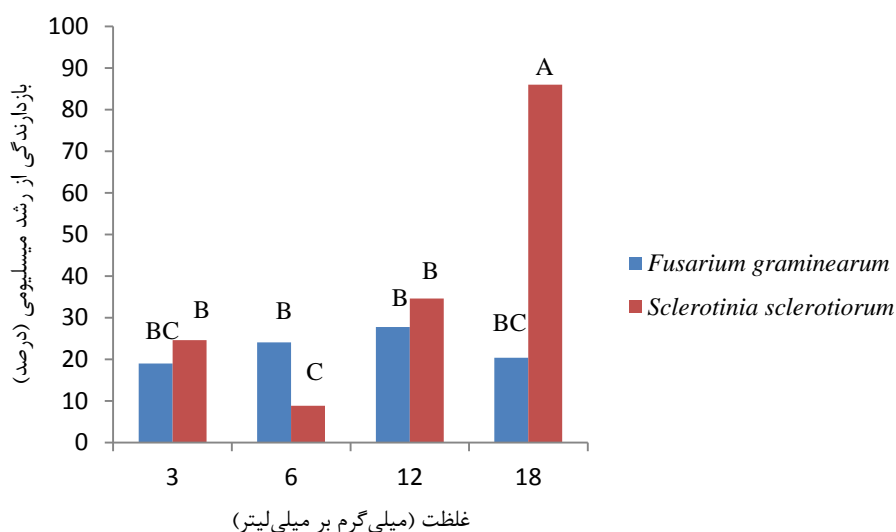


شکل ۳-۲۵: تأثیر ترکیبات مختلف به کار رفته در این پژوهش و غلظت‌های متفاوت آن‌ها بر رشد میسلیومی قارچ *اسکلروتینیا اسکروشپوروم*.  
 الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ، ب)  $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac}))_2$ ، ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ، د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ، ه)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  
 و)  $\text{AgNO}_3$ . غلظت نمونه‌ها در هر پتری حاوی محیط کشت به ترتیب از راست به چپ ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

شش روز پس از کشت، پتری شاهد به طور کامل پر شد و داده‌های روز ششم مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان چنین نتیجه گرفت که این نمونه‌ها بر رشد قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم در مقایسه با قارچ اسکروتینیا/اسکروشیوروم اثر بازدارندگی بسیار زیادی داشته‌اند.

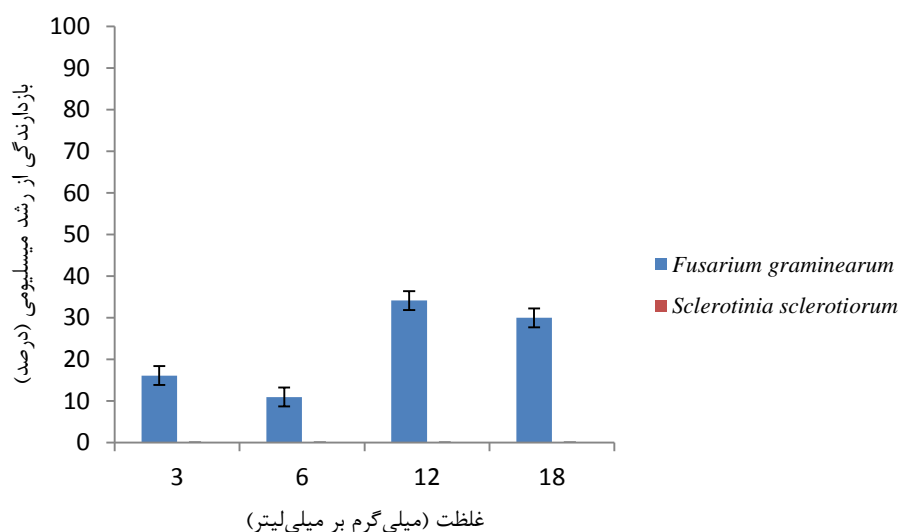
به جز نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  که در غلظت ۱۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی بالای (۳۶ درصد) داشته است، در بقیه موارد بیشترین اثر بازدارندگی مربوط به غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از نمونه‌ها در محیط کشت قارچ است (شکل ۳-۲۵).

در نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  با توجه به نتایج به دست آمده، بیشترین اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ اسکروتینیا/اسکروشیوروم به غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر مربوط می‌شود (۸۶ درصد). همانطور که در شکل ۳-۲۶ مشاهده می‌شود، در قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم غلظت ۱۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی بیشتری (۲۸ درصد) نسبت به غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر داشته است. کمترین اثر بازدارندگی در قارچ اسکروتینیا/اسکروشیوروم در غلظت ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۹ درصد) و در قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم در غلظت ۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۱۹ درصد) مشاهده شد.



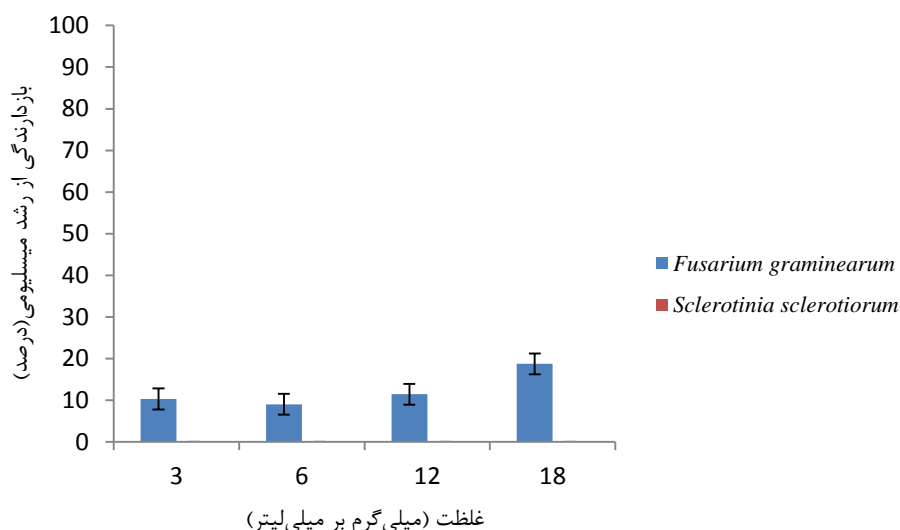
شکل ۳-۲۶: اثر نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  بر بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر

با توجه شکل ۳-۲۷ در همه غلظت‌های نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ اسکروتینیا اسکروشیوروم مشاهده نمی‌شود و این ترکیب اثر بازدارندگی بر قارچ اسکروتینیا اسکروشیوروم ندارد. بیشترین اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی در قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم در غلظت ۱۲ میلی گرم بر میلی لیتر (۳۴ درصد) و کمترین اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی در غلظت ۶ میلی گرم بر میلی لیتر وجود دارد (۱۱ درصد).



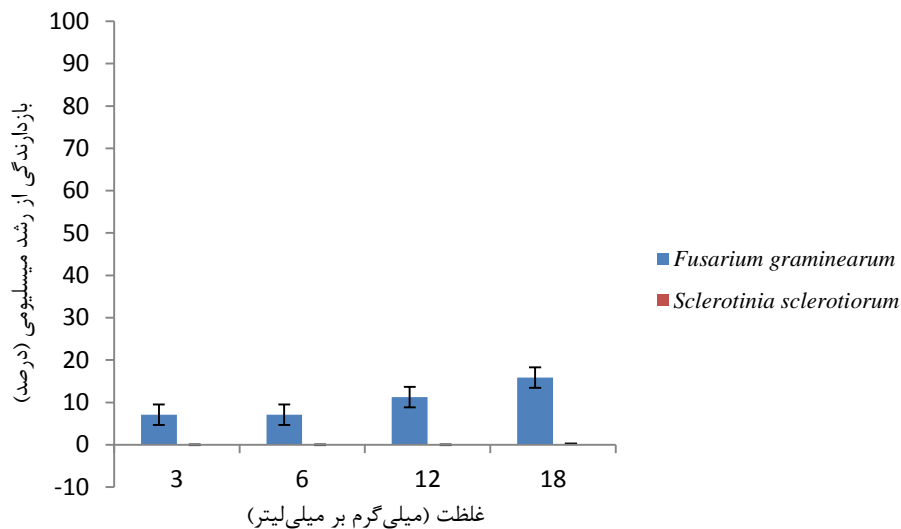
شکل ۳-۲۷: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  بر بازدارندگی از رشد میسلیومی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروتیوروم در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر

در نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  نیز برای قارچ اسکروتینیا اسکروتیوروم اثر بازدارندگی از رشد میسلیومی وجود ندارد. در قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم در غلظت ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر بیشترین اثر بازدارندگی (۱۹ درصد) و در غلظت ۶ میلی گرم بر میلی لیتر کمترین اثر بازدارندگی (۹ درصد) مشاهده می‌شود که این نتایج در شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است.



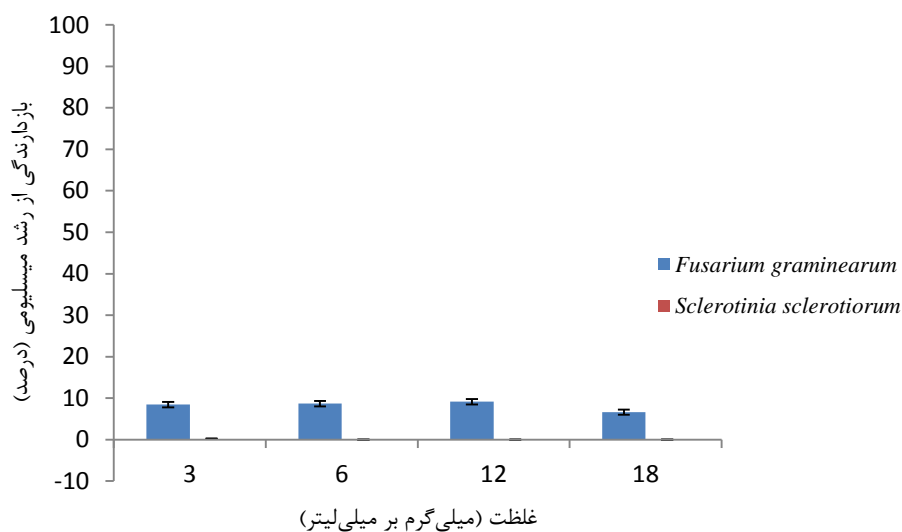
شکل ۳-۲۸: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  بر بازدارندگی از رشد میسلیومی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروتیوروم در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر

با توجه به نتایج به دست آمده از شکل ۳-۲۹، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI$  اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی بر قارچ *اسکلروتینیا اسکروشیوروم* نداشته است. این اثر در قارچ *فوزاریوم گرامینه آروم* در غلظت ۱۸ میلی لیتر به بیشترین مقدار (۱۶ درصد) و در غلظت ۳ میلی گرم بر میلی لیتر به کمترین مقدار (۷ درصد) می رسد.



