

تهیه کاتالیزگر هتروژن برپایه کیتوسان و عملکرد آن در واکنش کاهش ترکیبات نیتروآرن ها

پریسا اسماعیل زاده، مریم محمدی کیش *

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

چکیده: طراحی و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن به منظور کاهش ترکیبات نیتروآرن روشی مهم و ضروری در شیمی سبز است. در این پژوهش، کاتالیزگر ناهمگن C/B/Ni از طریق عاملدار کردن کیتوسان و نامتحرک سازی کاتیون های نیکل بر روی بستر کیتوسان سنتز شد. گروه های آمین کیتوسان از طریق تراکم باز شیف با گروه های کربونیلی ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل تیو) بنزالدهید واکنش دادند و گروه های الکترون دهنده NS که قابلیت اتصال به فلز را دارند روی سطح کیتوسان قرار گرفتند. در مرحله آخر، گروه های الکترون دهنده NS به کاتیون Ni^{2+} کوئوردینه شدند. پس از شناسایی کاتالیزگر تهیه شده با روشهای فیزیکی-شیمیایی مختلف، عملکرد آن در کاهش ترکیبات مختلف نیتروآرن به آمینوآرن مورد ارزیابی قرار گرفت. کاتالیزگر سنتز شده کارایی بسیار خوبی در کاهش ترکیبات نیتروآرن در محیط آبی، دمای محیط و زمان نسبتاً کوتاه نشان می دهد. علاوه بر این، کاتالیزگر بازیابی شده، مجدداً وارد چرخه کاتالیزگری شد و عملکرد آن در سه چرخه متوالی بدون کاهش قابل توجهی در درصد تبدیل قابل گزارش است.

واژگان کلیدی: بازشیف، کاهش نیتروآرنها، کیتوسان، نیکل.

mohammadikish@yahoo.com

پسماندهای آبی با روشهای مرسوم مشکل است [۳]. در این راستا گسترش روشهای مختلف مانند تجزیه ی فوتوکاتالیزگری [۴]، الکتروفنتون [۵]، الکتروشیمی [۶] و کاهش گروه های نیترو به همتایان آمینی [۷-۹] برای این هدف حائز اهمیت است. آمینوآرن های بدست آمده از فرآیند کاهش حدواسط مهمی برای تهیه مواد شیمیایی آلی هستند [۱۰]. مشتقات آنیلین مانند پارا آمینوفنول یک حدواسط مهم برای تولید داروهای مسکن می باشد. در این میان استفاده از کاتالیزگرها برای کاهش نیتروآرن ها به آمینوآرن ها به دلیل مصرف کم انرژی، به عنوان یک روش بهینه و مقرون به صرفه شناخته شده است. واکنش کاهش نیتروآرن ها به کمک انواع مختلفی از کاتالیزگرها از جمله نانو ذرات فلزی، اکسید فلزات، کمپلکس های فلزی همگن و

۱- مقدمه

سالانه در سراسر جهان مقدار زیادی زباله های آلی حاوی ترکیبات نیترو آرن و مشتقات آن ها به دلیل کاربرد گسترده آن ها در تولید آفت کش ها، علف کش ها، حشره کش ها و رنگ های مصنوعی تولید می شود [۱]. ترکیبات نیتروآرن به عنوان پیش ماده و حدواسط واکنش های شیمیایی در صنعت مورد استفاده قرار می گیرند. در میان ترکیبات نیتروآرن، نیتروفنول ها بیشترین آلاینده های موجود در پساب های صنعتی هستند. این ترکیبات به دلیل دشواری فرآیند تخریب، اثرات نامطلوب زیادی بر محیط زیست دارند و سرطانزا هستند [۲]. به دلیل قابلیت الکترون کشندگی و حلالیت بالا، حذف این ترکیبات از

تشکیل بازهای شیف و زیست تخریب پذیری خود، به عنوان یک بستر پلیمری موثر در تهیه کاتالیزگر ناهمگن ظاهر شده است.

در این پژوهش یک کاتالیزگر ناهمگن (C/B/Ni) در نتیجه اصلاح آسان گروه‌های NH_2 کیتوسان با ۲-(۴-کلروفنیل تیو) بنزالدهید (B) و به دنبال آن با فلزدار کردن گروه‌های الکترون دهنده NS به دست آمده، سنتز شد. کاتالیزگر (C/B/Ni) کاهش گروه‌های نیتروآرن را به خوبی انجام می‌دهد و قابلیت بازیافت ساده و استفاده مجدد را داراست.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی و حلال‌ها از شرکت سیگما-آلدریچ، آلفا ایسر و مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین در تمامی مراحل از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

طیف‌های مادون قرمز (FT-IR) توسط دستگاه Spectrum RX1-PerkinElmer تهیه شد. طیف‌ها با قرص KBr گرفته شد و کلیه فرکانس‌ها در واحد عدد موجی (cm^{-1}) است. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) از دمای محیط تا 700°C با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ توسط دستگاه F1-Netzsch ۲۰۹ انجام شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) با استفاده از دستگاه TSCAN-MIRAI ساخت کشور چک ثبت شد. طیف‌های فرابنفش-مرئی با استفاده از دستگاه UV-Vis SPECORD 210 Plus از نوع دو پرتویی ساخت کشور آلمان در دمای محیط تهیه شد. برای تعیین مقدار فلزات در کاتالیزگر از دستگاه پلاسما جفت شده القایی/طیف سنج نشر نوری (ICP/OES) مدل Spectrd arcs استفاده شد.

۲-۲- روش آزمایش

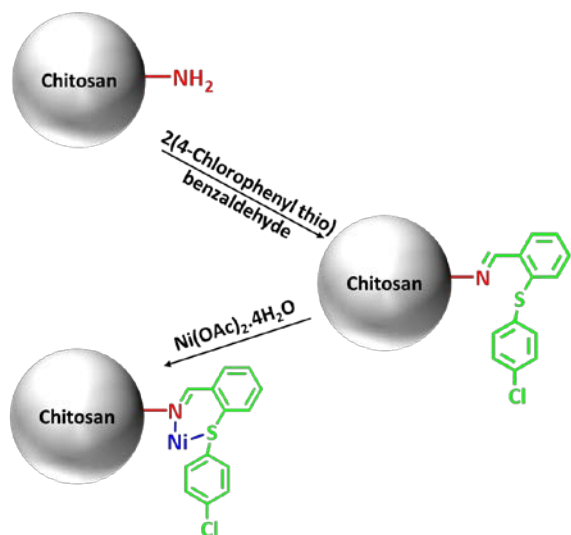
۲-۲-۱- عامل‌دار کردن کیتوسان با استفاده از ۲-(۴-کلروفنیل تیو) بنزالدهید (C/B)

مقدار ۰/۱ گرم کیتوسان در ۲۰ میلی‌لیتر حلال اتانول پراکنده شد. ۰/۲۳۶ گرم (۰/۹۵ میلی‌مول) ۲-(۴-کلروفنیل تیو) بنزالدهید در

کمپلکس‌های فلزی تثبیت شده انجام پذیر است [۱۱-۱۵]. مراکز فلزی محل مناسبی را برای اتصال عوامل کاهنده و نیتروآرن فراهم می‌کنند و حرکت یون هیدرید را از عامل کاهنده به نیتروآرن تسهیل می‌کنند. اگرچه نانوذرات فلزات واسطه نجیب یک گروه کارآمد از کاتالیزگرها با تبدیل و قابلیت استفاده مجدد عالی هستند [۱۶]، اما به دلیل گران بودن و نسبت سطح به حجم بالا که منجر به افزایش تمایل به تجمع می‌شود، کاهش فعالیت کاتالیزگری را به دنبال دارد. از سوی دیگر، کمپلکس‌های فلزی همگن و نانوذرات فلزی معمولاً بر روی بسترهای مختلف مانند گرافن، پلیمرها، ژئولیت‌ها و کربن تثبیت می‌شوند و فعالیت شگفت‌انگیزی را از نظر تبدیل و قابلیت استفاده مجدد از خود نشان می‌دهند [۱۷-۲۰]. در زمینه کاتالیزگر ناهمگن، نقش بسترها بسیار مهم است زیرا می‌توانند یون‌های فلزی فعال کاتالیزری یا نانوذرات فلزی را به منظور استفاده مجدد بازیابی کنند. این بسترها معمولاً مواد معدنی یا پلیمرهای آلی هستند. پلیمرهایی با گروه‌های عاملی یا پلیمرهایی با قابلیت عامل‌دار شدن نسبت به سایر پلیمرها ارجحیت بیشتری دارند [۲۱]. زیرا چنین ترکیباتی از طریق فعل و انفعالات شیمیایی می‌توانند از جدا شدن یون‌های فلزی از بستر جلوگیری کنند.

کیتوسان به دلیل تجزیه‌پذیری زیستی، غنای نیتروژن، آب‌دوستی، بلورینگی، رسانایی یونی و ویسکوزیته بالا، بسیار جذاب‌تر از سایر پلیمرهای زیستی است [۲۲]. این ترکیب به عنوان یک پلیمر طبیعی، چندین ویژگی جذاب ارائه می‌دهد که استفاده از آن در کاربردهای مختلف را ممکن می‌سازد، مانند غیرسمی بودن، زیست تخریب‌پذیری، زیست سازگاری، سهولت اصلاح ساختاری، پایداری حرارتی و شیمیایی و هزینه پایین [۲۳]. در میان اصلاحات شیمیایی گزارش‌شده، اصلاح کردن گروه‌های آمین کیتوسان به ایمین مورد توجه زیادی قرار گرفته است، زیرا شامل تشکیل پایه معروف بازهای شیف می‌شود. بازهای شیف معمولاً از واکنش تراکمی بین آمین‌های نوع اول و ترکیبات کربونیل (آلدهیدها یا کتون‌ها) تهیه می‌شوند [۲۴]. بازهای شیف محل‌های کوئوردیناسیونی خوبی را فراهم می‌آورند و به عنوان لیگاند بسیار پرکاربرد هستند، زیرا می‌توانند یون‌های فلزی را در حالت‌های اکسیداسیون متعدد تثبیت کنند [۲۷-۲۵]. کیتوسان با توانایی

کوئوردینه شدن به یون های نیکل هستند. به این ترتیب کاتیون های نیکل (II) روی سطح کیتوسان تثبیت شدند. کامپوزیت C/B/Ni تهیه شده با روش های متفاوت فیزیکی- شیمیایی شناسایی و عملکرد آن به عنوان کاتالیزگر در واکنش کاهش نیتروآرن ها بررسی شد (شکل ۱).



شکل ۱. ساختار پیشنهادی کاتالیزگر C/B/Ni

طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) به منظور بررسی جابجایی در انرژی پیوندها و همچنین پیوندهای جدید تشکیل شده مورد استفاده قرار می گیرد. طیف FT-IR ترکیبات کیتوسان (C)، کیتوسان عاملدار با آلدهید (C/B) و کاتالیزگر نهایی (C/B/Ni) در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک های ارتعاشی پهن در ناحیه 1050 ، 1380 و 1580 cm^{-1} به ارتعاشات C-O، C-N و خمشی N-H کیتوسان نسبت داده می شود [۲۸]. پس از عاملدار شدن کیتوسان با آلدهید (C/B)، نوار ارتعاشی تیزی در ناحیه 1639 cm^{-1} دیده می شود که به تشکیل پیوند ایمین اختصاص داد می شود. فلزدار شدن ترکیب منجر به تغییر این باند به فرکانس پایین تر می شود که تایید کننده اتصال موفقیت آمیز گروه های الکترون دهنده NS روی بستر به کاتیون نیکل است [۷].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف پراکندگی پرتو ایکس (EDX) و تصاویر نقشه پراکندگی عناصر کامپوزیت C/B/Ni در شکل ۳ مشاهده می شود. تصویر FESEM کامپوزیت تهیه شده، ساختار پلیمری کیتوسان را نشان می دهد که ظاهری ورقه ای دارد (شکل ۳ الف). با نگاهی

۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد و قطره قطره به مخلوط فوق اضافه گردید. سپس این مخلوط در دمای 80°C درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شد. رسوب کرم رنگ توسط سانتریفیوژ جدا شد و چندین بار با حلال متانول شستشو داده شد. سپس در دمای 60°C درجه سانتی گراد در آون خشک شد.

۲-۲-۲- تثبیت نیکل روی بستر عامل دار شده (C/B/Ni)

مقدار ۰/۱ گرم کیتوسان عامل دار شده در مرحله قبل در ۲۰ میلی لیتر حلال اتانول پراکنده شد. ۰/۰۳ گرم (۰/۱۲ میلی مول) نیکل استات ۴ آبه حل شده در ۱۰ میلی لیتر اتانول قطره قطره به مخلوط اضافه گردید و در دمای 80°C درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. رسوب سبز رنگ توسط سانتریفیوژ جدا گردید و سه مرتبه با حلال متانول شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 60°C درجه سانتی گراد در آون خلا قرار گرفت.

۲-۳- روش کلی بررسی واکنش کاهش نیتروآرن ها در حضور کاتالیزگر C/B/Ni

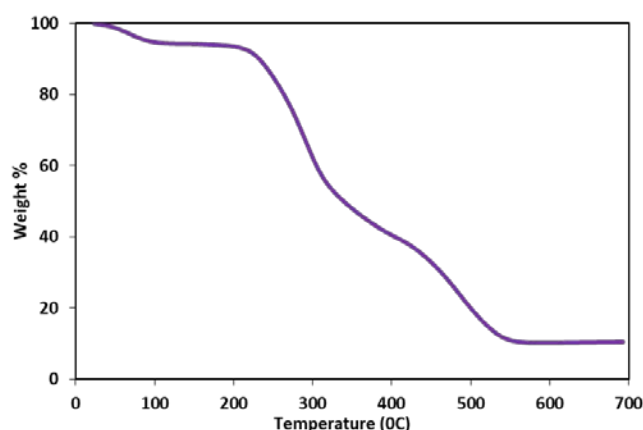
۱۰ میلی گرم کاتالیزگر به یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری حاوی ۲۵ میلی لیتر نیتروآرن ۰/۱ میلی مولار در حلال آب (در برخی موارد یک قطره اتانول برای حلالیت نیتروآرن مورد نیاز است) و ۰/۲ میلی مول NaBH_4 اضافه شد و پیشرفت واکنش در طی زمان های مشخص به کمک طیف سنجی مرئی-فرابنفش دنبال شد. پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر به کمک سانتریفیوژ جداسازی شد و سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. سپس کاتالیزگر بازیافت شده مجدداً وارد چرخه کاتالیزی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی کامپوزیت C/B/Ni

در این پژوهش کیتوسان به عنوان بستر مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا کیتوسان توسط ۲- (۴-کلرو فیل تیو) بنزالدهید عامل دار شد و گروه های باز شیف با گروه های الکترون دهنده SN بر روی سطح کیتوسان قرار گرفتند. این گروه ها محل مناسبی برای

نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) کامپوزیت C/B/Ni در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، ابتدا کاهش وزن ۵/۳۳ درصدی در دمای کمتر از ۲۰۰ °C درجه مشاهده می شود. این کاهش وزن می تواند مربوط به خروج آب یا حلال کوئوردینه شده یا جذب سطحی شده باشد. در دامنه دمایی ۲۱۰-۵۵۰ °C طی دو مرحله، ۸۳/۸۹ درصد از وزن کامپوزیت C/B/Ni کاهش می یابد. این کاهش وزن می تواند مربوط به تجزیه مواد آلی شامل کیتوسان و آلدهید موجود در کامپوزیت باشد. در نهایت ۱۰/۷۸ درصد باقی مانده مشاهده شده به نیکل اکسید نسبت داده می شود.

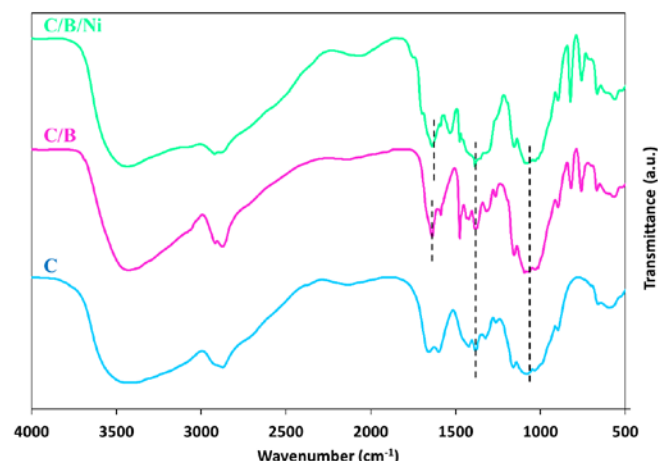


شکل ۴. نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) کامپوزیت C/B/Ni.

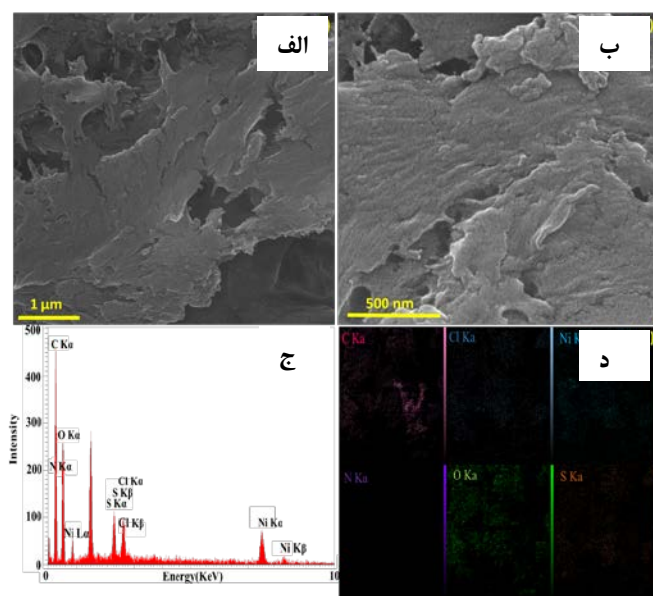
۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزگری کامپوزیت C/B/Ni

خواص کاتالیزگری کامپوزیت C/B/Ni در واکنش کاهش نیتروآرن ها مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذبی کاهش ۴-نیتروفنول (4-NP) در شکل ۵ قابل مشاهده است. نوار جذبی ۴-نیتروفنول که در ۳۱۸ nm دیده می شود. این نوار پس از افزایش کاهنده به ۴۰۰ nm منتقل شده و شدت می یابد. با گذشت زمان و قبل از افزایش کاتالیزگر هیچ تغییری در طیف جذبی دیده نمی شود. اما با افزایش کاتالیزگر، شدت نوار مذکور با گذشت زمان کاهش می یابد و نهایتاً پیک جدیدی در ۳۰۰ nm قابل مشاهده است که متعلق به ۴-آمینوفنول می باشد. پس از ۳۰ دقیقه، تغییر دیگری در طیف جذبی دیده می شود و درصد تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول ۱۰۰٪ است.

نتایج کاهش کاتالیزگری نیتروآرن های مختلف در حضور کاهنده سدیم بورهیدرات و کاتالیزگر C/B/Ni در محلول آبی در مدت



شکل ۲. طیف FT-IR ترکیبات کیتوسان (C)، کیتوسان عاملدار با بنزالدهید (C/B) و کاتالیزگر نهایی (C/B/Ni).



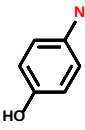
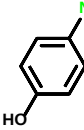
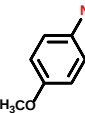
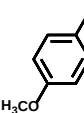
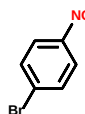
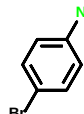
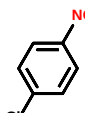
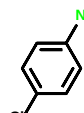
شکل ۳. (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، (ج) طیف EDX و (د) تصاویر نقشه پراکندگی عناصر کامپوزیت C/B/Ni.

دقیق تر به تصویر، سطح ناصاف کامپوزیت به چشم می آید که حضور نانوذرات را بر سطح نشان می دهد (شکل ۳ب). طیف پراکندگی پرتو ایکس حضور عناصر C، N، O، S، Cl و Ni را بخوبی نشان می دهد (شکل ۳ج). عدم حضور سایر عناصر در طیف، ترکیب عنصری کامپوزیت تهیه شده را تایید می کند. تصاویر نقشه پراکندگی عناصر در شکل ۳د نشان می دهد که عناصر مختلف پراکندگی بسیار خوبی در سطح نمونه دارند. مقدار نیکل به کمک روش طیف سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی بدست آمد که نشان دهنده ۴/۳۷ میلی مول نیکل به ازای هر ۱ گرم از کاتالیزگر است.

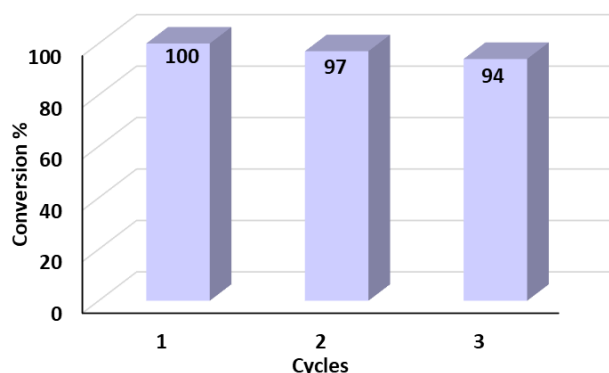
این حال کاتالیزگر بازیافت شده حتی پس از سه چرخه متوالی عملکرد قابل قبولی را نشان می دهد.

مقایسه طیف FT-IR کاتالیزگر بازیافت شده و کاتالیزگر اولیه نشان دهنده حفظ ساختار کاتالیزگر پس از سه چرخه کاتالیزگری

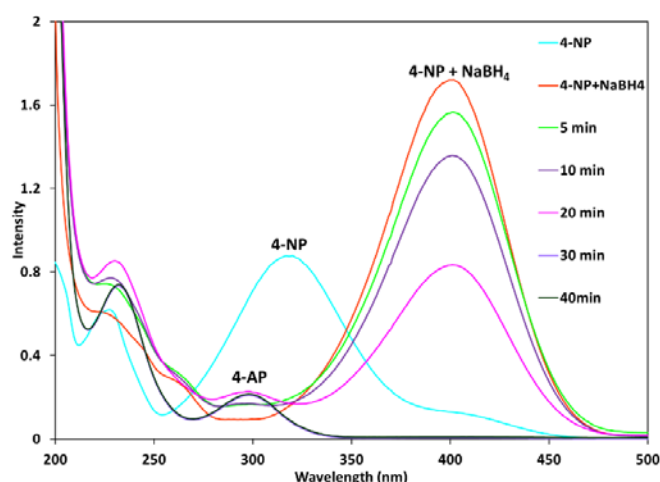
جدول ۱. بررسی خصلت کاتالیزگری C/B/Ni در واکنش کاهش نیتروآرن های مختلف.

ردیف	نیتروآرن	آمینوآرن	درصد تبدیل
۱			۱۰۰
۲			۸۵
۳			۹۳
۴			۸۰
۵			۳۰ (۶۳)
۶			۳۰ (۶۵)
			۶۰ (۸۴)

شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول آبی نیتروآرن ۰/۱ mM، ۰/۲mmol سدیم بورهیدرات، ۱۰ mg کاتالیزگر و در زمان ۳۰ دقیقه (طیف جذبی در فایل ضمیمه قابل مشاهده است).



شکل ۶ چرخه های بازیافت کاتالیزگر (C/B/Ni). شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول آبی نیتروآرن ۰/۱ mM، ۰/۲ mmol سدیم بورهیدرات، ۱۰ mg کاتالیزگر و در زمان ۳۰ دقیقه.



شکل ۵. طیف جذبی کاهش نیتروفنول در حضور کاتالیزگر (C/B/Ni). شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول آبی نیتروآرن ۰/۱ mM، ۰/۲mmol سدیم بورهیدرات، ۱۰ mg کاتالیزگر و در زمان ۳۰ دقیقه.

زمان ۳۰ دقیقه در جدول ۱ قابل مشاهده است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، کاتالیزگر C/B/Ni فعالیت کاتالیزگری بالایی در واکنش کاهش نیتروآرن های با استخلاف های مختلف نشان می دهد. با مقایسه پارا و ارتو نیتروفنول می توان نتیجه گرفت که درصد تبدیل با کاهش ممانعت فضایی از ۸۵ درصد در ارتونیتروفنول به ۱۰۰ درصد در پارانیتروفنول افزایش می یابد (جدول ۱، ردیف ۱-۲). قرار گرفتن گروه های الکترون دهنده مانند متوکسی و هیدروکسی بر حلقه آروماتیک نیتروبنزن منجر به درصد تبدیل بالا در واکنش کاهش نیتروآرن ها می شود (جدول ۱، ردیف ۱ و ۳). نیتروبنزن بدون هیچ گروه استخلافی درصد تبدیل متوسطی نشان می دهد (جدول ۱، ردیف ۴). در نهایت اثر گروه های الکترون کشنده مانند Br و Cl بر حلقه نیتروبنزن مورد بررسی قرار گرفت که حضور این گروه ها سبب کاهش درصد تبدیل می شود (جدول ۱، ردیف ۵ و ۶).

به دلیل اهمیت بازیابی کاتالیزگر در واکنش های شیمیایی، قابلیت بازیابی کاتالیزگر مورد استفاده در واکنش کاهش پارا نیتروفنول مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر جمع آوری و سه مرتبه با آب دوبار تقطیر شسته و مجدداً در واکنش کاهش پارا نیتروفنول استفاده شد. شکل ۶ درصد تبدیل واکنش کاهش پارا نیتروفنول در حضور کاتالیزگر بازیابی شده را در سه چرخه متوالی نشان می دهد. درصد تبدیل واکنش کاهش پارا نیتروفنول از ۱۰۰٪ در چرخه اول به ۹۴٪ در چرخه سوم کاهش می یابد. با

جدول ۲. مقایسه خصلت کاتالیزگری C/B/Ni و برخی کاتالیزگرهای گزارش شده در سالهای اخیر در واکنش کاهش نیتروفنول در حضور کاهنده NaBH_4 .

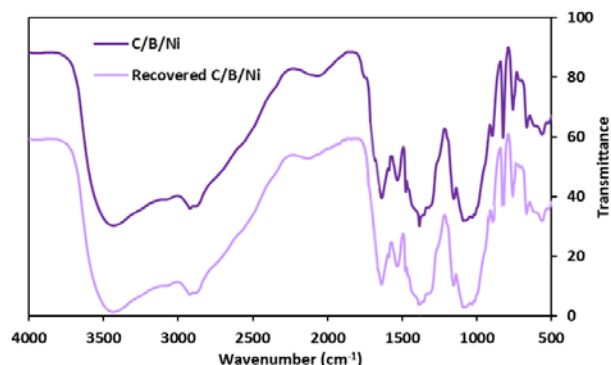
ردیف	کاتالیزگر	زمان (دقیقه)	دما یا نور	درصد تبدیل	مرجع
۱	C/B/Ni	۳۰	۲۵	۱۰۰	کار حاضر
۲	CuAu/ChTPP	۳۰	LED	۹۸	[۲۹]
۳	Fe_3O_4 @Triazole-CS@NNN-Pd	۷	۲۵	۹۸	[۳۰]
۴	GO-Chit-Pd	۲۰	۵۰	۹۸	[۳۱]
۵	Ni@N-CNT	۱۵۰	۸۰	۹۶	[۳۲]

کاتالیزگری بعدی بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیزگری قابل استفاده است. به طور کلی، این سیستم کاتالیزگری به دلیل استفاده از حلال سبز، طراحی ساده، شرایط واکنش ملایم، فلز مقرون به صرفه، سهولت کار، پایداری و زمان واکنش کوتاه، از نظر محیطی و اقتصادی مناسب است.

مراجع

1. S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S.K. Ghosh, T. Pal, The Journal of Physical Chemistry C, 111, 4596 (2007) 4596.
2. A.K. Patra, N.T. Vo, D. Kim, Applied Catalysis A: General, 538, 148 (2017).
3. R. Begum, R. Rehan, Z.H. Farooqi, Z. Butt, S. Ashraf, Journal of Nanoparticle Research, 18, 231 (2016).
4. A. Ayati, B. Tanhaei, F.F. Bamoharram, A. Ahmadpour, P. Maydannik, M. Sillanpää, Separation and Purification Technology, 171, 62 (2016).
5. M.A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartrin, A.J. Acher, Environmental Science & Technology, 34, 3474 (2000).

است (شکل ۷). همچنین، مقدار نیکل کاتالیزگر بازیابی شده به کمک روش طیفسنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی $4/28 \text{ mmol/g}$ بدست آمد که نشان می دهد میزان نیکل موجود در کاتالیزگر بازیافت شده کاهش قابل توجهی نداشته است.



شکل ۷. طیف FT-IR کاتالیزگر بازیابی شده C/B/Ni

در جدول ۲ مقایسه خصلت کاتالیزگری C/B/Ni و برخی کاتالیزگرهای گزارش شده در سالهای اخیر در واکنش کاهش نیتروفنول مشاهده می شود. در ردیف ۲ کاتالیزگر گزارش شده درصد تبدیل خوبی را بعد از ۳۰ دقیقه نشان می دهد اما نیاز به استفاده از لامپ LED دارد. ردیف ۳ و ۴، دو کاتالیزگر با کارایی بالا را نشان می دهد که در زمانهای کوتاه تری درصد تبدیل بسیار خوبی را نشان می دهند. با این حال این کاتالیزگرها حاوی فلز گران قیمت پالادیم هستند و کاتالیزگر شماره ۴ نیاز به دمای 50°C دارد. در ردیف ۵، کاتالیزگر حاوی نیکل دیده می شود که به دمای 80°C و زمان ۱۵۰ دقیقه نیاز دارد تا به درصد تبدیل مطلوب برسد. نتیجه این مقایسه، کارایی کاتالیزگر تهیه شده در این تحقیق را تایید می کند.

۴- نتیجه گیری

بطور خلاصه، نیکل-بازشیف تثبیت شده بر بستر کیتوسان به راحتی سنتز شد. گروه های آمینی موجود بر سطح کیتوسان محل مناسبی برای عاملدار شدن با گروه های مختلف به ویژه آلدهیدها هستند. باز شیف تشکیل شده بر سطح کیتوسان حاوی گروه های الکترون دهنده NS است که به سهولت به کاتیون فلزی نیکل کوئوردینه می شوند. کاتالیزگر تهیه شده کارایی بسیار خوبی در واکنش کاهش نیتروآرن ها در دمای محیط نشان می دهد. کاتالیزگر تهیه شده به راحتی قابلیت بازیافت دارد و در سه چرخه

19. M. Gao, J. Wang, W. Shang, Y. Chai, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li, *Catalysis Today*, 410, 237 (2023).
20. V. Goyal, N. Sarki, B. Singh, A. Ray, M. Poddar, A. Bordoloi, A. Narani, K. Natte, *ACS Applied Nano Materials*, 3, 11070 (2020).
21. M. Mohammadikish, S.H. Hashemi, *Journal of Materials Science*, 54, 6164 (2019).
22. R. Antony, T. Arun, S.T.D. Manickam, *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 615 (2019).
23. V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti, *ChemBioEng reviews*, 2, 204 (2015).
24. H. Schiff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131, 118 (1864).
25. V. Pawariya, S. De, J. Dutta, *Carbohydrate Polymers*, 121395 (2023).
26. S. Hussain, S. Berry, *Carbohydrate Research*, 109002 (2023).
27. R. Antony, T. Arun, S.T.D. Manickam, *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 615 (2019).
28. F. Kazemi-Andalib, M. Mohammadikish, A. Divsalar and U. Sahebi, *European Polymer Journal* 162, 110887 (2022).
29. O. Ramírez, S. Bonardd, C. Saldías, A. Leiva, D.D. Díaz, *Environmental Research*, 247, 118204 (2024).
30. F. Rafiee, M. Rezaee, *Reactive and Functional Polymers*, 172, 105208 (2022).
31. M. Sarvestani, R. Azadi, *Canadian Journal of Chemistry*, 97, 1 (2018).
6. X. Zhao, A. Li, X. Quan, S. Chen, H. Yu, S. Zhang, *Chemosphere*, 238, 124636 (2020).
7. S. Aghajani, M. Mohammadikish, *Dalton Transactions*, 10644 (2024).
8. S. Aghajani, M. Mohammadikish, M. Khalaji-Verjani, *Langmuir*, 39, 8484 (2023).
9. B. Gholami, M. Mohammadikish, M. Niakan, *ACS Applied Nano Materials*, 6, 2864 (2023).
10. K.I. Min, J.S. Choi, Y.M. Chung, W.S. Ahn, R. Ryoo, P. Lim, *Applied Catalysis A: General*, 337, 97 (2008).
11. F. L'eplattenier, P. Matthys, F. Calderazzo, *Inorganic Chemistry*, 9, 342 (1970).
12. N. Zhang, Y. Qiu, H. Sun, J. Hao, J. Chen, J. Xi, J. Liu, B. He, Z.-W. Bai, *ACS Applied Nano Materials*, 4, 5854 (2021).
13. A. Lucchesi Schio, M.R. Farias Soares, G. Machado, T. Barcellos, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9, 9661 (2021).
14. S. Liu, J.I. Amaro-Estrada, M. Baltrun, I. Douair, R. Schoch, L. Maron, S. Hohloch, *Organometallics*, 40, 107 (2021).
15. S. Aghajani, M. Mohammadikish, *Langmuir*, 38, 8686 (2022).
16. J. T. Du, M. Qiao, Y. Pu, J.X. Wang, J.F. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 624, 118323 (2021).
17. H.G. Bilgicli, H. Burhan, F. Diler, K. Cellat, E. Kuyuldar, M. Zengin, F. Sen, *Microporous and Mesoporous Materials*, 296, 110014 (2020).
18. E.N. Nishida, E.C. Leopoldino, L. Zaramello, H.A. Centurion, R.V. Gonçalves, R.F. Affeldt, C.E. Campos, B.S. Souza, *ChemCatChem*, 14, e202101596 (2022) e202101596.

32. J.H. Advani, K. Ravi, D.R. Naikwadi, H.C. Bajaj, M.B. Gawandec, A.V. Biradar, Dalton Trans., 49, 10431, (2020).



Synthesis of chitosan-based heterogeneous catalyst and its performance in nitroarenes reduction reactions

Parisa Esmaeilzadeh, Maryam Mohammadikish*

Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran.

Abstract: Design and synthesis of heterogeneous catalysts to reduce nitroarenes are an important and essential technique in green chemistry. In this research, C/B/Ni heterogeneous catalyst was prepared through functionalization of the chitosan and immobilization of nickel cations on the surface of the chitosan. The ammine groups of the chitosan reacted with aldehyde groups of 2-(4-chlorophenyl thio) benzaldehyde via Schiff base condensation and NS donor groups which can bind to metal, placed on the surface of the chitosan. In the end, NS donor groups coordinated to Ni^{2+} cations. After characterization of the prepared catalyst with various physicochemical technique, its performance was considered in reduction of nitroarenes to aminoarenes. The prepared catalyst depicted a very good efficiency in reduction of nitroarenes in aqueous media, room temperature, and relatively short time. Moreover, recovered catalyst was utilized in catalytic cycles and its efficiency is reportable after three consecutive cycles without negligible reduce.

Keywords: Schiff base, Nitroarene reduction, Chitosan, Nickel.

مطالعات ساختاری و الکترونی لیگاندهای بازشیف چهار دندانه نامتقارن و کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) آنها با استفاده از تئوری تابع چگالی

نوشین کشتکار^۱، آلیسون زمانپور^۱، شیدا اسمعیل زاده^{۲*}

^۱گروه شیمی، واحد فیروزآباد، دانشگاه آزاد اسلامی، فیروزآباد، ایران.

^۲گروه شیمی، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران.

چکیده: چهار لیگاند چهاردندانه بازشیف نامتقارن سنتز شده از مشتقات سالیسیل آلدهید و نیمه لیگاند سری متیل-۲-۲N-آمینواتان (آمینو-۱-سیکلوپنتن دی تیوکربوکسیلات و کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) آنها با کره کئوردیناسیون NNOS به صورت نظری و با استفاده از نظریه تابع چگالی (DFT) در سطح B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**) مورد مطالعه قرار گرفت. محاسبه های بهینه سازی، فرکانس های ارتعاشی ناحیه زیرقرمز، انرژی های مولکولی مرزی و آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی برای همه ترکیبات بازشیف یاد شده به کمک نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شد. انرژی اوربیتال های مرزی برای همه ترکیبات بازشیف منفی هستند که نشان دهنده پایداری این ترکیبات می باشد. نتایج شکاف انرژی اوربیتال های مرزی نشان می دهد که کمپلکس های مس (II) پایداری بیشتری نسبت به کمپلکس های نیکل (II) همتای خود دارند. همچنین توصیفگرهای واکنش پذیری شیمیایی شامل سختی، نرمی، گشتاور دوقطبی و الکتروفیلی پایداری ترکیبات را بیان کردند. نتایج محاسباتی به دست آمده با ثابت پایداری کمپلکس ها که به روش تجربی به دست آمده اند به خوبی مطابقت دارد.

واژگان کلیدی: لیگاند بازشیف نامتقارن، کمپلکس های نیکل و مس، نظریه تابع چگالی، آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی.

esmaielzadehsheida@yahoo.com

۱- مقدمه

ایفا کرده اند. این لیگاندها می توانند از مسیرهای سنتزی مستقیم بازده خوب و درجه خلوص بالا، کمپلکس های پایداری را با اغلب یون های فلزات واسطه ایجاد کنند. کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای بازشیف دارای اکسیژن و نیتروژن به خاطر توانایی شان در داشتن پیکربندی های متنوع و تنوع ساختاری و حساسیت آنها به محیط های مولکولی از اهمیت ویژه ای برخوردارند. کمپلکس های فلزی حاصل از لیگاندهای بازشیف که دارای اتم های دهنده سخت مثل اکسیژن و نیتروژن و اتم های دهنده نرم مانند سولفور در ساختارشان هستند، اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی خاصی از

بازهای شیف که گروهی از ترکیبات آلی می باشند، کاربردهای زیستی فراوانی از جمله فعالیت های ضدباکتری، ضدتومور، ضدقارچ، آنتی اکسیدان، ضدسرطان، ضدویروس، ضدالتهاب، ضد HIV، مهار کننده آنزیمی و غیره را از خود نشان داده اند [۱-۶]. بازشیف ها به عنوان لیگاندهای کیلیت کننده، نقش کلیدی در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و همچنین فلزات گروه اصلی،

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۴/۲۰

تابستان ۱۴۰۳ | شماره ۲ | سال سوم

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۵/۱۷

مکانیک کوانتومی نتایج دقیق مقایسه‌ای را پیش‌بینی می‌کنند [۱۰-۱۲].

هدف اصلی از این پژوهش مطالعه نظری ویژگی‌های ساختاری و الکترونی تعدادی از لیگاندهای بازشیف چهاردندانه نامتقارن با کره کئوردیناسیون NNOS و کمپلکس‌های نیکل و مس آنها است که قبلاً در همین گروه تحقیقاتی به طور تجربی سنتز و گزارش شده‌اند [۱۳، ۱۴]. پس از ارزیابی نظری ترکیبات بازشیف یاد شده با استفاده از روش DFT، نتایج تجربی و تئوری با هم مقایسه خواهند شد.

۲- مطالعات تئوری

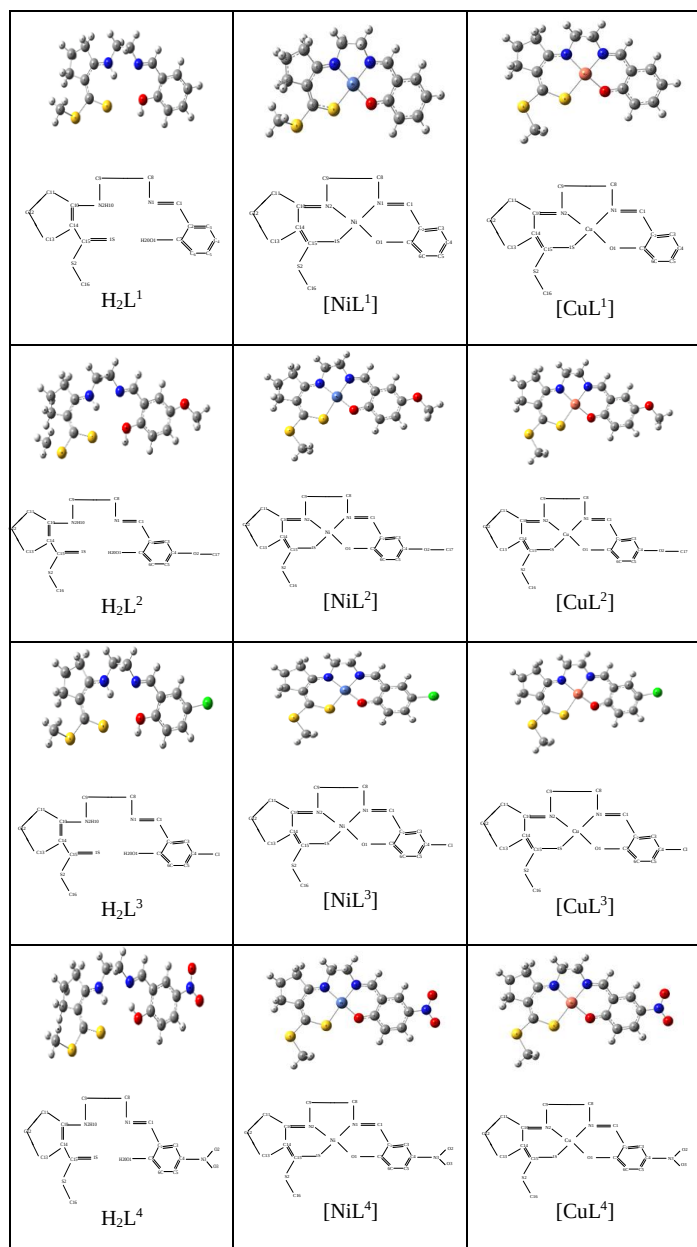
لیگاندها و کمپلکس‌های بازشیف مورد مطالعه در این پروژه با استفاده از تئوری تابع چگالی DFT در مدل محاسبه‌ای LYP3B [۱۵] با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۶] بررسی شدند. برای رسم ساختار ترکیبات از نرم افزار گوس ویو (Gaussview ۵) استفاده شد. مجموعه پایه 6-311G** برای اتم‌های سبک S، O، N، C، H [۱۷] و LANL2DZ [۱۸] برای اتم‌های فلز در فاز گاز در نظر گرفته شد. با استفاده از مجموعه پایه LANL2DZ که از شبه پتانسیل استفاده می‌کند، زمان محاسباتی و مشکلات همگرایی به طور قابل توجهی کاهش یافت. تلاش شد تا روش‌ها و سری پایه‌های مورد بررسی در این پژوهش از به روزترین محاسبه‌های DFT باشند که با نتیجه-های تجربی سازگاری داشته باشند. آنالیز فرکانس‌های ارتعاشی با استفاده از روش یکسان انجام پذیرفت و نشان داد که ساختار بهینه شده در حالت مینیم موضعی خود قرار داشته و هیچ فرکانس منفی مشاهده نشد. از آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) برای بررسی ویژگی‌های الکترونی مانند مرتبه پیوند، بار طبیعی روی اتم‌ها و همچنین برهمکنش‌های دهنده-پذیرنده بیشترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و کمترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) و انرژی‌های بین LUMO-HOMO برای درک پایداری کمپلکس‌ها استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های ساختاری

خود نشان می‌دهند. از بازشیف‌ها ترکیبات متقارن و نامتقارن زیادی ساخته شده است. ترکیبات نامتقارن اجازه می‌دهند که هم خواص الکترونی و هم اثرات فضایی بطور همزمان تنظیم شوند و بطور کلی عملکرد بازشیف را حداکثر می‌کنند. در کمپلکس‌های بازشیف نامتقارن، فلز محیط شیمیایی مختلف و گاه مشابه با مولکول‌های زیستی را تجربه می‌کند و لذا می‌توان از آنها در مطالعه الگوی برای بررسی رفتاری مولکول‌های زیستی استفاده کرد [۷، ۸]. پایداری این کمپلکس‌ها بسیار اهمیت دارد. ثابت پایداری می‌تواند پارامتری کلیدی برای بررسی تعادل در محلول باشد. در تعیین ثابت‌های پایداری برای فرآیند کمپلکس‌سازی و تشکیل کمپلکس‌های بازشیف، روش‌های مختلفی مانند تیتراسیون پتانسیومتری، رسانایی و تعیین طیف سنجی گزارش شده‌اند. از میان روش‌های مورد استفاده برای تعیین ثابت‌های پایداری، روش‌های طیف سنجی از حساسیت بیشتری برخوردار بوده و برای تعیین ثابت‌های پایداری در محلول در شرایط تجربی مختلف مناسب هستند. آنها در بسیاری از زمینه‌ها مانند مطالعات محیطی، دارویی، تحلیلی و شیمی صنعتی بسیار مهم هستند [۹].

علاوه بر اهمیت مطالعات تجربی، بررسی رفتار تئوری کمپلکس-های بازشیف برای یافتن ویژگی‌های ساختاری آنها و نحوه تأثیرگذاری این ساختارها بر سایر ویژگی‌های کمپلکس‌ها بسیار مهم است. شیمی محاسباتی شاخه‌ای از دانش شیمی است که سعی در حل مسئله‌هایی چون پیش‌بینی ساختار مولکولی، ویژگی‌های مولکولی و واکنش‌های شیمیایی با استفاده از کامپیوتر دارد. یکی از کاربردهای آن، درک دقیق‌تر از ویژگی‌های پیوندهای مولکولی است که با روش‌های محاسباتی خیلی سریعتر از روش‌های آزمایشگاهی به دست می‌آیند. از کاربردهای دیگر، مدل‌سازی سامانه‌های مولکولی پیش از سنتز در آزمایشگاه است. با وجود این که ممکن است مدل‌های محاسباتی کامل نباشند، ولی در بسیاری از موارد این اطلاعات به دلیل جلوگیری از تولید مواد جانبی و سمی در آزمایشگاه‌ها از اهمیت چشمگیری برخوردار است. یک روش مکانیک کوانتومی نظریه تابعیت چگالی (DFT) است که از متداولترین روش‌ها برای تجزیه و تحلیل ساختار الکترونی، خواص هندسی و پایداری کمپلکس‌ها با حل تابع موج مولکول است. مکانیک مولکولی و نظریه‌های



شکل ۱. نمایی از ساختارهای بهینه شده لیگندهای بازشیف چهاردندانه نامتقارن NNOS در سطح تئوری B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**)

دارد و با مقایسه طول پیوند M-O1 که کوتاهتر از طول پیوندهای M-N1، M-N2 و M-S1 است، تطابق دارد. همچنین بر اساس طول پیوند و زوایای پیوند (جدول ۱ و ۲) می-توان ساختار هندسی مربع مسطح را برای کمپلکس‌های نیکل (II) و مربع مسطح انحراف یافته^۱ را برای کمپلکس‌های مس (II) پیشنهاد داد. در کمپلکس‌های نیکل:

از آنجایی که به دست آوردن بلورهای مناسب کمپلکس‌های معدنی جهت شناسایی ساختاری به روی اشعه ایکس کار مشکلی است و از میان لیگاندها و کمپلکس‌های یاد شده تنها دو مورد از کمپلکس‌ها $[ML^4]$ به روش بلورشناسی اشعه ایکس به صورت تجربی گزارش شده اند [۱۳، ۱۴]، از روش‌های محاسباتی برای بررسی ساختاری و تایید شناسایی این ترکیبات شیمیایی سنتز شده استفاده گردید. در این بخش از مطالعه، پارامترهای ساختاری ترکیبات سنتز شده به صورت تئوری با استفاده از روش DFT محاسبه شد. ساختارهای هندسی لیگاندهای باز شیف چهاردندانه با کره کئوردیناسیون NNOS (H_2L^{1-4}) و کمپلکس‌های نیکل $[NiL^{1-4}]$ و مس $[CuL^{1-4}]$ آنها بهینه گردیدند که در شکل ۱ نشان داده شده است. برخی از طول پیوندها و زوایای پیوند ساختارهای بهینه شده ترکیبات بازشیف در جداول ۱ و ۲ فهرست شده اند. لیگاندهای باز شیف چهار دندانه دارای یک نیتروژن گروه آزومتینی (N1)، یک نیتروژن گروه آمینی (N2)، یک اکسیژن گروه فنولی (O1) و یک گوگرد از گروه تیولی (S1) می باشند. در این لیگاندها پیوند C1-N1 یک پیوند دوگانه با طول پیوند کوتاهتر نسبت به C10-N1 با پیوند ساده می باشد. همچنین وجود پیوند O1-H20 و N2-H10 نشان دهنده لیگاندهای دو پروتونی است. این لیگاندهای آزاد از چهار اتم الکترون دهنده N1، N2، O1 و S1 به یون فلزی نیکل (II) و مس (II) پیوند یافته‌اند. از مقایسه طول پیوندها در لیگاندهای بازشیف آزاد و کمپلکس‌های آنها دیده می‌شود که طول پیوندهای C1-N1، C10-N2، C15-S1 و C7-O1 در کمپلکس‌ها تاحدودی بلندتر از لیگاندهای آزاد می باشد که می‌توان آن را به تشکیل پیوندهای جدید فلز-لیگاند M-N1، M-N2، M-S1 و M-O1 نسبت داد. با تشکیل پیوند فلز-لیگاند دانسیته الکترونی روی پیوندهای درون لیگاند کمتر شده در نتیجه پیوندها ضعیفتر گردیده و طول پیوندها کشیده‌تر می شود [۱۹]. بر اساس جدول ۳ میزان بار منفی بر روی اتم O1 در تمام لیگاندهای آزاد بیشتر از میزان بار منفی بر روی سایر اتم‌های الکترون دهنده کئوردینه شونده N1، N2 و S1 است. این داده‌ها نشان می‌دهد که دانسیته الکترونی بیشتری بر روی اتم اکسیژن برای اتصال به یون نیکل (II) و مس (II) وجود

¹ Dihedral

جدول ۱. برخی از طول پیوندهای (Å) مهم برای لیگاندها و کمپلکس‌های بازشیف چهاردندانه NNOS

طول پیوند	لیگاندهای بازشیف				کمپلکس‌های بازشیف			
	H_2L^1	H_2L^2	H_2L^3	H_2L^4	NiL ¹	NiL ²	NiL ³	NiL ⁴
					CuL ¹	CuL ²	CuL ³	CuL ⁴
C1-N1	۱/۲۹۲	۱/۲۹۲	۱/۲۹۱	۱/۲۸۳	۱/۳۱۴	۱/۳۱۴	۱/۳۱۲	۱/۳۰۹
					۱/۳۱۲	۱/۳۱۱	۱/۳۱۰	۱/۳۰۷
C10-N2	۱/۳۴۸	۱/۳۴۸	۱/۳۴۸	۱/۳۴۴	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹
					۱/۳۴۹	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹
C7-O1	۱/۳۸۳	۱/۳۸۷	۱/۳۸۰	۱/۳۷۲	۱/۳۹۹	۱/۳۹۳	۱/۳۹۷	۱/۳۹۷
					۱/۳۹۹	۱/۳۹۳	۱/۳۹۷	۱/۳۸۷
C15-S1	۱/۷۳۵	۱/۷۳۵	۱/۷۳۶	۱/۷۵۴	۱/۷۶۵	۱/۷۶۵	۱/۷۶۵	۱/۷۶۶
					۱/۷۶۹	۱/۷۶۹	۱/۷۷۰	۱/۷۷۱
O1-H20	۰/۹۸۰	۰/۹۸۰	۰/۹۸۰	۰/۹۸۲	–	–	–	–
					–	–	–	–
N2-H10	۱/۰۳۲	۱/۰۳۲	۱/۰۳۲	۱/۰۳۳	–	–	–	–
					–	–	–	–
M-N1	–	–	–	–	۱/۹۹۲	۱/۹۹۳	۱/۹۹۴	۱/۹۹۸
					۱/۹۸۴	۱/۹۸۶	۱/۹۸۸	۱/۹۹۴
M-N2	–	–	–	–	۱/۹۰۵	۱/۹۰۶	۱/۹۰۳	۱/۹۹۹
					۱/۹۸۵	۱/۹۸۵	۱/۹۸۲	۱/۹۷۶
M-O1	–	–	–	–	۱/۸۶۳	۱/۸۶۰	۱/۸۶۵	۱/۸۷۱
					۱/۸۳۱	۱/۸۲۸	۱/۸۳۵	۱/۸۴۷
M-S1	–	–	–	–	۱/۹۶۴	۱/۹۶۵	۱/۹۶۲	۱/۹۵۶
					۲/۳۵۰	۲/۳۵۱	۲/۳۴۶	۲/۳۳۸

مشاهده می‌شود طول پیوندهای Cu-N1 و Cu-N2 تقریباً مشابه و بلندتر از طول پیوندهای Cu-O1 می‌باشند و پیوند Cu-S1 بیشترین طول پیوند را دارد. این داده‌ها نشان می‌دهد که این سری از کمپلکس‌ها دارای واپیچش بوده و از حالت مربع مسطح انحراف یافته‌اند. مقادیر به دست آمده برای زوایای N2-Cu-O1، N1-Cu-S1، N1-Cu-O1 و N2-Cu-S1 نشان از غیر مسطح بودن صفحات نیمه آلدهیدی و نیمه سیکلوپنتنی داشته و کمی انحراف از حالت مربع مسطح را نشان می‌دهند (جدول ۲). همچنین زاویه دووجهی بین دو صفحه مقدار $7/5^\circ$ را نشان داده که در مقایسه با صفر درجه برای مربع مسطح و 90° درجه برای آرایش تتراهدرال، یک ساختار مربع مسطح انحراف یافته را پیشنهاد می‌دهد.

طول پیوندها، زوایای پیوند و زوایای دووجهی به دست آمده در روش محاسباتی در کمپلکس‌های مورد مطالعه تطابق بسیار

(الف) طول پیوند اتم‌های کئوردینه شده با یون فلز نیکل مرکزی تقریباً با هم برابر هستند.

(ب) زوایای پیوندی N1-Ni-S1 و N2-Ni-O1 به 180° درجه یعنی زوایای مقعر نزدیک هستند.

(ج) مجموع زوایای داخلی کره کئوردیناسیون به 360° درجه نزدیک است.

(د) بخش سیکلوپنتنی مولکول (سمت چپ) با بخش آلدهیدی مولکول (سمت راست) کمپلکس در یک سطح هستند و زوایای دووجهی^۱ نزدیک به صفر می‌باشند.

این نتایج با نتایج تجربی گزارش شده در کمپلکس‌های مربع مسطح نیکل (II) مطابقت دارد و ساختار هندسی مربع مسطح برای کمپلکس‌های نیکل محتمل می‌باشد [۱۳].

بر اساس داده‌های جدول ۱ برای کمپلکس‌های [CuL¹⁻⁴]

¹ Square planar distorted

جدول ۲. برخی از زوایای پیوندی ($^{\circ}$) کمپلکس‌های بازشیف چهاردندانه NNOS

زوایای پیوندی	کمپلکس‌های بازشیف			
	[NiL ¹]	[NiL ²]	[NiL ³]	[NiL ⁴]
	[CuL ¹]	[CuL ²]	[CuL ³]	[CuL ⁴]
N1-M-N2	۸۹/۴۰	۸۹/۴۲	۸۹/۴۴	۸۹/۵۰
	۸۵/۷۸	۸۵/۷۷	۸۵/۸۲	۸۵/۸۹
N1-M-O1	۹۰/۰۲	۹۰/۰۵	۹۰/۹۳	۹۰/۷۱
	۹۱/۴۳	۹۱/۵۲	۹۱/۲۲	۹۰/۸۰
N2-M-S1	۹۰/۰۳	۹۰/۹۷	۹۰/۰۸	۹۰/۲۲
	۹۶/۴۳	۹۶/۳۳	۹۶/۵۷	۹۶/۸۹
S1-M-O1	۸۹/۸۳	۸۹/۸۲	۸۹/۸۳	۸۹/۸۷
	۸۷/۹۵	۸۸/۰۵	۸۷/۹۴	۸۷/۸۸
N2-M-O1	۱۷۹/۰۴	۱۷۹/۲۳	۱۷۹/۰۵۶	۱۷۹/۸۵
	۱۷۰/۴۰	۱۷۰/۲۲	۱۷۰/۳۹	۱۷۰/۳۷
N1-M-S1	۱۷۹/۸۸	۱۷۹/۹۸	۱۷۹/۸۳	۱۷۹/۶۶
	۱۶۹/۵۵	۱۶۹/۲۴	۱۶۹/۶۵	۱۷۰/۰۱
O1-C7-C2-C1	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۱۵	۰/۲۷
	۰/۶۱	۰/۷۴	۰/۶۳	۰/۶۳
N1-C1-C2-C7	۰/۹۳	۰/۱۵	۰/۰۲	۰/۹۴
	۱/۳۲	۱/۱۸	۱/۳۷	۱/۵۱
N2-C10-C14-C15	۰/۴۳	۰/۲۹	۰/۳۴	۰/۳۱
	۳/۰۰	۲/۷۶	۲/۹۹	۳/۰۷
S1-C15-C14-C10	۰/۷۵	۰/۷۱	۰/۷۵	۰/۷۸

خوبی با نتایج پراش پرتو ایکس بلورهای کمپلکس‌های مشابه چهاردندانه بازشیف نامتقارن گزارش شده را نشان می‌دهند. اختلاف اندک بین داده‌های به دست آمده بین مطالعات تجربی و تئوری را می‌توان به بررسی مطالعات تئوری در فاز گازی این ترکیبات و فاز جامد پراش پرتوهای ایکس نسبت داد [۲۰-۲۲].

۳-۲- طیف ارتعاشی

محاسبات فرکانس ارتعاشی IR بر روی ساختار بهینه تمام ترکیبات بازشیف از روش یکسان در فاز گاز انجام شد. ساختارهای بهینه شده هیچ فرکانس ارتعاشی منفی نشان ندادند و این نشان می‌دهد که ساختارهای بهینه شده در حالت مینیمم موضعی قرار دارند. مطابقت داده‌ها بین فرکانس‌های گروه‌های عاملی مهم مشاهده شده تجربی و محاسبه شده می‌تواند تأیید کند که شباهت خوبی بین ساختار پیشنهادی ترکیبات سنتز شده در حالت جامد تجربی و فاز گازی محاسباتی وجود دارد. این نتایج در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. نوار پهن مربوط به ارتعاش کششی

O-H گروه فنلی ناحیه $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ در طیف لیگاندهای آزاد بازشیف ظاهر می‌شود. این پیک در کمپلکس‌های فلزی آنها ناپدید می‌شود که نشان‌دهنده کثوردینه شدن اتم اکسیژن فنلی با یون فلز مرکزی است [۲۳]. نوارهای متعدد در محدوده cm^{-1} $2900-3000$ در لیگاندها و کمپلکس‌های آنها به ارتعاش کششی C-H اختصاص داده می‌شود [۲۴]. نوار تیز و قوی در 1600 cm^{-1} در لیگاندهای بازشیف به فرکانس کششی $\text{C}=\text{N}$ منسوب است که در کمپلکس‌ها به عدد موج پایین‌تر ($500-200$) جابجا می‌شود که می‌تواند به پیوند شدن نیتروژن گروه آزومتینی با یون فلز مرکزی نسبت داده شود [۲۵]. نوار طیفی نسبتاً قوی در عدد موج 1400 cm^{-1} مربوط به فرکانس $\text{C}=\text{C}$ در لیگاندهای آزاد و کمپلکس‌های آنها است [۲۶]. ارتعاش $\nu(\text{C}-\text{O})$ در 1200 cm^{-1} در طیف لیگاند آزاد دیده می‌شود. این نوار طیفی پس از کمپلکس شدن به فرکانس‌های پایین‌تر یا بالاتر منتقل شده که نشان‌دهنده اتصال لیگاند از طریق اکسیژن به اتم مرکزی است [۲۷]. تشکیل پیوند لیگاندهای بازشیف با یون فلز مرکزی با ظاهر شدن دو نوار طیفی جدید با شدت متوسط در طیف کمپلکس‌ها، یکی در ناحیه 400 cm^{-1} مرتبط با ارتعاش پیوند $\nu(\text{M}-\text{N})$ و دیگری در ناحیه 500 cm^{-1} مرتبط با $\nu(\text{M}-\text{O})$ تأیید می‌گردد [۲۳، ۲۸]. تفاوت‌های کوچک بین فرکانس‌های ارتعاشی محاسباتی و تجربی را می‌توان به (الف) شرایط محیطی (فاز گاز و حالت جامد) و (ب) این واقعیت که مقادیر تجربی فرکانس‌های ناهمساز هستند در حالی که مقادیر محاسبه‌شده همساز هستند، مرتبط دانست.

۳-۳- آنالیز اوربیتال مولکولی مرزی

بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به عنوان اوربیتال دهنده الکترون و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) به عنوان اوربیتال پذیرنده الکترون، اوربیتال‌های مرزی در ترکیبات بازشیف نامیده می‌شوند که در این مطالعه با استفاده از روش B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**) مورد بررسی قرار گرفتند. توزیع این اوربیتال‌ها در شکل ۲ و اطلاعات مستخرج از آن در جدول ۵ آورده شده است. نمودارهای اوربیتال

¹ Anharmonic

جدول ۳. مقدار توزیع بار مولیکن برخی از اتم ها در ترکیبات بازشیف چهاردندانه NNOS

بار	لیگندهای بازشیف				کمپلکس های بازشیف			
	H_2L^1	H_2L^2	H_2L^3	H_2L^4	$[NiL^1]$ $[CuL^1]$	$[NiL^2]$ $[CuL^2]$	$[NiL^3]$ $[CuL^3]$	$[NiL^4]$ $[CuL^4]$
N1	-۰/۴۳۵۸	-۰/۴۴۱۶	-۰/۴۳۶۶	-۰/۴۲۷۷	-۰/۳۶۹۴	-۰/۳۸۶۶	-۰/۳۷۸۳	-۰/۳۹۴۶
N2	-۰/۴۵۵۰	-۰/۴۵۶۵	-۰/۴۵۵۷	-۰/۴۴۸۹	-۰/۳۹۶۰	-۰/۴۱۷۵	-۰/۳۹۷۸	-۰/۳۸۴۳
O1	-۰/۸۰۳۷	-۰/۸۱۰۵	-۰/۸۰۴۳	-۰/۸۰۲۳	-۰/۴۳۲۰	-۰/۴۵۹۹	-۰/۴۳۶۴	-۰/۴۱۲۴
S1	-۰/۳۷۶۶	-۰/۳۹۶۲	-۰/۳۸۷۸	-۰/۳۶۶۰	-۰/۲۳۰۸	-۰/۲۶۹۴	-۰/۲۳۹۲	-۰/۲۲۶۹
Cu	-	-	-	-	-۰/۲۶۳۱	-۰/۲۷۹۰	-۰/۲۶۴۰	-۰/۲۵۱۲
Ni	-	-	-	-	۱/۶۴۴۰	۱/۶۴۸۰	۱/۶۴۸۳	۱/۶۴۹۲
C1	۰/۲۶۸۹	۰/۲۷۸۷	۰/۲۶۹۳	۰/۲۶۱۴	۱/۶۱۰۴	۱/۶۱۲۵	۱/۶۱۲۰	۱/۶۱۴۰
C7	۰/۳۷۸۰	۰/۳۹۹۳	۰/۳۷۸۷	۰/۳۶۹۴	-	-	-	-
C8	۰/۱۴۰۴	۰/۱۴۵۳	۰/۱۴۱۸	۰/۱۳۲۴	۰/۲۴۷۹	۰/۲۴۹۸	۰/۲۴۸۵	۰/۲۳۹۹
C9	۰/۱۴۱۴	۰/۱۴۴۰	۰/۱۴۲۰	۰/۱۳۳۲	۰/۲۵۲۸	۰/۲۵۶۴	۰/۲۵۳۲	۰/۲۴۴۸
C10	۰/۲۷۶۰	۰/۲۷۹۰	۰/۲۷۷۶	۰/۲۶۵۴	۰/۳۲۳۶	۰/۳۴۶۹	۰/۳۲۵۵	۰/۳۲۰۱
C14	۰/۱۹۸۰	۰/۱۹۹۷	۰/۱۹۸۳	۰/۱۹۵۳	۰/۳۵۳۰	۰/۳۶۸۳	۰/۳۵۴۸	۰/۳۴۴۶
C15	۰/۲۴۱۵	۰/۲۴۶۹	۰/۲۴۲۵	۰/۲۴۰۵	۰/۱۳۲۸	۰/۱۴۲۶	۰/۱۴۰۳	۰/۱۳۱۱
					۰/۱۳۹۸	۰/۱۴۴۱	۰/۱۴۱۱	۰/۱۳۳۰
					۰/۱۳۵۱	۰/۱۳۷۸	۰/۱۳۶۰	۰/۱۲۷۶
					۰/۱۳۶۹	۰/۱۳۹۸	۰/۱۳۸۸	۰/۱۲۹۰
					۰/۲۴۸۰	۰/۲۴۹۱	۰/۲۴۸۳	۰/۲۳۹۵
					۰/۲۵۳۱	۰/۲۵۷۳	۰/۲۵۴۲	۰/۲۴۶۷
					۰/۱۹۵۳	۰/۱۹۸۰	۰/۱۹۶۰	۰/۱۹۳۳
					۰/۱۹۶۸	۰/۱۹۹۱	۰/۱۹۷۳	۰/۱۹۴۳
					۰/۲۲۷۱	۰/۲۳۱۱	۰/۲۲۷۵	۰/۲۱۹۷
					۰/۲۲۸۷	۰/۲۳۲۲	۰/۲۲۹۶	۰/۲۲۱۱

پایداری سینتیکی ساختار مولکولی بیشتر است و واکنش پذیری این ترکیب کم می باشد [۲۹]. بر اساس نتایج جدول ۵، E_g محاسبه شده برای لیگاندها کوچکتر از کمپلکس های مرتبط با آنها می باشد و نشان می دهد لیگاندها واکنش پذیری شیمیایی هسته دوستی بیشتر داشته و از نظر جنبشی ناپایدار هستند.

$$E_g(H_2L^{1-4}) < E_g[ML^{1-4}] \quad (M = Ni, Cu)$$

نتایج E_g به دست آمده از کمپلکس های بهینه شده، ترتیب پایداری زیر را نشان می دهد:

$$[ML^2] > [ML^1] > [ML^3] > [ML^4]$$

کمپلکس های مس (II) دارای شکاف انرژی بیشتری نسبت به کمپلکس های نیکل (II) بوده و بنابراین از پایداری بیشتری نسبت

های HOMO و LUMO برای لیگاندها نشان می دهد که سطح HOMO عمدتاً روی نیمه حلقه سیکلوپنتی و پیوندهای حاوی گوگرد قرار دارد که در کمپلکس ها این توزیع بر روی کل مولکول از جمله حلقه فنولی، اتم های نیتروژن، پل های کربنی گسترده شده است. سطح LUMO توزیع بیشتری بر حلقه فنولی دارد.

انرژی اوربیتال های مرزی (E_{HOMO} و E_{LUMO}) برای همه ترکیبات بازشیف مورد مطالعه منفی هستند که نشان دهنده پایداری این ترکیبات می باشد. شکاف انرژی محاسبه شده (E_g) به عنوان اختلاف انرژی بین اوربیتال های HOMO و LUMO شاخص بسیار مفیدی در بیان ویژگی های الکترونی، پایداری سینتیکی، واکنش پذیری و تحریک پذیری ترکیبات شیمیایی است. در یک ساختار شیمیایی هر چه میزان شکاف انرژی بیشتر باشد

جدول ۴. برخی از فرکانس‌های ارتعاشی (cm^{-1}) تجربی و محاسبه شده با DFT در ترکیبات بازشیف چهاردندانه NNOS

	ترکیبات	ν (M-N)	ν (M-O)	ν (C-O)	ν (C=C)	ν (C=N)	ν (C-H)	ν (O-H)
فرکانس‌های تجربی [۱۳ و ۱۴]	H_2L^1	-	-	۱۲۳۰	۱۴۶۰	۱۶۱۷	۲۹۸۰	۳۳۲۰
	H_2L^2	-	-	۱۲۳۴	۱۴۶۵	۱۶۲۵	۳۰۱۰	۳۳۲۰
	H_2L^3	-	-	۱۲۶۳	۱۴۸۱	۱۶۳۹	۲۹۹۸	۳۳۴۳
	H_2L^4	-	-	۱۲۶۵	۱۴۸۷	۱۶۵۳	۲۹۹۵	۳۳۲۰
	[NiL ¹]	۴۶۲	۵۱۰	۱۲۲۵	۱۴۴۸	۱۶۰۱	۲۹۷۳	-
	[NiL ²]	۴۶۸	۵۱۵	۱۲۲۸	۱۴۶۱	۱۶۲۱	۲۹۹۸	-
	[NiL ³]	۴۶۰	۵۱۲	۱۲۵۰	۱۴۶۳	۱۶۲۵	۲۹۹۰	-
	[NiL ⁴]	۴۵۳	۵۱۰	۱۲۵۵	۱۴۶۱	۱۶۳۵	۲۹۹۰	-
	[CuL ¹]	۴۶۷	۵۱۲	۱۲۲۷	۱۴۵۳	۱۶۱۰	۲۹۷۰	-
	[CuL ²]	۴۷۰	۵۱۷	۱۲۶۹	۱۴۶۱	۱۶۳۵	۳۰۰۰	-
	[CuL ³]	۴۶۲	۵۰۹	۱۲۶۰	۱۴۵۵	۱۶۲۹	۲۹۹۳	-
	[CuL ⁴]	۴۶۰	۵۰۵	۱۲۵۸	۱۴۷۲	۱۶۴۲	۲۹۹۵	-
فرکانس‌های محاسبه شده	H_2L^1	-	-	۱۲۴۳	۱۴۶۰	۱۶۳۱	۳۰۱۵	۳۴۱۰
	H_2L^2	-	-	۱۲۶۰	۱۴۶۹	۱۶۴۸	۳۰۳۵	۳۴۱۰
	H_2L^3	-	-	۱۲۵۱	۱۴۶۵	۱۶۴۰	۳۰۱۰	۳۳۹۰
	H_2L^4	-	-	۱۲۴۰	۱۴۵۷	۱۶۶۰	۳۰۰۷	۳۴۰۰
	[NiL ¹]	۴۶۶	۵۱۵	۱۲۳۸	۱۴۴۵	۱۶۲۸ و ۱۶۱۹	۳۰۱۰	-
	[NiL ²]	۴۷۰	۵۲۰	۱۲۵۷	۱۴۶۳	۱۶۴۵ و ۱۶۳۸	۳۰۲۸	-
	[NiL ³]	۴۶۳	۵۱۸	۱۲۴۳	۱۴۶۰	۱۶۳۸ و ۱۶۳۱	۳۰۰۷	-
	[NiL ⁴]	۴۶۰	۵۱۲	۱۲۳۷	۱۴۵۳	۱۶۵۸ و ۱۶۵۱	۳۰۰۲	-
	[CuL ¹]	۴۷۰	۵۳۰	۱۲۳۵	۱۴۵۵	۱۶۲۸ و ۱۶۱۸	۳۰۱۲	-
	[CuL ²]	۴۷۰	۵۴۸	۱۲۵۷	۱۴۶۵	۱۶۳۶ و ۱۶۲۸	۳۳۰۰	-
	[CuL ³]	۴۶۸	۵۲۵	۱۲۵۰	۱۴۶۳	۱۶۳۸ و ۱۶۲۸	۳۰۱۰	-
	[CuL ⁴]	۴۶۵	۵۶۰	۱۲۳۷	۱۴۵۵	۱۶۵۸ و ۱۶۴۶	۳۰۰۲	-

۳-۴- توصیف‌گرهای کلی فعالیت^۱

توصیف‌گرهای واکنش‌پذیری شیمیایی پارامترهای بسیار مهمی هستند زیرا میزان واکنش‌پذیری و پایداری ترکیبات مولکولی را نشان می‌دهند. این پارامترها که شامل سختی (η)، نرمی (s)،^۲ گشتاور دوقطبی (μ)^۴ و الکتروفیلی (ω)^۵ هستند را می‌توان از انرژی اوربیتال‌های مرزی (E_{HOMO} و E_{LUMO}) محاسبه کرد [۳۰]. این پارامترها را می‌توان از معادلات زیر محاسبه کرد:

به کمپلکس‌های نیکل برخورد دارند. این نتیجه با ثابت پایداری کمپلکس‌ها که به روش تجربی به دست آمده‌اند به خوبی مطابقت دارد [۱۳ و ۱۴]. نتایج به دست آمده از NBO نشان می‌دهد برای تشکیل پیوند بین فلز-لیگاند، در اوربیتال HOMO حدود ۸۷٪ از اوربیتال‌های π هترواتم لیگاند و ۱۳٪ اوربیتال $d\pi$ فلز استفاده شده است. این اوربیتال ماهیت پیوندی π دارد که روی لیگاند متمرکز شده است. سهم اوربیتال LUMO ۶۸٪ از π^* لیگاند و سهم قابل توجهی (۳۲٪) از اوربیتال $d\pi$ فلز است. آنالیز اوربیتال‌های مولکولی برای همه کمپلکس‌ها کم و بیش مشابه می‌باشد.