شکل ۳-۲۹: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI$  بر بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ های *فوزاریوم گرامینه آروم* و *اسکلروتینیا اسکروشیوروم* در غلظت های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر

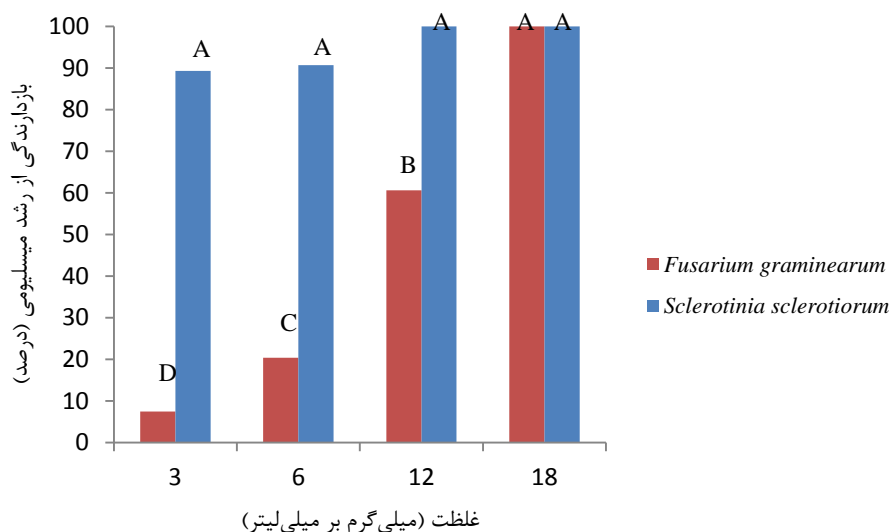
بر اساس نتایج به دست آمده (شکل ۳-۳۰) نانوذرات  $Fe_3O_4$  نیز اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی در قارچ *اسکلروتینیا اسکروشیوروم* از خود نشان نمی دهد ولی در قارچ *فوزاریوم گرامینه آروم* اثر بازدارندگی کمی دارد. بیشترین اثر بازدارندگی (۹ درصد) به غلظت ۱۲ میلی گرم بر میلی لیتر و کمترین اثر بازدارندگی (۶ درصد) نیز به ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر مربوط می شود.



شکل ۳-۳: اثر نانوذرات  $Fe_3O_4$  بر بازدارندگی از رشد میسلیمی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

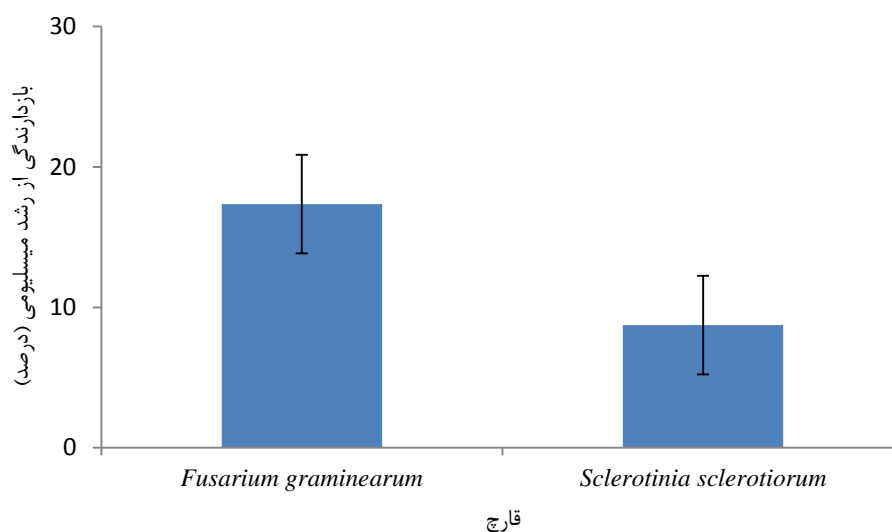
در مورد ذرات نقره خالص با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۳-۳۱، بیشترین اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی (۱۰۰ درصد) قارچ‌های اسکروتینیا اسکروشیوروم و فوزاریوم گرامینه‌آروم در غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر مشاهده شد. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات نقره خالص در غلظت‌های کمتر، در قارچ اسکروتینیا اسکروشیوروم اثر بازدارندگی از رشد میسلیمی بیشتری نسبت به قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم داشته است.





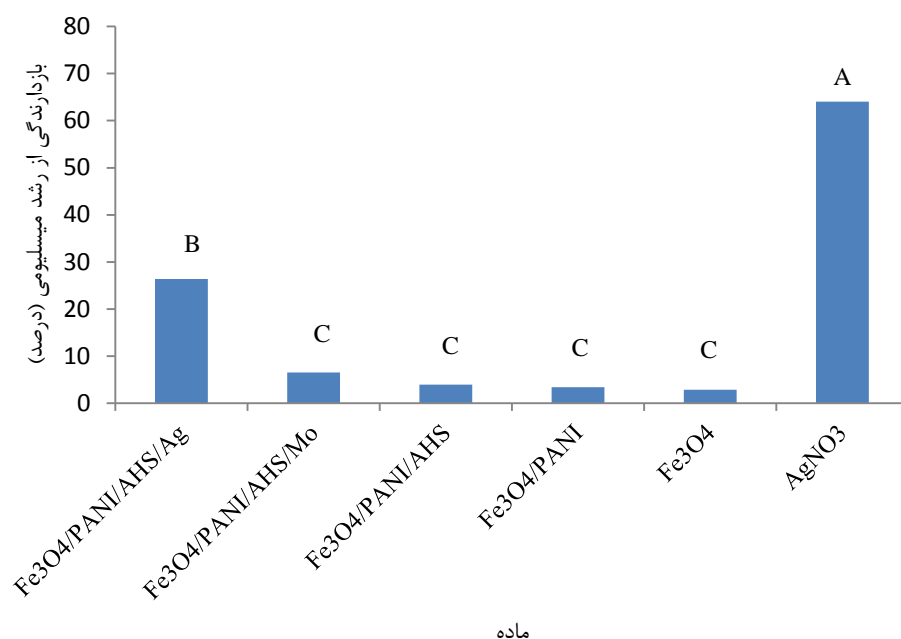
شکل ۳-۳۱: اثر ذرات نقره خالص بر بازدارندگی از رشد میسلیومی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشسیوروم در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

همانطور که در شکل ۳-۳۲ نشان داده شده است نمونه‌های مورد استفاده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  و  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  و ذرات نقره خالص) بر روی قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم اثر بازدارندگی از رشد میسلیومی بیشتری (۳/۱۷ درصد) نسبت به قارچ اسکروتینیا اسکروشسیوروم (۷/۸ درصد) دارند. از لحاظ آماری نیز اختلاف معنی‌داری بین اثر بازدارندگی نمونه‌ها بر رشد میسلیومی دو قارچ وجود دارد ( $p \leq 0.01$ ).



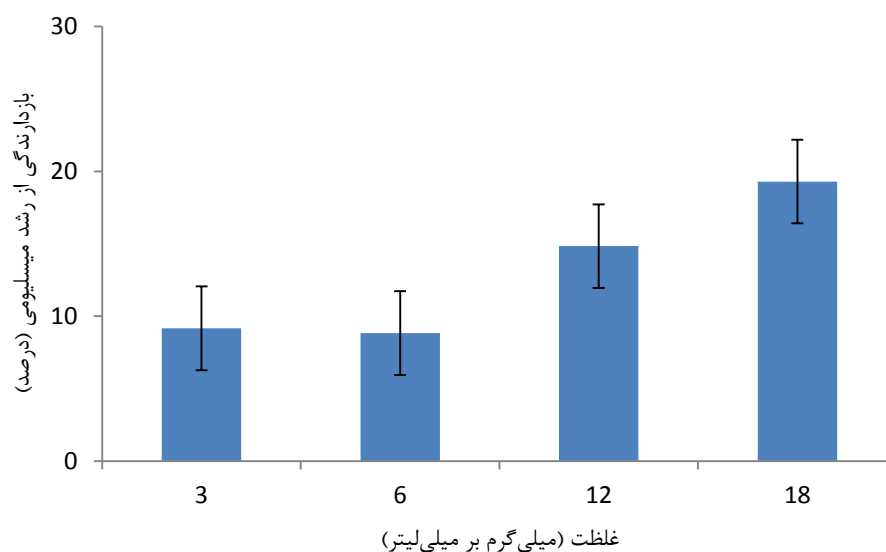
شکل ۳-۳۲: اثر کلی نمونه‌های استفاده شده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  و ذرات نقره خالص) بر بازدارندگی از رشد میسلیومی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشپیوروم در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

شکل ۳-۳۳ اثر بازدارندگی از رشد میسلیومی دو قارچ فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشپیوروم را برای هر نمونه به طور میانگین نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات نقره خالص بیشترین اثر بازدارندگی را از خود نشان داده است. در بین نمونه‌های تهیه شده، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  بیشترین اثر بازدارندگی از رشد میسلیومی (۲۶/۴ درصد) را برای هر دو قارچ دارد. از لحاظ آماری اختلاف معنی‌داری در اثر بازدارندگی ذرات نقره خالص و نمونه‌های تهیه شده وجود دارد. نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  و  $Fe_3O_4/PANI$  و نانوذرات  $Fe_3O_4$  نیز در بازدارندگی از رشد میسلیومی قارچ‌ها از لحاظ آماری اختلاف معنی‌داری ندارند.



شکل ۳-۳۳: اثر هر نمونه بر بازدارندگی از رشد میسلیمیوم قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم به صورت میانگین در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

با توجه به نتایج آورده شده در شکل ۳-۳۴، با افزایش غلظت نمونه مورد استفاده (نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، نانوکامپوزیت‌های Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/Ag، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI/AHS/MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> و ذرات نقره خالص) میزان رشد میسلیمیوم قارچ‌ها کاهش یافته است. به طوری که در غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بیشترین اثر بازدارندگی از رشد میسلیمیوم قارچ‌ها (۱۹/۳ درصد) مشاهده می‌شود. بین غلظت‌های مختلف نمونه‌ها در بازدارندگی از رشد میسلیمیوم قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم، اختلاف معنی‌داری از نظر آماری وجود ندارد.



شکل ۳-۳: اثر غلظت‌های مختلف نمونه‌های استفاده شده (نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و ذرات نقره خالص) بر بازدارندگی از رشد میسلیمیوم قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینینیا اسکروشیوروم

اثر بازدارندگی از رشد میسلیمیوم قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینینیا اسکروشیوروم در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و ذرات نقره خالص به طور خلاصه در جدول ۳-۱۴ بیان شده است.

جدول ۳-۱۴: اثر بازدارندگی از رشد میسلیومی قارچ‌های فوزاریوم گرامینه‌آروم و اسکروتینیا اسکروشیوروم در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، برای نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  و  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  ذرات نقره خالص

قارچ	نمونه	بازدارندگی از رشد میسلیومی (درصد)			
فوزاریوم گرامینه‌آروم	$Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$	۱۹/۰۵	۲۴/۱۳	۲۷/۸۰	۲۰/۴۵
	$Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$	۱۶/۱۲	۱۰/۹۹	۳۴/۱۸	۳۰/۰۲
	$Fe_3O_4/PANI/AHS$	۱۰/۲۷	۹/۰	۱۱/۴۱	۱۸/۷۲
	$Fe_3O_4/PANI$	۷/۰۸	۷/۱۱	۱۱/۲۴	۱۵/۸۵
	$Fe_3O_4$	۸/۴۵	۸/۶۷	۹/۱۳	۶/۶۱
	$AgNO_3$	۷/۴۹	۲۰/۴۶	۶۰/۶۵	۱۰۰
اسکروتینیا اسکروشیوروم	$Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$	۲۴/۶۵	۸/۹۰	۳۴/۶۱	۸۶/۰۳
	$Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$	۰	۰	۰	۰
	$Fe_3O_4/PANI/AHS$	۰	۰	۰	۰
	$Fe_3O_4/PANI$	۰	۰	۰	۰/۲۳
	$Fe_3O_4$	۰/۲۳	۰	۰	۰
	$AgNO_3$	۸۹/۳۱	۹۰/۷۳	۱۰۰	۱۰۰
		۳	۶	۱۲	۱۸
		غلظت (میلی‌گرم بر میلی‌لیتر)			

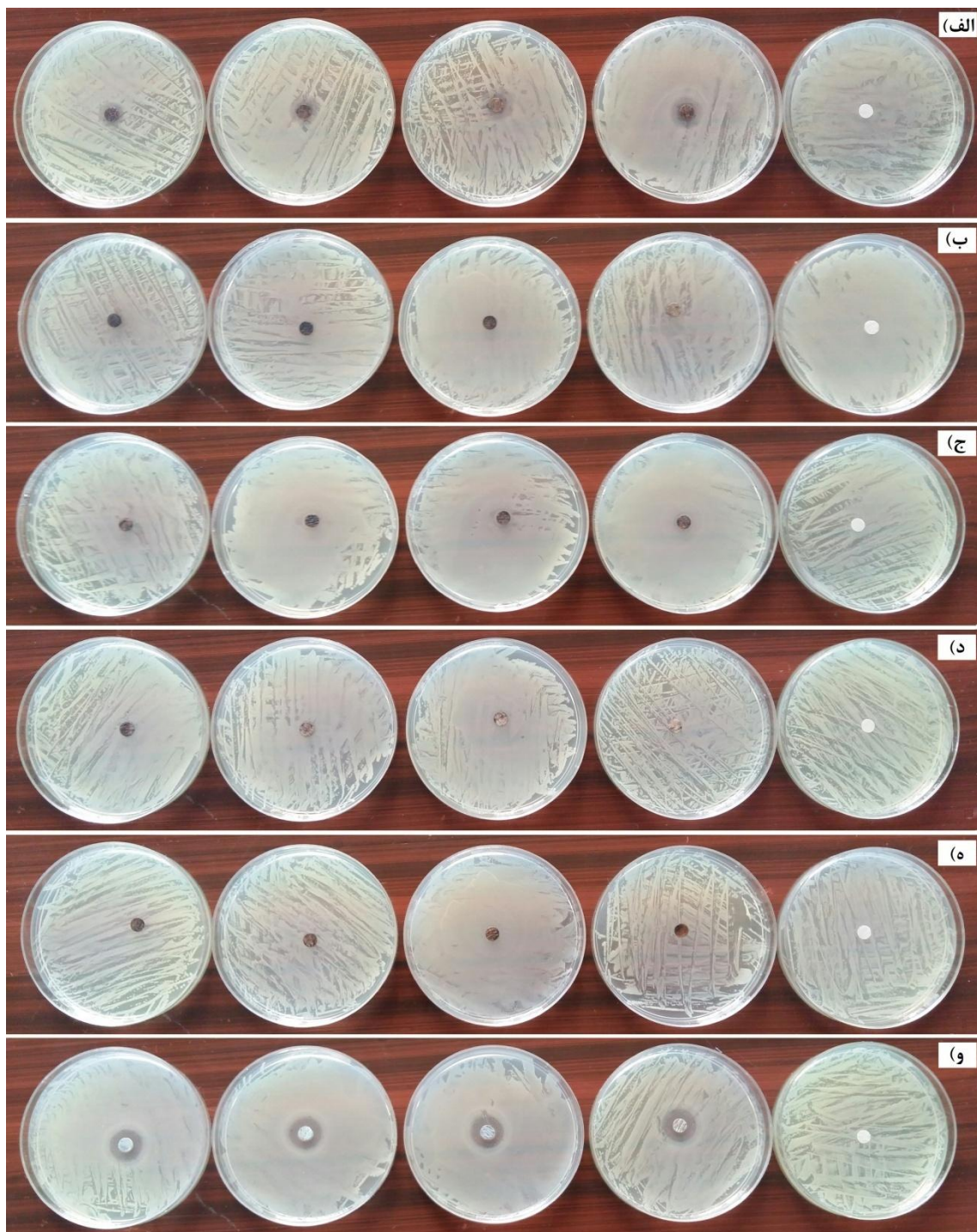
### ۳-۵-۲- بررسی فعالیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$

فعالیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  روی دو باکتری سودوموناس سیرینگگی و گونه‌ای از جنس *Zantomonas* مورد بررسی قرار گرفت. چهار غلظت متفاوت (۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) از ترکیب  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  تهیه و روی دیسک‌های کاغذی تزریق گردید. سپس دیسک‌ها بر روی محیط کشت که باکتری روی آن کشت داده شده بود قرار داده شد. میزان قطر هاله بازدارنده از رشد پس از ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد. نتایج تجزیه واریانس داده‌ها در جدول ۳-۱۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود اثر مربوط به نوع باکتری، نوع مواد تهیه شده، اثر متقابل ماده و باکتری در سطح یک درصد معنی‌دار بوده است ( $p \leq 0.01$ ). غلظت‌های مختلف مواد تهیه شده در سطح احتمال پنج درصد با هم اختلاف معنی‌دار نشان دادند.

جدول ۱۵-۳: تجزیه واریانس مقادیر هاله بازدارنده از رشد باکتری‌های *Xanthomonas* sp. و *Pseudomonas syringae* تحت تیمار مواد مورد بررسی در این پژوهش

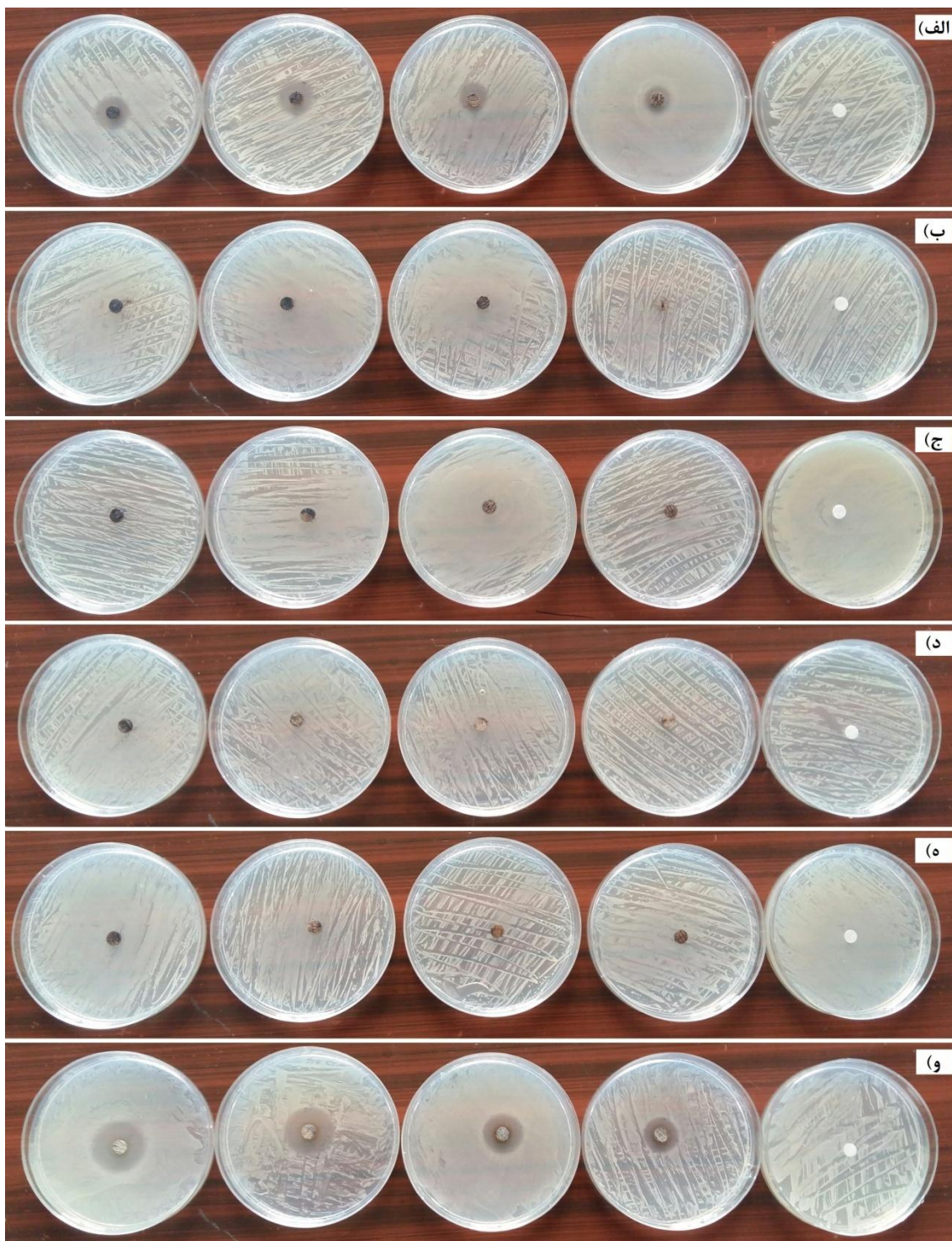
F	میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	منبع
**۱۲۲/۹۵۱۲	۱۴۰/۰۲۸	۱۴۰/۰۲۸	۱	باکتری
**۴۶۰/۱۰۸۵	۵۲۴/۰۱۳	۲۶۲۰/۰۶۳	۵	ماده
**۴۱/۴۵۷۳	۴۷/۲۱۵	۲۳۶/۰۷۶	۵	باکتری×ماده
*۳/۸۳۳۳	۴/۳۶۶	۱۳/۰۹۷	۳	غلظت
<sup>ns</sup> ۱/۳۹۴۳	۱/۵۸۸	۴/۷۶۴	۳	باکتری×غلظت
۰/۶۲۹۷	۰/۷۱۷	۱۰/۷۵۷	۱۵	ماده×غلظت
۰/۷۱۰۲	۰/۸۰۹	۱۲/۱۳۲	۱۵	باکتری×ماده×غلظت
	۱/۱۳۹	۱۰۹/۳۳۳	۹۶	خطا
		۳۱۴۶/۲۵۰	۱۴۳	کل