^۱Global reactivity descriptors

^۲Hardness

^۳Softness

^۴Dipole moment

^۵Electrophilicity

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

 H ₂ L ¹ (HOMO)	 [NiL ¹] (HOMO)	 [CuL ¹] (HOMO)
 H ₂ L ¹ (LUMO)	 [NiL ¹] (LUMO)	 [CuL ¹] (LUMO)
 H ₂ L ² (HOMO)	 [NiL ²] (HOMO)	 [CuL ²] (HOMO)
 H ₂ L ² (LUMO)	 [NiL ²] (LUMO)	 [CuL ²] (LUMO)
 H ₂ L ³ (HOMO)	 [NiL ³] (HOMO)	 [CuL ³] (HOMO)
 H ₂ L ³ (LUMO)	 [NiL ³] (LUMO)	 [CuL ³] (LUMO)
 H ₂ L ⁴ (HOMO)	 [NiL ⁴] (HOMO)	 [CuL ⁴] (HOMO)
 H ₂ L ⁴ (LUMO)	 [NiL ⁴] (LUMO)	 [CuL ⁴] (LUMO)

شکل ۲. نمایی از اوربیتال‌های مولکولی مرزی ترکیبات بازشیف چهاردندانه نامتقارن NNOS در سطح تئوری B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**)

$$\eta = E_g/2$$

$$s = 1/2\eta$$

$$\mu = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$$

$$\omega = \mu^2/2\eta$$

برای بررسی پایداری نسبی و واکنش‌پذیری ترکیب شیمیایی، سختی شیمیایی پارامتر مفیدی است (جدول ۵). سختی، η ، از

معادله $(IE-EA)/2$ یا $E_g/2$ قابل محاسبه است، که در آن IE و EA به ترتیب انرژی یونش و الکترونخواهی هستند. انرژی یونش و الکترونخواهی را می‌توان از طریق انرژی اوربیتال‌های مرزی ($EA = -E_{\text{HOMO}}$ و $IE = -E_{\text{LUMO}}$) با توجه به قضیه کوپمن محاسبه کرد [۳۱]. سختی محاسبه شده برای تمام ترکیبات مورد مطالعه در جدول ۵ آورده شده است. لیگاند H_2L^4 و کمپلکس $[CuL^2]$ با سختی شیمیایی بالا کمترین واکنش‌پذیری و بیشترین پایداری را دارند و به عنوان مولکول‌های سخت نامیده می‌شوند. پارامتر نرمی، معکوس پارامتر سختی مطلق است. واکنش‌پذیری شیمیایی کمپلکس‌ها با کاهش مقدار نرمی و افزایش مقدار سختی کاهش می‌یابد. همچنین، مولکول‌های نرم دارای E_g کوچک هستند، در حالی که مولکول‌های سخت E_g بزرگ دارند. بنابراین می‌توان گفت لیگاند H_2L^2 و کمپلکس $[NiL^4]$ نرم‌ترین مولکول‌های مورد مطالعه هستند.

گشتاور دوقطبی پارامتری برای توضیح قطبش‌پذیری ترکیبات است و در واقع معیاری از قطبیت مولکول است. این فاکتور (μ) از تفاوت در الکترونگاتیوی ناشی می‌شود. اندازه‌گیری تجربی گشتاور دوقطبی دشوار است و همیشه امکان‌پذیر نیست ولی می‌توان این پارامتر را به روش محاسباتی نظریه تابع چگالی به دست آورد. در این مطالعه، مقادیر گشتاور دوقطبی محاسبه شده نشان می‌دهد که تمام ترکیبات مورد مطالعه قطبی هستند. پارامتر دیگر، پارامتر الکتروفیلی است که توانایی یک الکتروفیل برای به دست آوردن بار الکترونی اضافی را نشان می‌دهد. میزان الکتروفیلی شیمیایی یک لیگاند با حضور استخلاف الکترون دهنده کمتر از لیگاند دارای استخلاف الکترون کشنده می‌باشد. از سوی دیگر، تجزیه و تحلیل داده‌های الکتروفیلی نشان می‌دهد که میزان الکتروفیلی شیمیایی برای کمپلکس‌های دارای گروه نیترو در مقایسه با کمپلکس‌های دارای استخلاف متوکسی افزایش می‌یابد ($\omega[ML^4] > \omega[ML^2]$). این داده‌ها با نتایج تجربی به دست آمده در ثابت تشکیل کمپلکس‌ها مطابقت دارند. به عبارت دیگر، لیگاندهایی که دانسیته الکترونی بیشتری دارند تمایل بیشتری به تشکیل کمپلکس با یون فلز مرکزی دوظرفیتی مثبت

دارند و به همین دلیل ثابت تشکیل آنها بزرگتر است (یعنی $[K_f[ML^2] > K_f[ML^4]]$ [۲۹].

جدول ۵. پارامترهای توصیفگر واکنش پذیری شیمیایی محاسبه شده ترکیبات بازشیف چهاردندانه NNOS

ترکیبات	HOMO (ev)	LUMO (ev)	E _g (ev)	η	s	μ	ω
H ₂ L ¹	-۴/۳۱۲	-۲/۹۵۶	۱/۳۵۶	۰/۶۷۸	-۰/۳۳۹	۳/۶۳۴	۹/۷۴۰
H ₂ L ²	-۳/۸۷۰	-۲/۵۳۰	۱/۳۴۰	۰/۶۷۰	-۰/۳۳۵	۳/۲۸۳	۸/۰۴۳
H ₂ L ³	-۴/۰۶۹	-۲/۶۹۶	۱/۳۷۳	۰/۶۸۶	-۰/۳۴۳	۳/۳۸۳	۸/۳۳۲
H ₂ L ⁴	-۵/۰۴۷۵	-۲/۴۹۱	۲/۵۵۶	۱/۳۷۸	-۰/۶۳۹	۳/۷۶۹	۹/۰۸۰
[NiL ¹]	-۴/۲۲۲	-۲/۰۰۵	۳/۲۲۷	۱/۶۱۳	-۰/۸۰۶	۳/۶۱۹	۱۰/۵۶۶
[NiL ²]	-۴/۹۸۷	-۱/۵۴۵	۳/۴۴۲	۱/۷۳۱	-۰/۸۶۰	۳/۲۶۶	۹/۱۸۲
[NiL ³]	-۵/۵۹۱	-۲/۷۱۸	۲/۸۷۳	۱/۴۳۶	-۰/۷۱۸	۴/۱۵۵	۱۲/۴۰۲
[NiL ⁴]	-۵/۴۶۹	-۲/۷۳۱	۲/۷۳۷	۱/۳۶۸	-۰/۶۸۴	۴/۱۰۰	۱۱/۵۰۷
[CuL ¹]	-۵/۱۰۲	-۱/۷۴۹	۳/۳۵۲	۱/۶۷۶	-۰/۸۳۸	۳/۴۲۵	۹/۵۳۶
[CuL ²]	-۵/۲۸۱	-۱/۶۳۳	۳/۶۴۸	۱/۸۲۴	-۰/۹۱۲	۳/۴۷۵	۱۲/۵۹۰
[CuL ³]	-۵/۰۵۹۲	-۱/۷۰۶	۳/۳۵۳	۱/۶۷۶	-۰/۸۳۸	۳/۳۸۲	۹/۵۹۲
[CuL ⁴]	-۴/۸۷۸	-۱/۷۳۰	۳/۱۴۸	۱/۵۷۴	-۰/۷۸۷	۳/۳۰۴	۸/۵۹۵

همچنین می توان بر اساس مجموعه پایه مشابه بین کمپلکس-های تتراآزایی نیکل (II) و مس (II) [۲۹] و کمپلکس های مورد تحقیق در این مقاله مقایسه ای انجام داد. از نتایج تئوری به دست آمده برمی آید پایداری بیشتری در کمپلکس های NNOS نسبت به کمپلکس های N4 دیده می شود، که می توان آن را به دارا بودن اتم های نرم و سخت متفاوت در کره کئوردیناسیون و نحوه متفاوت توزیع بار و قطبش پذیری لیگاندها در همپوشانی با اوربیتال های فلز مرکزی نسبت داد.

۳-۵- جزئیات بار طبیعی اتمی^۱

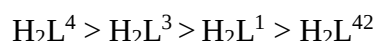
آنالیز بار جزئی طبیعی محاسبه شده از NBO، نشان داد بار روی اتم های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در تمام ترکیبات مورد مطالعه همواره منفی و بار طبیعی اتم فلز مرکزی همواره مثبت است (جدول ۳). افزایش خصلت الکترونگاتیویته اکسیژن نسبت به نیتروژن و گوگرد باعث افزایش میزان بار منفی بر روی اتم اکسیژن شده است. لیگاندها از طریق این مراکز هترواتم دارای بار منفی به یون مرکزی دارای بار مثبت (Ni²⁺ و Cu²⁺) اتصال یافته اند. همانطور که مشاهده می شود کربن C7 دارای چگالی بار مثبت بالاتری نسبت به سایر اتم های کربن است. این بار مثبت بالا می تواند به دلیل اتصال به اتم اکسیژن باشد که دارای حداکثر

^۱Natural partial charges

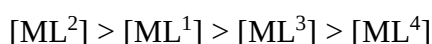
بار منفی است و چگالی الکترون بیشتری به اتم فلز می دهد و منجر به تشکیل پیوند محکمتری با یون فلز (M-O) می گردد. این ایده توسط طول پیوند کوتاه M-O در مقایسه با M-N و M-S (جدول ۱) تایید می شود [۳۲]. در واقع چگالی الکترون محاسبه شده بر روی اتم یون مرکزی کمتر از حد انتظار است. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می شود، بارهای خالص نیکل و مس در حدود ۱/۶ می باشند که کمتر از بار قراردادی ۲+ است. این پدیده، در نتیجه قدرت دهندگی بار از هترواتم ها به یون مرکزی است [۳۳]. تفاوت جزئی بین بارهای کمپلکس های نیکل و مس ممکن است با توزیع بیشتر بار روی اتم مس قابل توجیه باشد [۳۴].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پارامترهای ساختاری، فرکانس های ارتعاش مادون قرمز، اوربیتال های مولکولی مرزی، سختی، نرمی، الکتروفیلی و گشتاور دوقطبی لیگاندهای چهاردندانه بازشیف نامتقارن و کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) آنها با کره کئوردیناسیون NNOS به روش نظری DFT انجام شد. شکاف انرژی محاسبه شده (E_g) به عنوان اختلاف انرژی بین اوربیتال-های HOMO و LUMO برای لیگاندها کوچکتر از کمپلکس های مرتبط با آنها می باشد و نشان می دهد لیگاندها واکنش-پذیری شیمیایی بیشتری دارند. همچنین بر اساس خواص الکترونی استخلاف های روی لیگاندها روند پایداری آنها به صورت زیر است.



نتایج E_g به دست آمده از کمپلکس های بهینه شده، ترتیب پایداری زیر را نشان می دهد:



کمپلکس های نیکل (II) دارای شکاف انرژی کمتری نسبت به کمپلکس های مس (II) بوده و بنابراین از پایداری کمتری نسبت به کمپلکس های نیکل برخوردارند. این نتیجه با ثابت پایداری

10. T. Alorini, I. Daoud, A.N. Al-Hakimi, F. Alminderej, A.E. Albadri. Res.Chem. Intermed. 49, 1701 (2023).
11. M. Fallah-Mehrjardi, H. Kargar, R. Behjatmanesh-Ardakani, M. Ashfaq, K.S. Munawar, M.N. Tahir. J. Mol. Struct. 1251, 132037 (2022).
12. M. Rocha, M.C. Ruiz, G.A. Echeverría, O.E. Piro, A.L. Di Virgilio, I.E. León, D.M. Gil. New J. Chem. 43, 18832 (2019).
13. M. Asadi, Kh. Mohammadi, Sh. Esmailzadeh, B. Etemadi, H. K. Fun, Inorg. Chim. Acta 362, 4913 (2009).
14. M. Asadi, Kh. Mohammadi, Sh. Esmailzadeh, B. Etemadi, H. K. Fun, Polyhedron 28, 1409 (2009).
15. A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
16. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J.T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D.J. Fox, T.

کمپلکس‌ها که به روش تجربی به دست آمده‌اند به خوبی مطابقت دارد. مقادیر گشتاور دوقطبی محاسبه شده برای همه ترکیبات نشان داد که تمام ترکیبات مورد مطالعه قطبی هستند. میزان سختی و نرمی ترکیبات که با پایداری آنها رابطه مستقیم دارد نیز گزارش گردیده است. لیگاند H_2L^4 و کمپلکس $[CuL^2]$ با سختی شیمیایی بالا، کمترین واکنش‌پذیری و بیشترین پایداری را دارند و لیگاند H_2L^2 و کمپلکس $[NiL^4]$ نرم‌ترین مولکول‌های مورد مطالعه هستند و کمترین پایداری سینتیکی را دارا می باشند.

مراجع

1. R. Kumar, A. Abha Singh, U. Kumar, P. Jain, A. Kumar Sharma, C. Kant, M. D. Faizi. J. Mol. Struct. 1294, 136346 (2023).
2. M. Choudhary. J. Mol. Struct. 1263, 133114 (2022).
3. Q.U.A. Sandhu, M. Pervaiz, A. Majid, U. Younas, Z. Saeed, A. Ashraf, S. Jelani. J. Coord. Chem. 76, 1094 (2023).
4. B. Kumar, J. Devi, A. Manuja. Res. Chem. Intermediates 49, 2493 (2023).
5. T. Alorini, A.N. Al-Hakimi, I. Daoud, F. Alminderej, A.E. Albadri, L. Aroua. J. Biomol. Struct. Dyn. 41, 10984 (2023).
6. P. Devi, K. Singh, B. Kubavat. Results Chem. 5, 100813 (2023).
7. A. Catalano, M.S. Sinicropi, D. Iacopetta, J. Ceramella, A. Mariconda, C. Rosano, E. Scali, C. Saturnino, P. Longo. Appl. Sci. 11, 6027 (2021).
8. M.O. Ahmed, A. Shripip, M. Mansoor. Processes 8(2), 246 (2020).
9. Sh. Esmailzadeh, G. Mashhadiagha. Bull. Chem. Soc. Ethiop. 31, 159 (2017).

28. B. Naureen, G.A. Miana, K. Shahid, M. Asghar, S. Tanveer, A. Sarwar. *J. Mole. Struct.* 1231, 129946 (2021).
29. N. Keshtkar, A. Zamanpour, Sh. Esmailzadeh. *Inorg. Chim. Acta* 541, 121083 (2022).
30. A.Z. El.Sonbati, M.A. Diab, A.A. El-Bindary, M.I. Abou-Dobara, H.A. Seyam. *J. Mole. Liq.* 218, 434 (2016).
31. T. Koopmans. *Physica* 1, 104 (1934).
32. A.A. Khandar, C.h. Cardin, S.A. Hosseini-Yazdi, J. McGrady, M. Abedi, S.A. Zarei, Y. gan. *Inorg. Chim. Acta* 363, 4080 (2010).
33. H.G. Sogukomerogullari, T.T. Tok, F. Yilmaz, I. Berber, M. Sonmez, *Turk. J. Chem.* 39 497 (2015).
34. M. Amirnasr, M. Bagheri, H. Farrokhpour, K.J. Schenk, K. Mereiter, P.C. Ford, *Polyhedron* 71, 1 (2014).
- Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, D.J. Fox, *GAUSSIAN09*, revision A.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (20049).
17. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* 56, 225 (1972).
18. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 270(1985).
19. Gh. Grivani, S. Husseinzadeh Baghan, M. Vakili, A. Dehno Khalaji, V. Tahmasebi, V. Eigner, M. Dušek. *J. Mol. Struct.* 1082, 91 (2015).
20. N. Kumar Chaudhary, P. Mishra, *Ame. J. Appl. Chem.* 2, 19 (2014).
21. A.A. Khandar, Ch. Cardin, S.A. Hosseini-Yazdi, J. McGrady, M. Abedi, S.A. Zarei, Y. Gan. *Inorg. Chim. Acta* 363, 4080 (2010).
22. Z. Asgharpour, F. Farzaneh, A. Abbasi, M. Ghiasi, *Polyhedron* 101, 282 (2015).
23. M.A. El-Ghamry, F.M. Elzawawi, A.A.A. Aziz, K.M. Nassir, S.M. Abu-El-Wafa. *Sci. Rep.* 12, 17942 (2022).
24. T.M. Al-Shboul, M. El-khateeb, Z.H. Obeidat, T.S. Ababneh, S.S. Al-Tarawneh, M.S. Al Zoubi, T.M. Jazzazi. *Inorganics* 10, 112 (2022).
25. J. Saranya, S. Jone Kirubavathy, S. Chitra, A. Zarrouk, K. Kalpana, K. Lavanya, B. Ravikiran. *Arab. J. Sci. Eng.* 45, 4683 (2020).
26. F.M. Alkhatib, H.M. Alsulami. *Heliyon*, 9, e18988 (2023).
27. J. Szklarzewicz, A. Jurowska, M. Hodorowicz, R. Gryboś, K. Kruczała, M. Głuch-Lutwin, G. Kazek. *J. Coord. Chem.* 73, 986 (2020).



Structural and electronical studies of asymmetric tetradentate Schiff base ligands and their Ni(II) and Cu(II) complexes using density functional theory

Nooshin Keshtkar¹, Alison Zamanpour¹, Sheida Esmailzadeh^{*b}

¹Department of Chemistry, Firoozabad Branch, Islamic Azad University, Firoozabad, Iran

²Department of Chemistry, Darab branch, Islamic Azad University, Darab, Iran

Abstract: Four tetradentate asymmetric Schiff base ligands synthesized from salicylaldehyde derivatives and half units of methyl-2-(N-2-aminoethane)amino-1-cyclopentene dithiocarboxylate series and their Ni(II) and Cu(II) complexes with NNOS coordination sphere was studied theoretically using density functional theory (DFT) at the B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**) level. Optimization calculations, vibrational frequencies of the infrared region, frontier molecular energies and natural bond orbital analysis were performed for all Schiff base compounds with Gaussian 09 program package. For all compounds under study the E_{HOMO} and E_{LUMO} are negative indicating that the prepared Schiff base compounds are stable. The comparison of energy gap (E_g) values of the complexes indicating the good reactivity of the ligands and the good stability of the complexes. The obtained E_g results of the optimized complexes suggest the copper complexes have a higher energy gap which is stable than the nickel complexes. This result supports the experimental formation constant. Also, Global descriptors reactivity descriptors including hardness, softness, dipole moment and electrophilicity expressed the stability of the compounds. The DFT results showed that proposed structure and stability in ligands and their complexes are in accord with the experimental outcomes.

Keywords: Asymmetrical Schiff base ligand, Nickle and copper complexes, DFT, Natural bond orbital analysis.

بررسی امکان سنجی استفاده از نانولوله های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe در نسل جدید ترانزیستورها

پروین بهزادی^{۱*}

^۱ شرکت تولید و بهره برداری سد و نیروگاه دز، اندیمشک، ایران

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، ایران

چکیده: این پژوهش با استفاده از روش ابتدا به ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی و توسط بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو در تقریب شیب تعمیم یافته انجام شده است. ویژگی های ساختاری همچون ثابت شبکه، انرژی کرنش و انرژی نسبی تشکیل و ویژگی الکترونی مانند ساختار نواری برای سه ساختار دسته مبلی نانورقه های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe و نانولوله این ترکیبات با ساختار دسته مبلی (۱۰،۱۰) مورد بررسی قرار گرفته است و با توجه به ویژگی های الکتریکی منحصر به فرد نانولوله این ترکیبات در ترانزیستورها، ویژگی های الکتریکی آنها با نانولوله کربنی مقایسه شده است. همچنین برای نانولوله As_2GeTe به ازای ساختارهای دسته مبلی (۴،۴)، (۶،۶)، (۸،۸) و (۱۰،۱۰) ساختار نواری رسم گردیده است و در ادامه ساختار نواری نانورقه های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe با ساختار نواری گرافن مقایسه گردیده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که ساختار نواری نانورقه ها و نانولوله های این ترکیبات، گاف نواری را به دست می دهد. بنابراین همه ترکیبات ذکر شده، نیم رسانا می باشند. همچنین از بررسی قطرهای مختلف نانولوله های دسته مبلی ترکیب As_2GeTe ، ساختارهای نواری بسیار نزدیک به یکدیگر به دست آمده است. که این مؤید گاف نواری تقریباً یکسانی به ازای قطرهای مختلف برای نانولوله As_2GeTe است. دو عامل نیم رسانایی و ثابت ماندن گاف نواری نانولوله های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe دو مزیت مهم استفاده از این نانولوله ها به جای نانولوله های کربنی در ترانزیستورها است.

واژگان کلیدی: نانولوله، نانورقه، ترانزیستور، MOSFET.

p.behzadi13425@yahoo.com

آنها^۱ MOSFET است. با توجه به اینکه ترانزیستورهای MOSFET دارای معایبی همچون آسیب پذیر بودن اکسید MOSFET هنگام برانگیختگی بارهای الکترواستاتیک در لایه نازک است، امروزه ترانزیستورهای اثر میدانی نانولوله کربنی به عنوان جایگزین مناسب برای MOSFET معرفی شده اند، زیرا دارای مزایایی مانند تحریک پذیری یکسان نوع n و p، مصرف انرژی کمتر، جریان کم در حالت خاموش و قابلیت تنظیم ولتاژ آستانه هستند [۳-۵]. در سال ۲۰۱۹ برای اولین بار ترانزیستورهای

۱- مقدمه

ترانزیستور، یک ماده نیم رسانا با ویژگی تقویت کنندگی جریان الکتریکی است که در الکترونیک اهمیت ویژه ای دارد و تحقیقات زیادی درباره ویژگی های الکترونیکی آن انجام شده است [۱-۳]. ترانزیستورهای اولیه از مواد ناپایدار با ویژگی تقویت کنندگی کم ساخته شدند. بعدها، ترانزیستورها به دو دسته BJT (پیوندی) و FET (اثر میدان) تقسیم شدند. BJT ها اولین ترانزیستورها بودند و FET ها نسل جدیدتری هستند، که یکی از مهمترین انواع

^۱ Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

نانولوله سه ترکیب P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe بررسی می گردد و نتایج آنها با گراف و نانولوله کربنی مقایسه خواهد شد. با توجه به این امر که نانو لوله ها دارای انواع مختلف و قطرهای متفاوت می باشند، لذا لازم است که تعداد زیادی ساختار مورد بررسی قرار گیرد و از میان آنها توجه این پژوهش تنها بر روی ساختارهایی است که علاوه بر پایداری از خاصیت نیم رسانایی نیز برخوردار باشند تا بتوان آنها را به عنوان گزینه های امیدوار کننده جهت استفاده در ترانزیستورهای مبتنی بر ساختار نانو لوله ای مواد معرفی نمود.

۲- روش محاسبه

در این پژوهش، محاسبات با استفاده از روش ابتدا به ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی توسط بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو در تقریب شیب تعمیم یافته (GGA-PBE) برای مدل سازی پتانسیل تبدیلی-همبستگی انجام گرفته است [۱۰]. در انجام محاسبات، از شبه پتانسیل های ساخته شده به روش نرم پایسته استفاده شده است. در این شبه پتانسیل ها برای توصیف مناسب الکترون های ظرفیت، از اوربیتال های $4p^2$ $4s^2$ برای اتم Ge، $4p^3$ $4s^2$ برای اتم As، $5p^4$ $5s^2$ برای اتم Te، $3p^3$ $3s^2$ برای اتم P، $3p^2$ $3s^2$ برای اتم Si، $4p^4$ $4s^2$ و S برای اتم $4s^2$ برای اتم Se استفاده شده است. در سه ترکیب P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe در حالت نانورقه و نانولوله، پس از واهلش ساختاری میزان نیروی وارد بر هر اتم کمتر از ۰.۰۲ Ry/au است. همچنین دقت در محاسبه انرژی کل ساختارها برابر با 10^{-6} Ry در نظر گرفته شده است [۱۱ و ۱۰].

در نانورقه ها و نانو لوله ها برای جلوگیری از برهمکنش با ساختار مجاور یک لایه خلأ ۱۳ آنگسترمی در نظر گرفته شده است. که برای نانورقه ها تعداد نقاط بهینه k برابر $1 \times 8 \times 8$ و انرژی قطع Ry ۸۰ و همچنین برای نانولوله ها تعداد نقاط بهینه k برابر $1 \times 1 \times 8$ و انرژی قطع Ry ۷۰ در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت [۱۱ و ۱۰].

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش عناصر تشکیل دهنده این ترکیبات به گروه های

اثر میدانی نانولوله کربنی ساخته شد [۶]. با توجه به نیاز به پردازش های سریع و با قدرت بالا، طراحی مدارهای دیجیتال با مصرف انرژی و مساحت کم اهمیت زیادی دارد. مشکلات کوچک سازی ترانزیستورهای MOSFET پژوهشگران را به جستجوی جایگزین هایی برای این نوع ترانزیستورها سوق داده است که در این میان استفاده از ترانزیستورهای نانولوله کربنی به بهبود عملکرد مدارها و افزایش دامنه محاسبات کمک می کند. نانولوله های کربنی با توجه به قطرشان می توانند خاصیت فلزی و یا نیمه هادی از خود نشان دهند. اما در حال حاضر برای ساخت نانولوله کربنی روش ساختی برای اینکه بتواند با درصد خلوص بسیار بالا لوله های نیمه هادی تولید کند وجود ندارد. بنابراین اگر وجود ناخالصی ها در لوله های کربنی باعث شود خاصیت فلزی در نانولوله ایجاد شود، رشد ناخواسته خاصیت فلزی در نانولوله سبب اتصال کوتاه و بنابراین منجر به اخلاص در کار ترانزیستور می شود. از سوی دیگر اگر در فرایند ساخت نانو لوله کربنی، گاف انرژی تغییر کند، منجر به تغییر در جریان ترانزیستور می شود از جمله راهکارهای کاربردی برای حل این مشکلات، استفاده از نانولوله هایی با ویژگی های مشابه نانولوله های کربنی اما با خاصیت نیم رسانایی است که در راستای همین هدف، ترکیباتی نظیر P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe و بررسی خواص نیم رسانایی آنها مورد توجه قرار گرفته است. البته ترکیبات مذکور تنها ساختار های ممکن در این زمینه نیستند بلکه به عنوان مثال در سال ۲۰۱۹ ویژگی های ساختاری، الکتریکی و فوتونی تک لایه هایی مشابه ترکیبات مذکور با نام های P_2GeS ، As_2GeS با استفاده از روش ابتدا به ساکن بررسی شدند اما پژوهشگران دریافته اند که کاربرد تک لایه P_2GeS و As_2GeS در راستای شکافندگی فتوکاتالیستی آب، بیشتر از کاربرد آنها در ترانزیستورها مورد توجه است [۷]. در زمینه ترکیبات مورد توجه در این کار، پژوهشی در سال ۲۰۲۱ انجام شده و ویژگی های الکترونیکی و نوری تک لایه های P_2SiS و As_2GeTe و نانولوله As_2GeTe با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است [۸ و ۹]. اما در هیچ یک از این مقالات خاصیت نیم رسانایی ترکیبات مذکور با هدف امکان سنجی جهت کاربرد در ترانزیستورها مورد بحث قرار نگرفته است. لذا در این پژوهش، ویژگی های الکترونیکی همچون ساختار نواری برای نانورقه و

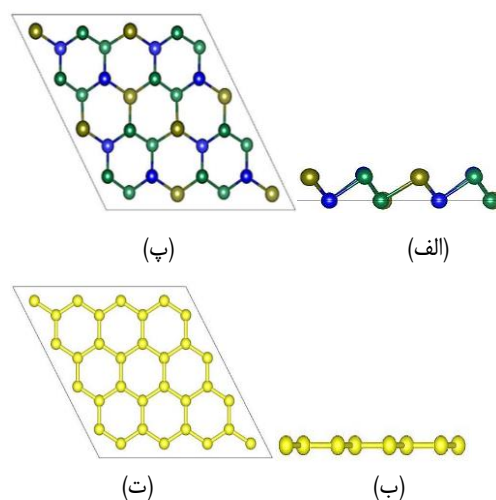
جدول ۱. قطرهای محاسبه شده D (Å)، ثابت‌های شبکه L (Å)، گاف نواری E_{gap} (eV)، انرژی کرنش E_{strain} (meV/atom)، انرژی تشکیل $E_{formation}$ (eV/atom)، تعداد کل اتم‌ها در یک سلول واحد (N) برای سیستم دسته‌مبلی نانولوله As_2GeTe و نانولوله‌های As_2GeSe ، P_2SiS و As_2GeTe

Nanotube As_2GeTe	N	قطر (D)		L (Å)	E_{gap} (eV)	E_{strain} (meV/atom)	$E_{formation}$ (meV/atom)
		بیرونی (Å)	داخلی (Å)				
Armchair (4,4)	۳۲	۶/۴۰	۱۰/۱۸	۷/۳۷	۱/۰۷	۶۵/۸	۳۵
Armchair (6,6)	۴۸	۱۱/۰۰	۱۴/۶۰	۷/۳۷	۱/۰۳	۲۳/۶	۳۱
Armchair (8,8)	۶۴	۱۴/۳۷	۱۸/۱۲	۷/۳۷	۱/۰۱	۹/۵	۳۰
Armchair (10,10)	۸۰	۱۸/۷۶	۲۲/۴۴	۷/۳۷	۰/۹۹	۳/۰۸	۲۹
As_2GeTe monolayer	۸	-	-	۷/۳۴	۱/۰۸	-	۲۹
As_2GeSe monolayer	۸	-	-	۷/۳۳	۱/۰۷	-	۴۱
P_2SiS monolayer	۸	-	-	۶/۶۸	۰/۶	-	۷۲

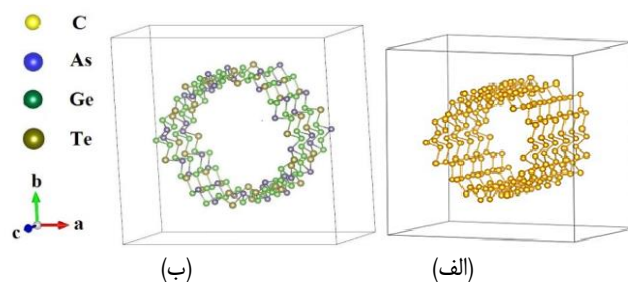
کاهش می‌یابد در نتیجه شرایط پایداری این نانولوله، در قطرهای بزرگتر امکان پذیرتر است. برای ارزیابی خصوصیات الکترونی، ساختار نواری برای هر سه تک‌لایه ترکیبات P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe و قطرهای مختلف نانولوله As_2GeTe در امتداد نقاط پرتقارن در منطقه اول بریلئون محاسبه شد. انرژی فرمی بر روی صفر انرژی تنظیم شده است. نتایج ارائه شده تایید می‌کند که تک‌لایه‌ها و نانولوله مورد مطالعه، ترکیبات نیم‌رسانا هستند. همچنین گاف نواری در این نانولوله‌ها با افزایش قطر آنها تغییر اندکی می‌یابد که در ساختار نواری شکل ۳ مشخص است. پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که نانولوله کربنی و گرافن خاصیت فلزی دارند [۱۳]. در این مقاله برای گرافن پارامترهای شبکه بهینه شد و پارامتر شبکه $2/45 \text{ \AA}$ به دست آمده است. در شکل ۴ به ازای نقاط پرتقارن $K\Gamma M K$ گاف نواری گرافن رسم شده است و همان طوری که مشخص است گرافن هیچ گاف نواری ندارد که این ویژگی نشان دهنده خاصیت فلزی گرافن است.

در شکل ۵ نیز ساختار نواری برای نانولوله‌های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe به ازای نقاط پرتقارن $\Gamma MK \Gamma$ رسم شده است. با توجه به شکل ۵ تک‌لایه P_2SiS دارای گاف نواری غیرمستقیم حدود $0/62 \text{ eV}$ است. در حالی که تک‌لایه‌های As_2GeSe و As_2GeTe به ترتیب دارای گاف نواری مستقیم

IV، V و VI جدول تناوبی تعلق دارند و سلول واحد این ترکیبات دارای ۸ اتم است که در آن ۴ اتم به گروه ۵، دو اتم به گروه ۴ و ۲ اتم به گروه ۶ تعلق دارند. برای نانولوله‌های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe پارامترهای شبکه (L) در امتداد محور لوله برای ساختارهای دسته‌مبلی $7/37 \text{ \AA}$ است. پارامتر شبکه برای نانولوله As_2GeT برابر با $7/34 \text{ \AA}$ است. در شکل ۱ نانولوله‌های کربنی و As_2GeTe و در شکل ۲ نانولوله‌های کربنی و As_2GeTe نشان داده شده است.



شکل ۱. نمایش نانولوله‌های (الف) As_2GeTe و (ب) گرافن در صفحه yz (اتم‌های ساختار گرافن در یک صفحه قرار دارند در حالی که اتم‌های As_2GeTe در یک صفحه قرار ندارند) و نمایش نانولوله‌های (پ) As_2GeTe و (ت) گرافن در صفحه xy



شکل ۲. نانولوله‌های (الف) کربنی (ب) As_2GeTe در نمایی سه بعدی

در جدول ۱ قطر داخلی و خارجی نانولوله دسته‌مبلی As_2GeTe ، گاف نواری، انرژی کرنش و پارامتر شبکه نانولوله As_2GeTe و نانولوله‌های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe جهت مقایسه آورده شده است.

با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌شود برای نانولوله‌های دسته‌مبلی As_2GeTe ، انرژی کرنش و انرژی تشکیل آن‌ها با افزایش قطر،

در شکل ۶ نیز ساختار نواری نانولوله‌های دسته‌مبلی (۱۰،۱۰) برای سه ساختار P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe در راستای ΓZ رسم شده است. وجود گاف نواری در هر سه نانولوله دسته‌مبلی نشان دهنده این است که این سه نانولوله نیز نیم‌رسانا می‌باشند که آن‌ها را به گزینه مناسبی برای کاربرد در ترانزیستورهایی که مبتنی بر ساختار نانولوله‌های مواد مختلف هستند، تبدیل می‌سازد.

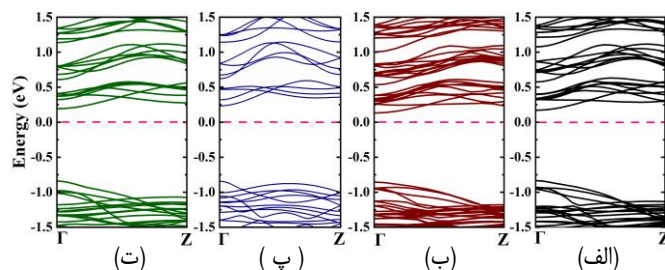
۴- نتیجه گیری

محاسبات این مقاله بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از پایه‌های موج تخت توسط نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است. در این پژوهش از بررسی ساختار نواری نانولوله As_2GeTe به ازای ساختارهای دسته‌مبلی (۴،۴)، (۶،۶)، (۸،۸) و (۱۰،۱۰) و ساختار نواری نانولوله‌های دسته‌مبلی (۱۰،۱۰) برای ساختارهای P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe و همچنین ساختار نواری نانورقه‌های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe و مقایسه آن با ساختار نواری گرافن نتایج زیر به دست آمده است:

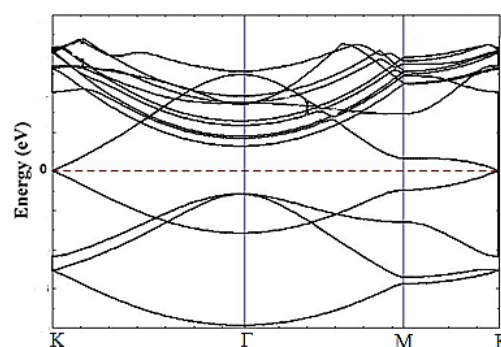
۱- همه ترکیبات نانولوله دسته‌مبلی و نانورقه P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe نیم‌رسانا می‌باشند. در حالی که نانولوله کربنی و گرافن به دلیل نداشتن گاف نواری خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهند.

۲- از بررسی قطرهای مختلف نانولوله‌های دسته‌مبلی ترکیب As_2GeTe ، ساختارهای نواری بسیار نزدیک به یکدیگر به دست آمده است که این مؤید گاف نواری تقریباً یکسانی به ازای قطرهای مختلف برای نانولوله As_2GeTe است.

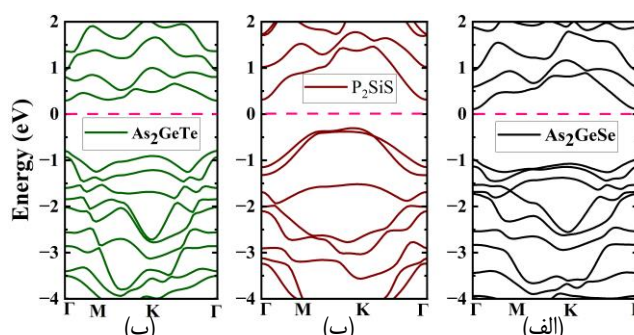
۳- استفاده از نانولوله‌های کربنی در ترانزیستورها دارای دو مشکل عمده است: اول اینکه وجود خاصیت فلزی در این نانولوله‌ها منجر به اتصال کوتاه در ترانزیستورها می‌گردد و دوم اینکه در فرایند ساخت نانولوله‌های کربنی، قطر نانولوله‌های کربنی تغییر کرده، در نتیجه گاف انرژی تغییر می‌کند. بنابراین تغییر گاف منجر به تغییر جریان عبوری از ترانزیستور می‌گردد [۱۳ و ۱۴]. برای رفع این مشکلات از نانولوله‌های P_2SiS ، As_2GeSe و As_2GeTe در ترانزیستورها استفاده شده است که در این ترانزیستورها دو عامل نیم‌رسانایی و ثابت ماندن گاف



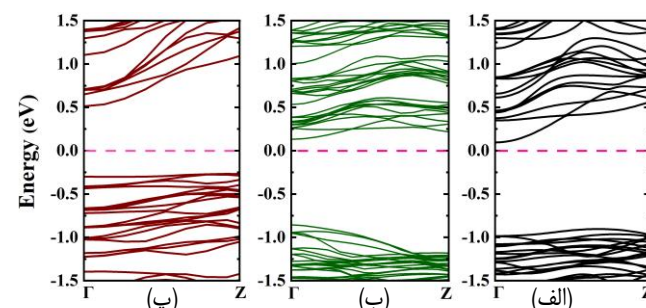
شکل ۳. ساختار نواری نانولوله As_2GeTe به ازای قطرهای مختلف (الف) دسته مبلی (۸،۸) (ب) دسته مبلی (۱۰،۱۰)، (پ) دسته مبلی (۴،۴) و (ت) دسته مبلی (۶،۶)



شکل ۴. ساختار نواری گرافن



شکل ۵. ساختار نواری نانورقه‌های (الف) As_2GeSe ، (ب) P_2SiS و (پ) As_2GeTe



شکل ۶. ساختار نواری نانولوله‌های دسته‌مبلی (۱۰،۱۰) برای (الف) As_2GeSe ، (ب) As_2GeTe و (پ) P_2SiS

در حدود 0.8 eV و 0.7 eV در نقطه Γ می‌باشند. بنابراین وجود گاف نواری با اندازه‌های ذکر شده نشان دهنده خاصیت نیم‌رسانایی این سه نانورقه است.

8. H. Wan, J. Zhao, L. W. Lo, Y. Cao, N. Sepúlveda, C. Wang, ACS Nano, 15(9), 14587 (2021).

9. Y. L. Zhu, J. H. Yuan, Y. Q. Song, K. H. Xue, S. Wang, C. Lian, ... X. S. Miao, Int. J. Hydrogen Energy., 44(39), 21536(2019).

10. P. Behzadi, P. Amiri, S. A. Ketabi, Chem. Phys., 547, 111215(2021).

11. P. Behzadi, S. A. Ketabi, P. Amiri, Solid State Commun., 336, 114421(2021).

12. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, ... R. M. Wentzcovitch, J. Phys. Condens. Matter, 21(39), 395502(2009).

13. P. Amiri, N. Mokhtaripoor, A. Aliakbari, H. Salehi, Solid State Commun., 343, 114673(2022).

14. M. Ouyang, J. L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, Science, 292, 702 (2001).

نواری به ازای قطره‌های مختلف، دو مزیت مهم استفاده از این نانولوله‌ها به جای نانولوله‌های کربنی در ترانزیستورها است. بنابراین پیشنهاد می‌شود که از این نانولوله‌های ذکر شده در ترانزیستورها استفاده گردد.

منابع

1. P. R. Bandaru, J. Nanosci. Nanotechnol., 7, 1239 (2007).

2. Q. W. Li, Y. Li, X. F. Zhang, S. B. Chikkannanavar, Y. H. Zhao, A. M. Dangelewicz, ... & Y. T. Zhu, Adv. Mater., 19, 3358(2007).

3. N. Gupta, A. Dixit, Carbon Nanotube Field-Effect Transistors (CNFETs): Structure, Fabrication, Modeling, and Performance. In Carbon Nanomaterial Electronics: Devices and Applications. (Singapore: Springer Singapore, 2021) pp. 199.

4. F. Zahoor, M. Hanif, U. I. Bature, S. Bodapati, A. Chattopadhyay, F. A. Hussin, ... F. Bashir, Phys. Scr. (2023).

5. M. Luisier, C. Klinkert, S. Fiore, J. Backman, Y. Lee, C. Stieger, Á. Szabó, Field-Effect Transistors Based on 2D Materials: A Modeling Perspective. Beyond-CMOS: State of the Art and Trends, (2023)33.

6. A. Sachdeva, D. Kumar, E. Abbasian, AEU-Int. J. Electron. C, 162, 154565(2023).

7. B. Shkodra, M. Petrelli, M. A. Costa Angeli, D. Garoli, N. Nakatsuka, P. Lugli, L. Petti, Appl. Phys. Rev., 8(4) (2021).



Investigating the feasibility of using P_2SiS , As_2GeSe and As_2GeTe nanotubes in the new generation of transistors

Parvin Behzadi^{1,2 *}

¹Dez dam and power plant production and operation company, Andimeshk, khozestan, Iran

²Department of Physics, Faculty of Science, Jundi-Shapur University of Technology,Dezful,Iran

Abstract: This research has been done using the first-to-static method in the framework of the density functional theory and by the Quantum Espresso computing package in the generalized slope approximation. Structural properties such as lattice constant, strain energy and relative energy of formation and electronic properties such as band structure for three stack structures of P_2SiS , As_2GeSe and As_2GeTe nanosheets and nanotubes of these compounds with stack structure (10,10) have been investigated and according to the electrical characteristics The unique nanotube of these compounds in transistors, their electrical properties have been compared with carbon nanotube. Also, for As_2GeTe nanotubes, a band structure has been drawn for (4,4), (6,6), (8,8) and (10,10) structures, and then the band structure of P_2SiS , As_2GeSe and As_2GeTe nanosheets with a band structure has been drawn. Graphene has been compared. The obtained results show that the band structure of nanosheets and nanotubes of these compounds gives the band gap. Therefore, all the mentioned compounds are semiconductors. Also, by examining different diameters of As_2GeTe composite nanotubes, strip structures very close to each other have been obtained. This confirms the nearly identical band gap for different diameters for As_2GeTe nanotubes. Semiconductivity and band gap stability of P_2SiS , As_2GeSe and As_2GeTe nanotubes are two important advantages of using these nanotubes instead of carbon nanotubes in transistors.

Keywords: Nanotube, Nanosheet, Transistor, MOSFET.

معادله‌ای نیمه تجربی برای تعیین کشش سطحی مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیم

مریم بهادری*

گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

چکیده: در این پژوهش، با استفاده از استدلال‌ها و مدل‌های ترمودینامیکی مناسب یک معادله نیمه تجربی برای محاسبه کشش سطحی مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم به دست آمد. در روش به کار رفته ابتدا، تابع پتانسیل استوک‌مایر برای توصیف برهم‌کنش بین ذرات انتخاب شد و از این تابع، یک رابطه ترمودینامیکی هم‌دما استخراج شد. با استفاده از داده‌های تجربی PVT، پارامترهای معادله ترمودینامیکی و ثابت‌های تابع پتانسیل بدست آمد. از این ثابت‌ها برای تخمین فشار داخلی و تابع همبستگی جفتی سیستم‌های مورد مطالعه استفاده شد. سپس با استفاده از فشار درونی و اعمال برخی ادله و تقریب‌های ترمودینامیکی، کشش سطحی از معادله کرکوود و باف محاسبه شد. داده‌های PVT تجربی مایعات یونی، در محدوده دمایی وسیع، از منابع موجود استخراج شد. مقادیر کشش سطحی‌های محاسبه شده با این روش با مقادیر گزارش شده در سایر منابع مطابقت خوبی دارند و روند تغییرات آنها با دما نیز با روند داده‌های تجربی هماهنگ است.

واژگان کلیدی: مایعات یونی، تابع پتانسیل، فشار درونی، کشش سطحی.

mbahadori@iau.ir

ناشی می‌شود. مایعات یونی دارای درجه بالایی از ناهمبستگی ساختاری و پراکندگی بار هستند. این بی‌نظمی نتیجه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین یون‌ها است که بر رفتار و جهت‌گیری تک تک اتم‌های این ترکیبات تاثیر می‌گذارد. مایعات یونی فشار بخار پایینی دارند و تعیین دقیق نیروهای پیوستگی بین آنها دشوار است. کشش سطحی مایعات می‌تواند معیار مناسبی برای بررسی نیروهای پیوستگی بین مولکول‌های موجود در سطح باشد. در مایعات یونی به دلیل فقدان هماهنگی اجزا در سطح و در حجم، داده‌های کشش سطحی ابزار مؤثری برای مطالعه انواع جهت‌یابی مولکول‌ها در سطح هستند [۶ و ۷]. این تنوع جهت‌گیری ناشی از برهم‌کنش‌های بین ذرات است.

در سیالات قطبی، برهم‌کنش‌های مولکولی شامل دافعه، جاذبه بین

۱- مقدمه

مایعات یونی به دلیل بسیاری از خواص و کاربردهای منحصر به فرد، از سال ۱۹۸۰ توجه روزافزونی را به خود معطوف کرده‌اند [۱-۵]. در میان خواص ترمودینامیکی ویژه این ترکیبات، کشش سطحی آنها به دلایل مختلف بسیار حائز اهمیت است. کشش سطحی این سیالات در مقایسه با سیالات معمولی منشا مولکولی و رفتار متمایزی دارد.

خواص سطحی می‌توانند یکی از راه‌های مطالعه و درک ماهیت منحصر به فرد مایعات یونی باشند. ویژگی‌های سطحی مایعات از تأثیر متقابل انرژی پیوستگی و جهت‌گیری مولکول‌های سطح

گرفته می‌شود. فرض دیگر این است که تمام N ذره موجود به صورت جفت‌هایی مانند جفت اتم ۱ و ۲ با پتانسیل جفتی $u(r_{12})$ با هم برهم‌کنش دارند. معادله ۲ شکل ریاضی این فرضیات را نشان می‌دهد.

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i \geq j}^N u(r_{ij}) = \frac{N}{2} u(r_{12}) \quad (2)$$

پتانسیل جفتی $u(r_{ij})$ فقط به فاصله بین جفت ذره i و j بستگی دارد و ضریب $1/2$ برای اعمال محدودیت $i \geq j$ و به منظور جلوگیری نوشتن برهم‌کنش‌های تکراری وارد معادله می‌شود.

اگر در سیالات چگال تخمین درستی از تابع پتانسیل در دسترس باشد، با استفاده از معادله ترمودینامیکی فشار، معادله ۳ می‌توان فشار مکانیکی سیستم را تخمین زد.

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p_{\text{int}} \quad (3)$$

در معادله فوق $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ را فشار گرمایی و p_{int} فشار داخلی است. فشار داخلی به صورت مشتق انرژی پتانسیل میانگین نسبت به حجم تعریف می‌شود. فشار گرمایی عدد بزرگی است. چرا که خواص مایعات چندان وابسته به فشار نیست و در حجم ثابت برای یک تغییر دمای کم تغییر فشار زیاد لازم است. پس کسر $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ مقدارش بزرگ است و در دما که ضرب می‌شود، مقدار آن چندین برابر فشار می‌شود. بنابراین در فشارهای پایین و متوسط طبق معادله ۳ باید مقدار فشار درونی هم چند برابر فشار باشد. در واقع فشار از تفاضل دو عدد بدست می‌آید، که هر کدام برابر خودش است. البته این تقریب در فشارهای خیلی زیاد کم‌رنگ‌تر می‌شود که در حیطه داده‌های ما نبوده است. اگر معادله ۱ با جایگذاری r با معادله $r = K_{\text{cell}} V^{1/3}$ بر حسب حجم نوشته شود (K_{cell} یک ثابت ساختاری وابسته به آرایش ذرات است)، می‌توان با مشتق‌گیری از تابع پتانسیل نسبت به حجم، فشار داخلی را به صورت زیر بدست آورد.

$$p_{\text{int}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -A' \rho^5 + B' \rho^3 + C' \rho^2 \quad (4)$$

A' ، B' و C' پارامترهای ثابت و وابسته به ساختار هستند و ρ چگالی مولی است. با اعمال معادله ۴ در معادله فشار ترمودینامیکی معادله ۳، یک معادله همدما به صورت زیر بدست می‌آید:

دوقطبی دائمی و القایی، چهار قطبی و چند قطبی‌های بالاتر و نیروهای پراکندگی است. در ترکیبات یونی باید نیروهای برهم‌کنش کولنی را نیز در نظر گرفت. با گروه‌بندی مجموعه‌ای از برهم‌کنش‌های مشابه در یک عبارت ریاضی می‌توان مدل‌های پتانسیل ساده‌ای، برای توصیف سیستم‌های پیچیده، ارائه کرد. یکی از روش‌های بدست آوردن پارامترهای این مدل‌های ساده‌سازی شده، تطبیق داده‌های تجربی در معادلات حالت است. در سال ۱۹۴۱ استاک‌مایر تابع پتانسیل را برای توصیف برهم‌کنش‌های اصلی در سیستم‌های ترکیبات قطبی معرفی کرد [۸]. در این مدل حاصل جمع تابع پتانسیل لنارد-جونز، پتانسیل ناشی از برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و برهم‌کنش دوقطبی‌های القایی، برهم‌کنش بین ذرات را مدل‌سازی می‌کنند.

در این مقاله، داده‌های تجربی pVT مایعات یونی استفاده شده‌اند تا با استفاده از مدل پتانسیل استوک‌مایر و برخی استدلال‌های ترمودینامیکی، ابتدا فشار درونی این ترکیبات محاسبه شود و سپس با به کارگیری معادله کرک‌وود و باف [۹] معادله‌ای جدید برای پیش‌بینی کشش سطحی استخراج شود.

۲- تئوری

۲-۱- استخراج فشار درونی و معادله ترمودینامیکی

تابع پتانسیل استوک‌مایر از حاصل جمع تابع پتانسیل لنارد-جونز، پتانسیل ناشی از برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و برهم‌کنش دوقطبی‌های القایی، بدست آمده است (معادله ۱).

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3} - \frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

در این معادله $u(r_{ij})$ پتانسیل جفتی بین دو ذره i و j در فاصله r است، ϵ و σ پارامترهای مولکولی پتانسیل لنارد جونز، μ قدرت گشتاورهای دوقطبی دائمی و α قطبش‌پذیری متوسط ذرات است.

در سیالات چگال برای به کار بردن توابع پتانسیل جفتی برای توصیف برهم‌کنش بین مولکول‌ها، یک فرض بنیادین وجود دارد و آن، این است که با صرف نظر از تعاملات چند ذره‌ای برهم‌کنش بین هر ذره و نزدیک‌ترین همسایگانش، برهم‌کنش جفتی در نظر

$$g(\sigma, \rho, T) = \frac{1}{4\eta} \left[\frac{p_{int} + p}{\rho k T} - 1 \right] \quad (11)$$

کسر انباشتگی η به صورت $\frac{\pi \sigma^3 \rho}{6}$ تعریف می‌شود. در این معادله σ قطر کره سخت است. همان طور که قبلاً اشاره شده در شرایط فشارهای متوسط $p < p_{int}$ است. پس در معادله بالا می‌توان از فشار صرف‌نظر کرد و معادله را به صورت معادله ۱۲ نوشت.

$$\gamma = -\frac{\pi \rho^2}{8} \int_0^\infty r_m^4 p_{int} \frac{1}{4\eta} \left[\frac{p_{int}}{\rho k_B T} - 1 \right] dv \quad (12)$$

روش استخراج معادله ۱۲ در کار قبلی ما [۱۱] ارائه شده است. در معادله ۱۲ و مدل ارائه شده برای استخراج آن، تمام پارامترها و کمیت‌های مورد نیاز برای تعیین کشش سطحی از داده‌های تجربی pVT و پارامترهای معادله γ قابل محاسبه است و در نهایت با حل انتگرال فوق، کشش سطحی در هر دما بدست می‌آید.

۳- نتایج و بحث

در بخش قبل، جزئیات استخراج یک عبارت جدید برای کشش سطحی مایعات یونی ارائه شد. در این قسمت کارایی معادله بدست آمده برای برخی مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم بررسی می‌گردد. این ترکیبات که دارای کاتیون ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم و آنیون PF_6 ، BF_4 و Ntf_2 هستند. برای این مایعات یونی داده‌های pVT در دامنه وسیعی از دما گزارش شده است. نخستین مرحله این روش، استفاده از داده‌های pVT تجربی ۱۲ تا ۱۶ برای ایجاد معادله همدما γ ، یعنی $(Z-1)V$ نسبت به V است. به منظور یافتن ثابت‌های وابسته به دما A ، B و C داده‌های تجربی در این معادله همدما تطبیق داده می‌شود. در شکل ۱ نمونه‌ای از نمودار همدمای بدست آمده برای $[Emim]PF_6$ ، در تعدادی از دماهای مورد مطالعه، نشان داده شده است. در شکل نقاط داده‌های تجربی هستند و خطوط از تطبیق این داده‌ها در ایزوترم γ بدست آمده‌اند. روند این تطبیق برای تمام ترکیبات به همین شکل بود. ثابت‌های حاصل از فرآیند تطبیق برای مایعات یونی مورد مطالعه در جدول ۱ خلاصه شده است.

با توجه به معادله γ سه پارامتر وابسته به دمای A ، B و C باید با معکوس دما خطی تغییر کنند. مقادیر ضریب همبستگی خطی تغییرات این سه پارامتر با معکوس دما نیز در جدول ۱ فهرست

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p_{int} \quad (5)$$

$$= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + A' \rho^5 - B' \rho^3 - C' \rho^2$$

$$(Z-1)V = \frac{A'}{RT} \rho^3 - \frac{B'}{RT} \rho - \frac{C'}{RT} + \frac{1}{\rho^2} \left[\frac{1}{\rho R} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right] \quad (6)$$

در این معادله Z ضریب تراکم پذیری است. آخرین جمله در معادله بالا از سهم فشار حرارتی در فشار کل ناشی می‌شود. این سهم در محدوده چگالی مورد مطالعه تقریباً ثابت است. بنابراین معادله ۶ را می‌توان به شکل معادله ۷ خلاصه‌تر کرد. عبارت حاصل یک معادله همدما است.

$$(Z-1)V = A\rho^3 + B\rho + C \quad (7)$$

ضرایب A ، B و C ثابت‌های وابسته به دما هستند که به شکل معادله ۸ تعریف شده‌اند.

$$A = \frac{A'}{RT} \quad B = -\frac{B'}{RT} \quad C = C'' - \frac{C'}{RT} \quad (8)$$

همانطور که مشاهده می‌شود هر سه ثابت نسبت به معکوس دما خطی تغییر می‌کنند. شیب این تغییرات همان پارامترهای A' ، B' و C' معادله ۴ هستند.

۲-۲- کشش سطحی

معادله کرک‌وود و باف برای محاسبه مستقیم کشش سطحی سیالات از تابع توزیع شعاعی ارائه شده است [۹].

$$\gamma = \frac{\pi \rho^2}{8} \int_0^\infty r^4 \frac{du(r)}{dr} g(r) dr \quad (9)$$

در این معادله $u(r)$ و $g(r)$ تابع پتانسیل جفتی و تابع توزیع شعاعی هستند. با توجه به نسبت مستقیم فاصله بین مولکولی با حجم سیستم، معادله بالا را می‌توان به صورت معادله ۱۰ نوشت.

$$\gamma = \frac{\pi \rho^2}{8} \int_0^\infty r^4 \frac{du(v)}{dv} g(\rho, \sigma, T) dv \quad (10)$$

در معادله ۱۰ مشتق انرژی پتانسیل نسبت به حجم، فشار درونی و $g(\rho, \sigma, T)$ تابع همبستگی جفتی وابسته به دما و چگالی است. فشار یک سیستم مایع را می‌توان به صورت مجموع فشار داخلی و فشار کره سخت تخمین زد [۱۰]. با این تقریب $g(\rho, \sigma, T)$ را می‌توان از معادله ۱۱ را بدست آورد.

جدول ۲ پارامترهای A، B و C برای مایعات یونی مورد مطالعه

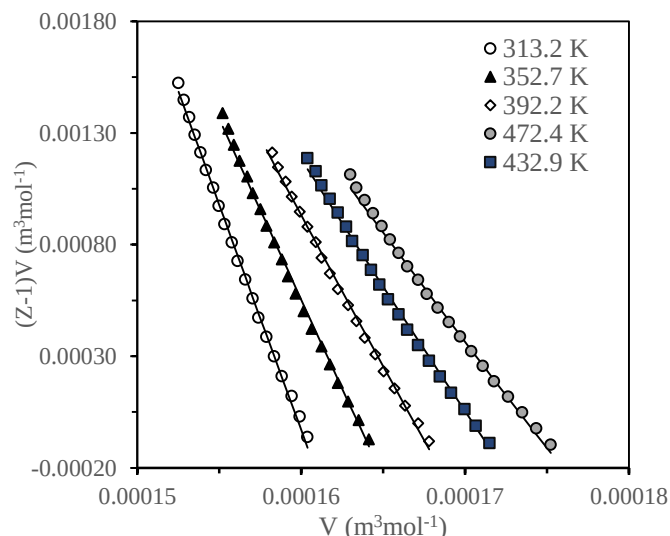
IL	$\rho[2]$ (Kg/m ³)	$V_C[18]$ (cm ³ /mol)	$\sigma \times 10^{10}$ (m)	η
[Emim][BF ₄]	1284.4	557.8	6.64	0.616
[Bmim][BF ₄]	1202.9	672.0	7.07	0.609
[Hmim][BF ₄]	1148.5	786.2	7.45	0.605
[Omim][BF ₄]	1104.4	900.4	7.79	0.600
[Emim][Ntf ₂]	1519.7	1214.0	8.61	0.803
[Bmim][Ntf ₂]	1440.8	1328.2	8.87	0.777
[Hmim][Ntf ₂]	1375.5	1442.4	9.11	0.755
[Omim][Ntf ₂]	1323.4	1556.6	9.35	0.738
[Emim][PF ₆]	1422.0	665.3	7.04	0.629
[Bmim][PF ₆]	1367.9	779.5	7.42	0.639
[Hmim][PF ₆]	1297.0	893.7	7.77	0.632
[Omim][PF ₆]	1240.8	1007.9	8.09	0.626

در مدل به کار رفته در این پژوهش علاوه بر بر فشار درونی، کسر انباشتگی $(\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \rho)$ نیز باید محاسبه شود. برای تعیین قطر کره سخت، σ برای مایعات یونی، از معادله $(\rho_C^{*LJ} = \rho_C \sigma^3)$ استفاده می شود [۱۷]. مقدار ρ_C^{*LJ} یعنی چگالی بحرانی کاهش یافته سیالات لنارد-جونز، ۰/۳۱۶ گزارش شده است [۱۷]. ρ_C نیز چگالی بحرانی تجربی است [۱۸]. جدول ۳ مقادیر گزارش شده چگالی بحرانی و مقادیر محاسبه شده σ و η را نشان می دهد. اکنون تابع همبستگی جفتی را می توان با استفاده از معادله ۱۱ محاسبه کرد.

جدول ۳. مقادیر گزارش شده چگالی استاندارد [۲] و چگالی بحرانی [۱۸] و مقادیر محاسبه شده σ و η

IL	$A' \times 10^{10}$ ($\frac{j m^{12}}{K mol^5}$)	$B' \times 10^2$ ($\frac{j m^6}{K mol^3}$)	C' ($\frac{j m^3}{K mol^2}$)
[Emim][BF ₄]	-1.040	3.076	-181.1
[Bmim][BF ₄]	-1.011	2.280	-103.1
[Hmim][BF ₄]	-1.112	4.663	-217.5
[Omim][BF ₄]	-1.767	8.599	-353.3
[Emim][Ntf ₂]	-1.794	2.102	-99.23
[Bmim][Ntf ₂]	-2.994	14.39	-514.7
[Hmim][Ntf ₂]	-2.947	8.240	-283.1
[Omim][Ntf ₂]	-1.496	1.174	-370.7
[Emim][PF ₆]	-1.523	3.442	-181.3
[Bmim][PF ₆]	-0.9604	2.802	-141.8
[Hmim][PF ₆]	-1.169	6.165	-267.4
[Omim][PF ₆]	-1.847	6.247	-247.9

وقتی در معادله ۱۱، مقدار r_m^4 را با عبارت $V^{4/3}$ جایگزین کنیم، عبارت اصلی در محاسبه کشش سطحی یعنی $\left[\frac{1}{4\eta} \left[\frac{p_{int}}{\rho_K T} - 1 \right] \right]$ به صورت تابعی از دما یا حجم مولی و با استفاده از پارامترهای گزارش شده، قابل محاسبه می شود. تغییرات این عبارت نسبت به حجم مولی در شکل ۲ نشان داده شده است. برای هر مایع یونی، می توان این عبارت را در تابعی



شکل ۱. نمودار $(Z-1)V$ نسبت به V برای [Emim]PF₆ و تطبیق آن در معادله (۷) در چند دما. نقاط داده های تجربی و خطوط حاصل از تطبیق ایزوترم (۷) هستند.

جدول ۱. محدوده تغییرات پارامترهای A، B و C (معادله (۷)) برای هر مایع یونی در دامنه دما. اعداد درون کروشه ضریب همبستگی خطی نمودار هر پارامتر نسبت به معکوس دما است.

IL	دامنه دما (K)	$A \times 10^{14}$ ($\frac{m^{12}}{mol^4}$)	$B \times 10^6$ ($\frac{m^6}{mol^2}$)	$C \times 10^2$ ($\frac{m^3}{mol}$)
[Emim][BF ₄]	313.2 472.4	2.56 - 1.24 [0.998]	7.98 - 4.00 [0.998]	4.48 - 2.11 [0.997]
[Bmim][BF ₄]	283.15 53.15	4.51 - 3.67 [0.995]	11.0 - 9.42 [0.997]	5.23 - 4.26 [0.997]
[Hmim][BF ₄]	313.3 472.5	5.67 - 4.18 [0.995]	14.5 - 8.6 [0.999]	6.00 - 3.24 [0.998]
[Omim][BF ₄]	293.15 393.15	4.27 - 3.04 [0.999]	19 - 13 [0.997]	7.23 - 4.77 [0.998]
[Emim][Ntf ₂]	293.15 393.15	3.23 - 1.35 [0.999]	14.1 - 11.9 [0.997]	5.33 - 4.29 [0.997]
[Bmim][Ntf ₂]	298.15 328.2	4.06 - 2.94 [0.999]	22.3 - 16.9 [0.999]	7.50 - 5.58 [0.999]
[Hmim][Ntf ₂]	293.15 338.15	4.52 - 2.93 [0.999]	30 - 25.5 [0.998]	9.14 - 7.59 [0.998]
[Omim][Ntf ₂]	293.15 393.15	4.97 - 3.36 [0.995]	38 - 26 [0.997]	10.5 - 6.74 [0.997]
[Emim][PF ₆]	352.7 472.4	3.96 - 2.67 [0.999]	9.01 - 6.09 [0.998]	4.34 - 2.81 [0.998]
[Bmim][PF ₆]	312.9 472.3	4.08 - 2.80 [0.998]	12.4 - 8.70 [0.999]	5.48 - 3.61 [0.998]
[Hmim][PF ₆]	312.8 472.3	4.09 - 2.58 [0.999]	16.5 - 8.50 [0.999]	6.53 - 3.07 [0.999]
[Omim][PF ₆]	293.15 393.15	4.93 - 3.02 [0.998]	21.0 - 14.6 [0.998]	7.45 - 4.91 [0.999]

شده است. تمامی مقادیر به یک نزدیک هستند و رفتار کاملاً خطی را نشان می دهد. این خطی بودن مهر تأییدی بر کارایی معادله همدمای معادله ۷ است. از شیب خطوط حاصل به ترتیب A، B و C بدست می آید که در جدول ۲ نشان داده شده اند. این پارامترها برای محاسبه فشار درونی از معادله ۴ استفاده می شوند.

سپس از تطبیق داده‌های تجربی pVT در معادله ترمودینامیکی ثابت‌های معادله یعنی مقادیر ثابت‌های A، B و C به صورت تابعی از دما بدست می‌آیند. این ثابت‌ها برای هر مایع یونی با معکوس دمای مطلق به صورت خطی تغییر می‌کنند. با توجه به مدل به کار رفته انتظار می‌رود از شیب معادلات خطی بتوان دو کمیت فشار درونی و و تابع همبستگی جفتی را تخمین زد.

از آنجایی که با توجه به فرآیند تطبیق داده‌ها، برای یک مجموعه مشخص از داده‌های تجربی، مجموعه‌های متعددی از ثابت‌های A، B و C را می‌توان بدست آورد و هر مجموعه از این پارامترها مقادیر متمایز برای فشار درونی و تابع همبستگی جفتی پیش‌بینی می‌کنند. بنابراین، مقادیر فشار درونی و تابع همبستگی بدست آمده از این روش منحصر به فرد و قابل استناد نیستند.