ضریب تغییرات = ۱۰/۴۵، <sup>ns</sup> معنی‌دار نبودن، \*\* معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد، \* معنی‌دار در سطح احتمال پنج درصد



شکل ۳-۳۵: تأثیر ترکیبات مختلف بررسی شده در این پژوهش و غلظت‌های متفاوت آن‌ها بر باکتری سودوموناس سیرینگی. (الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ، (ب)  $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac}))_2$ ، (ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ، (د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ، (ه)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و (و)  $\text{AgNO}_3$ . غلظت نمونه‌ها در هر دیسک قرار داده شده روی محیط کشت به ترتیب از راست به چپ ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر



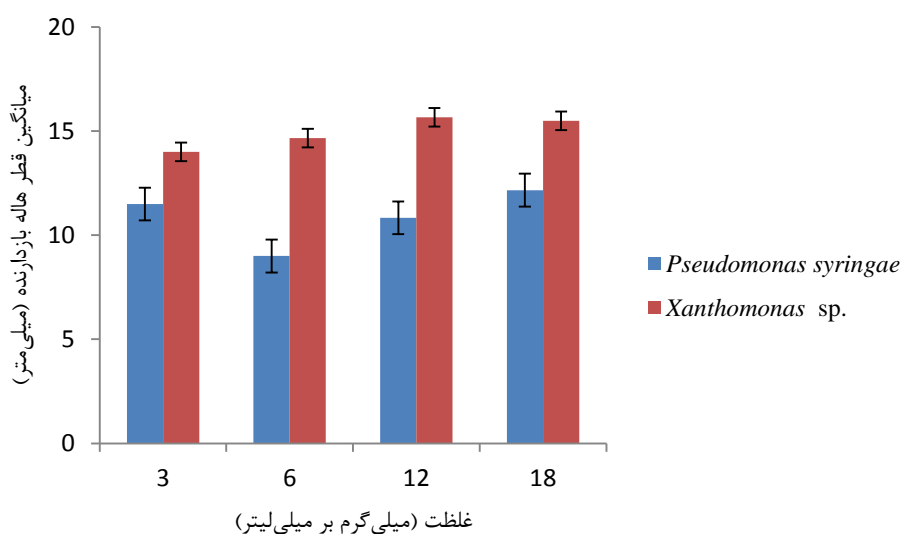


شکل ۳-۳۶: تأثیر ترکیبات مختلف بررسی شده در این پژوهش و غلظت‌های متفاوت آن‌ها بر باکتری زانتوموناس. (الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ، (ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، (ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}$ ، (د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ، (ه)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{AgNO}_3$ . غلظت نمونه‌ها در هر دیسک قرار داده شده روی محیط کشت به ترتیب از راست به چپ ۰، ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر



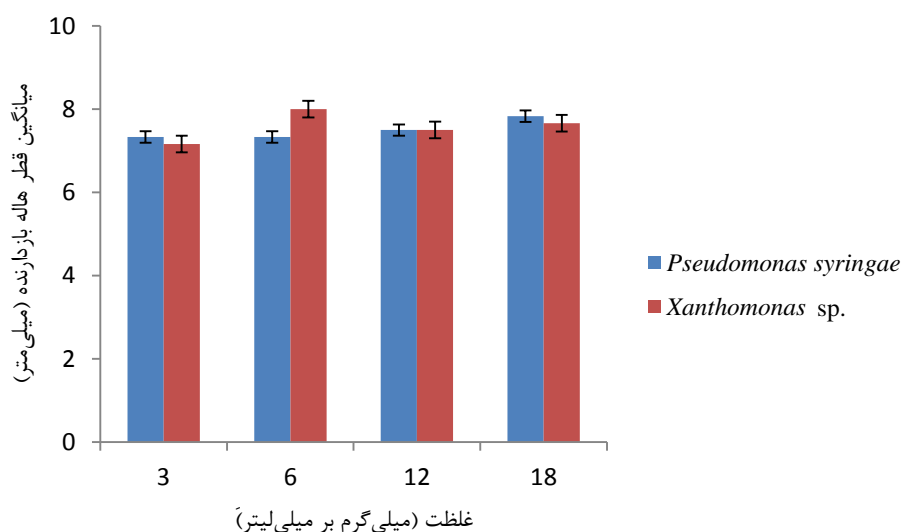
با توجه به نتایج به دست آمده (شکل‌های ۳-۳۵ و ۳-۳۶)، ذرات نقره خالص بیشترین اثر بازدارندگی را بر رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی (۱۶ میلی‌متر) و زانتوموناس (۲۲/۶ میلی‌متر) داشته است. در بین نمونه‌های تهیه شده، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  روی باکتری زانتوموناس اثر بازدارندگی بیشتری (۱۵/۶ میلی‌متر) نسبت به باکتری سودوموناس سیرینگی (۱۲/۱ میلی‌متر) داشته است. اثر ضدباکتریایی نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  و  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  نیز بررسی گردید.

با توجه به نتایج خاصیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ، در باکتری سودوموناس سیرینگی بیشترین قطر هاله بازدارنده از رشد به غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر مربوط می‌شود (۱۲/۱ میلی‌متر). همانطور که در شکل ۳-۳۷ نشان داده شده است، در باکتری زانتوموناس، غلظت ۱۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر هاله بازدارنده بیشتری (۱۵/۶ میلی‌متر) نسبت به غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۱۵/۵ میلی‌متر) داشته است. کمترین قطر هاله بازدارنده در باکتری سودوموناس سیرینگی در غلظت ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۹ میلی‌متر) و در باکتری زانتوموناس در غلظت ۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۱۴ میلی‌متر) مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۳۷. اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

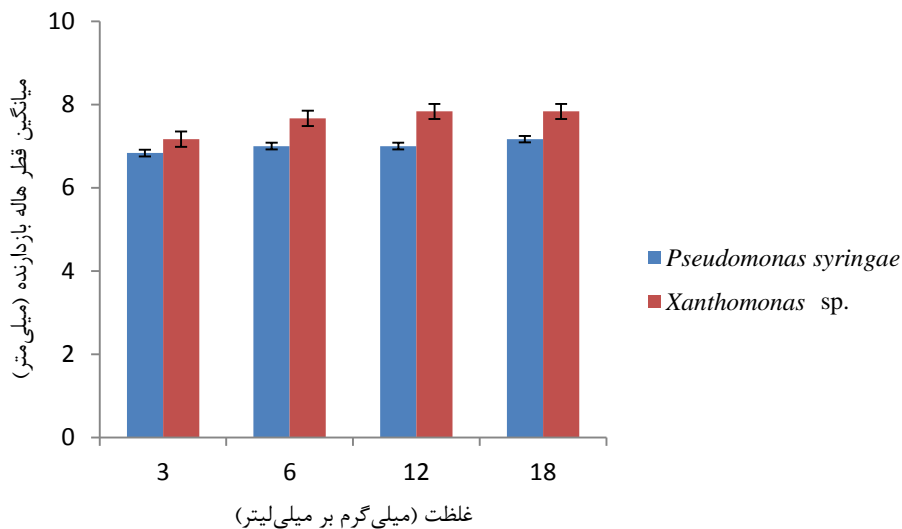
با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۳-۳۸، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  در غلظت‌های مختلف تأثیر تقریباً مشابهی در بازدارندگی از رشد باکتری‌ها داشته است. همانطور که مشاهده می‌شود این نانوکامپوزیت بیشترین قطر هاله بازدارنده (۷/۸ میلی‌متر) را در باکتری سودوموناس سیرینگی در غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و در باکتری زانتوموناس در غلظت ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۸ میلی‌متر) ایجاد کرده است. کمترین قطر هاله بازدارنده به وسیله این نانوکامپوزیت در باکتری سودوموناس سیرینگی در غلظت‌های ۳ و ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۷/۳ میلی‌متر) و در باکتری زانتوموناس در غلظت ۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۷/۱ میلی‌متر) مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۳۸: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