در مرحله آخر، این تنوع و نقصان با استفاده از ثابت انتگرال پوشش داده می‌شود. ثابت انتگرال از کشش سطحی گزارش شده در یک دمای مشخص و با هماهنگی با هر مجموعه از داده‌های مراحل

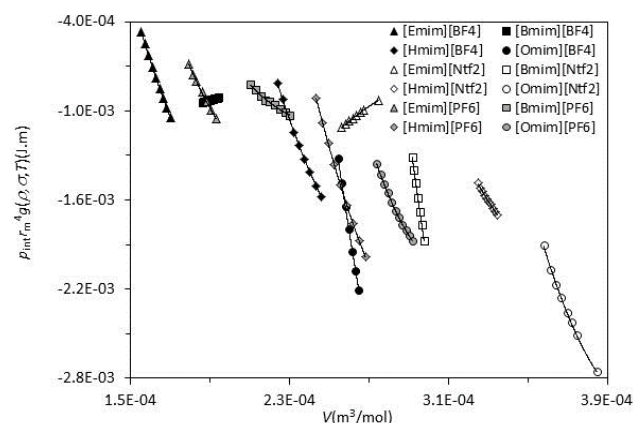
جدول ۴. مقایسه کشش‌های سطحی حاصل با برخی داده‌های تجربی

مقادیر گزارش شده در منابع	کشش سطحی (mN/m)	مایع یونی
و دامنه دمایی (K) در این کار		
[Emim][BF ₄] [19] (293–298) 54.6–53.9	43.8–36.4 (313.2–472.4)	[Emim][BF ₄]
[23] (283–363) 48.3–46.4		
[3] (293–341) 44.8–41.6	45.4–41.6 (283.15–353.15)	[Bmim][BF ₄]
[21] (298–393) 43.6–38.2		
[24] (314–344) 39.7–37.9		
[21] (298–393) 39.2–34.3	38.8–32 (313.3–472.5)	[Hmim][BF ₄]
[25] (298–338) 36.8–32.7		
[3] (288–343) 34.2–30.2	32.1–29.5 (293.15–353.15)	[Omim][BF ₄]
[21] (298–393) 30.7–26.0		
[24] (313–343) 30.6–29		
[20] (293–343) 36.9–34.6	41.5–36.1 (293.15–393.15)	[Emim][Ntf ₂]
[24] (302–338) 34.7–32.8		
[26] (283–352) 37.1–33.2		
[3] (293–343) 33.6–30.9	33–31.6 (298.15–328.2)	[Bmim][Ntf ₂]
[24] (303–338) 31.5–29.6		
[26] (284–348) 33.5–30.4		
[20] (293–343) 32.3–29.6	36–33.8 (293.15–338.15)	[Hmim][Ntf ₂]
[24] (304–338) 30.6–28.6		
[26] (283–351) 32.3–28.9		
[19] (293–298) 29.9–29.5	29.5–25.4 (293.15–393.15)	[Omim][Ntf ₂]
[20] (293–343) 31.9–28.9		
[27] (313–513) 29.2–19.2		
[3] (293–343) 44.1–41.1	45.3–39.0 (352.7–472.4)	[Emim][PF ₆]
[21] (298–393) 47.5–40.8		
[24] (313–343) 44.7–42.3	46.6–38.7 (312.8–472.3)	[Bmim][PF ₆]
[3] (293–353) 39.0–35.2		
[21] (298–393) 43.4–38.8	38.1–31.2 (312.9–472.3)	[Hmim][PF ₆]
[24] (299–338) 37.4–35.1		
[22] (298) 36.5	33.9–30.4 (293.15–393.15)	[Omim][PF ₆]

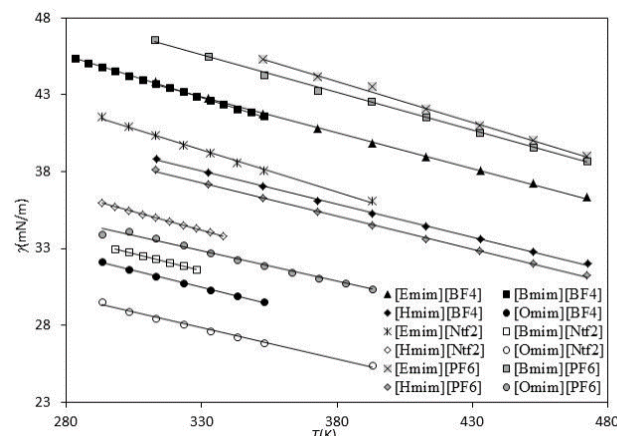
مرتبه دوم از حجم مولی تطبیق داد. با جایگذاری این تابع مرتبه برای ترکیب [Emim][PF₆] هیچ کشش سطحی در دمای اتاق گزارش نشده است چرا که نقطه ذوب نسبتاً بالایی دارد. برای این ترکیب، ثابت انتگرال با توجه به داده‌های کشش سطحی ترکیبات مشابه تخمین زده شد.

شکل ۳ کشش سطحی محاسبه شده را به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. روند تغییرات کشش‌های سطحی حاصله مانند داده‌های گزارش شده در سایر مقاله‌ها است. مقایسه نتایج بدست آمده با برخی داده‌های تجربی [۱۹–۲۷]، در جدول ۴، موفقیت مدل و روش به کار برده شده در این مقاله را تایید می‌کند. با این روش کشش سطحی با دقتی قابل قبول در محدوده دمایی وسیعی قابل محاسبه است.

به طور کلی در روش پیشنهاد شده در این مقاله، ابتدا از معادله پتانسیل، یک معادله ترمودینامیکی (معادله ۶) استخراج شده است.



شکل ۲. نمایش تابع $\gamma = \left[1 - \frac{r_m^4}{4\eta} \left(\frac{P_{int}}{P_{kg}T} \right) \right]$ بدست آمده برای مایعات یونی مورد مطالعه به صورت تابعی از حجم مولی



شکل ۳. مقادیر کشش سطحی بدست آمده از معادله (۱۱) برای مایعات یونی در بازه‌ای از دما

3. M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 621 (2007)
4. L. G. Sanchez, J. R. Espel, F. Onink, G. W. Meindersma, A. B. Haan, *J. Chem. Eng. Data* 54, 2803 (2009)
5. A.J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre, *Molecules*, 25, 5207 (2020)
6. C.S. Santos, S. Baldelli, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2136 (2010)
7. V. Lockett, R. Sedev, S. Harmer, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 13816 (2010)
8. W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 9(5), 398 (1941)
9. J.G. Kirkwood, F.P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 19, 774 (1951)
10. S. Ravi, M. Kalidoss, J. Amoros, *Fluid Phase Equilib.*, 178, 33-44 (2001)
11. M. Bahadori, Z. Akbari, *Phys. and Chem. of Liq.*, 54, 454 (2015)
12. H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith, *Fluid Phase Equilib.*, 264(1), 147 (2008)
13. R. Taguchi, H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith *J. Chem. Eng. Data*, 54, 22 (2009)
14. Y.A. Sanmamed, D. Gonzalez-Salgado, J. Troncoso, L. Romani, A. Baylaucq, C. Boned, *J. Chem. Thermodyn.*, 42(4), 553 (2010)
15. R.G. De Azevedo, J.M.S.S. Esperança, J. Szydlowski, Z.P. Visak, P.F. Pires, H.J.R. Guedes, L.P.N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, 888 (2005)

قبل بدست می‌آید. در واقع ثابت انتگرال، مقادیر کشش سطحی بدست آمده در سایر دماها را را برای هر مجموعه از پارامترهای پیشین بهینه می‌کند و هرگونه عدم دقت قبلی در مراحل قبلی در آن پوشیده می‌شود.

۴- نتیجه گیری

تابع پتانسیل استوک‌مایر در عبارت‌هایش برهم‌کنش‌های قطبی را شامل کرده است. در این مقاله یک معادله ترمودینامیکی هم‌دما از تابع پتانسیل استوک‌مایر استخراج شد و با به‌کارگیری ثابت‌های معادله حاصل، فشار درونی و تابع همبستگی جفتی طی یک مدل‌سازی تخمین زده شد. از این کمیت‌های ترمودینامیکی و با استفاده از معادله کریک‌وود باف، معادله‌ای برای کشش سطحی بدست آمد و کشش سطحی مایعات یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم در دامنه وسیعی از دما محاسبه شد. در این مدل‌سازی، برای محاسبه کشش سطحی در یک محدوده دمایی وسیع، فقط داده‌های pVT و کشش سطحی گزارش شده در یک دمای خاص مورد نیاز است. روند تغییر کشش سطحی‌های به دست آمده و مقادیر آنها با داده‌های تجربی بسیار هم‌خوانی دارد. پیش‌بینی دقیق کشش سطحی با استفاده از از داده‌های اولیه‌ای از چند کمیت ترمودینامیکی، که به سهولت در دسترس بودند، از مزیت‌های روش به کار رفته است. همانگونه که در کارهای پیشین برای پتانسیل شیکه کاذب انجام شده است [۲۸ و ۲۹]، این روش مدل‌سازی با هر تابع پتانسیل مناسبی و استفاده از قواعد اختلاط می‌تواند به سیستم‌های دوتایی و چندتایی مایعات یونی و محلول‌های این ترکیبات با حلال‌های قطبی، تعمیم داده شود.

مراجع

1. K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib*, 219, (1), 93 (2004)
2. M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A. Coutinho, J.N. Lopes, L.P. Rebelo, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 829 (2012)

27. F. Arjmand, H. Aghaie, M. Bahadori, K. Zare, *J. of Mol. Liq.* 277, 80 (2019)
28. F. Arjmand, H. Aghaie, M. Bahadori, K. Zare, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol.* 41(10), 3390 (2022).
16. R.L. Gardas, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I. M. Marrucho, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1881 (2007)
17. J.J. Potoff, A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem Phys.*, 109, 10914 (1998)
- J.O. Valderrama, P.A. Robles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 1338 (2007)
18. C. Kolbeck, J. Lehmann, K.R.J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A.P. Froba, F. Maier, H.P. Steinruck, *J. Phys. Chem. B*, 114, 17025 (2010)
19. P. J. Carvalho, M. G. Freire, Marrucho I. M., A. J. Queimada, J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1346 (2008)
20. M.H. Ghatee, A.R. Zolghadr, *Fluid Phase Equilib*, 263, 168 (2008)
21. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 3, 156 (2001)
22. M. Shamsipur, A. Akbari, M. Beigi, M. Teymouri, S.M J. Pourmortazavi, *Mol. Liq.*, 157, 43 (2010)
23. L.P.N. Rebelo, J.N.C. Lopes, J.M.S.S. Esperanc, E. Filipe, *J. Phys. Chem. B*, 109, 6040 (2005)
24. A. Muhammad, M.I.A. Mutalib, C.D. Wilfred, T. Murugesan, A. Shafeeq, *J. Chem. Thermodyn.*, 40, 1433–1438 (2008)
25. J. Klomfar, M. Souckova, J. Patek, *J. Chem. Thermodyn.*, 42, 323 (2010)
26. M. Tariq, A. P. Serro, J.L. Mata, B. Saramago, J.M.S.S. Esperanc, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, *Fluid Phase Equilib.*, 294, 131 (2010)



A semi-empirical equation for determining the surface tension of imidazolium-based ionic liquids

Maryam Bahadori*

Department of Chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, 7371113119, Iran

Abstract: In this research, using appropriate thermodynamic arguments and models, a semi-empirical equation was obtained to calculate the surface tension of imidazolium-based ionic liquids. In the first method used, the Stockmayer potential model was chosen to describe the interaction between particles, and an isothermal thermodynamic equation was extracted from this equation. Using the experimental data of pVT, the parameters of the thermodynamic equation and potential function were obtained. These parameters were used to estimate the internal pressure and pair correlation function of the studied systems. Then, using the internal pressure and applying some thermodynamic arguments and approximations, the surface tension was calculated from the Kirkwood and Buff equation. Experimental pVT data of ionic liquids, in a wide temperature range, were extracted from available sources. The values of surface tension calculated by this method are in good agreement with the reported values, and the trend of their changes with temperature is also consistent with the trend of experimental data.

Keywords: Ionic liquids, Potential model, Internal pressure, Surface tension.

سنتز سبز نانوذرات نقره: مروری بر روش ها و خواص ضدباکتری نانوذرات نقره

میثم ناصری^۱، مهدی ایران نژاد^{۱*}، اکبر مهدیلو^۲، راحله خسروی نیسیانی^۳

^۱ گروه مهندسی فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۲ دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

^۳ شرکت پویشگر نانوسبز، اصفهان، ایران

چکیده: در دهه های اخیر، نانوذرات نقره به دلیل داشتن خاصیت ضدباکتری، به طور گسترده مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند. نانوذرات نقره با تخریب دیواره سلولی باکتری ها و ایجاد اختلال در فرآیندهای زیستی آن ها، می توانند در مبارزه با عفونت های باکتریایی موثر باشند. روش های مختلفی برای سنتز نانوذرات نقره وجود دارند که دارای مزایا و معایبی هستند. در سال های اخیر، سنتز نانوذرات نقره به روش سبز به دلایل کاهش اثرات زیان بار زیست محیطی، ایمنی و غیره بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است. تحقیق حاضر با هدف معرفی مناسب ترین روش سنتز سبز برای تهیه نانوذرات نقره با خاصیت ضدباکتری انجام شده است. نتایج نشان می دهند که تاثیر نانوذرات نقره سنتز شده با میکروارگانیزم ها نسبت به نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان بر روی مهار باکتری ها بیشتر است. خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ نسبت به نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک و باکتری بیشتر است. همچنین، بررسی ها نشان می دهد که خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی دیواره سلولی باکتری ها بستگی دارد. در این راستا، اثر ضدباکتری نانوذرات نقره بر روی باکتری های گرم منفی نسبت به باکتری های گرم مثبت بیشتر است.

واژگان کلیدی: نانوذرات نقره، خاصیت ضدباکتری، عصاره گیاهان، میکروارگانیزم، سنتز سبز.

iranajad@aut.ac.ir

۱- مقدمه

تجزیه حرارتی، الکتروشیمیایی، سونوشیمیایی، فتوشیمیایی، فرایند سنتز به کمک تابش، سنتز به کمک امواج میکروویو، سنتز سبز و غیره می باشند [۱-۳].

روش کاهش شیمیایی با استفاده از عوامل کاهنده شیمیایی مانند سدیم بورهیدرید، اسید اسکوربیک و غیره صورت می گیرد که این فرایند منجر به کاهش یون های نقره و تولید نانوذرات نقره می گردد. استفاده از مواد شیمیایی مضر در سنتز نانوذرات نقره می تواند اثرات نامطلوبی بر محیط زیست داشته باشد [۴].

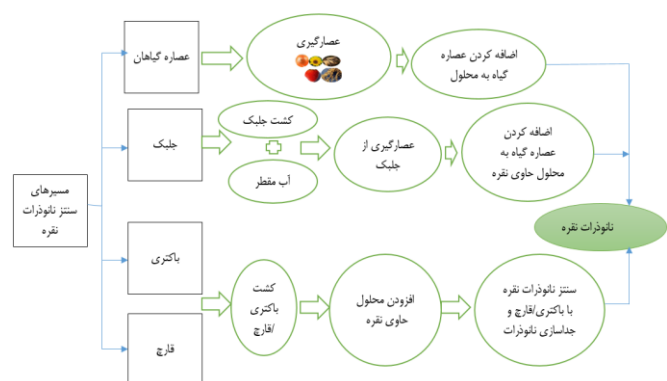
روش های متعددی برای سنتز نانوذرات نقره به دلیل کاربردهای گسترده آن ها وجود دارد. در شکل ۱ انواع روش های مهم سنتز نانوذرات نقره ارائه شده است. روش های سنتز نانوذرات به دو دسته رویکرد بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم می شوند. روش رویکرد بالا به پایین به کاهش ابعاد ماده تا رسیدن به مقیاس نانوذرات گفته می شود و رویکرد پایین به بالا به افزودن اجزای سازنده در مقیاس اتمی یا مولکولی گفته می شود. روش های رویکرد پایین به بالای سنتز نانوذرات نقره شامل احیاء شیمیایی،

روش‌های سنتز سبز نانوذرات نقره به منظور بررسی خاصیت ضدباکتری به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است.

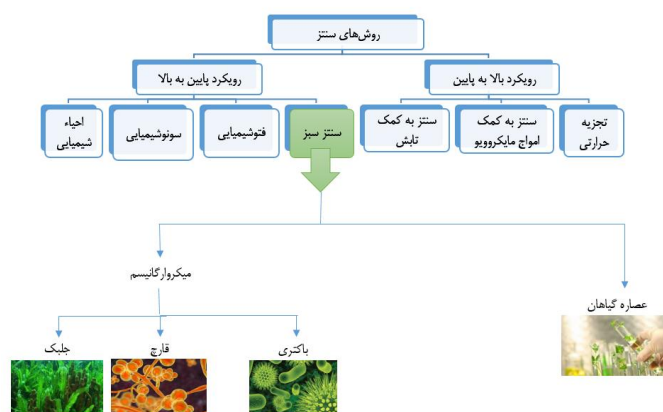
در سال‌های اخیر، نانوذرات نقره به دلیل اثرات مهارکننده رشد باکتری‌های مضر و خاصیت ضدباکتری، به خوبی شناخته شده‌اند. از خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره در زمینه‌های مختلف پزشکی از جمله کاهش عفونت‌ها، در درمان سوختگی‌ها و بهبود سریع زخم‌ها، پیشگیری از تجمع باکتری‌ها بر روی پوشش سطوح تجهیزات و فرآیند ضدعفونی‌سازی در تصفیه آب استفاده شده است. نانوذرات نقره به طور قابل توجهی خطر عفونت‌های بیمارستانی را کاهش می‌دهند. نانوذرات نقره توانایی قابل توجهی در حفاظت از سلول‌ها در برابر عفونت‌های ناشی از ویروس ضدایمنی (HIV) دارند [۱۲-۱۴].

هدف تحقیق حاضر، ارزیابی و مقایسه کارایی و پتانسیل فعالیت ضدباکتری نانوذرات نقره سنتز شده به روش‌های سبز (با استفاده از عصاره گیاهان، جلبک‌ها، قارچ‌ها و باکتری‌ها) می‌باشد. بدین منظور، ابتدا به بررسی خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره، روش‌های ارزیابی خاصیت ضدباکتری و مکانیزم فعالیت آن‌ها پرداخته شده است. سپس، مطالعات انجام شده با استفاده از عصاره‌های گیاهی، باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. در ادامه، عملکرد نانوذرات نقره بر روی باکتری‌های گرم مثبت و منفی^۲ و همچنین ارتباط بین ابعاد نانوذرات و خاصیت ضدباکتری آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره



شکل ۲. مسیرهای سنتز نانوذرات نقره به روش سبز.



شکل ۱. انواع روش‌های مهم سنتز نانوذرات نقره.

روش‌های تجزیه حرارتی و الکتروشیمیایی نیاز به تجهیزات ویژه و شرایط کنترل شده دارند که این امر باعث افزایش هزینه تولید نانوذرات با استفاده از این روش‌ها می‌شود [۵]. سنتز سونوشیمیایی و فتوشیمیایی از امواج صوتی یا نور برای تحریک واکنش‌های شیمیایی جهت سنتز نانوذرات با اندازه و شکل کنترل شده استفاده می‌کنند [۵-۷]. سنتز به کمک امواج مایکروویو به تسریع فرآیند سنتز کمک می‌کند و در نتیجه زمان تولید نانوذرات را کاهش داده و کیفیت آن‌ها را افزایش می‌دهد. روش سنتز سبز یا به عبارتی زیست زا^۱ از مواد طبیعی مانند عصاره‌های گیاهی یا میکروارگانیزم‌ها (باکتری، قارچ و غیره) برای کاهش یون‌های نقره و تولید نانوذرات استفاده می‌کند [۱]. روش سنتز سبز نیاز به دما و فشار بالا ندارد [۸]. در روش سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره‌های گیاهی، از مواد زیستی گوناگونی نظیر زیست‌توده، میوه، برگ، گیاه، پروتئین، دانه و نشاسته به عنوان عوامل کاهنده و پوشش‌دهنده استفاده می‌شود. این مواد به دلیل پایداری در محیط‌های آبی و سازگاری با محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۹-۱۱].

گیاهان و عصاره‌های گیاهی به عنوان منابع غنی از ترکیبات فعال زیستی، از جمله پلی فنول‌ها، فلاونوئیدها و آلکالوئیدها، نقش مهمی در سنتز نانوذرات نقره ایفا می‌کنند. همچنین، میکروارگانیزم‌هایی مانند باکتری‌ها و قارچ‌ها قادر به تولید نانوذرات نقره از طریق مسیرهای بیوشیمیایی هستند. این موجودات زنده می‌توانند فلزات را از محیط جذب کرده و منجر به تولید نانوذرات پایدار از طریق متابولیسم شوند [۱۰، ۱۱].

² Gram positive and negative bacteria

¹ Biogenic

۲-۱- کاربرد ضدباکتری نانوذرات نقره

خواص شیمیایی و زیستی نانوذرات نقره به دلیل کاهش ابعاد در مقیاس نانو افزایش یافته و آن‌ها را به مواد مؤثر در زمینه دارا بودن خاصیت ضدباکتری تبدیل می‌کند. کاربرد این نانوذرات در صنایع بسته‌بندی، مواد غذایی، داروسازی و دیگر حوزه‌ها به خاصیت ضدباکتری آن‌ها وابسته است. فعالیت‌های ضدباکتری نانوذرات نقره در تحقیقات متعددی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵-۲۱].

در تحقیقات گالوات و همکاران مشخص شد که نانوذرات نقره با اندازه تقریبی ۱۰ نانومتر به دیواره سلول میکروبی متصل شده و باعث اختلال در نفوذپذیری و مسیرهای متابولیکی سلولی می‌شوند که در نهایت منجر به مرگ سلولی می‌گردد [۲۰]. علاوه بر این، تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) به عنوان علت اصلی مرگ باکتری‌ها شناخته شده است، زیرا این فرایند باعث پراکسیداسیون لیپیدها شده و تولید ATP و تکثیر DNA را مختل می‌کند. همچنین، افزایش سطح ROS در سلول‌های باکتریایی می‌تواند منجر به استرس اکسیداتیو در این سلول‌ها شود. به طور کلی، نانوذرات نقره پخش شده در محیط‌های فیزیولوژیکی نسبت به نانوذرات نقره تجمع یافته کارایی ضدباکتری بیشتری نشان داده‌اند [۲۱]. نانوذرات نقره به‌عنوان داروی جایگزین آنتی‌بیوتیک‌ها، تولید کمپلکس‌های مورد استفاده در فیلترهای استریل‌کننده و مواد بسته‌بندی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نانوذرات نقره می‌توانند عملکردهای سلولی مانند نفوذپذیری و تنفس سلولی را مختل کنند. علاوه بر این، هنگامی که به غشاهای سلولی می‌رسند، قادر به اختلال در اجزای سلولی از طریق واکنش با پروتئین‌های حاوی گوگرد و کمپلکس‌های حاوی فسفر مانند DNA هستند [۱۶].

تحقیقاتی درباره سمیت نانوذرات نقره برای سلول‌ها و بافت‌ها، به‌خصوص سلول‌های پستانداران، انجام شده است. با این حال، مطالعات اخیر نشان داده‌اند که ترکیب نانوذرات نقره با عوامل ضدباکتریایی می‌تواند اثرات سمی بر روی سلول‌های پستانداران را کاهش دهد و در عین حال، فعالیت‌های ضدباکتری آن‌ها را به‌طور هم‌افزا بهبود بخشد [۱۷]. تعامل بین یون‌های فلزی و مولکول‌های زیستی مانند پروتئین، پپتید و اسیدهای آمینه تأثیر قابل توجهی بر پتانسیل درمانی نانوذرات فلزی دارند.

مولکول‌های زیستی نقش حیاتی در انتقال مؤثر نانوذرات فلزی مزدوج از طریق مسیرهای زیستی مختلف از جمله انتقال الکترون، حمل و ذخیره فلزات ایفا می‌کنند. علاوه بر این، سیستم‌های فلزی مزدوج تأثیر چشمگیری بر آنزیم‌های حیاتی مرتبط با متابولیسم باکتریایی دارند. این فرآیند از طریق واکنش‌های تبادل لیگاند صورت می‌گیرد، به گونه‌ای که لیگاند موجود با داروی بارگذاری شده جایگزین شده و با آنزیم خاصی که به عنوان منبع اصلی برای سیستم‌های فلزی مختلف عمل می‌کند، تعامل پیدا می‌کند [۱۸].

کارایی خاصیت ضدباکتری نانوذرات به شدت به بار سطحی نانوذرات بستگی دارد. مطالعات متعددی در این زمینه انجام شده است که به بررسی استفاده از عوامل پوششی و تثبیت‌کننده‌ها برای جلوگیری از تجمع نانوذرات پرداخته‌اند. نانوذرات با بار مثبت فعالیت ضدباکتری خوبی نسبت به نانوذرات با بار منفی از خود نشان داده‌اند [۱۹، ۲۲]. تحقیقاتی درباره اصلاح سطح نانوذرات نقره از طریق روش‌های شیمیایی انجام شده است. نانوذرات با سطح مناسب می‌توانند در زمینه‌های مختلفی مانند پزشکی، مهندسی و کاربردهای زیستی مفید باشند. این نوع بهبود سطحی را می‌توان به دو دسته کلی پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی ربط داد [۱۹]. علاوه بر این، پلی‌ساکاریدهای طبیعی به طور قابل توجهی به بهبود فعالیت سطحی نانوذرات نقره کمک می‌کنند. بیشتر روش‌های بهبود سطحی بر پایه تشکیل پیوندهای کووالانسی استوارند که پیوندهای قوی‌تری دارند. در نتیجه، باعث افزایش پایداری لیگاندهای متصل به سطح نانوذرات می‌شوند و ارتباط بین آن‌ها را تقویت می‌کنند. علاوه بر این، گروه‌های موجود بر روی لیگاندها با نانوذرات واکنش داده و از طریق جذب شیمیایی به سطح نانوذرات متصل می‌شوند و آرایش‌های خود سازمان‌یافته ایجاد می‌کنند [۲۰].

نانوذرات نقره در صنایع غذایی و در فرآیند بسته‌بندی نیز استفاده می‌شوند، زیرا از تخریب مواد غذایی توسط پاتوژن‌ها جلوگیری می‌کنند. یکی از ویژگی‌های مهم نانوذرات نقره یا مواد زیستی، فعالیت ضدباکتری آن‌ها علیه میکروارگانیسم‌های آزاد در آب و میکروب‌ها است [۲۳].

۲-۲- روش‌های بررسی خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره

روش‌های متعددی برای انجام آزمایش‌های تعیین خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره وجود دارند. این روش‌ها شامل انتشار دیسک آگار^۱، رقیق‌سازی در محیط مایع، انتشار در محیط آگار، روش شیب ضمیمه‌کروبی^۲ و سایر روش‌ها می‌باشند [۲۴]. تعدادی از سنجش‌های زیستی بررسی خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره از جمله انتشار دیسک آگار، انتشار در محیط آگار و رقیق‌سازی در محیط مایع به خوبی شناخته شده‌اند و به طور معمول مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی سایر روش‌ها مثل روش‌های فلوسایتوفلومتری^۳ و بیولومینسانس^۴ با وجود ارائه نتایج سریع و شناخت بهتر به طور وسیع استفاده نمی‌شوند، زیرا انجام آن‌ها مستلزم به کار گرفتن ابزارها و تجهیزات مخصوص می‌باشد [۲۵].

انتشار دیسک آگار یک روش مرسوم و متداول برای بررسی خاصیت ضمیمه‌کروبی نانوذرات محسوب می‌شود. این روش به دلیل قابلیت اطمینان، هزینه پایین و سادگی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در میان محیط‌های کشت، آگار مولر هیتتون^۵ به دلیل فراهم آوردن شرایط رشد مطلوب برای بسیاری از باکتری‌ها از جمله استافیلوکوکوس اورئوس^۶، سودوموناس آئروژینوزا^۷ و اشرشیاکلی^۸ انتخاب شده است. انتشار دیسک آگار، به عنوان یک روش استاندارد، به پژوهشگران این امکان را می‌دهد تا با استفاده از دیسک‌های آغشته به آنتی‌بیوتیک‌های مختلف، نواحی مهار رشد باکتری‌ها را اندازه‌گیری کرده و سطح حساسیت باکتری را تعیین کنند. این امر در تعیین مقدار مناسب داروهای آنتی‌بیوتیک و مدیریت صحیح عفونت‌ها نقش اساسی دارد. رقیق‌سازی در محیط مایع روشی است که در آن با کاهش تدریجی غلظت آنتی‌بیوتیک در محیط مایع، حداقل غلظت مورد نیاز برای مهار رشد باکتری‌ها تعیین می‌شود. این روش، به دلیل دقت بالا و ارائه اطلاعات با جزئیات بیشتر برای تعیین حداقل غلظت مهار (MIC) بسیار مؤثر است [۲۴، ۲۶].

¹ Agar disk-diffusion
² Antimicrobial gradient method
³ Flow cytofluorometric
⁴ Bioluminescence
⁵ Agar Mueller-Hinton
⁶ Staphylococcus aureus
⁷ Pseudomonas aeruginosa
⁸ Escherichia coli

روش شیب ضمیمه‌کروبی ترکیبی از روش اصلی رقیق‌سازی و روش تغلیظ جهت تعیین اندازه MIC است که با ایجاد یک غلظت گرادیانی از عامل ضمیمه‌کروبی آزمایش شده در محیط آگار همراه می‌باشد. Etest یک فرم تجاری از این روش است. در این روش، یک نوار آغشته با غلظت گرادیانی افزایشی با عامل ضمیمه‌کروبی از یک انتها به قسمت دیگر بر روی سطح آگاری پخش می‌شود که قبلاً با باکتری مورد تلقیح قرار گرفته است. این روش عمدتاً برای تعیین MIC آنتی‌بیوتیک‌ها، ضد قارچ‌ها و غیره استفاده می‌شود [۲۵].

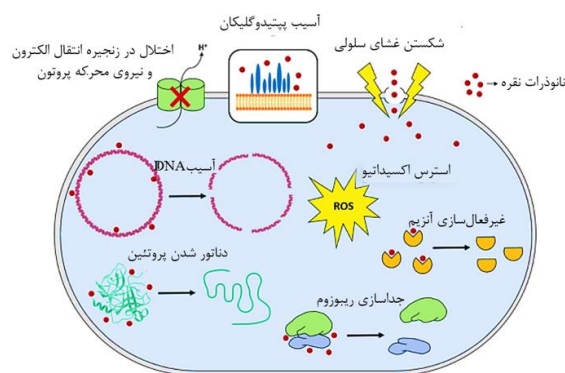
۲-۳- مکانیزم عملکرد ضدباکتری نانوذرات نقره و عوامل مؤثر بر آن

خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره بر روی باکتری‌ها بسیار قابل توجه است. ویژگی‌های ضدباکتری نانوذرات نقره به شدت به عواملی مانند اندازه نانوذرات، pH، شکل نانوذرات، بار سطحی نانوذرات، مقدار و حالت انتشار نانوذرات بستگی دارد [۱۱، ۲۷]. با توجه به اینکه نانوذرات نقره قادر به آزادسازی یون‌های نقره (Ag^+) هستند، این آزادسازی به عنوان یکی از مکانیزم‌های اصلی فعالیت ضمیمه‌کروبی آن‌ها در نظر گرفته می‌شود. یون‌های نقره با بار مثبت (Ag^+) نقش حیاتی در فعالیت ضمیمه‌کروبی نانوذرات نقره ایفا می‌کنند که جهت حفظ فعالیت‌های ضمیمه‌کروبی و سمیت خود باید در حالت یونیزه باشند. یون‌های نقره با اسیدهای نوکلئیک کمپلکس تشکیل می‌دهند و نسبت به گروه‌های فسفات، برهم‌کنش قوی‌تری با این اسیدها دارند. یون‌های نقره با توجه به جاذبه‌های الکترواستاتیکی و تمایل به پروتئین‌های حاوی گوگرد، به سیتوپلاسم و دیواره سلولی باکتری‌ها می‌چسبند و به طور قابل توجهی نفوذپذیری آن‌ها را افزایش می‌دهند. این افزایش نفوذپذیری منجر به اختلال در پوشش‌های باکتریایی می‌شود. هنگامی که یون‌های نقره آزاد توسط سلول‌ها جذب می‌شوند، آنزیم‌های تنفسی غیرفعال شده و به دنبال آن تولید گونه‌های فعال اکسیژن افزایش می‌یابد و آزادسازی آدنوزین تری‌فسفات (ATP) مختل می‌شود [۲۹-۲۷].

یکی از مکانیزم‌های اصلی اثر نانوذرات نقره، تأثیر آن‌ها بر DNA باکتری‌ها است. این ذرات با اتصال به DNA و اختلال در ساختار آن، مانع از تکثیر و رونویسی صحیح ژن‌ها می‌شوند. نتیجه این

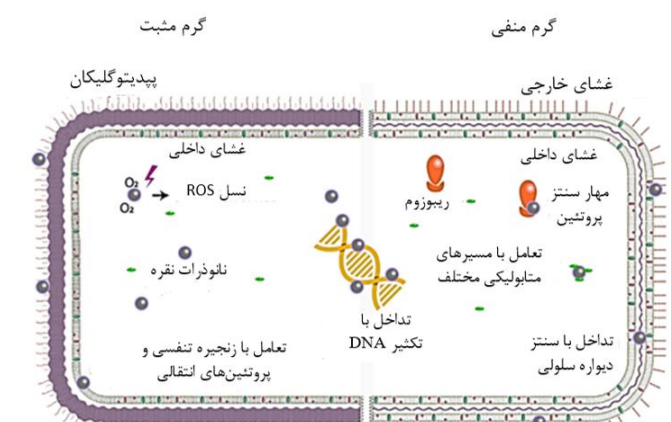
به دو گروه باکتری‌های گرم منفی (G-Ve) و گرم مثبت (G+Ve) می‌شوند. باکتری‌های گرم منفی دارای لایه نازکی از پپتیدوگلیکان به ضخامت ۱ تا ۵ نانومتر هستند که این لایه بین غشای خارجی و غشای سیتوپلاسمی قرار دارد. در مقابل، باکتری‌های گرم مثبت فاقد غشای خارجی هستند اما دارای لایه ضخیم‌تری از پپتیدوگلیکان به ضخامت حدود ۳۰ نانومتر هستند. باکتری‌های گرم منفی دارای غشای خارجی لیپوپلی‌ساکاریدی (LPS) بیرون لایه پپتیدوگلیکان هستند که سبب مقاومت باکتری‌ها در برابر بسیاری از داروها و مواد ضدباکتری می‌شوند. در حالی که، باکتری‌های گرم مثبت فاقد غشای خارجی لیپوپلی‌ساکاریدی هستند و لایه ضخیم از پپتیدوگلیکان دارند که به‌طور فشرده و متراکم در دیواره سلولی قرار دارد. لایه ضخیم پپتیدوگلیکان باعث می‌شود که باکتری‌های گرم مثبت در برابر تغییرات محیطی و مواد ضدباکتریایی مقاومت بیشتری داشته باشند [۳۳، ۳۴]. تاثیر نانوذرات نقره بر باکتری‌های گرم منفی نسبت به باکتری‌های گرم مثبت بیشتر است. شمایی از مکانیزم خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره در باکتری‌های گرم مثبت و منفی در شکل ۴ نمایش داده شده است. دیواره سلولی باکتری گرم منفی در مقایسه با باکتری گرم مثبت مخروطی‌تر است. دیواره سلولی ضخیم باعث کاهش انتشار نانوذرات نقره به محیط سلولی می‌شود [۳۱، ۳۲، ۳۵] هم‌چنین، بررسی‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات نقره کروی شکل نسبت به نانوذرات نقره میله‌ای شکل در برابر گونه باکتریایی کلبسیلا کارایی خاصیت ضد میکروبی بیشتری دارند [۳۶].

اختلال، از بین رفتن توانایی باکتری‌ها برای تکثیر و رشد است. نانوذرات نقره باعث تغییراتی در ساختار غشای سلولی باکتری‌ها می‌شوند. این تغییرات می‌تواند منجر به افزایش نفوذپذیری غشا و در نهایت نشت محتویات سلولی شوند. در نتیجه، سلول باکتریایی نمی‌تواند تعادل داخلی خود را حفظ کند و از بین می‌رود. در نهایت، نانوذرات نقره در ترکیب با گوگرد موجود در سلول، تشکیل ذرات کوچک و متراکم الکترونی می‌دهند. این گرانول‌ها می‌توانند به تخریب بیشتر ساختارهای داخلی سلول کمک کنند [۱۱، ۱۴، ۲۵]. گونه‌های فعال اکسیژن تولید شده یک عامل حیاتی در تشدید اختلال در غشای سلولی و تغییر در اسید دئوکسی ریبونوکلیک (DNA) می‌باشد. یون‌های نقره می‌توانند با دناتور کردن اجزای ریبوزومی سیتوپلاسمی، از سنتز پروتئین جلوگیری کرده و باعث ریشه‌کن شدن باکتری‌ها و میکروب‌ها شوند (شکل ۳) [۲۹-۳۱].



شکل ۳. مکانیزم ضدباکتری نانوذرات نقره [۲۹].

اندازه و شکل نانوذرات نقره بر خواص نانوذرات نقره تأثیر می‌گذارد و این پدیده توسط معادله استوالد-فروندلیچ توصیف شده است. نانوذرات نقره با اندازه کوچک و آرایش کروی یا شبه کروی و با سطح ویژه بیشتر، یون‌های نقره بیشتری آزاد می‌کنند. نانوذرات نقره با شکل کروی، خاصیت ضدباکتری بیشتری دارند و می‌توانند از طریق دیواره سلولی باکتری‌ها به داخل آن‌ها نفوذ کنند. از طرفی، اندامک‌ها به دلیل دناتور شدن غشای سلولی پاره می‌شوند و باعث لیز سلولی می‌شوند [۲۹، ۳۲]. نوع باکتری مورد آزمایش یکی دیگر از پارامترهای مهم است. برای درک بهتر اثرات ضدباکتری نانوذرات نقره، باکتری‌های مختلف بررسی می‌شوند. یکی از این موارد، ساختار دیواره سلولی سوبیه‌های مختلف میکروبی است. سوبیه‌های میکروبی دارای ساختارهای مختلفی در دیواره سلولی خود هستند که سبب تفکیک باکتری‌ها



شکل ۴. مکانیزم خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره در باکتری‌های G+ve و G-ve [۳۵].

۳- واسطه‌های سنتز سبز در تهیه نانوذرات نقره

چنانچه قبلا اشاره شد، سنتز سبز دارای روش‌ها یا مسیرهای مختلفی است که تفاوت این روش‌ها عمدتاً در واسطه مورد استفاده است. واسطه‌های سنتز سبز شامل عصاره گیاهان، باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها هستند که در ادامه هر کدام به تفکیک مورد بررسی قرار گرفته است.

۳-۱- عصاره گیاه

عصاره گیاهان مختلف حاوی طیف وسیعی از ترکیب متابولیت‌های اولیه و ثانویه از جمله اسیدهای فنولی، فلاونوئیدها، آلکالوئیدها، تریپنوئیدها، اسیدهای آمینه، ترکیبات الکلی، گلوکاتینون‌ها، پلی‌ساکاریدها، آنتی‌اکسیدان‌ها، اسیدهای آلی (اسکوربیک، اگزالیک، مالیک، تارتاریک، پروتوکاتچونیک اسید) و کینون‌ها هستند. ترکیبات ذکر شده می‌توانند به عنوان عامل احیاء یون‌های فلزی در فرآیند سنتز سبز نقش‌آفرینی کنند [۳۷-۴۰]. علی‌رغم مشخص نبودن مکانیزم دقیق فرآیند سنتز سبز، احیاء یون نقره با گیر انداختن یون‌های نقره بر روی سطح پروتئین‌های موجود در عصاره گیاهی از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک انجام می‌شود که منجر به تغییر ساختار ثانویه آنها و تشکیل هسته‌های نقره می‌شوند. هسته‌های نقره با احیاء بیشتر یون‌های نقره و تجمع آنها در هسته رشد می‌کنند [۴۰-۳۸].

کشاری و همکاران خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره حاصل از عصاره برگ سستروم شبانه‌را در برابر یکسری از باکتری‌ها با استفاده از روش انتشار دیسکی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات حاصل دارای ابعاد ۲۰ نانومتر و هاله مهار باکتری (خاصیت ضد میکروبی) برای باکتری‌های سیتروباکتر^۱، سالمونلا تیفوئیدی^۲، انتروکوک فکالیس^۳، اشیریشیاکلی، پروتئوس ولگاریس^۴، ویبریوکلرا^۵ به ترتیب برابر ۳۶، ۲۸، ۱۵، ۲۳، ۲۶ و ۴۱ میلی‌متر بوده است. نانوذرات نقره تولید

شده بر روی باکتری گرم منفی عملکرد بهتری نسبت به باکتری گرم مثبت داشته است. در بین باکتری‌های گرم منفی مورد مطالعه، نانوذرات نقره بر روی باکتری ویبریوکلرا بیشترین تاثیر و بر روی باکتری اشیریشیاکلی کم‌ترین تاثیر را داشته است و در بین باکتری‌های گرم مثبت تفاوت زیادی در هاله ایجاد شده توسط نانوذرات نقره گزارش نشده است [۴۱]. داز و همکاران خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره سرخس^۱ را در برابر باکتری‌های انتروکوباس^۲، هیدروفیلا^۳، سالامونا انتریکو^۴، لیستریا^۵، باسیل سرئوز^۶، استافیلوکوکوس اورئوس مورد بررسی قرار دادند. نتایج یافته‌ها بیانگر این بود که اندازه نانوذرات ۱۷ نانومتر و هاله مهار ثبت شده علیه باکتری‌های انتروکوباس، هیدروفیلا، سالامونا انتریکو، لیستریا، باسیل سرئوز و استافیلوکوکوس اورئوس به ترتیب برابر ۹/۶۸، ۱۰/۸۰، ۱۱/۶۴، ۱۲/۴۶، ۱۰/۷۵ و ۱۲/۵۳ میلی‌متر بوده است و نانوذرات تولید شده بر روی باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس عملکرد بهتری نسبت به باکتری گرم منفی داشته است [۴۲]. گوپندیا و همکاران به بررسی خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره برگ کالوفیلوم تومنتوزوم^۱ پرداخته‌اند. در این تحقیق، اندازه نانوذرات ۲۴ نانومتر و حداکثر هاله ثبت شده علیه باکتری‌های کلبسیلا اورئوس، استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس ارئوزینزا و اشیریشیاکلی به ترتیب برابر ۱۶، ۱۶، ۸ و ۷ میلی‌متر بوده است. نانوذرات نقره تولید شده بر روی باکتری گرم مثبت نسبت به باکتری گرم منفی عملکرد بهتری داشته است [۴۳]. سالاری و همکاران خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره میوه پروسوپیس فارکتا^۱ را مورد بررسی قرار داده‌اند. در این تحقیق، اندازه نانوذرات ۱۲/۶۸ نانومتر و هاله مهار ثبت شده برای باکتری‌های اشیریشیاکلی، استافیلوکوکوس اورئوس، سالمونلا تیفی و استافیلوکوکوس پنومونیه^۲ به ترتیب برابر ۲۸، ۳۳/۶۶، ۲۹/۱۴، ۱۸/۶۶ میلی‌متر بوده است و نانوذرات نقره به دست آمده بر روی باکتری گرم

^۷ Cassia alata

^۸ Enterobacteriaceae

^۹ Hydrophila

^۱ Salmonella enterico

^۱ Listeria

^۱ Bacillus cereus

^۱ Calophyllum tomentosum leaves

^۱ Prosopis farcta fruit

^۱ Staphylococcus pneumoniae

^۱ Cestrum nocturnum

^۲ Citrobacter

^۳ S. typhi

^۴ E. faecalis

^۵ P. vulgaris

^۶ Vibrio cholerae

کاهش اندازه نانوذرات نقره و عملکرد بهتر خاصیت ضد میکروبی آنها بر روی باکتری گرم مثبت شده است. بررسی خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره در بررسی مطالعات موجود در جدول ۱ با استفاده از روش کشت دیسکی صورت پذیرفته است.

۳-۲- باکتری

فرآیند سنتز سبز با باکتری دارای مشکلاتی مانند زمان بر بودن فرآیند و عدم کنترل دقیق ابعاد نانوذرات حاصل شده است. باکتری‌ها به دلیل توانایی در کاهش یون‌های فلزات سنگین، به عنوان یکی از گزینه‌های اصلی برای سنتز نانوذرات مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷۱، ۷۲]. کلاس و همکاران سنتز نانوذرات نقره با ترکیبات و اشکال مشخص را با استفاده از سویه سودوموناس استوتزری بررسی کردند [۷۳]. همچنین کالیمات و همکاران سنتز نانوذرات نقره با استفاده از توده زیستی باسیلوس لیکنیفورمیس را مورد بررسی قرار داده‌اند. مطابق نتایج این تحقیق، اندازه نانوذرات سنتز شده بین ۴۰ تا ۵۰ نانومتر بوده و با استفاده از آنزیم نیترات تثبیت شده‌اند [۷۴].

در تحقیقی، سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از پاتوژن شیگلا فلکسنری ۲۹۵۰۸ بررسی شده است و کارایی آنها به عنوان عوامل ضدقارچی ارزیابی شده است. سویه خالص این باکتری توانایی کاهش یون‌های نقره را داشت. ابعاد نانوذرات نقره تهیه شده کروی شکل، ۵۰ نانومتر بود. مطابق این تحقیق، آزمایش‌های خواص سنجی حاکی از آن است که این نانوذرات از فعالیت ضدقارچی خوبی برخوردار بوده‌اند [۷۵]. در جدول ۲ انواع باکتری مورد استفاده، اندازه نانوذرات، شکل نانوذرات و هاله مهار باکتری توسط نانوذرات نقره حاصل شده در شرایط بهینه تحقیقات ذکر شده است. در بررسی جدول ۲ مشخص شد که سنتز نانوذرات نقره با باکتری لاکتوباسیلوس^۵ خاصیت ضدباکتری خوبی در برابر گروه پلانناروم^۶ (باکتری گرم مثبت) داشته است. همچنین، خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری اگزوپلی ساکارید پروبیوتیک لاکتوباسیلوس برویس^۷ MSR104 عملکرد بهتری بر روی باکتری گرم منفی نشان داده است.

مثبت عملکرد بهتری داشته است [۴۴]. در پژوهشی دیگر سنتز نانوذرات اکسید روی/ نقره (Ag/ZnO-NPs) با استفاده از عصاره فلفل دلمه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره، نانوذرات اکسید روی و نانوذرات دوپه شده نشان می‌دهد که نانوذرات به دست آمده دارای اثر ضد میکروبی بر روی پاتوژن‌های باکتریایی بوده است. با این حال، نانوذرات اکسید روی دوپه شده با نقره، فعالیت ضد میکروبی بالاتری نسبت به نانوذرات نقره و اکسید روی از خود نشان داده‌اند [۴۵]. در تحقیقی دیگر، ارزیابی سنتز سبز نانوذرات اکسید روی، نقره و نقره - اکسید روی دوپه شده با عصاره گیاه سنا غربی^۱ جهت بررسی خاصیت ضد میکروبی انجام شده است. شکل‌های نانوذرات نقره و اکسید روی به ترتیب کروی و نامنظم بودند. فعالیت ضد میکروبی نانوذرات نقره و اکسید روی بر روی باکتری‌های استرپتوکوکوس پیوژنز^۲ اشرشیاکلی، استافیلوکوکوس اوروس و سودوموناس آئروژینوزا مثبت بود. نانوذرات روی و نقره دوپ شده در برابر باکتری اشرشیاکلی، استافیلوکوکوس اوروس و سودوموناس آئروژینوزا خاصیت ضد میکروبی خوبی نداشته‌اند [۴۶]. جدول ۱ مهم‌ترین عصاره‌های گیاهی مورد استفاده در سال‌های اخیر را جهت سنتز نانوذرات نقره نشان می‌دهد. همچنین، اندازه نانوذرات نقره، شکل نانوذرات نقره، نوع باکتری مورد بررسی و هاله مهار باکتری در جدول ۱ آورده شده است. سنتز سبز با عصاره گیاهان شامل عصاره‌گیری از قسمت‌های مختلف گیاه از جمله گل، میوه، برگ، پوست و غیره می‌باشد. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که عصاره برگ بر روی باکتری گرم منفی عملکرد بهتری داشته است، در حالی که عصاره میوه بر روی باکتری گرم مثبت عملکرد بهتری داشته است. به همین دلیل، می‌توان بیان کرد که علاوه بر اندازه نانوذرات، تهیه عصاره از بخش‌های مختلف گیاهان بر عملکرد ضد میکروبی نانوذرات نقره تاثیر دارد. به عنوان مثال؛ نانوذرات نقره تهیه شده با صمغ بر روی باکتری گرم منفی تاثیر بالاتری داشته و بر روی باکتری سودوموناس آئروژینوزا عملکرد پایین‌تری داشته است. در یکی از تحقیقات، سنتز سبز با فراصوت باعث افزایش اندازه نانوذرات و افزایش خاصیت ضد میکروبی بر روی باکتری گرم منفی شده است. با توجه به جدول ۱، استفاده از خاصیت مغناطیسی باعث

³ Bacillus licheniformis

⁴ Shigella flexneri 29508

⁵ Lactobacillus

⁶ Plantarum

⁷ Lactobacillus brevis isolated from Chinese koumiss

¹ Senna occidentalis

² Streptococcus pyogenes

جدول ۱. انواع عصاره گیاه مورد استفاده به عنوان واسطه سنتز برای تهیه نانوذرات نقره دارای خاصیت ضد میکروبی.

شماره	نوع گیاه	اندازه نانوذرات (nm)	شکل نانوذرات	نوع باکتری	هاله مهار باکتری (mm)	منبع
۱	عصاره آبی بومادران ^۱	۲۰/۷۷	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۰/۳۳	[۴۷]
				باسیلوس سوبتیلیس ^۲	۹/۶۷	
				سالمونلا انتریکا	۹/۶۷	
				اشریشیا کلی	۱۰/۶۷	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۰	
[۴۷]	عصاره اتانولی بومادران	۱۸/۵۳	مستطیلی	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۳/۱۰	[۴۷]
				باسیلوس سوبتیلیس	۱۰	
				سالمونلا انتریکا	۱۳/۱۰	
				اشریشیا کلی	۱۳	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۳	
[۴۷]	عصاره متانولی بومادران	۱۴/۲۷	مکعبی	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۴/۶۷	[۴۷]
				باسیلوس سوبتیلیس	۱۰/۳۳	
				سالمونلا انتریکا	۱۰/۶۷	
				اشریشیا کلی	۹/۶۷	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۴/۳۳	
[۴۸]	صمغ کادام کربوکسی متیله ^۳	۹	کروی	باسیلوس سوبتیلیس	۲۳	[۴۸]
				باسیلوس سرئوس	۲۵	
				اشریشیا کلی	۲۸	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۵	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۵۰	
[۴۹]	عصاره برگ گل لادن ^۴	۵۵-۳۵	کروی	انتروکوکوس فکالیس ^۵	۲۵	[۴۹]
				اشریشیا کلی	۲۲	
				سالمونلا تیفی	۵۰	
				سودوموناس آئروژینوزا	۵	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۵۰	
[۵۰]	عصاره میوه گارسینیا ایندیکا	۳۰-۵	کروی	اشریشیا کلی	۱۴	[۵۰]
				باسیلوس سوبتیلیس	۱۲	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۵	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۲	
				سالمونلا انتریکا	۰	
[۵۱]	عصاره گیاه فلفل دلمه‌ای	۸۰-۳۱	کروی	پروتئوس ولگاریس	۰	[۵۱]
				سودوموناس آئروژینوزا	۸	
				اشریشیا کلی	۱۱	
				کلپسیلا پنومونیه	۱۰/۸	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۸/۹	
[۵۲]	عصاره بذر کتان	۴۶/۹۸	کروی	استرپتوکوک پیوژنز	۸/۷	[۵۲]
				اشریشیا کلی	۲۳/۳۳	
				باسیلوس سوبتیلیس	۱۲/۶۷	
				کلپسیلا پنومونیه	۱۸/۳۳	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۴/۶۷	
[۵۳]	عصاره گل جاتروفا اینترگیم ژاک ^۶	۴۵-۱۷	کروی	اشریشیا کلی	۲۳/۳۳	[۵۳]
				باسیلوس سوبتیلیس	۱۲/۶۷	
				کلپسیلا پنومونیه	۱۸/۳۳	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۴/۶۷	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۴/۶۷	

ادامه جدول ۱...

۸	عصاره اسطوخودوس استوکاس ^۷	۵۰-۲۰	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۲۰	[۵۴]
۹	کوروکومین	۷۳۰-۳۳۰	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۹	[۵۵]
۱۰	عصاره آبی برگ حرا ^۸	۳۰	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۲۵	[۵۶]
۱۱	سلولز	۵۵-۲۲	کروی	اشریشیا کلی	۷	[۵۷]
				باسبیلوس سوبتلیس	۹	
				اشریشیا کلی	۱۳	
				میکروکوکوس لوتئوس	۱۳	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۵	
				سالمونلا تیفی	۱۳	
				سراشیا مارسسنس	۱۴	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۴	
۱۲	عصاره دانه شنبليله	التراسوند ۲۰	کروی	اشریشیا کلی	۶/۳۲	[۵۸]
				استافیلوکوکوس اورئوس	۷/۰۷	
		مغناطیسی ۴۰		اشریشیا کلی	۱۰/۴۹	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۰	
۱۳	عصاره آویشن کوتسیانوس ^۹	۵۰-۴۰	کروی	اشریشیا کلی	۲۵	[۵۹]
				استافیلوکوکوس اورئوس	۲۴	
				باسبیلوس سوبتلیس	۲۴	
				استرپتوکوک پیوژنز	۲۷	
۱۴	عصاره آبی برگ‌های کاسیا آلاتا ^{۱۰}	۸۵-۲۰	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۰	[۶۰]
				باسبیلوس سوبتلیس	۱۱	
				اشریشیا کلی	۱۳	
				والگریا	۸	
۱۵	عصاره براسیکا اولراسه (کلم بروکلی ایتالیا) ^{۱۲}	۲۰	کروی	باکترئوید فارگیل ^{۱۱}	۹/۴۳	[۶۱]
				استرپتوکوک پنومونی	۱۰/۳۳	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۰/۱	
				کلسیلا پنومونیه	۱۰	
				اشریشیا کلی	۱۰	
				اینترکوکوس	۱۱/۱۶	
				پروتئوس میرابیل ^{۱۳}	۱۱/۳۳	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۲	
				استافیلوکوکوس ایپدمس ^{۱۴}	۱۴/۳۳	
۱۶	کیتوزان	۲۰۰-۱۹۰	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۲۱	[۶۲]
				باسیل سروئوز	۱۳	
				لوتوس ^{۱۵}	۲۰	
				انتریکا	۱۷	

۱۵	اشریشیا کلی				
۱۰	سالمونلا تیفی				
۱۷	کلبرسیلا پنومونیه				
[۵۴]	۴	اشریشیا کلی	کروی	۲۰/۴۳	عصاره برگ استرامونیوم داتورا ^{۱۶}
	۴	استافیلوکوکوس اورئوس			
[۶۳]	۱۸/۳	اشریشیا کلی	کروی	۲۹/۱	عصاره ریشه والریاناجاتامانسی ^{۱۷}
	۱۵/۷	استافیلوکوکوس اورئوس			
	۱۹/۴	استرپتوکوکوس موتانس			
[۶۶]	۶	پزدو فلورانس	کروی	۱۹۵-۱۰۴	عصاره برگ شاهدانه ساتیوا ^{۱۸}
	۷	استافیلوکوکوس اورئوس			
	۸	کلبرسیلا پنومونیه			
	۸	اشریشیا کلی			
[۶۴]	۸	استافیلوکوکوس اورئوس	کروی	۵۰-۸	عصاره آبی آلوم آمپلوپراسم ^{۱۹}
	۲۷	سودوموناس ارئوژینزا			
	۲۳	اشریشیا کلی			
[۶۵]	۱۸	اشریشیا کلی	کروی	۱۴/۰۱	عصاره سرخس
	۲	کاندیدا آلبیکانس			
[۶۶]	۱۷/۳	اشریشیا کلی	کروی	۴۳/۵۶	عصاره پالپ موز ^{۲۰}
	۱۳/۵	استافیلوکوکوس اپیدمس			
[۶۷]	۱۰/۶۴	استافیلوکوکوس اورئوس	کروی	۸۰-۲۰	عصاره پریلا فروتسنس ^{۲۱}
	۹/۴۳	اشریشیا کلی			
	۹/۸۴	باسیلوس سوبتلیس			
	۹/۹۷	سودوموناس آئروژینوزا			
[۶۸]	۱۱/۸۵	استافیلوکوکوس اورئوس	کروی	۲۸/۵-۶/۴۴	عصاره دانه کاسیای غربی ال ^{۲۲}
	۱۴/۶۱	اشریشیا کلی			
	۱۵/۵۰	باسیلوس سوبتلیس			
[۶۹]	۱۰/۳	اشریشیا کلی	کروی	۱۴۲-۱۲	عصاره لیسیم شاموی ^{۲۳}
	۸/۱	سودوموناس فلوروسنس ^{۲۴}			
	۱۴	انتریکا			
	۷/۸	باسیلوس سوبتلیس			
	۸/۳	استافیلوکوکوس اورئوس			
[۶۹]	۱۹	اشریشیا کلی	کروی	۲۱/۲۸	عصاره دانه بیکسا اورلانال ^{۲۵}
	۱۸	انتروباکتر کلوآکا ^{۲۶}			
	۱۷	انتروکوکوس فکالیس			
	۱۷	پروتئوس میرابیلیس			
	۱۶	سودوموناس آئروژینوزا			

ادامه جدول ۱...

۲۷	عصاره برگ هیبیسکوس تیلیاسئوس ال ^{۲۷}	۳۵-۳۰	کروی	باسیلوس سوبتیلیس	۱۰/۹۱	[۷۰]
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۰/۸۸	
				اشریشیا کلی	۱۲/۳۱	
				کلپسیلا پنومونیه	۱۰/۷۰	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۰/۴۷	
				پروتئوس ولگاریس	۱۱/۹۴	

¹Yarrow (Achillea millefolium), ² Bacillus subtilis, ³ Carboxymethylated Kadam gum, ⁴ Tropaeolum majus L., ⁵ Enterococcus faecalis, ⁶ Jatropha integerrima Jacq. Flower, ⁷ Lavandula stoechas, ⁸ mangrove rhizophora stylosa leaf, ⁹ Thymus kotschyanus, ¹⁰ leaves of Cassia alata, ¹¹ Bacteroides fragilis, ¹² Brassica oleracea, ¹³ Proteus mirabilis, ¹⁴ Staphylococcus epidermidis, ¹⁵ Lotus, ¹⁶ Datura stramonium leaf, ¹⁷ Valeriana jatamansi, ¹⁸ diverse varieties of Cannabis sativa leaf, ¹⁹ Allium ampeloprasum, ²⁰ Banana pulp extract, ²¹ Acid-Rich Perilla frutescens, ²² Cassia occidentalis L. seed, ²³ Lycium shawii, ²⁴ Pseudomonas fluorescens, ²⁵ Bixa Orellana Seed, ²⁶ Enterobacter cloacae, ²⁷ Hibiscus tiliaceus L

جدول ۲. انواع باکتری مورد استفاده به عنوان واسطه سنتز برای تهیه نانوذرات نقره دارای خاصیت ضد میکروبی.

شماره	نوع باکتری	اندازه نانوذرات (nm)	شکل نانوذرات	نوع باکتری	هاله مهار باکتری (mm)	منبع
۱	سنتز با لاکتوباسیلوس پلانتاروم TA4	۱۴	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۸	[۷۶]
				استافیلوکوکوس اپیدیمیس	۱۷/۶۷	
				اشریشیا کلی	۱۵	
				سالامونا	۱۷/۳۳	
۲	اگزوپلی ساکارید پروبیوتیک لاکتوباسیلوس برویس MSR104	۴۵	کروی	اشریشیا کلی	۱۳/۷۲	[۷۷]
				استافیلوکوکوس اورئوس	۹/۵۳	
۳	لاکتوباسیلوس پلانتاروم	۱۰-۰/۷	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۲۲	[۷۸]
				اشریشیا کلی	۲۰	
۴	باسیلوس ROM6	۷۰-۲۰	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۷	[۷۹]
				اشریشیا کلی	۱۲	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۰	
				آسیتو باکتریومانی ^۱	۸	
۵	باسیلوس زانتو کسینلی ^۲ GBE11	۴۰-۵	کروی	باسیلوس سوبتیلیس	۱۷/۲	[۸۰]
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۸	
				اشریشیا کلی	۱۹/۵	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۸/۲	
				آلیککس ^۳	۱۸/۹	
۶	باکتری سودوموناس استخراج شده از خاک	۵۰-۵	کروی	اشریشیا کلی	۱۵	[۸۱]
				اگزیکوباکتریوم آرانیتاکوم ^۴	۱۲	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۲۱	
۷	سرتی مارکاسکانس اورئوس سکوتسیس ^۵	۲۰-۱۰	کروی	لیستریا	۲۱	[۸۲]
				اشریشیا کلی	۱۷	
				باسیلوس سرئوز	۱۹/۵	
				سودوموناس آئروژینوزا	۲۳	
۸	اشریشیا کلی	۱۰/۶	کروی	اشریشیا کلی	-	[۸۳]

¹ Acinetobacter baumannii, ² Bacillus amyloliquefaciens, ³ Bacillus albicans, ⁴ Exiguobacterium aurantiacum, ⁵ Serratia marcescens ssp sakuensis

۳-۳- جلبک

جلبک‌ها موجودات خودپرورده‌ای هستند که می‌توانند به راحتی در محیط‌های مختلف رشد کنند. سلول‌های جلبک دارای متابولیت‌های ثانویه مختلف و ترکیبات زیستی فعالی هستند که به عنوان عوامل پوششی در فرآیند سنتز نانوذرات عمل می‌کنند [۸۴]. اجزای شیمیایی اصلی جلبک‌ها شامل پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها (شامل سلولز و نشاسته)، لیپیدها (شامل روغن‌ها و چربی‌ها)، رنگدانه‌ها (شامل کلروفیل و کاروتنوئیدها)، مواد مغذی، مواد معدنی و ترکیبات فعال زیستی متعدد هستند. به دلیل توانایی جلبک‌ها برای تبدیل مواد مغذی معدنی به مولکول‌های زیستی متنوع شامل رنگدانه‌ها، پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدها گزینه مناسب برای واسطه سنتز محسوب می‌شوند. علاوه بر این، جلبک‌ها تعدادی متابولیت ثانویه را به همراه پلی فنول‌ها، فلاونوئیدها و ترپنوئیدها تولید می‌کنند که دارای خواص ضد میکروبی و ضدسرطانی هستند [۹]. در فرآیند سنتز از گونه‌های جلبک، عصاره آن‌ها یا پلیمرهای زیستی برای تسهیل احیاء یا تثبیت یون‌های فلزی، نمک‌های فلزی یا ترکیبات پیش‌ساز مختلف استفاده می‌شود. جلبک‌ها جایگزین مناسبی برای روش‌های مرسوم هستند زیرا قیمت مناسبی دارند، به وفور در دسترس هستند و میل ترکیبی بالایی با یون‌های فلزی دارند. سنتز نانومواد با استفاده از جلبک شامل چندین مرحله است. مرحله اول، زیست‌توده یا عصاره جلبک به دست می‌آید. در مرحله دوم، یون‌های فلزی یا محلول‌های پیش‌ساز به محیط اضافه می‌شوند. در نهایت در مرحله سوم تحت شرایط مناسب، جلبک‌ها یا اجزای آن‌ها به عنوان کاهنده یا تثبیت کننده عمل می‌کنند و تشکیل و افزایش نانوساختارها را تسهیل می‌کنند [۹]. سنتز با استفاده از جلبک طی مکانیزم‌های بیوشیمیایی و بیوفیزیکی انجام می‌شود. جلبک‌ها دارای آنزیم‌ها و پروتئین‌هایی هستند که به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند و فرآیند بیومرینالیزاسیون^۱ را تسهیل می‌کنند. این مولکول‌های زیستی می‌توانند به یون‌های فلزی متصل شده و آن‌ها را به نانوذرات کاهش دهند و پراکندگی آن‌ها را تثبیت نمایند [۹]. سنتز زیستی نانوذرات با واسطه جلبک، بسته به نوع جلبک و نانوذرات مورد نظر، طی مکانیزم‌های

مختلف شامل تجمع زیستی و کاهش زیستی، سنتز خارج سلولی، سنتز درون سلولی و کاهش آنزیمی صورت می‌گیرد. جلبک‌ها قابلیت جذب یون‌های فلزی از محیط اطراف را دارند. بعضی آنزیم‌های موجود در جلبک‌ها، مانند نیترات ردوکتاز یا آلدئید دهیدروژناز فرایند کاهش یون‌های فلزی را فعال می‌کنند و آن‌ها را به شکل‌های فلزی صفر ظرفیتی تغییر می‌دهند. برخی از گونه‌های مختلف جلبک در سنتز خارج سلولی، مولکول‌های آلی شامل پروتئین‌ها، آنزیم‌ها و پلی ساکاریدها را به عنوان عامل کاهنده و تثبیت کننده به محیط اطراف منتشر می‌کنند. در سنتز درون سلولی، جلبک‌ها دارای اندامک‌های درون سلولی از جمله کلروپلاست هستند. اندامک‌های درون سلولی شرایط کاهش و تثبیت مناسبی را برای تشکیل نانوذرات فراهم می‌کنند. در مکانیزم کاهش آنزیمی، جلبک‌ها آنزیم‌های مختلف از جمله ردوکتازها، پراکسیدازها و لاکازها را تولید می‌نمایند که می‌توانند یون‌های فلزی را کاهش دهند. این آنزیم‌ها دارای گروه‌های کاربردی خاصی هستند که می‌توانند به یون‌های فلزی متصل شوند و فرآیند کاهش آن‌ها را تسهیل کنند. دقت مکانیزم کاهش آنزیمی در بین انواع مکانیزم‌ها بالاست و می‌تواند منجر به سنتز کنترل شده نانوذرات با اندازه و شکل مطلوب شوند. مکانیزم سنتز سبز با جلبک شامل ترکیبی از روش‌های ذکر شده در بالا هستند [۹].

دهز و همکاران در سال ۲۰۱۴ سنتز زیستی نانوذرات AgCl را با استفاده از جلبک دریایی سارگاسوم پلاژیوفیلوم^۲ به صورت خارج سلولی انجام دادند. نانوذرات کروی با اندازه ۲۱ تا ۴۸ نانومتر به دست آمده است. نانوذرات تهیه شده فعالیت ضدباکتری مناسبی علیه باکتری اشیریشیاکلی داشته است [۸۵]. در مطالعه‌ای دیگر، داسیلوا فرویرا و همکاران در سال ۲۰۱۷ سنتز زیستی خارج سلولی نانوذرات نقره را با استفاده از جلبک سبز تک سلولی کلرلا ولگاریس^۳ انجام داده‌اند. بررسی آنالیز FTIR نانوذرات نقره نشان می‌دهد که پروتئین‌های جلبک عامل اصلی تثبیت و تشکیل نانوذرات نقره بوده‌اند. نانوذرات نقره فعالیت ضد میکروبی خوبی در برابر باکتری‌های بیماری‌زای استافیلوکوکوس اورئوس (گرم مثبت) و کلبیداس پتومونیه (گرم منفی) از خود نشان داده است [۸۶]. فاطیما و همکاران سنتز زیستی نانوذرات کروی نقره را

^۲ *Sargassum plagiophyllum*

^۳ *Chlorella vulgaris*

^۱ Biomineralization

با استفاده از جلبک قرمز پورتیریا هورنمانی^۱ بررسی کردند. نانوذرات نقره، فعالیت ضد میکروبی خوبی علیه باکتری‌های ویبریو پارهمولیتیکوس^۲، ویبریو آنکویلا روم^۳، ویبریو آلژینولیتیکوس^۴ و ویبریو هارویی^۵ نشان دادند [۸۷]. در گزارش دیگری، باهورا و همکاران در سال ۲۰۲۰ سنتز زیستی نانوذرات نقره را با استفاده از جلبک میکرو دریایی گونه پادینا^۶ بررسی کردند. نانوذرات نقره، اندازه یکنواختی داشتند و فعالیت ضد میکروبی خوبی در برابر باکتری‌های بیماری‌زای سودموناس آرئوزینروز و استافیلوکوکوس اورئوس از خود نشان دادند [۸۸]. در جدول ۳ خلاصه‌ای از مهم‌ترین جلبک‌های مورد استفاده در سنتز سبز نانوذرات نقره همراه با اندازه، شکل و خاصیت ضد میکروبی آن‌ها آورده شده است. هاله مهار باکتری توسط نانوذرات نقره تهیه شده با جلبک از قاعده منظمی برخوردار نیست. در اغلب تحقیقات انجام شده با واسطه جلبک، خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره تهیه شده بر روی باکتری‌های گرم منفی نسبت به باکتری‌های گرم مثبت بیشتر است. بررسی خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره در بررسی مطالعات موجود در جدول ۳ با استفاده از روش کشت دیسکی صورت پذیرفته است.

۳-۴- قارچ

سنتز نانوذرات نقره به‌وسیله قارچ‌ها یکی دیگر از روش‌های زیستی سنتز نانوذرات است. سنتز نانوذرات نقره با استفاده از قارچ‌ها به دلیل امکان تهیه نانوذرات نقره با اندازه و شکل هندسی کنترل شده، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است [۹۹]. خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از قارچ‌ها به دلایل خواص تجمع فلزی و تحمل غلظت بالای فلز نسبت به دیگر میکروارگانیسم‌ها بیشتر است [۱۰۰، ۱۰۱]. قارچ‌ها، پتانسیل بالایی را برای اتصال دیواره سلولی به یون‌های فلزی دارند. تهیه نانوذرات به وسیله قارچ‌ها کارآمدتر، کم‌هزینه‌تر و ساده‌تر از باکتری‌ها است. به همین دلیل، قارچ‌ها به‌طور گسترده‌ای برای سنتز انواع مختلف نانوذرات از جمله نانوذرات نقره، طلا و به صورت محدود برای اکسید منگنز و تیتانیوم مورد استفاده قرار

گرفته‌اند. مکانیزم سنتز نانوذرات با استفاده از قارچ‌ها می‌تواند داخل سلولی یا خارج سلولی باشد. در سنتز داخل سلولی، فلز پیش‌ماده به کشت میسلیمی^۷ اضافه می‌شود و در زیست‌توده قارچ جذب می‌گردد. بنابراین، استخراج نانوذرات نیازمند روش‌های شیمیایی، سانتریفیوژ و فیلتراسیون برای تجزیه زیست‌توده و آزادسازی نانوذرات است [۱۰۲]. در روش‌های سنتز خارج سلولی، فلز پیش‌ماده به محلول آبی حاوی مولکول‌های زیستی زیست‌توده قارچ اضافه می‌شود که منجر به تشکیل نانوذرات آزاد می‌شود. این روش نیازی به روش و تجهیزات خاصی برای آزادسازی نانوذرات از سلول‌ها ندارد و بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰۳]. در سال‌های اخیر، بیشتر تحقیقات بر روی تولید خارج سلولی نانوذرات به‌وسیله قارچ‌ها انجام شده است [۱۰۴]. متوکا و همکاران در سال ۲۰۱۴ سنتز نانوذرات نقره را با استفاده از قارچ اسکیزوفیلوم رادیاتوم^۸ انجام دادند که منجر به تولید نانوذرات نقره با اندازه ۱۰ تا ۴۰ نانومتر از طریق فرآیند بیومینرالیزاسیون خارج سلولی شد. خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره به دست آمده در برابر باکتری‌های گرم مثبت و منفی قابل قبول بوده است [۱۰۵]. فروز و همکاران در تحقیقی به سنتز نانوذرات نقره با واسطه قارچ و ارزیابی فعالیت ضد میکروبی نانوذرات به دست آمده در برابر باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس، استافیلوکوکوس دیسانتریا^۹ و سالمونلا تیفی با روش انتشار دیسکی پرداختند. در این تحقیق، هاله مهار ثبت شده علیه استافیلوکوکوس اورئوس، استافیلوکوکوس دیسانتریا و سالمونلا تیفی به ترتیب برابر با 17.5 ± 0.5 ، 17.5 ± 0.5 و 18.3 ± 0.6 میلی‌متر بوده است [۱۰۶].