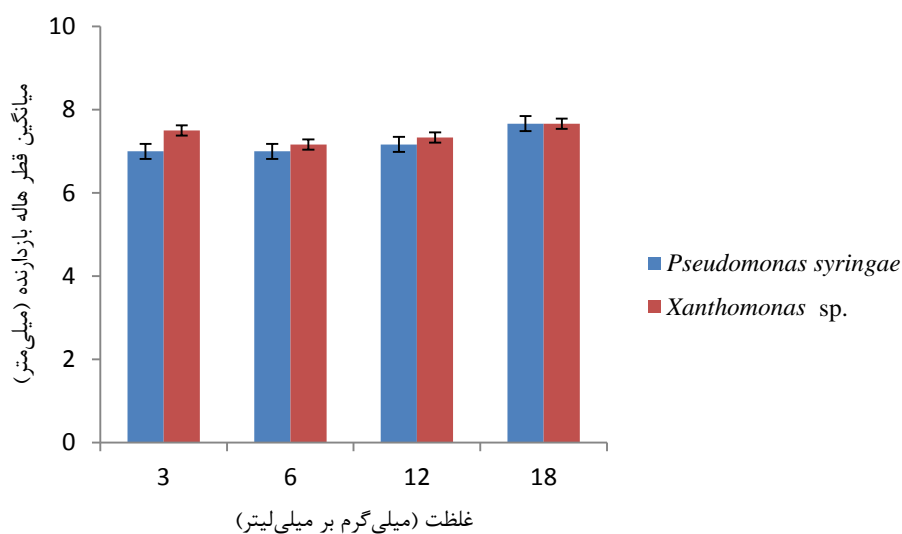
نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  نیز اثر بازدارندگی مشابهی بر رشد باکتری‌های زانتوموناس و سودوموناس سیرینگی در غلظت‌های مختلف دارد. نانوکامپوزیت با غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بر باکتری سودوموناس سیرینگی، بیشترین اثر بازدارندگی از رشد (۷/۱ میلی‌متر) را داشته و کمترین تأثیر مربوط به غلظت ۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۶/۸ میلی‌متر) بوده است. در باکتری زانتوموناس نیز

بیشترین هاله بازدارنده (۷/۸ میلی‌متر) در غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و کمترین هاله بازدارنده (۷/۱ میلی‌متر) در غلظت ۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر مشاهده می‌شود که این نتایج در شکل ۳-۳۹ نشان داده شده است.



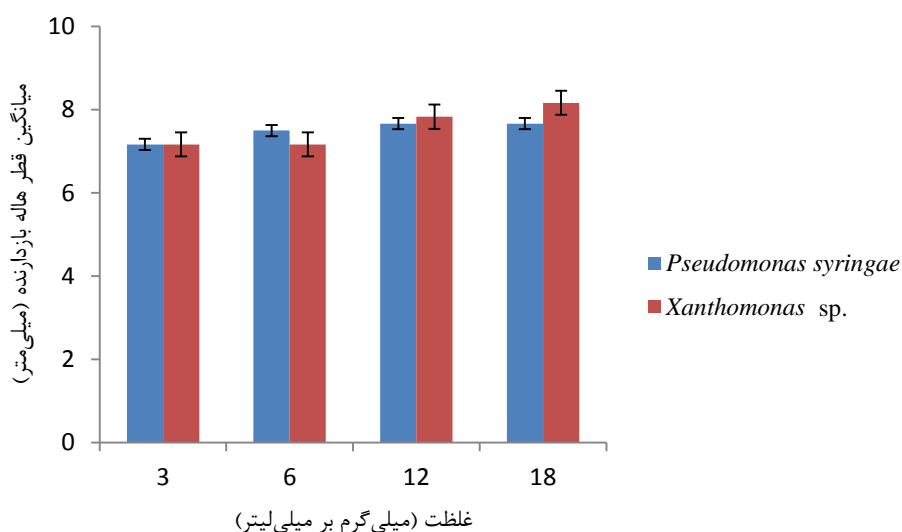
شکل ۳-۳۹: اثر نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

همانطور که در شکل ۳-۴۰ نشان داده شده است، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI$  در غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر با ایجاد هاله بازدارنده یکسان (۷/۶ میلی‌متر) در باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس اثر بازدارندگی یکسانی بر رشد آن‌ها داشته است. کمترین اثر بازدارندگی از رشد در باکتری سودوموناس سیرینگی به غلظت‌های ۳ و ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۷ میلی‌متر) و در باکتری زانتوموناس به غلظت ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (۷/۱ میلی‌متر) مربوط می‌شود.



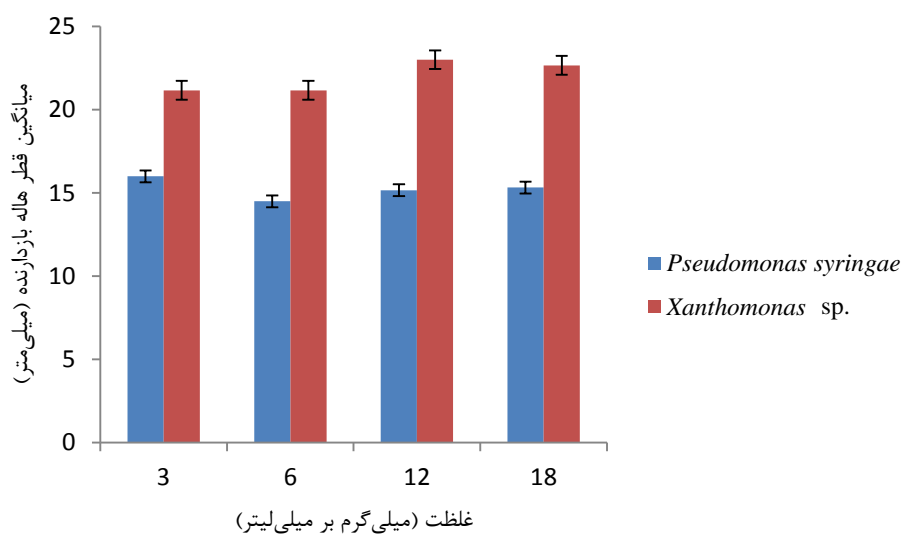
شکل ۳-۴۰: اثر نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر

بر اساس نتایج به دست آمده از شکل ۳-۴۱، نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در غلظت‌های ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر اثر بازدارندگی یکسانی بر رشد باکتری سودوموناس سیرینگی داشته است (۷/۶ میلی متر). در غلظت ۳ میلی گرم بر میلی لیتر کمترین اثر بازدارندگی (۷/۱ میلی لیتر) را بر رشد باکتری سودوموناس سیرینگی داشته است. در باکتری زانتوموناس نیز بیشترین اثر بازدارندگی از رشد (۸/۱ میلی متر) به غلظت ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر و کمترین اثر بازدارندگی از رشد (۷/۱ میلی متر) به غلظت ۳ میلی گرم بر میلی لیتر مربوط می شود.



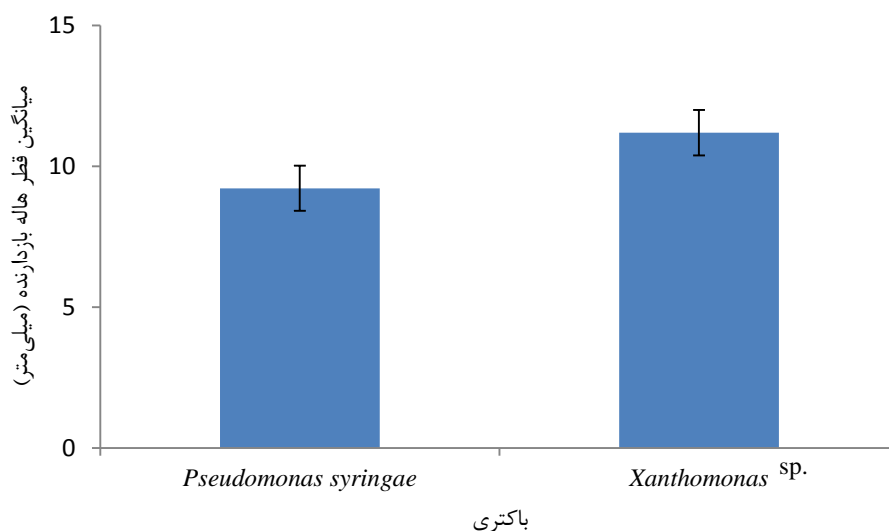
شکل ۳-۴۱: اثر نانوذرات  $Fe_3O_4$  بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۳-۴۲، خاصیت ضدباکتریایی ذرات نقره خالص در باکتری سودوموناس سیرینگی در غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بیشترین (۱۵/۳ میلی‌متر) و در غلظت ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر کمترین اثر بازدارندگی از رشد (۱۴/۵ میلی‌متر) را داشته است. این ذرات در باکتری زانتوموناس نیز بیشترین اثر بازدارندگی از رشد (۲۲/۶ میلی‌متر) را در غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و کمترین اثر بازدارندگی از رشد (۲۱/۶ میلی‌متر) را در غلظت‌های ۳ و ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر داشته است.



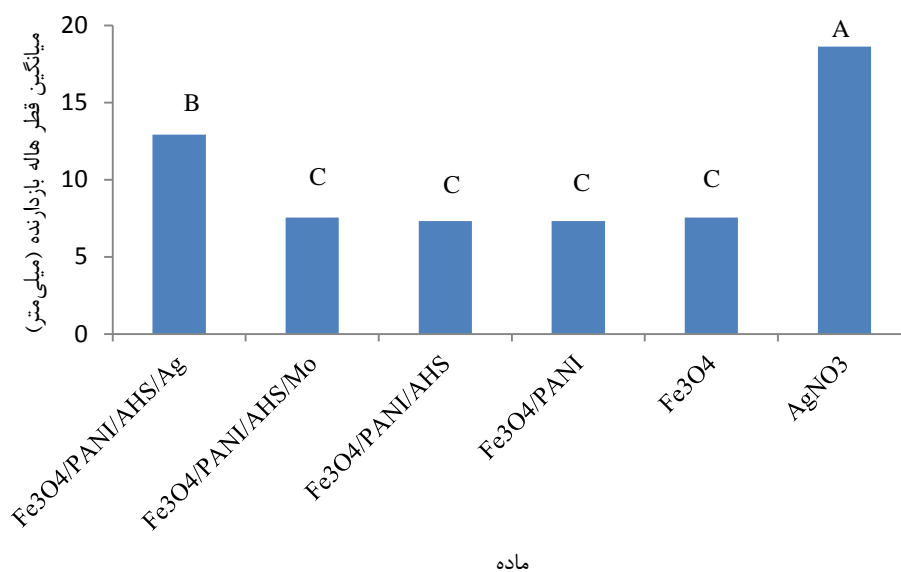
شکل ۳-۴۲: اثر ذرات نقره خالص بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر

نتایج بررسی ضدباکتریایی (شکل ۳-۴۳) نشان داد که در مجموع ترکیبات مورد بررسی، باکتری زانتوموناس دارای بیشترین میانگین قطر هاله بازدارنده (۱۱/۱۹ میلی متر) و باکتری سودوموناس سیرینگی دارای کمترین میانگین قطر هاله بازدارنده (۹/۲۲ میلی متر) بوده است.



شکل ۳-۴۳: اثر کلی نمونه‌های استفاده شده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  و  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ) و ذرات نقره خالص بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی گرم بر میلی لیتر

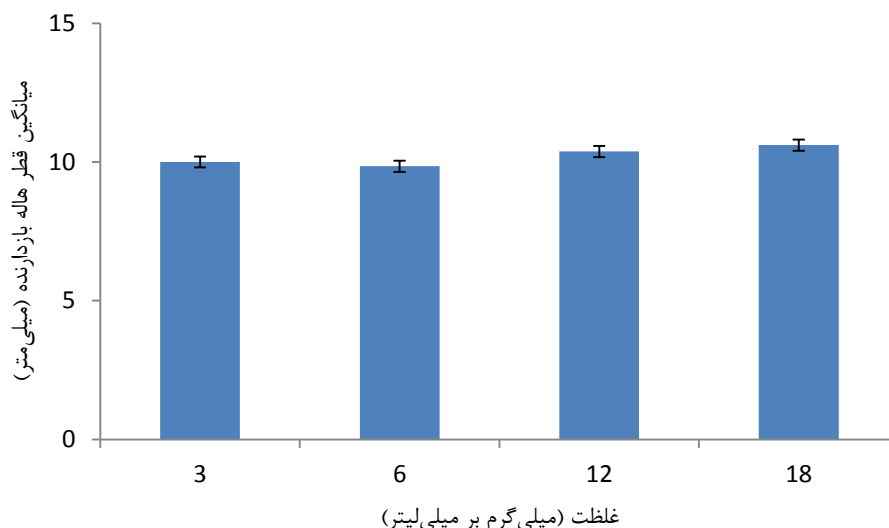
اثر ضدباکتریایی نمونه‌های مورد استفاده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  و ذرات نقره خالص)، در شکل ۳-۴۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، ذرات نقره خالص بیشترین اثر بازدارندگی از رشد ( $18/6$  میلی‌متر) را داشته است. در بین نمونه‌های تهیه شده، نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  بیشترین اثر بازدارندگی از رشد ( $12/9$  میلی‌متر) را برای هر دو باکتری داشته است. از لحاظ آماری اختلاف معنی‌داری در اثر بازدارندگی ذرات نقره خالص و نمونه‌های تهیه شده وجود دارد. نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  و  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$  و نانوذرات  $Fe_3O_4$  نیز در بازدارندگی از رشد باکتری‌ها از لحاظ آماری، اختلاف معنی‌داری ندارند.



شکل ۳-۴۴: اثر ترکیبات مختلف بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس به صورت میانگین در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۳-۴۵، با افزایش غلظت نمونه مورد استفاده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  و ذرات نقره خالص) میزان رشد

باکتری کاهش یافته است؛ به طوری که بیشترین هاله بازدارنده (۱۰/۶ میلی‌متر) در غلظت ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر مشاهده می‌شود. بین غلظت‌های مختلف نمونه‌ها در بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس اختلاف معنی‌داری از نظر آماری وجود ندارد.



شکل ۳-۴: اثر غلظت‌های مختلف نمونه‌های استفاده شده (نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  و ذرات نقره خالص) بر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس

اثر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برای نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$  و ذرات نقره خالص به طور خلاصه در جدول ۳-۱۶ بیان شده است.



جدول ۳-۱۶: اثر بازدارندگی از رشد باکتری‌های سودوموناس سیرینگی و زانتوموناس در غلظت‌های ۰.۳، ۰.۶، ۱۲ و ۱۸ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، برای نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/PANI$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$ ،  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  و ذرات نقره خالص

باکتری	نمونه	میانگین قطر هاله بازدارنده (میلی‌متر)			
سودوموناس سیرینگی	$Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$	۱۱/۵	۹	۱۰/۸۳	۱۲/۱۷
	$Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$	۷/۳۳	۷/۳۳	۷/۵	۷/۸۳
	$Fe_3O_4/PANI/AHS$	۶/۸۳	۷	۷	۷/۱۷
	$Fe_3O_4/PANI$	۷	۷	۷/۱۷	۷/۶۷
	$Fe_3O_4$	۷/۱۷	۷/۵	۷/۶۷	۷/۶۷
	$AgNO_3$	۱۶	۱۴/۵	۱۵/۱۷	۱۵/۳۳
زانتوموناس	$Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$	۱۴	۱۴/۶۷	۱۵/۶۷	۱۵/۵
	$Fe_3O_4/PANI/AHS/MoO_2(acac)_2$	۷/۱۷	۸	۷/۵	۷/۶۷
	$Fe_3O_4/PANI/AHS$	۷/۱۷	۷/۶۷	۷/۸۳	۷/۸۳
	$Fe_3O_4/PANI$	۷/۵	۷/۱۷	۷/۳۳	۷/۶۷
	$Fe_3O_4$	۷/۱۷	۷/۱۷	۷/۸۳	۸/۱۷
	$AgNO_3$	۲۱/۱۷	۲۱/۱۷	۲۳	۲۲/۶۷
		۳	۶	۱۲	۱۸
		غلظت (میلی‌گرم بر میلی‌لیتر)			

### ۳-۶- نتیجه گیری

کاتالیزور تهیه شده در این پژوهش کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها از خود نشان داد. این مطلب با نگاهی به نتایج جمع آوری شده در جدول ۳-۱۲ که عملکرد کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  را با کاتالیزورهای مشابه مقایسه می‌کند، قابل تصدیق است. داده‌های جدول ۳-۱۲ نشان می‌دهد که کاتالیزور  $Fe_3O_4/PANI/MoO_2(acac)_2$  نسبت به موارد گزارش شده دارای TOF بالاتری بوده است که نشان‌دهنده میزان کارایی بالای کاتالیزور در واکنش کاتالیزوری است.

بر اساس نتایج به دست آمده از بررسی فعالیت کاتالیزوری  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  در فرآیند کاهش ترکیبات نیتروآنیلین و مقایسه با نتایج سایر پژوهش‌های انجام شده [۵۹، ۸۸ و ۸۹]، نانوکامپوزیت تهیه شده دارای فعالیت کاتالیزوری برتر برای کاهش ۴-نیتروآنیلین و ۲-نیتروآنیلین است.

در بررسی فعالیت بیولوژیکی نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/PANI/AHS/Ag$  نیز می‌توان گفت نانوکامپوزیت تهیه شده در کنترل رشد قارچ‌ها و باکتری‌های مورد مطالعه در این پژوهش مؤثر بوده و نتایج به دست آمده با نتایج سایر محققان [۹۴-۹۰] مطابقت دارد.

### ۳-۷- آینده نگری

- انجام واکنش اپوکسایش آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$
- تثبیت سایر کمپلکس‌های مولیبدن و همچنین کمپلکس‌های وانادیم بر روی نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با پلی‌آنیلین.
- انجام واکنش کاهش کاتالیزوری برای سایر ترکیبات نیتروآروماتیک.
- بررسی اثرات زیست محیطی نانوکامپوزیت تهیه شده.
- انجام واکنش اکسایش الکل‌ها با کاتالیزور ناهمگن  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$



مراجع

- 1) Xu P. et al. (2012) "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review", *Sci. Total Environ.*, 424, pp 1-10.
- 2) Ozmen M. et al. (2010) "Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles", *Desal.*, 254, 1, pp 162-169.
- 3) Aryn S.T. and Pei-Yoong K. (2009) "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles", *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 55, pp 22-45.
- 4) Manoj B.G., Paula S.B. and Rajender S.V. (2013) "Nano-magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies", *Chem. Soc. Rev.*, 42, pp 3371-3393.
- 5) Ce Y., Jiajia W. and Yanglong H. (2011) "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications", *Chem. Commun.*, 47, pp 5130-5141.
- 6) Bashiru K.S. and Azlan A.A. (2016) "Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica", *J. Magn. Magn. Mater.*, 416, pp 275-291.
- 7) Ding C., Song N. and Zhenhua C. (2007) "Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill", *China Part.*, 5, pp 357-358.
- 8) Arami H., Stephen Z., Veisheh O. and Zhang M., (2011) "Chitosan-Coated Iron Oxide Nanoparticles", *Adv. Polym. Sci.*, 243, pp 163-184.
- 9) Yazdani F. and Seddigh M. (2016) "Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications", *Mater. Chem. Phys.*, pp 1-6.
- 10) Kraken M. et al. (2014) "Study of the growth process of magnetic nanoparticles obtained via the non-aqueous sol-gel method", *J. Mater. Sci.*, 49, pp 4705-4714.
- 11) Foroughi F., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Amighian J. and Saffar-Teluri A. (2015) "A designed magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-hydroxyapatite core-shell nanocomposite for Zn(II) removal with High efficiency", *Ceram. Int.*, 41, 5, pp 6844-6850.
- 12) Zhang H. and Zhu G. (2012) "One-step hydrothermal synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles immobilized on polyamide fabric", *Appl. Surf. Sci.*, 258, pp 4952-4959.
- 13) Wu W. et al. (2015) "Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 16.

- 14) Kurikka V.P. et al. (2002) "Magnetic Enhancement of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles by Sonochemical Coating", *Chem. Mater.*, 14, pp 1778-1787.
- 15) Fajaroh F. et al. (2012) "Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system", *Adv. Powder Technol.*, 23, pp 328-333.
- 16) Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J. and Couvreur P. (2012) "Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications", *Chem. Rev.*, 112, pp 5818-5878.
- 17) Wang L. et al. (2011) "Preparation of surface plasmon resonance biosensor based on magnetic core/shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/SiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 84, pp 484-490.
- 18) Bruce I.J. et al. (2004) "Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites", *J. Magn. Magn. Mater.*, 284, pp 145-160.
- 19) Wu W., He Q. and Jiang C. (2008) "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies", *Nanoscale Res. Lett.*, 3, pp 397-415.
- 20) Guerrero-Martinez A., Perez-Juste J. and Liz-Marzan L.M. (2010) "Recent Progress on Silica Coating of Nanoparticles and Related Nanomaterials", *Adv. Mater.*, 22, pp 1182-1195.
- 21) Arami H., Stephen Z., Veisheh O. and Zhang M. (2011) "Chitosan-Coated Iron Oxide Nanoparticles for Molecular Imaging and Drug Delivery", *Adv. Polym. Sci.*, 243, pp 163-184.
- 22) Marites P.M. and Chun Li. (2009) "Nanomaterials for the Life Sciences: Magn. Nanomaterials", Chapter 7, Vol. 4, p 259.
- 23) Ma Y. et al. (2015) "Fabrication of electromagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polyaniline nanofibers with high aspect ratio", *RSC Adv.*, 5, pp 9986-9992.
- 24) Tran H.D. et al. (2011) "The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures", *J. Mater. Chem.*, 21, pp 3534-3550.
- 25) Rao H. et al. (2017) "A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composites film modified glassy carbon electrode binding molecular imprinting technique for the determination of melamine", *Biosens. Bioelectron.*, 87, pp 1029-1035.
- 26) Yang T., Meng L., Zhao J., Wang X. and Jiao K. (2014) "Graphene-Based Polyaniline Arrays for Deoxyribonucleic Acid Electrochemical Sensor: Effect of Nanostructure on Sensitivity", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 21, pp 19050-19056.