عواملی مانند pH محیط، زمان واکنش و غلظت‌های یونی بر بازده و اندازه نانوذرات تهیه شده با قارچ تأثیر می‌گذارند. به همین دلیل، مطالعات زیادی به منظور بررسی اثر این پارامترها بر تهیه نانوذرات نقره با واسطه قارچ انجام شده است. راجپوت و همکاران در سال ۲۰۱۶، اثر pH و دما بر بیوسنتز نانوذرات نقره را با استفاده از قارچ فوزاریوم اکسی اسپوروم^{۱۰} بررسی کردند. نتایج حاکی از آن است که pH محیط بر شکل نانوذرات نقره تولید شده توسط فوزاریوم اکسی اسپوروم ۴۰۵ تأثیر می‌گذارد. در

¹ Portieria hornemannii

² Vibrio parahaemolyticus

³ Vibrio anguillarum

⁴ Vibrio alginolyticus

⁵ Vibrio harveyi

⁶ Padina sp.

⁷ Mycelium

⁸ Schizophyllum radiatum

⁹ Staphylococcus dysenteriae

¹⁰ Fusarium oxysporum

جدول ۳. انواع جلبک مورد استفاده به عنوان واسطه سنتز برای تهیه نانوذرات نقره دارای خاصیت ضد میکروبی.

شماره	نوع جلبک	اندازه نانوذرات (nm)	شکل نانوذرات	نوع باکتری	هاله مهار باکتری (mm)	منبع
۱	میکرو جلبک کلاسترولا اُتروستریکا استرین BA_Chlo4 ^۱	۱۴٫۵ ۱۵٫۶	شش ضلعی کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۳	[۸۹]
				اشریشیا کلی	۱۲	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۰٫۱	
				استرپتوکوک پیوژنز	۱۱٫۲	
				باسیلوس سوبتلیس	۱۰٫۰۷	
۲	عصاره جلبک سیانوباکتریوم ^۲	۳۰	کروی	اشریشیا کلی	۱۶٫۹	[۹۰]
				کلپسیلا پنومونیه	۱۶٫۵	
				سودوموناس آئروژینوزا	۱۶٫۴	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۶٫۹۵	
				اشریشیا کلی	۱۷	
۳	عصاره مورینگا اولیفرا ^۳	۲۹٫۴۵-۱۵٫۲۲	کروی	کلپسیلا پنومونیه	۱۱	[۹۱]
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۹	
				باسیلوس سوبتلیس	۱۵	
				استافیلوکوکوس کاپره	۲۱	
				استافیلوکوکوس کاپیتیس	۱۸٫۳۳	
۴	جلبک قهوه‌ای سرگاسوم والگرا ^۴	۱۶٫۹۷-۶٫۹۰	کروی	استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس	۱۵	[۹۲]
				اشریشیا کلی	۱۶	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۲۳	
				آسینتو باکتریومانی	۱۵	
				اشریشیا کلی	۱۵	
۵	جلبک سبز آبی (سیانوباکتریوم) اسیلاتوریا ^۵	۲۸	کروی	سودوموناس آپروژینوزا	۱۵	[۹۳]
				کلپسیلا پنومنه	۱۶	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۱۴	
				سالمونلا انتریکا	۱۵	
				سارکینا	۱۵	
۶	جلبک رشته ای ^۶	۳۰-۲۰	کروی	کاندیا	۱۵	[۹۴]
				اشریشیا کلی	۴	
				باسیلوس سوبتلیس	۷	
				انتروباکتر	۷	
				اشریشیا کلی	۲۰	
۷	جلبک سبز انترومورفا روده‌ای ^۷	۹٫۱۷	کروی	سالمونلا	۱۷	[۹۵]
				کلپسیلا	۱۵	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۲۰	
				باسیلوس سرئوز	۲۱	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۳۶	
۸	دونالیا سالیئا ^۸	۳۵	کروی	میکروکوکوس لوتئوس	۳۵	[۹۶]
				سودوموناس فلورسنس	۲۵	
				سراتیا مارسسنس	۱۸	
				کلپسیلا پنمونیاکول	۱۸	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۳۶	
۹	کلرلا مینوتیسیما ^۹	۷۳٫۱۳	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس	۲۰	[۹۷]
				اشریشیا کلی	۲۰	
				سالمونلا	۱۷	
				کلپسیلا	۱۵	
				استافیلوکوکوس اورئوس	۲۰	
۱۰	جلبک دریایی سارگاسوم پلی کیستوم ^{۱۰}	کمتر از ۱۰۰	کروی	باسیلوس سرئوز	۲۱	[۹۸]
				استافیلوکوکوس اورئوس	۳۶	
				میکروکوکوس لوتئوس	۳۵	
				سودوموناس فلورسنس	۲۵	
				سراتیا مارسسنس	۱۸	

۱۷	استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس
۱۷	کاندیدا آلبیکانس
۱۸	باسیلوس سوبتیلیس
۱۵	ویبریوکلرا

¹ Microalgae coelastrella aeroterrestica strain BA_Chlo4, ² Cyanobacterial algae, ³ Marine brown alga Padina pavonia, ⁴ Brown Algae Sargassum vulgare, ⁵ Blue-green alga Oscillatoria princeps, ⁶ Filamentous algae, ⁷ Green algae Enteromorpha intestinalis, ⁸ Dunaliella salina, ⁹ Chlorella minutissima

گرم مثبت داشته است. اما مطالعاتی وجود دارد که در آن، مهار باکتری گرم مثبت توسط نانوذرات نقره نسبت به باکتری گرم منفی بیشتر می‌باشد. در تحقیقاتی، خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره تهیه شده به کمک قارچ اسپرژیلوس ژاپنیکس^۲، پنی سیلیوم^۳ و اسپرژیلوس ترئوس^۴ بررسی شده است که نتایج حاکی از خاصیت ضعیف ضد میکروبی نانوذرات نقره بوده است.

۴- تحلیل و بحث

بررسی تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که فعالیت ضد میکروبی نانوذرات نقره به اندازه نانوذرات، نوع واسطه سنتز، مقدار واسطه سنتز، روش سنتز، شرایط سنتز، نوع باکتری‌های مورد بررسی و غیره بستگی دارند. شکل ۵ اثر نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان را بر مهار باکتری‌های گرم مثبت و منفی نشان می‌دهد. نتایج شکل ۵ نشان می‌دهند که اندازه نانوذرات تأثیر قابل توجهی بر توانایی آن‌ها در مهار باکتری‌ها دارند. این موضوع می‌تواند به دلیل تفاوت در سطح تماس و قابلیت نفوذ نانوذرات به دیواره‌های سلولی باکتری‌ها باشد. وجود ترکیبات زیستی فعال مختلف در عصاره‌های گیاهی می‌تواند باعث تفاوت‌های قابل توجه در کارایی ضد میکروبی نانوذرات نقره تهیه شده با انواع عصاره‌های گیاهی باشد. در حالت کلی، با بررسی هاله مهار ثبت شده برای باکتری‌های گرم مثبت و منفی مشخص است که تأثیر نانوذرات بر مهار باکتری‌های گرم منفی نسبت به باکتری‌های گرم مثبت بیشتر بوده است. از دلایل تأثیر بیشتر نانوذرات نقره بر روی باکتری‌های گرم منفی می‌توان به ساختار دیواره سلولی، تجمع نانوذرات و آزادسازی یون نقره اشاره کرد.

شکل ۶ نشان‌دهنده تأثیر نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری‌ها بر مهار باکتری‌های گرم مثبت و منفی است. تحلیل داده‌های شکل

pH=۳، نانوذرات نقره‌ای به اشکال مثلثی، کروی و میله‌ای تولید می‌شوند؛ در حالی که در ۵ و pH=۷ نانوذرات یکنواخت و عمدتاً کروی شکل تولید می‌شوند. همچنین، تأثیر دماهای مختلف را بر میزان نانوذرات نقره تولید شده توسط فوژاریوم اکسی اسپروم ۴۰۵ بررسی شد که بیشترین مقدار نانوذرات نقره در دمای بین ۵۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده است؛ در حالی که کمترین مقدار نانوذرات نقره در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است. دماهای آنکوباسیون بر اندازه نانوذرات نقره سنتز شده تأثیر دارند. در دماهای بهینه (۵۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد)، نانوذرات کوچک (۱۰ نانومتر) تشکیل شدند در حالی که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، قطر نانوذرات نقره بیش از ۵۰ نانومتر بوده است [۱۰۷]. افزایش بیشتر pH تا ۹ منجر به تشکیل ترکیبی از نانوذرات به شکل بیضوی و کروی شده است. تغییر pH محیط باعث ایجاد اندازه‌های مختلف نانوذرات می‌شود، زیرا تغییر pH بر ماهیت اسیدی یا بازی اسیدهای آمینه که در ساخت نانوذرات دخیل هستند، تأثیر می‌گذارد [۱۰۷-۱۰۹]. بیرلا و همکاران در سال ۲۰۱۳ تأثیر دما بر بیوسنتز نانوذرات نقره با استفاده از فوژاریوم اکسی اسپروم را مطالعه کردند و نتایج نشان داد که دمای بهینه سنتز نانوذرات نقره ۴۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد است [۱۰۹]. راموس و همکاران در سال ۲۰۲۰ سنتز زیستی خارج سلولی نانوذرات نقره را از قارچ گونه تریکودرما^۱ گزارش کردند و نتیجه‌گیری کرده‌اند که نانوذرات نقره، فعالیت ضدباکتری خوبی علیه باکتری‌های گرم منفی داشته است [۱۱۰].

در جدول ۴ خلاصه‌ای از مهم‌ترین قارچ‌های مورد استفاده در سنتز سبز نانوذرات نقره همراه با اندازه، شکل و خاصیت ضد میکروبی آن‌ها آورده شده است. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که نانوذرات نقره تهیه شده با عصاره قارچ، خاصیت ضد میکروبی بیشتری بر روی باکتری گرم منفی نسبت به باکتری

² Aspergillus japonicus

³ Penicillium

⁴ Aspergillus terreus

¹ Trichoderma

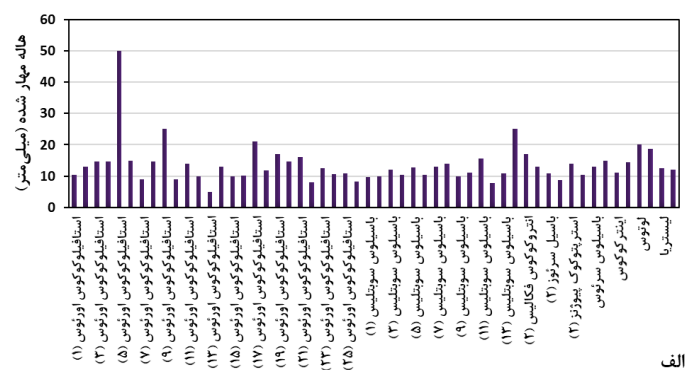
جدول ۴. انواع قارچ مورد استفاده به عنوان واسطه سنتز برای تهیه نانوذرات نقره دارای خاصیت ضد میکروبی.

شماره	نوع قارچ	اندازه نانوذرات (nm)	شکل نانوذرات	نوع باکتری	هاله مهار باکتری (mm)	منبع
۱	آسپرژیلوس برونوئیولا سئوس ^۱	۱۵/۲۱-۰/۷۲	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس اشریشیا کلی سودوموناس آئروژینوزا سالمونلا باسیلوس سوبتلیس	۱۹ ۱۷ ۱۹ ۱۹ ۲۰	[۱۱۱]
۲	تریکودرما هارزینانوم	۲۱/۴۹	کروی	اشریشیا کلی باسیلوس سوبتلیس سالمونلا استافیلوکوکوس اورئوس	۱۵/۵۶ ۱۳/۸۶ ۱۷/۴۳ ۱۴/۶	[۱۱۲]
۳	تالاروما یسس پورپوروزنوس ^۲	۶۰-۳۰	کروی	اشریشیا کلی شیگلا دیسانتری لیستریا مونوسیتوژنز سالمونلا تیفی	۱۷ ۱۸ ۱۳ ۱۴	[۱۱۳]
۴	اندوفیت پنی سیلیوم اگزالیکوم ^۳	۱۶/۹	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس اشریشیا کلی	۸ ۷/۴	[۱۱۴]
۵	بوهینیا تومنتوسا لین ^۴	۳۲	کروی	اشریشیا کلی استافیلوکوکوس اورئوس	۶/۷۵ ۹/۲۵	[۱۱۵]
۶	پنی سیلیوم اگزالیکوم و فوزاریوم هایناننس ^۵	۲۱-۳	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس باسیلوس سوبتلیس باسیلوس مگاتریوم اشریشیا کلی سودوموناس آئروژینوزا	۱۵ ۱۶ ۱۹ ۱۷ ۱۶	[۱۱۶]
۷	قارچ اندوفیت - پنی سیلیوم سیناموپورپورئوم ^۶	۳۰	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس باسیلوس سوبتلیس اشریشیا کلی سودوموناس آئروژینوزا	۱۹ ۱۸ ۱۹ ۱۸	[۱۱۷]
۸	ماکروفتنگوس (قارچ) ^۷	۵۰	کروی	استافیلوکوکوس اورئوس باسیلوس سوبتلیس اشریشیا کلی سودوموناس آئروژینوزا	۱۲ ۱۶ ۱۵ ۱۷	[۱۱۸]
۹	آسپرژیلوس ترئوس	۲۳-۳/۸	کروی	اشریشیا فاسیلوس اشریشیا کلی کلسیلا پنومنه ولگاریس استافیلوکوکوس هومینس استافیلوکوکوس اپیدرمیس استافیلوکوکوس تیفی	۰ ۰ ۰ ۱۸ ۱۴ ۰ ۱۴	[۱۱۹]
۱۰	پنی سیلیوم	۲۳-۳/۸	۲۳	اشریشیا فاسیلوس اشریشیا کلی کلسیلا پنومنه ولگاریس	۱۲ ۱۳ ۰ ۲۳	[۱۱۹]

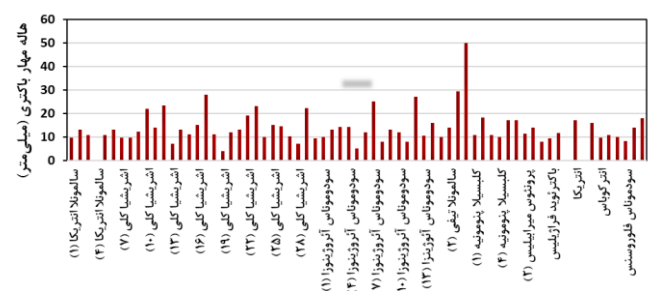
۱۱	آسپرژیلوس اوریزا ^۱	۳۳-۳/۸	کروی	۲۴	استافیلوکوکوس هومینس
				۱۳	استافیلوکوکوس اپیدرمیس
				۲۲	استافیلوکوکوس تیفی
[۱۱۹]				۱۲	اشریشیا فاسیلوس
				۱۲	اشریشیا کلی
				۱۱	کلسیلا پنومنه
				۲۱	ولگاریس
				۲۳	استافیلوکوکوس هومینس
				۱۴	استافیلوکوکوس اپیدرمیس
				۲۲	استافیلوکوکوس تیفی
[۱۱۹]				۱۴	اشریشیا فاسیلوس
				۱۵	اشریشیا کلی
				۰	کلسیلا پنومنه
				۲۳	ولگاریس
				۲۴	استافیلوکوکوس هومینس
				۱۳	استافیلوکوکوس اپیدرمیس
				۲۵	استافیلوکوکوس تیفی
۱۲	آسپرژیلوس ژاپنیکس	۳۳-۳/۸	کروی		

¹ Aspergillus brunneoviolaceus, ² Talaromyces purpureogenus, ³ Endophyte Penicillium oxalicum, ⁴ Bauhinia Tomentosa Linn, ⁵ Penicillium oxalicum and Fusarium hainanense, ⁶ Fungus—Penicillium cinnamopurpureum, ⁷ Macrofungal

تحقیقات تاثیر نانوذرات نقره بر روی باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و اشریشیا کلی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. باکتری‌های گرم منفی آسیتو باکترربومانی و برونیدیموناس دیمینوتا به ترتیب کمترین و بیشترین هاله مهار ثبت شده را به خود اختصاص داده‌اند. کمترین و بیشترین هاله مهار ثبت شده از بین باکتری‌های گرم مثبت مربوط به باکتری استافیلوکوکوس اورئوس است.

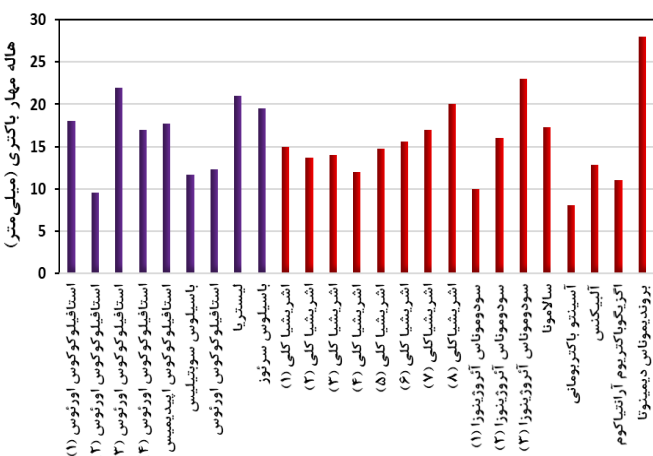


الف



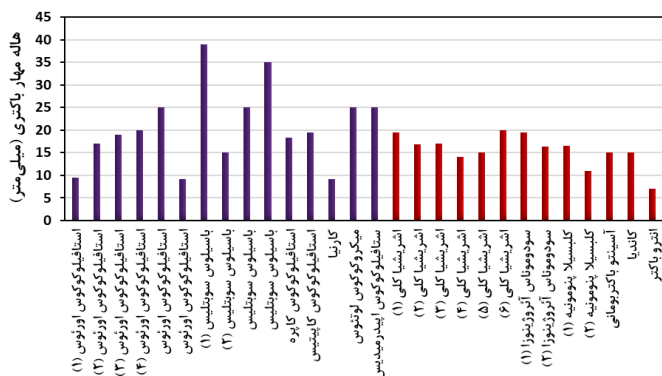
ب

شکل ۵. خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان بر روی باکتری‌های (الف) گرم مثبت و (ب) گرم منفی.

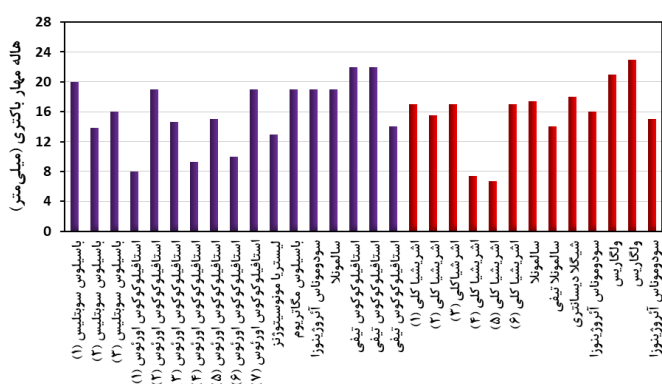


شکل ۶. خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری‌ها بر روی باکتری‌های گرم مثبت و منفی (گرم منفی: قزمز، گرم مثبت: بنفش).

۶ نشان می‌دهد که مهار باکتری‌های گرم منفی و مثبت با نانوذرات سنتز شده توسط باکتری تقریباً یکسان است. در اکثر



شکل ۷. خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک‌ها بر روی باکتری‌های گرم مثبت و منفی (گرم منفی: قرمز، گرم مثبت: بنفش).



شکل ۸. خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ‌ها بر روی باکتری‌های گرم مثبت و منفی (گرم منفی: قرمز، گرم مثبت: بنفش).

مثبت و منفی مورد بررسی قرار گرفته است. قارچ‌ها آنزیم‌ها و متابولیت‌هایی تولید می‌کنند که در فرایند احیای یون‌های فلزی به نانوذرات نقره مؤثر می‌باشند. نانوذرات نقره تولید شده توسط قارچ‌ها، فعالیت‌های ضدباکتری قابل توجهی علیه باکتری‌های گرم مثبت و منفی نشان داده‌اند. به صورت کلی می‌توان گفت که عملکرد ضدباکتری نانوذرات نقره سنتز شده توسط میکروارگانیسم‌ها، به ویژه قارچ، نسبت به نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره گیاهان بالاتر است.

شکل‌های ۹ تا ۱۲ تاثیر ابعاد نانوذرات نقره سنتز شده با روش سبز بر خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره را نشان می‌دهند. ابعاد نانوذرات نقره بر ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی نانوذرات نقره حاصل شده تاثیر می‌گذارد. شکل ۹ رابطه بین نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان و خاصیت ضد میکروبی آن‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۹ نشان می‌دهد که معمولاً محدوده ابعاد نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان بین ۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشند.

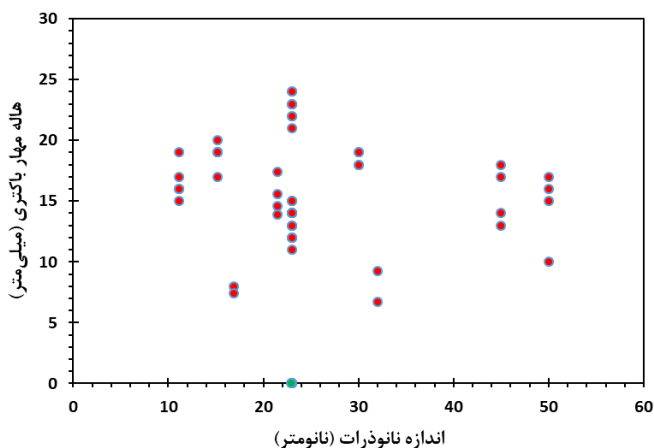
شکل ۷ نشان‌دهنده تاثیر نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک‌ها بر مهار باکتری‌های گرم مثبت و منفی است. شکل ۷ نشان می‌دهد که تاثیر خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره تهیه شده به وسیله جلبک‌ها در برابر باکتری‌های گرم مثبت و منفی قابل توجه است. اندازه نانوذرات نقره تهیه شده با جلبک تاثیر قابل توجهی بر عملکرد ضدباکتری نانوذرات نقره دارد. نانوذرات کوچکتر قادر به نفوذ بهتر به داخل باکتری‌ها هستند و از این طریق می‌توانند فعالیت ضدباکتری بیشتری نشان دهند. در تحقیقات انجام شده، باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سوبتیلیس از نوع باکتری‌های گرم مثبت و باکتری‌های اشریشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزا و کلبسیلا از نوع باکتری‌های گرم منفی مورد بررسی بیشتری قرار گرفته‌اند. تاثیر نانوذرات نقره بر مهار باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس، اشریشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزا و کلبسیلا از نظم خاصی برخوردار می‌باشد در حالی که تاثیر نانوذرات نقره بر مهار باکتری باسیلوس سوبتیلیس از نظم خاصی برخوردار نیست. بنابراین، می‌توان گفت که شرایط سنتز در بررسی فعالیت ضد میکروبی نانوذرات نقره بر روی بعضی باکتری‌ها از جمله باسیلوس سوبتیلیس بسیار مهم می‌باشد.

شکل ۸ نشان‌دهنده خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ نسبت به مهار هر دو باکتری گرم مثبت و منفی است. خاصیت ضدباکتری نانوذرات نقره حاصل شده برای باکتری‌های گرم مثبت و منفی به صورت تقریبی یکسان است. به علاوه، تحقیقات بر روی مهار رشد باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس سوبتیلیس و اشریشیاکلی با نانوذرات سنتز شده با قارچ بیشترین مطالعه را به خود اختصاص داده‌اند. خاصیت ضدباکتری نانوذرات تهیه شده به کمک قارچ بر روی باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سوبتیلیس بر خلاف باکتری اشریشیاکلی در تحقیقات مختلف یکسان نیست.

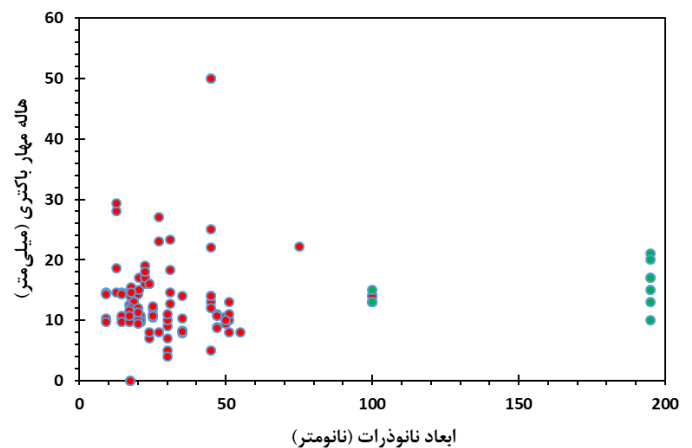
نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک به دلیل دارا بودن ترکیبات شیمیایی مانند پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و سایر متابولیت‌های ثانویه خاصیت ضدباکتری خوبی دارند. نانوذرات سنتز شده با گیاهان به دلیل دارا بودن ترکیبات فعال زیستی، دارای اثرات ضدباکتری خوبی هستند و خاصیت ضدباکتری نانوذرات تهیه شده با عصاره گیاهان بر روی طیف وسیعی از باکتری‌های گرم

است. عدم پراکندگی داده‌های تحقیقات مختلف نشان‌دهنده عدم تاثیرگذاری زیاد نوع عصاره گیاه بر روی ابعاد نانوذرات نقره شکل ۱۰ رابطه بین ابعاد و خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره تهیه شده با باکتری را نشان می‌دهد. تعداد تحقیقات انجام شده با واسطه سنتز باکتری برای تهیه نانوذرات نقره نسبت به عصاره گیاهان کم می‌باشد. پراکندگی زیاد ابعاد و خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری نشان‌دهنده تاثیرگذاری بالای نوع باکتری مورد استفاده جهت سنتز نانوذرات نقره می‌باشد. همچنین شکل ۱۰ نشان می‌دهد که ابعاد نانوذرات نقره تهیه شده با باکتری زیر ۵۰ نانومتر می‌باشد. محدوده ابعاد نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری بین ۱۰ تا ۴۵ نانومتر است. همچنین، محدوده هاله مهار باکتری مختلف توسط نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری‌ها بین ۷ تا ۲۸ میلی‌متر است.

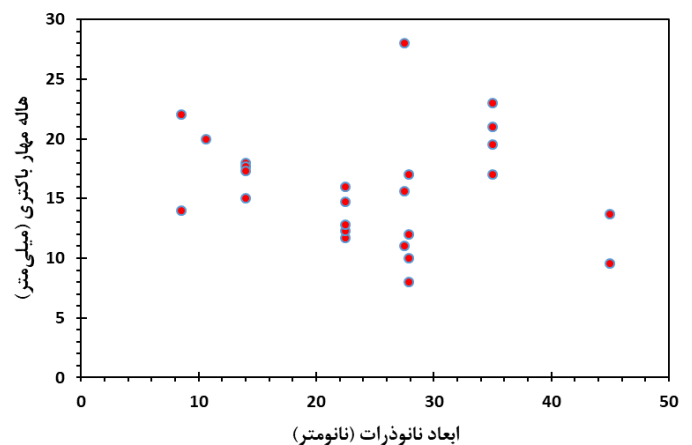
شکل ۱۱ پراکندگی ابعاد و خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک را نشان می‌دهد. محدوده ابعاد نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک ۱۰ تا ۷۵ نانومتر می‌باشد. محدوده هاله مهار باکتری توسط نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک ۵ تا ۴۰ میلی‌متر است. در اغلب تحقیقات هاله مهار باکتری توسط نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک ۱۰ تا ۲۰ میلی‌متر است. ارتباط بین ابعاد و خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره که از قارچ به عنوان واسطه سنتز استفاده شده است، در شکل ۱۲ نشان داده شده است. محدوده ابعاد نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ مشابه باکتری بوده است. محدوده هاله مهار باکتری نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ بین ۵ تا ۲۵ میلی‌متر بوده است. با توجه به شکل ۱۲ مشخص است که نانوذرات نقره در محدوده ۱۰ تا ۳۰ نانومتر خاصیت



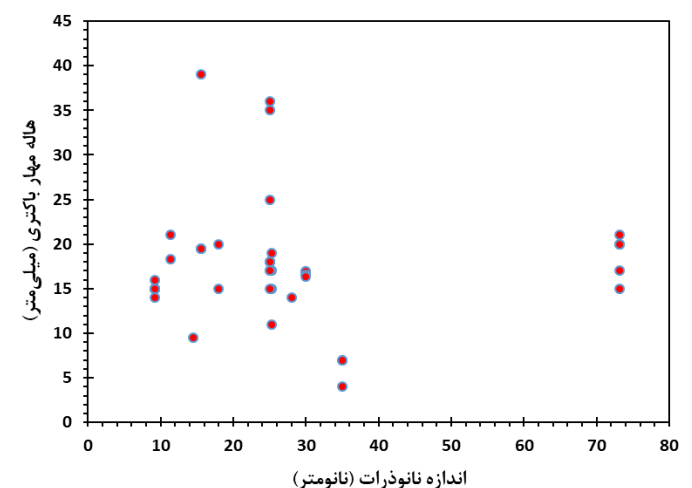
شکل ۱۲. تاثیر ابعاد نانوذرات سنتز شده با قارچ بر خاصیت ضد میکروبی آن.



شکل ۹. تاثیر ابعاد نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان بر خاصیت ضد میکروبی آن.



شکل ۱۰. تاثیر ابعاد نانوذرات نقره سنتز شده با باکتری بر خاصیت ضد میکروبی آن.



شکل ۱۱. تاثیر ابعاد نانوذرات نقره سنتز شده با جلبک بر خاصیت ضد میکروبی آن.

خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره در تحقیقاتی ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر بوده است که با رنگ سبز در شکل ۹ نشان داده شده

در دسترس بودن عصاره گیاهان، در تحقیقات بیشتری مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذرات نقره سنتز شده با قارچ‌ها به دلیل اندازه کوچک‌تر و ترکیبات فعال موجود در قارچ‌ها، بهترین عملکرد ضد میکروبی را داشته‌اند. به طور کلی، تاثیر نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان و میکروارگانیسم‌ها بر روی باکتری گرم منفی نسبت به باکتری گرم مثبت بیشتر می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از بنیاد ملی علم ایران (INSF) که امکان انجام تحقیق حاضر در قالب طرح پژوهشی فراهم آورده‌اند، سپاسگزاری نمایند.

مراجع

1. M. Khan, M. R. Shaik, S. F. Adil, S. T. Khan, A. Al-Warthan, M. R. H. Siddiqui, M. N. Tahir and W, Tremel, Dalton Trans., 47, 11988 (2018).

2. A. Nene, M. Galluzzi, L. Hongrong, P. Somani, S. Ramakrishna and X. F. Yu, Nanoscale. 13, 13923 (2021).

۳. م. ناصری، م. ایران‌نژاد و ا. مهدیلو، چهل و یکمین گردهمایی (همایش ملی) علوم زمین، تهران. ۱۴۰۱.

4. V. Demchenko. S. Riabov, S. Kobylinskyi, L. Goncharenko, N. Rybalchenko, A. Kruk, O. Moskalenko and M. Shut, Sci. Rep., 10, 7126 (2020).

5. M. Nycz, K. Arkusz and D. G Pijanowska, Nanomaterials. 9, 1072 (2019).

۶. س. فروغی‌راد و م. خطیب‌زاده، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران. ۳۴ (۱۳۹۴) ۱.

7. V. Scardaci, Nanomaterials. 11, 2226 (2021).

۸. م. ناصری، م. ایران‌نژاد و ا. مهدیلو، سومین کنفرانس ملی معدنکاری و صنایع معدنی سبز ایران، زنجان، ایران. (۱۴۰۲).

ضدمیکروبی قابل قبولی داشته است؛ اما در تحقیقی، نانوذرات نقره با ابعاد ۲۷ نانومتر، خاصیت ضدمیکروبی نداشته است که در نمودار ۱۲ با رنگ سبز مشخص شده است.

روش سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره گیاهان نیازمند زمان کوتاه‌تری است. نانوذرات حاصل از این روش از پایداری متوسط تا بالا برخوردارند. اما سنتز نانوذرات نقره با استفاده از جلبک‌ها نیاز به زمان بیشتری دارد. پایداری نانوذرات تولید شده با جلبک‌ها مطلوب است، چرا که جلبک‌ها حاوی پلی‌ساکاریدها و مواد چسبنده‌ای هستند که به عنوان پوشش‌دهنده و پایدارکننده عمل می‌کنند. در مقابل این دو روش سنتز، سنتز نانوذرات نقره با استفاده از باکتری‌ها و قارچ‌ها زمان بیشتری نسبت به گیاهان و جلبک‌ها نیاز دارد، چرا که باکتری‌ها و قارچ‌ها به زمان بیشتری برای تکثیر و تولید متابولیت‌های مورد نیاز برای کاهش یون‌های نقره نیاز دارند. نانوذرات تولید شده با باکتری‌ها و قارچ‌ها از پایداری خوبی برخوردارند، زیرا پروتئین‌ها و پلیمرهای زیستی تولید شده به عنوان پوشش‌دهنده و پایدارکننده طبیعی عمل می‌کنند. در کل می‌توان بیان کرد، سنتز به کمک عصاره‌های گیاهی و جلبک زمان کمتری نیاز دارند و پایداری نانوذرات سنتز شده با میکروارگانیسم‌ها (جلبک، قارچ و باکتری) بیشتر است.