- 27) Mahato N., Parveen N. and Cho M.H. (2015) "Synthesis of highly crystalline polyaniline nanoparticles by simple chemical route", *Mater. Lett.*, 161, pp 372-374.
- 28) Li Y., Zheng J.L., Feng J. and Jing X.L (2013) "Polyaniline Micro-/Nanostructures: Morphology Control and Formation Mechanism Exploration", *Chem. Papers*, 67, 8, pp 876-890.
- 29) Nazarzdeh Z.E. (2010) "Optimization Condition for the Synthesis of Polyaniline Nanoparticles by Chemical Oxidation Polymerization under Ultrasonic Irradiation and Inert Gas", *Appl. Res. Chem.*, 4, 13, pp 83-91.
- 30) Xu Y., Dai L., Chen J., Gal J.Y., and Wu H. (2007) "Synthesis and Characterization of Aniline and Aniline-o-Sulfonic Acid Copolymers", *Eur. Polym. J.*, 43, pp 2072-2079.
- 31) Rahman M.M. and Elaissari A. (2010) "Organic-Inorganic Hybrid Magnetic Latex", *Adv. Polym. Sci.*, 233, pp 237-281.
- 32) Päuser S. et al. (1997) "liposome-encapsulated superparamagnetic iron oxide particles as markers in an MRI-guided search for tumorspecific drug carriers", *Anti-Cancer Drug Des.*, 12, 2, pp 125-135.
- 33) Mahdavian A.R. and Mirrahimi.M.A.S. (2010) "Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification", *Chem. Eng. J.*, 159, pp 264-271.
- 34) Brazel C.S. (2009) "Magnetothermally-responsive Nanomaterials: Combining Magnetic Nanostructures and Thermally-Sensitive Polymers for Triggered Drug Release", *Pharm. Res.*, 26, 3, pp 644-656.
- 35) Belaabed B. et al. (2012) "Synthesis and characterization of hybrid conducting composites based on polyaniline/magnetite fillers with improved microwave absorption properties", *J. Alloys Compd.*, 527, pp 137-144.
- 36) Hu A., Yee G.T. and Lin W. (2005) "Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 36, pp 12486-12487.
- 37) Ghorbani-Choghamarani A., Darvishnejad Z. and Tahmasbi B. (2015) "Schiff base complexes of Ni, Co, Cr, Cd and Zn supported on magnetic nanoparticles: as efficient



and recyclable catalysts for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols”, *Inorg. Chem. Acta*, 435, pp 223-231.

38) Judmaier M.E., Holzer C., Volpe M. and Mösch-Zanetti N.C. (2012) “Molybdenum(VI) Dioxo Complexes Employing Schiff Base Ligands with an Intramolecular Donor for Highly Selective Olefin Epoxidation”, *Inorg. Chem.*, 51, pp 9956-9966.

39) Kumar R., Chaudhary N., Sankar M. and Maurya M.R. (2015) “Electron deficient nonplanar  $\beta$ -octachlorovanadylporphyrin as a highly efficient and selective epoxidation catalyst for olefins”, *Dalton Trans.*, 44, pp 17720-17729.

40) Grivani G. and Akherati A. (2013) “Polymer-supported bis (2-hydroxyanyl) acetylacetonato molybdenyl Schiff base catalyst as effective, selective and highly reusable catalyst in epoxidation of alkenes”, *Inorg. Chem. Commun.*, 28, pp 90-93.

41) Zarnegaryan A. et al. (2016) “A graphene oxide immobilized Cu(II) complex of 1,2-bis (4-aminophenylthio) ethane: an efficient catalyst for epoxidation of olefins with tert-butyl hydroperoxide”, *New J. Chem.*, 40, pp 2280-2286.

42) Mirzaee M., Bahramian B. and Amoli A. (2015) “Schiff base-functionalized boehmite nanoparticle supported molybdenum and vanadium complexes: efficient catalysts for the epoxidation of alkenes”, *Appl. Organometal. Chem.*, 29, pp 593-600.

43) Oliveira T.S. M. et al. (2015) “Dichlorodioxomolybdenum(VI) complexes bearing oxygen-donor ligands as olefin epoxidation catalysts”, *Dalton Trans.*, 44, pp 14139-14148.

44) Cindric M., Pavlovic G., Katava R. and Agustin D. (2017) “Towards a global greener process: from solvent-less synthesis of molybdenum(VI) ONO Schiff base complexes to catalyzed olefin epoxidation under organic-solvent-free conditions”, *New J. Chem.*, 41, pp 594-602.

45) Ambili Aravindakshan A., Joseph B., Kala U.L., and Prathapachandra Kurup M.R. (2017) “Dioxidomolybdenum(VI) complexes of tridentate ONO donor aroylhydrazones: Syntheses, spectral and structural characterization”, *Polyhedron*, 123, pp 206-216.

46) Acharya S. and Hanna T.A. (2016) “Epoxidation of alkenes catalyzed by some molybdenum(0) and molybdenum(IV) complexes”, *Polyhedron*, 107, pp 113-123.

- 47) Pisk J. et al. (2012) "Charged dioxomolybdenum(VI) complexes with pyridoxal thiosemicarbazone ligands as molybdenum(V) precursors in oxygen atom transfer process and epoxidation (pre) catalysts", *Polyhedron*, 33, pp 441-449.
- 48) Dupé A. et al. (2015) "Dioxomolybdenum(VI) and -tungsten(VI) Complexes with Multidentate Aminobisphenol Ligands as Catalysts for Olefin Epoxidation", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, pp 3572-3579.
- 49) Asgharpour Z., Farzaneh F., Abbasi A. and Ghiasi M. (2015) "Synthesis, crystal structure and DFT studies of a new dioxomolybdenum(VI) Schiff base complex as an olefin epoxidation catalyst", *Polyhedron*, 101, pp 282-289.
- 50) Amini M., Haghdoost M.M. and Bagherzadeh M. (2014) "Monomeric and dimeric oxido-peroxido tungsten(VI) complexes in catalytic and stoichiometric epoxidation", *Coord. Chem. Rev.*, 268, pp 83-100.
- 51) Mirzaee M., Bahramian B., Gholizadeh J., Feizi A. and Gholami R. (2017) "Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes", *Chem. Eng. J.*, 308, pp 160-168.
- 52) Fabrega J., Fawcett Sh.R., Renshaw C.J. and Lead J.R. (2009) "Silver nanoparticle impact on bacterial growth: effect of pH, concentration, and organic matter", *Environ. Sci. Technol.*, 43, 19, pp 7285-7290.
- 53) Kong H. and Jang J. (2008) "Antibacterial properties of novel poly (methyl methacrylate) nanofiber containing silver nanoparticles", *Langmuir*, 24, pp 2051-2056.
- 54) Imamura K. et al. (2013) Photocatalytic reduction of benzonitrile to benzylamine in aqueous suspensions of palladium-loaded titanium(IV) oxide", *Chem. Commun.*, 49, pp 10911-10913.
- 55) Suzuki K. et al. (2013) "Aerobic Oxidative Esterification of Aldehydes with Alcohols by Gold-Nickel Oxide Nanoparticle Catalysts with a Core-Shell Structure", *ACS Catal.*, 3, pp 1845-1849.
- 56) Wang M.L., Jiang T.T., Lu Y., Liu H. and Chen Y. (2013) "Gold nanoparticles immobilized in hyperbranched polyethylenimine modified polyacrylonitrile fiber as highly efficient and recyclable heterogeneous catalysts for the reduction of 4-nitrophenol", *J. Mater. Chem. A*, 1, pp 5923-5933.

- 57) Zeng J., Zhang Q., Chen J. and Xia Y. (2010) "A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles", *Nano Lett.*, 10, pp 30-35.
- 58) Bano M., Ahirwar D., Thomas M., Din Sheikh M. and Khan F. (2017) "Hierarchical porous silver metal using Pluronic F-127 and graphene oxide as reinforcing agents for the reduction of o-nitroaniline to 1,2-benzenediamine", *J. Solid State Chem.*, 248, pp 40-50.
- 59) Dong Z. et al. (2014) "Silver nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline", *Appl. Catal. B: Environ.*, 158-159, pp 129-135.
- 60) Sasmal. A.K., Dutta S. and Pal T. (2016) "A ternary nanocomposite Cu<sub>2</sub>O-Cu-CuO: a catalyst for intriguing activity", *Dalton Trans.*, 45, pp 3139-3150.
- 61) Goyal A., Kapoor S., Samuel P., Kumar V. and Singhal S. (2015) "Facile protocol for reduction of nitroarenes using magnetically recoverable CoM<sub>0.2</sub>Fe<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Ni, Cu and Zn) ferrite nanocatalysts", *Rsc Adv.*, 5, pp 51347-51364.
- 62) Kim T.N. et al. (1998) "Antimicrobial effects of metal ions (Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) in hydroxyapatite", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 9, pp 129-134.
- 63) Cho K.H., Park J.E., Osaka T. and park S.G. (2005) "The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient", *Electrochim. Acta*, 51, pp 956-960.
- 64) Husheng J., Wensheng H., Liqiao W., Bingshe X. and Xuguang L. (2008) "The structures and antibacterial properties of nano-SiO<sub>2</sub> supported silver/zinc-silver materials", *Dent. Mater.*, 24, pp 244-249.
- 65) Melaiye A. and Youngs W. (2005) "Silver and its application as an antimicrobial agent", *Expert Opin. Ther. Patents*, 15, 2, pp 125-130.
- 66) Filley T.R., Blanchette R.A., Simpson E. and Fogel M.L. (2001) "Nitrogen cycling by wood decomposing soft-rot fungi in the "King Midas tomb," Gordion, Turkey", *Pnas.*, 98, 23, pp 13346-13350.
- 67) Damm C., M<sup>u</sup>nstedt H. and Rosch A. (2008) "The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites", *Mater. Chem. Phys.*, 108, pp 61-66.
- 68) Sun C. et al. (2017) "Role of aqueous chlorine dioxide in controlling the growth of *Fusarium graminearum* and its application on contaminated wheat", *LWT-Food Sci. Technol.*, 84, pp 555-561.

- 69) Goswami R.S. and Kistler H.C. (2004) "Heading for disaster: *Fusarium graminearum* on cereal crops", *Mol. Plant Pathology*, 5, 6, pp 515-525.
- 70) Jenkinson P. and Parry D.W. (1994) "Splash dispersal of conidia of *Fusarium culmorum* and *Fusarium avenaceum*", *Mycol. Res.*, 98, 5, pp 506-510.
- 71) Bischof M., Eichmann R. and Hückelhoven R. (2011) "Pathogenesis-associated transcriptional patterns in Triticeae", *J. Plant Physiol.*, 168, pp 9-19.
- 72) Gaetan S. and Madia M. (2005) "Occurrence of Stem Rot on Canola Caused by *Sclerotinia sclerotiorum* in Argentina", *Plant Diseases*, 89, 5, p 530.
- 73) Sun Y. et al. (2017) "Activity and biochemical characteristics of plant extract cuminic acid against *Sclerotinia sclerotiorum*", *Crop Prot.*, 101, pp 76-83.
- 74) Pérez-Velázquez J. et al. (2012) "Stochastic modeling of *Pseudomonas syringae* growth in the phyllosphere", *Math. Biosci.*, 239, pp 106-116.
- 75) O'Brien H., Desveaux D. and Guttman D. (2011) "Next-generation genomics of *Pseudomonas syringae*", *Curr. Opin. Microbiol.*, 14, pp 24-30.
- 76) Rico A., McCraw S.L. and Preston G.M. (2011) "The metabolic interface between *Pseudomonas syringae* and plant cells", *Curr. Opin. Microbiol.*, 14, pp 31-38.
- 77) Burkowicz A. and Rudolph K. (1994) "Evaluation of Pathogenicity and of Cultural and Biochemical Tests for Identification of *Pseudomonas syringae* Pathovars *syringae*, *morsprunom* and *persicae* from Fruit Trees", *J. Phytopathol.*, 141, pp 59-76.
- 78) Büttner D., Nennstiel D., Klüsener B. and Bonas U. (2002) "Functional Analysis of HrpF, a Putative Type III Translocon Protein from *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria*", *J. Bacteriol.*, 184, 9, pp 2389-2398.
- 79) Psomas S.K., Liakopoulou-Kyriakides M. and Kyriakidis D.A. (2007) "Optimization study of xanthan gum production using response surface methodology", *Biochem. Eng. J.*, 35, pp 273-280.
- 80) Zheng-yin X. et al. (2017) "Action modes of transcription activator-like effectors (TALEs) of *Xanthomonas* in plants", *J. Integr. Agr.*, 16, 12, pp 2736-2745.
- 81) Ritchie D.F. (2007) "Bacterial spot of pepper and tomato", *The Plant Health Instructor*.
- 82) Dunger G. et al. (2005) "Participation of *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri* hrp cluster in citrus canker and nonhost plant responses", *Plant Pathol.*, 54, pp 781-788.

- 83) Parnell S. et al. (2009) "Optimal Strategies for the Eradication of Asiatic Citrus Canker in Heterogeneous Host Landscapes", *Phytopathology*, 99, 12, pp 1370-1376.
- 84) Balogh B. (2006), PhD. Thesis, "Characterization and use of bacteriophages associated with citrus bacterial pathogens for disease control", University of Florida.
- 85) Madeira F. et al. (2012) "Epoxidation of cis-cyclooctene using diamine bis(phenolate) vanadium, molybdenum and tungsten complexes as catalysts", *Inorg. Chim. Acta*, 383, pp 152-156.
- 86) Wanchun G. et al. (2013) "A hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@P4VP@MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> nanocomposite: Controlled synthesis and green catalytic application", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 378, pp 344-349.
- 87) Fernandes C.I. et al. (2014) "Organometallic Mo complex anchored to magnetic iron oxide nanoparticles as highly recyclable epoxidation catalyst", *J. Org. Met. Chem.*, 760, pp 1-9.
- 88) Zelekew O.A. and Kuo D.H. (2017) "Facile synthesis of SiO<sub>2</sub>@Cu<sub>x</sub>O@TiO<sub>2</sub> heterostructures for catalytic reductions of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline organic pollutants", *Appl. Surf. Sci.*, 393, pp 110-118.
- 89) Basavegowda N., Mishra K. and Rok Lee Y. (2017) "Trimetallic FeAgPt alloy as a nanocatalyst for the reduction of 4-nitroaniline and decolorization of rhodamine B: A comparative study", *J. Alloys Compd.*, 701, pp 456-464.
- 90) Li C. et al. (2013) "The antifungal activity of graphene oxide-silver nanocomposites", *Biomater.*, 34, pp 3882-3890.
- 91) He L., Liu Y., Mustapha A. and Lin M. (2011) "Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*", *Microbiol. Res.*, 166, pp 207-215.
- 92) Mahdinejad Golkhatmi F., Bahramian B. and Mamarabadi M. (2017) "Application of surface modified nano ferrite nickel in catalytic reaction (epoxidation of alkenes) and investigation on its antibacterial and antifungal activities", *Mater. Sci. Eng., C*, 78, pp 1-11.
- 93) Foggi C.C. et al. (2017) "Synthesis and evaluation of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> as novel antifungal agent", *Chem. Phys. Lett.*, 674, pp 125-129.

- 94) Prucek R. et al. (2011) "The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles", *Biomaterials*, 32, pp 4704-4713.
- 95) Zheng Y. et al. (2012) "Synthesis of mesoporous  $\gamma$ -AlOOH@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanomicrospheres", *Particuol.*, 10, pp. 751-758.
- 96) Asgharinezhad A.A. et al. (2014) "Dispersive micro-solid-phase extraction of benzodiazepines from biological fluids based on polyaniline/magnetic nanoparticles composite", *Anal. Chim. Acta*, 844, pp 80-89.
- 97) Rajan O.A. and Chakravorty M. (1981) "Molybdenum Complexes. 1. Acceptor Behavior and Related Properties of Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(tridentate) Systems", *Inorg. Chem.*, 20, pp 660-664.
- 98) Jiang X. et al. (2015) "Polyaniline-coated chitosan-functionalized magnetic nanoparticles: Preparation for the extraction and analysis of endocrine-disrupting phenols in environmental water and juice samples", *Talanta*, 141, pp 239-246.
- 99) Das M.R., Sarma R.K., Saikia R., Kale V.S. and Shelke M.V. (2011) "Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity", *Colloids Suerf. B: Biointerfaces*, 83, pp 16-22.
- 100) Velusamy S., Ahamed M. and Punniyamurthy T. (2004) "Novel Polyaniline-Supported Molybdenum-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones", *Org. Lett.*, 6, 26, pp 4821-4824.
- 101) Prasad C., Yuvaraja G. and Venkateswarlu P. (2017) "Biogenic synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles using Pisum sativum peels extract and its effect on magnetic and Methyl orange dye degradation studies", *J. Magn. Mater.*, 424, pp 376-381.
- 102) Mirzaee M., Bahramian B. and Mirebrahimi M. (2016) "Amine-functionalized boehmite nanoparticle-supported molybdenum and vanadium complexes: Efficient catalysts for epoxidation of alkenes", *Chin. J. Catal.*, 37, pp 1263-1274.
- 103) Huang X. et al. (2012) "Synthesis of Mo-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@P4VP core-shell-shell structured magnetic microspheres for alkene epoxidation reactions", *Mater. Chem. Phys.*, 135, pp 985-990.
- 104) Grivani G. et al. (2006) "Epoxidation of alkenes by a readily prepared and highly active and reusable heterogeneous molybdenum-based catalyst", *Appl. Catal. A: Gen.*, 299, pp 131-136.



## Abstract

Recently, magnetic nanoparticles are widely used as catalyst bed. For this reason nanoparticles have features such as high stability and high strength, easy recovery, biocompatibility and low toxicity. In this study, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles were synthesized by solvothermal method. Then the polyaniline was coated onto Iron oxide magnetic nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ) with *p*-toluene sulfonic acid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/p\text{-TSA}$ ) or hydrochloric acid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{HCl}$ ) doping. The molybdenum complex was then supported onto the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/p\text{-TSA}$  nanocomposite and a heterogeneous catalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  was prepared. The surface of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{HCl}$  nanocomposite was modified with sodium-4-amino-5-hydroxy-7-sulfonaphthalene-2-sulfonate (AHS) and it used to stabilize silver nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$ ). The structure and properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  nanocomposites were assessed by FT-IR, XRD, VSM, ICP, FE-SEM and EDX. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  catalyst was used in the epoxidation of cyclooctene and a wide range of aromatic and aliphatic alkenes, using t-BuOOH as oxidant. This catalyst was easily separated from the reaction mixture by using an external magnetic field (magnet). The catalyst recovery was performed 4 times and the reaction efficiency decreased by only 3% during the recovery steps. In addition, the biological activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  nanocomposite was investigated against two species of plant pathogenic fungi called *Fusarium graminearum* and *sclerotinia sclerotiorum* and two species of plant pathogenic bacteria called *Pseudomonas syringae* and *Xanthomonas* sp. . The results showed that the growth of fungi and bacteria after 24 hours of contact with the nanocomposite is controlled and thus its biological activity was confirmed. The catalytic activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}/\text{AHS}/\text{Ag}$  was also investigated in reduction of nitroaniline. Based on the results, the prepared nanocomposite had the highest catalytic activity to reduction of 4-nitroaniline and 2-nitroaniline in 120 and 300 seconds, respectively.

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Polyaniline, Molybdenum Complex, Epoxidation, silver nanoparticles, biological activity, nitroaniline.









Shahrood University of  
Technology

Faculty of Chemistry  
M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Silver and Molybdenum complex stabilized on polyaniline-coated  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and study on their catalytic and biologic  
properties**

**By:** Mahboobeh Ghasemi Tanha

**Supervisors**

Dr. Mahdi Mirzaee

Dr. Bahram Bahramian

**Advisor**

Dr. Shideh Mojerlou

January 2018