۴- نتیجه گیری

نانوذرات نقره از طریق سه روش سنتز سبز، فیزیکی و شیمیایی تهیه می‌شوند. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات نقره سنتز شده به روش سبز به دلیل سازگاری با محیط زیست، عدم مصرف مواد شیمیایی و غیره مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. در روش سنتز سبز از عصاره گیاهان یا میکروارگانیسم‌هایی مانند جلبک، قارچ و باکتری به عنوان عوامل کاهنده و تثبیت‌کننده استفاده می‌شود. یکی از کاربردهای اصلی نانوذرات نقره، خاصیت ضدمیکروبی آن‌ها است که به صورت معمول، در نانوذرات سنتز شده با روش سبز بیشتر است. نانوذرات نقره قادر به تخریب دیواره سلولی باکتری‌ها و اختلال در عملکردهای حیاتی آنهاست. بنابراین، نانوذرات نقره گزینه‌ای مناسب برای مقابله با عفونت‌های باکتریایی می‌باشند. خاصیت ضدمیکروبی نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاهان نسبت به جلبک، قارچ و باکتری کمتر گزارش شده است، اما با توجه به سادگی فرآیند و

20. G. Gahlawat, S. Shikha, B. S. Chaddha, S. R. Chaudhuri, S. Mayilraj and A. R. Choudhury, *Microb. Cell Fact.*, 15, 1 (2016).
21. P. Korshed, L. Li, Z. Liu and T. Wang, *PLoS One*, 11, e0160078 (2016).
22. M. J. Silvero C, D. M. Rocca, E. A. de la Villarmois, K. Fournier, A. E. Lanterna, M. F. Perez and J. C., Scaiano, *ACS omega*, 3, 1220 (2018).
23. M. Wypij, M., Rai, L. F., Zemljič, M., Bračić, S., Hribernik and P. Golińska, *Front. bioeng. biotechnol.*, 11, 1241739 (2023).
24. S. K. Ogata, A. C. Gales and E. Kawakami, *Braz. J. Microbiol.*, 45, 1439 (2014).
۲۵. ر. بهلولی خیای، فصلنامه آزمایشگاه و تشخیص. ۳۵ (۱۳۹۶).
26. C. Mollea, F. Bosco and D Fissore, *Antibiotics*, 11, 1809 (2022).
27. L. Bonilla-Gameros, P. Chevallier, X. Delvaux, L. A. Yáñez-Hernández, L. Houssiau, X. Minne and D. Mantovani, *Nanomaterials*, 14, 609 (2024).
28. Y. Wang, Z. Li, D. Yang, X. Qiu, Y. Xie and X. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, 583, 80 (2021).
29. A. Roy, O. Bulut, S. Some, A. K. Mandal and M. D. Yilmaz, *RSC adv.*, 9 (2019).
30. U. F. L. Gunpath, K.H. Lawton, A. C. Besinis, Tredwin and R.D. Handy, *Nanotoxicology*, 14, 97 (2020).
31. D.-K. H. Nguyen, N.Q. Dinh and V.-P, *Appl. Nanosci.* 13, 3709 (2023).
32. A. H. Abo-Elmagd, R. A., Hamouda, M. H., Shalan and R. A., Abdelrazak, *RSC adv.*, 10, 44232 (2020).
۹. م. ناصری، م. ایران‌نژاد و ا. مهدیلو، سومین کنفرانس ملی به کارگیری روش‌های تجربی و عددی در صنایع شیمیایی و معدنی، کرمان، ایران. (۱۴۰۲).
۱۰. ر. خسروی نیسیانی، پایان‌نامه، دانشگاه صنعتی سهند تبریز. ۱۳۹۹.
11. Z. Asadi, M. Saki, R. Khosravi, M. Amin, A. Ghaemi and S. Akrami, *Indian J. Microbiol.*, 1 (2024).
12. A. M. Abdel-Mohsen, J. Jancar, R. M. Abdel-Rahman, L. Vojtek, P. Hyršl, M. Dušková, and H. Nejezchlebová, *Int. J. Pharm.*, 520, 241 (2017).
13. S. S. Salem, E. F. El-Belely, G. Niedbala, M. M. Alnoman, S. E. D. Hassan, A. M. Eid and A. F. ouda, *Nanomaterials*, 10, 2082 (2020).
۱۴. ع. شریفی و ع. شفقت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران. ۳۹ ۱۱ (۱۳۹۹).
15. M. Pant, C. Prashar, K. C. Pandey, S. Roy, V. Pande and A. Dandapat, *RSC adv.*, 14, 1114 (2024).
16. Z. U. R. Mashwani, T. Khan, M. A. Khan and A. Nadhman, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99, 9923 (2015).
17. M. Bagirova, S. Dinparvar, A. Allahverdiyev, M., K., E. Unal, S. Abamor and M. Novruzova, *Acta Trop.*, 208, 105498 (2020).
18. M. Abbas, A. Atiq, R. Xing and X. Yan, *J. Mater. Chem.. B* 9, 4444 (2021).
19. I. A. Arefina, D. A. Kurshanov, A. A. Vedernikova, D. V. Danilov, A. V. Koroleva, E. V. Zhizhin and A. L. Rogach, *Nanomaterials*, 13, 223 (2023).

45. M. S. Mthana. M. N. Mthiyane. A. C. Ekennia. M. Singh and D. C. Onwudiwe, *Sci. Afr.*, 17, e01365 (2022).
46. O. N. UNUATA, PhD diss. 2021.
47. H. Yousaf. A. Mehmood. K. S. Ahmad and M. Raffi, *Mater. Sci. Eng. C.*, 112, 110901 (2020).
48. K. Seku. B. R. Gangapuram. B. Pejjai. K. K. Kadimpati and N. Golla, *J. Nanostructure Chem.*, 8, 179 (2018).
49. S. Valsalam. P. Agastian. M. V. Arasu. N. A. Al-Dhabi. A.-K. M. Ghilan. K. Kaviyarasu. B. Ravindran. S. W. Chang and S. Arokiyaraj, *J. Photochem. Photobiol. B*, 191, 65 (2019).
50. G. M. Sangaonkar and K. D. Pawar, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 164, 210 (2018).
51. A. V. Samrot. N. Shobana and R. Jenna, *Bionanoscience*, 8, 632 (2018).
52. A. K. Alzubaidi, W. J. Al-Kaabi, A. A. Ali, S. Albukhaty, H. Al-Karagoly, G. M. Sulaiman, M. Asiri and Y. Khane, *Appl. Sci.*, 13, 2182 (2023).
53. G. Suriyakala. S. Sathiyaraj. S. Devanesan. M. S. AlSalhi. A. Rajasekar. M. K. Maruthamuthu and R. Babujanarthanam, *Saudi J. Biol. Sci.*, 29, 680 (2022)
54. M. Mousavi-Khattat. M. Keyhanfar and A. Razmjou, *Artif Cells Nanomed Biotechnol.*, 46, 1022 (2018).
55. L. Loan Khanh, N. Thanh Truc, N. Tan Dat, N. Thi Phuong Nghi, V. van Toi, N. Thi Thu Hoai, T. Ngoc Quyen, T. Thi Thanh Loan and N. Thi Hiep, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 20, 276 (2019).
56. N. Willian, Z. Syukri, A. Labanni and S. Arief, *Rasayan J. Chem.*, 13, 1478 (2020).
33. B. P. Dyett, H. Yu, S. Sarkar, J. B. Strachan, C. J. Drummond and C. E. Conn, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 13, 53530 (2021).
34. Z. Ye and C. Aparicio, *J. Pept. Sci.*, 28, e3299 (2022).
35. R. E. Duval, J. Gouyau and E. Lamouroux, *Nanomaterials*. 9, 1775 (2019).
36. D. Acharya, K. M. Singha, P. Pandey, B. Mohanta, J. Rajkumari and L. P. Singha, *Sci. Rep.*, 8, 201 (2018).
37. S. A. P. Aromal and D, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97, 1 (2012).
38. G. S. Marslin, K. Id, Q.M. Selvakesavan, R.K. Kruszka, D. Kachlicki and P.G, Franklin, *Materials*. 11, 940 (2018).
39. Y. X. S. Shen, A. Yu, X.; Qiu, L. Zhang and L.Q, Zhang, *Green Chem.*, 9, 852 (2007).
40. V. V. Makarov, A.J. love and O.V. Sinitsyna, S.S Makarova, I.V. Yaminsky, M.E. Taliansky and N.O. Kalinina, *Acta Nat.* 6, 35 (2014).
41. A. K. G. Keshari, R. Srivastava, P. Singh, V. B. Yadav and J. Nath, *Ayurveda Integr Med.* 11, 37 (2020).
42. G. Das. J. K. Patra and H.-S. Shin, *Mater. Sci. Eng. C.*, .114, 111011 (2020).
43. M. Govindappa. B. Hemashekhar. M.-K. Arthikala. V. R. Rai and Y. Ramachandra, *Results Phys.*, 9, 400, (2018)
44. S. Salari. S. E. Bahabadi. A. Samzadeh-Kermani and F. Yosefzaei, *Iran. J. Pharm. Sci.*, 18, 430 (2019).

68. A. Arya, P. K. Tyagi, S. Bhatnagar, R. K. Bachheti, A. Bachheti and M. Ghorbanpour, *Sci. Rep.*, 14, 7243 (2024).
69. N. Kaur, R. Kumar, S. Alhan, H. Sharma, N. Singh, R. Yogi, V. Chhokar, V. Beniwal, M. K. Ghosh and S. K. Chandraker, *Inorg. Chem. Commun.*, 159, 111735 (2024).
70. V. V. Konduri, N. K. Kalagatur, L. Gunti, U. K. Mangamuri, V. R. Kalagadda, S. Poda and S. B. N. Krishna, *S. Afr. J.*, 168, 476 (2024).
71. M. Rafique, I. Sadaf, M. S. Rafique, M. B. Tahir, *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.*, 45, 1272 (2017).
72. S. Iravani, *Int. Sch. Res. Notices.*, 2014, 359316 (2014).
73. T. Klaus, R. Joerger, E. Olsson and C.-G. Granqvist, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 13611 (1999).
74. K. Kalimuthu, R. S. Babu, D. Venkataraman, M. Bilal and S. Gurunathan, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 65, 150 (2008).
75. N. Chatterjee, S. Pal and P. Dhar, *Next Nanotechnology*. 6, 100089 (2024).
76. H. Mohd Yusof, N. A. Abdul Rahman, R. Mohamad and U. H. Zaidan, *Appl. Sci.*, 10, 6973 (2020).
77. M. S. R. Rajoka, H. M. Mehwish, H. Zhang, M. Ashraf, H. Fang, X. Zeng, Y. Wu, M. Khurshid, L. Zhao and Z. He, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 186, 110734 (2020).
78. G. E. Ogunleye, O. O. Akintade, K. A. Oyinlola, M. O. Kazeem and T. S. Oyewo, *International Congresses of Turkish Science and Technology Publishing*. 268, (2023)
57. A. A. Abdellatif, H. N. Alturki and H. M. Tawfeek, *Sci. Rep.*, 11, 84 (2021).
58. A. R. Deshmukh, A. Gupta and B. S. Kim, *Biomed Res. Int.*, 2019, 1714358 (2019).
59. M. Hamelian. M. M. Zangeneh. A. Amisama. K. Varmira and H. Veisi, *Appl. Organomet. Chem.*, 32, e4458 (2018).
60. A. Vijayakumari and A. Sinthiya, *Int. J. Pharm. Clin. Res.*, 10, 138 (2018).
61. S. Ansar, H. Tabassum, N. S. Aladwan, M. Naiman Ali, B. Almaarik, S. AlMahrouqi, M. Abudawood, N. Banu and R. Alsubki, *Sci. Rep.*, 10, 18564 (2020).
62. S. Hajji, S. B. Khedir, I. Hamza-Mnif, M. Hamdi, I. Jedidi, R. Kallel, S. Boufi and M. Nasri, *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, 1863, 241 (2019).
63. P. Prem, S. Naveenkumar, C. Kamaraj, C. Ragavendran, A. Priyadharsan, K. Manimaran, N. S. Alharbi, N. Rarokar, T. Cherian and V. Sugumar, *Green Chem. Lett. Rev.*, 17, 2305142 (2024).
64. F. Jalilian, A. Chahardoli, K. Sadrjavadi, A. Fattahi and Y. Shokoohinia, *Adv. Powder Technol.*, 31, 1323 (2020).
65. X. Cao, L. Zhu, Y. Bai, F. Li and X. Yu, *Green Chem. Lett. Rev.*, 15, 28 (2022).
66. M. Ohiduzzaman, M. Khan, K. Khan and B. Paul, *Heliyon*. 10 (2024).
67. V. R. Netala, T. Hou, S. S. Sana, H. Li and Z. Zhang, *Molecules*. 29, 1250 (2024).

90. S. Husain, S. K. Verma, M. Azam, M. Sardar, Q. Haq and T. Fatma, Mater. Sci. Eng. C., 122, 111888 (2021).
91. N. Abdel-Raouf, N. M. Al-Enazi, I. B. M. Ibraheem, R. M. Alharbi and M. M. Alkhulaifi, Saudi J. Biol. Sci., 26, 1207 (2019).
92. R. A. Hamouda and E. S. Aljohani, Mar. Drugs. 22, 154 (2024).
93. A. K. Bishoyi, C. R. Sahoo, A. P. Sahoo and R. N. Padhy, App. Nanosci., 11, 389 (2021).
94. M. Danaei, M. M. Motaghi, M. Naghmachi. F. Amirmahani and R. Moravej, Biol., 76, 3057 (2021).
95. A. M. Haglan, H. S. Abbas, C. Akköz, S. Karakurt, B. Aşikkutlu and E. Güneş, Int. Nano Lett., 10, 197 (2020).
96. S. Shantkriti, M. Pradeep, K. Unish, V. Das, S. Nidhin, K. Gudan and A. Murugan, App. Surf. Sci. Adv., 13, 100377 (2023).
97. L. Kumar, L. Mohan, R. Anand and N. Bharadvaja, Syst. Microbiol. Biomanufacturing., 4, 230 (2024).
98. R. Thiurunavukkarau, S. Shanmugam, K. Subramanian, P. Pandi, G. Muralitharan, M. Arokiarajan, K. Kasinathan, A. Sivaraj, R. Kalyanasundaram and S. Y. AlOmar, Sci. Rep., 12, 14757 (2022).
99. A. Gade, P. Bonde, A. Ingle, P. Marcato, N. Duran and M. Rai, J. Biobased Mater. Bio., 2, 243 (2008).
100. S. Ahmad, S. Munir, N. Zeb, A. Ullah, B. Khan, J. Ali, M. Bilal, M. Omer, M. Alamzeb and S. M. Salman, Int. J. Nanomedicine 5087 (2019).
79. R. Esmail, A. Afshar, M. Morteza, A. Abolfazl and E. Akhondi, BMC Microbiol., 22, 97 (2022).
80. A. M. Eid, S. E.-D. Hassan, M. F. Hamza, S. Selim, M. S. Almuhayawi, M. H. Alruhaili, M. K. Tarabulsi, M. K. Nagshabandi and A. Fouda, Catalysts. 14, 419 (2024).
81. S. Saeed, A. Iqbal and M. A. Ashraf, Environ. Sci. Pollut. Res., 27, 37347, (2020).
82. B. Akl, M. M. Nader and M. El-Saadony, J. Agr. Chem. Biotechnol., 11, 1, (2020)
83. E. Baltazar-Encarnación, C. E. Escárcega-González, X. G. Vasto-Anzaldo, M. E. Cantú-Cárdenas and J. R. Morones-Ramírez, J. Nanomater., 2019, 4637325 (2019).
84. D. Fawcett, J. J. Verduin, M. Shah, S. B. Sharma and G. E. J. Poinern, J. Nanosci., 2017, 8013850 (2017).
85. T. S. Dhas, V. G. Kumar, V. Karthick, K. J. Angel and K. Govindaraju, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 120, 416 (2014).
86. V. da Silva Ferreira, M. E. ConzFerreira, L. M. T. Lima, S. Frases, W. de Souza and C. Sant'Anna, Enzyme Microb. Technol., 97, 114 (2017).
87. R. Fatima, M. Priya, L. Indurthi, V. Radhakrishnan and R. Sudhakaran, Microb. Pathog., 138, 103780 (2020).
88. P. Bhuyar, M. H. A. Rahim, S. Sundararaju, R. Ramaraj, G. P. Maniam and N. Govindan, Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci., 9, 1 (2020).
89. R. S. Hamida, M. A. Ali, Z. N. Almohawes, H. Alahdal, M. A. Momenah and M. M. Bin-Meferij, Pharm., 14, 2002 (2022).

112. N. Konappa, A. C. Udayashankar, N. Dhamodaran, S. Krishnamurthy, S. Jagannath, F. Uzma, C. K. Pradeep, S. De Britto, S. Chowdappa and S. Jogaiah, *Biomol.*, 11, 535 (2021).
113. A. Sharma, A. Sagar, J. Rana and R. Rani, *Micro. Nano Syst. Lett.*, 10, 2 (2022).
114. P. Gupta, N. Rai, A. Verma, D. Saikia, S. P. Singh, R. Kumar, S. K. Singh, D. Kumar and V. Gautam, *ACS omega*, 7, 46653 (2022).
115. S. Renganathan, S. Subramaniam, N. Karunanithi, P. Vasanthakumar, A. Kutzner, P.-S. Kim and K. Heese, *Antioxid.*, 10, 1959 (2021).
116. R. Thakor, H. Mistry, H. Patel, D. Jhala, N. Parmar and H. Bariya, *J. App. Microb.*, 133, 857 (2022).
117. B. Dinesh, N. Monisha, H. Shalini, G. Prathap, J. Poyya, M. Shantaram, J. S. Hampapura, C. S. Karigar and C. G. Joshi, *Spec. Lett.*, 55, 20 (2022).
118. G. Vijayakumar, H. J. Kim, J. W. Jo and S. K. Rangarajulu, *Int. J. Mol. Sci.*, 25, 861 (2024).
119. M. A. Basheer, K. Abutaleb, N. N. Abed and A. A. Mekawey, *J. Genet. Eng. & Biotechnol.*, 21, 127 (2023).
101. A. Ahmad, P. Mukherjee, S. Senapati, D. Mandal, M. I. Khan, R. Kumar and M. Sastry, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 28, 313 (2003).
102. M. A. Rabeea, M. N. Owaid, A. A. Aziz, M. S. Jameel and M. A. Dheyab, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 103841 (2020).
103. L. P. Costa Silva, J. P. Oliveira, W. J. Keijok, A. R. da Silva, A. R. Aguiar, M. C. C. Guimarães, C. M. Ferraz, J. V. Araújo, F. L. Tobias and F. R. Braga, *Int. J. Nanomedicine* 6373 (2017).
104. G. Gahlawat and A. R. Choudhury, *RSC adv.*, 9, 12944, (2019).
105. R. P. Metuku, S. Pabba, S. Burra, S. Hima Bindu, N. K. Gudikandula and M. Singara Charya, *3 Biotech*, 4, 227 (2014).
106. N. Feroze, B. Arshad, M. Younas, M. I. Afridi, S. Saqib and A. Ayaz, *Microsc. Res. Tech.*, 83, 72 (2020).
107. S. Rajput, R. Werezuk, R. M. Lange and M. T. McDermott, *Langmuir*, 32, 8688 (2016).
108. M. Gericke and A. Pinches, *Gold bull.*, 39, 22 (2006).
109. S. S. Birla, S. C. Gaikwad, A. K. Gade and M. K. Rai, *Sci. World J.*, 2013, 796018 (2013).
110. M. M. Ramos, E. dos S. Morais, I. da S. Sena, A. L. Lima, F. R. de Oliveira, C. M. de Freitas, C. P. Fernandes, J. C. T. de Carvalho and I. M. Ferreira, *Biotechnol. lett.*, 42, 833 (2020).
111. H. Mistry, R. Thakor, C. Patil, J. Trivedi and H. Bariya, *Biotechnol. Lett.*, 43, 307 (2021).



Green synthesis of silver nanoparticles: a review of the methods and antibacterial properties of nanoparticles

Meysam Naseri¹, Mehdi Irannajad^{1*}, Akbar Mehdilo², Raheleh Khosravi Nisiani³

¹Department of Mineral Processing Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

² University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

³ Pouyeshgar NanoSabz Company, Isfahan, Iran

Abstract: In recent decades, silver nanoparticles have gained significant attention from researchers due to their antibacterial properties. Silver nanoparticles can be effective in combating bacterial infections by disrupting the bacterial cell walls and interfering with their biological processes. There are various methods for synthesis of silver nanoparticles, which have advantages and disadvantages. In recent years, green synthesis of silver nanoparticles has been increasingly studied due to its reduced harmful environmental effect, safety, and other benefits. The current research was carried out with the aim of introducing the most appropriate green synthesis method for the preparation of silver nanoparticles with antibacterial properties. The results show that the antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized with microorganisms is greater than silver nanoparticles synthesized with plant extracts. Furthermore, studies show that the antibacterial properties of silver nanoparticles depend on the physical and chemical characteristics of the bacterial cell wall. In this regard, the antibacterial effect of silver nanoparticles on Gram-negative bacteria is greater than on Gram-positive bacteria.

Keywords: Silver nanoparticles, Antibacterial properties, Plant extracts, Microorganism, Green synthesis.

لاکتیک اسید به عنوان یک کاتالیزگر جدید، سبز و کارآمد برای سنتز یک مرحله‌ای و چهار جزئی بیس-فنانتروایمیدازول‌های بر پایه ۴،۴'-دی آمینودی فنیل اتر

سمانه صمصامی، سید مهدی سعادت^{*}، فاطمه راشدی ثانی

گروه شیمی، واحد بجنورد، دانشگاه آزاد اسلامی، بجنورد، ایران

چکیده: ایمیدازول‌ها دسته مهمی از ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار و هسته اصلی بسیاری از سیستم‌های بیولوژیکی هستند که طیف وسیعی از خواص دارویی و بیولوژیکی را دارا می‌باشند. در این پژوهش، جهت سنتز تک مرحله‌ای و چهار جزئی مشتقات بیس-فنانتروایمیدازول از واکنش آلدهید آروماتیک، ۴،۴'-دی آمینودی فنیل اتر، ۱۰،۹-فنانترن کینون و آمونیوم استات برای اولین بار در حضور کاتالیزگر لاکتیک اسید استفاده شده است. جهت بررسی تاثیر لاکتیک اسید به عنوان کاتالیزگر در سنتز مشتقات بیس-فنانتروایمیدازول و پیدا کردن شرایط بهینه، ابتدا یک مشتق به عنوان واکنش مدل انتخاب و تاثیر شرایط مختلف از جمله مقدار بهینه کاتالیزگر، شرایط بهینه باحلال یا بدون حلال و دما مورد بررسی قرار گرفت. سپس سایر مشتقات در شرایط بهینه سنتز شدند. از مزایای روش به کار رفته نسبت به سایر روشهای قبل می‌توان به بهره نسبتا بالا، زمان واکنش کمتر، جداسازی آسان تر و نیز استفاده از کاتالیزگر دوستدار محیط زیست اشاره کرد.

واژگان کلیدی: بیس-فنانتروایمیدازول، ۴،۴'-دی آمینودی فنیل اتر، لاکتیک اسید، کاتالیزگر سبز.

sm.saadati@iau.ac.ir; smsaadati1982@gmail.com

بسیاری از بیماری‌ها و امراض شناخته شده، توجه به روش‌ها و فرآیندهای سنتز ترکیبات شیمیایی و در عین حال حذف آلاینده های زیستی و افزایش بازده تولید، از جمله موارد قابل توجه بوده است [۱].

به همین منظور در دهه های اخیر استفاده از کاتالیزگرهایی بر پایه ترکیبات طبیعی که فاقد آلودگی زیستی باشند و همچنین از مزایایی چون سادگی، ارزان بودن و سهولت جداسازی و خالص سازی برخوردار باشند، نیز از جمله نکات قابل توجه در سنتز ترکیبات شیمیایی بوده است. در این تحقیق سعی بر این است تا یک روش جدید و موثر جهت سنتز بیس-فنانتروایمیدازول های

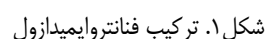
۱- مقدمه

امروزه استفاده از روش های جدید در تهیه و ساخت ترکیبات شیمیایی که دارای کمترین اثر مخرب بر روی بشریت و محیط زیست باشد دارای اهمیت بسزایی است. در همین راستا، بهره گیری از روش های نوین و دوستدار محیط زیست و سازگار با طبیعت به منظور طراحی و اجرای فرآیندهای شیمیایی مورد نظر به عنوان چالشی بزرگ مطرح شده است. از سویی دیگر، با توجه به اهمیت و جایگاه محیط زیست در زندگی بشر و آلودگی های ناشی از پساب های خطرناک و سمی که ممکن است منشا

اسید لاکتیک با فرمول ساختاری $C_3H_6O_3$ برای اولین بار توسط کارل ویلهلم شیمیدان سوئدی در سال ۱۷۸۰ از شیر ترش جدا شد. این ماده در طبیعت توسط موجودات ریز ذره بینی تجزیه می شود و دوستدار محیط زیست است [۲]. در سال ۱۸۰۸، جانس یعقوب برزلیوس کشف کرد که اسید لاکتیک در طول عملکرد بدن در عضلات نیز تولید می شود. در ادامه در سال ۱۸۷۳ ساختار اسید لاکتیک توسط یوهانس ویسلینوس تعیین شد. این ترکیب آلی بی رنگ بوده و در آب و اتانول حل می شود. استفاده از اسید لاکتیک به عنوان کاتالیزگر در سنتز ترکیبات هتروسیکل به دلیل سازگاری با محیط زیست، غیر سمی بودن، انتخاب پذیری بالا و کاربرد آسان در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳-۸].

ایمیدازول ترکیب هتروسیکلی مسطح و ۵ عضوی با فرمول شیمیایی $C_3H_4N_2$ می باشد که از نظر خصوصیات ظاهری، این ترکیب، جامدی زرد کم‌رنگ یا سفید رنگ می باشد. ایمیدازول اولین بار در سال ۱۸۵۸ توسط هنریش دبس سنتز شد. در حالی که مشتقات مختلف ایمیدازول در سال ۱۸۴۰ تهیه شده بودند [۹، ۱۰]. حلقه ایمیدازول یکی از هتروسیکل‌هایی است که تمایل خاصی برای واکنش‌های مختلف شیمیایی از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل سنتز این ترکیب در شیمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۱].

ایمیدازول ها از دو جنبه دارای اهمیت می باشند: دسته ای از این ترکیبات به صورت مستقل به عنوان دارو و دسته ای دیگر به عنوان ترکیبات حد واسط در تهیه داروها مورد استفاده قرار می گیرند که دارای خاصیت زیستی می باشند. از این رو ترکیب فنانتروایمیدازول (شکل ۱)، نیز به دلیل داشتن حلقه ایمیدازولی می تواند خواص مشابه با ترکیبات ایمیدازول داشته و نقش کاربردی را در درمان های متفاوت ایفا نماید [۱۲].



شکل ۲. سنتز فنانتروایمیدازول‌های تک استخلافی

۲-۱ - مواد شیمیایی و تجهیزات

تمام مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این مطالعه از شرکت های مرک و فلوکا تهیه شد و بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک باورقه های (TLC Silica gel 60 F254) استفاده شد.

طیف مادون قرمز (FT-IR) با استفاده از قرص پتاسیم برمید توسط دستگاه Avatar 370 FT-IR thermo nicolt ثبت شد. همچنین طیف های رزونانس مغناطیس هسته ای توسط دستگاه Avance Bruker با قدرت ۳۰۰ مگاهرتز در حلال CDCl_3 ثبت گردید. داده های به دست آمده از ترکیبات تهیه شده در این تحقیق با داده های FT-IR، ^1H NMR، ^{13}C NMR و داده های فیزیک، موجود در منابع قبل، مقایسه شدند [۱۶].

فرایند کلی تهیه مشتقات جدید بیس-فنانتروایمیدازول در شکل ۳ و ساختار ۱-[۴-(۲-(۴-بروموفیل)-۱H-فنانترو[۹،۱۰-
[d]ایمیدازول-۱-یل) فنوکسی] فیل-۲-[۴-(۴-بروموفیل)-۱H-
فنانترو[۹،۱۰-d]] ایمیدازول به عنوان واکنش مدل در شکل ۴ آورده شده است.

جهت انجام واکنش مدل، درون یک بالن ۲۵ ml مخلوطی از ۱۰،۹-فناوترن کینون (۲ میلی مول)، ۴-برومو بنزالدهید (۲ میلی مول)، آمونیوم استات (۲ میلی مول)، ۴،۴-دی آمینو دی فنیل

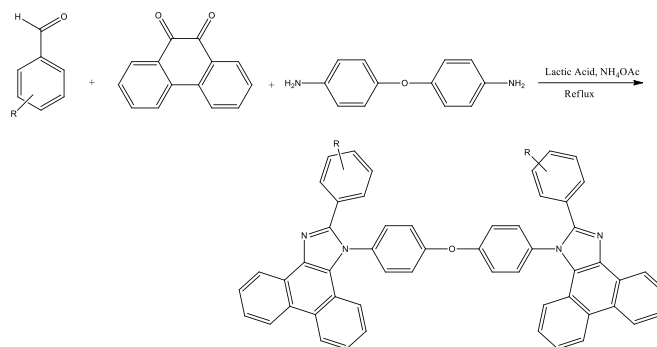
جدول ۱. بهینه سازی سنتز ترکیب ۱-۴-۴-۲-۴-بروموفیل)-۱H-
فانترو[d-۱۰,۹]ایمیدازول-۱-یل(فنوکسی)فیل)-۲-۴-بروموفیل)-۱H-
فانترو[d-۱۰,۹]ایمیدازول در شرایط مختلف

ردیف	نوع حلال	زمان / دقیقه	دما (°C)	مقدار کاتالیزگر	راندمان (%)
۱	اتانول	۱۵۰	۲۵	۱/۲۱۰	۵
		۱۸۰	۵۰	۱/۲۱۰	۱۵
		۴۵	۷۸	۰/۹۰۷	۸۵
		۶۰	۷۸	۱/۲۱۰	۳۰
		۱۰۰	۷۸	۰/۶۰۵	۷۰
		۱۸۰	۷۸	۰/۳۰۲	۶۰
		۲۴۰	۷۸	—	۲۰
۲	کلروفرم	۶۰	۶۱	۰/۹۰۷	۳۰
۳	تتراهیدرو فوران	۱۸۰	۶۶	۰/۹۰۷	۵
۴	بدون حلال	۱۸۰	۷۸	۰/۹۰۷	—

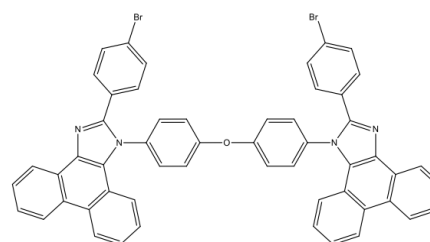
با توجه به بهینه سازی واکنش (جدول ۱) و اطلاعات به دست آمده از طیف های FT-IR، ^1H NMR و ^{13}C NMR، مشخص شد که بهترین شرایط برای تشکیل محصول با بازده بالا، استفاده از حلال اتانول، مقدار ۹۰۷/۰ گرم کاتالیزگر اسید لاکتیک و دمای ۷۸ درجه سانتی گراد می باشد.

وارد کردن استخلاف‌های الکترون دهنده یا الکترون کشنده باعث تغییر سرعت واکنش می‌شود. در سنتز مشتقات بیس-فنانتریمیدازول با استفاده از کاتالیزگر اسید لاکتیک نیز مشاهده گردید چنانچه مشتق بنزآلدئید دارای استخلاف الکترون کشنده باشد، سرعت واکنش افزایش می‌یابد (جدول ۲). وجود گروه الکترون کشنده بر روی بنزآلدئید باعث مثبت‌تر شدن کربن گروه کربونیل (مرکز الکترون دوست) شده و لذا حمله هسته دوستی آمین به آن با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. در نتیجه باعث افزایش سرعت و نیز افزایش بازدهی واکنش می‌شود. با توجه به توضیحات فوق همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مشتق ردیف ۳ (۴-نیترو) دارای بیشترین بازده می‌باشد.

لاکتیک اسید یک ترکیب آلی زیست تخریب پذیر است که در این واکنش نقش مهمی به عنوان یک اسید آلی در افزایش سرعت واکنش ایفا می‌کند. بدین صورت که لاکتیک اسید با پروتونه کردن اتم اکسیژن گروه کربونیل آلدهید، موجب مثبت‌تر



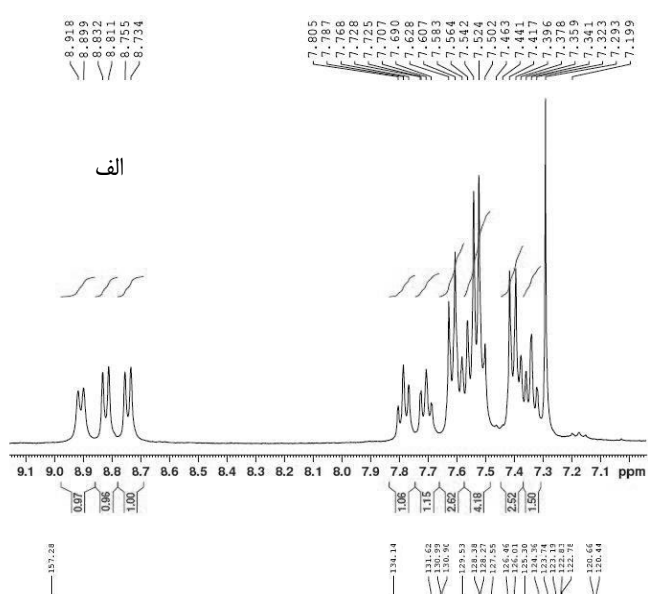
شکل ۳. فرآیند کلی تهیه مشتقات جدید بیس-فنانتروایمیدازول



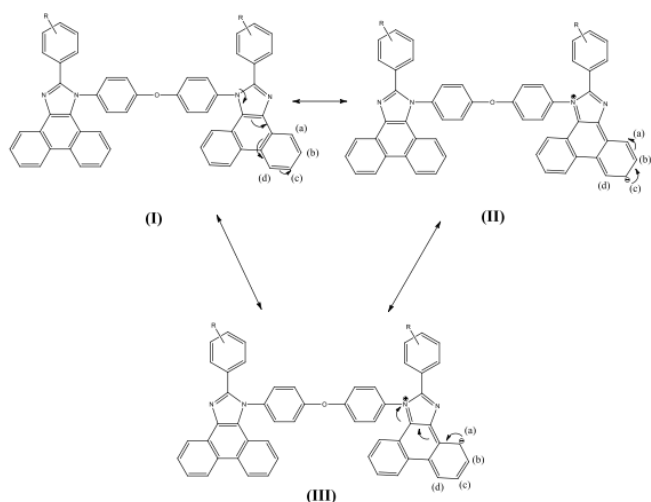
شکل ۴. ساختار ۱-۴-۴-۲-۳-۴-بروموفنیل-۱H-فنانترو[d-۱۰,۹]ایمیدازول-۱-یل(فنوکسی)فنیل-۲-۴-بروموفنیل-۱H-فنانترو[d-۱۰,۹]ایمیدازول

اتر (۱ میلی مول) و ۰/۹۰۷ گرم از کاتالیزگر به همراه ۵ میلی لیتر از حلال های اتانول، کلروفرم یا تتراهیدروفوران و یا شرایط بدون حلال با یکدیگر مخلوط شدند. محتویات بالن در دمای جوش حلال ها و در شرایط بدون حلال تا دمای ۷۸ درجه سانتی گراد توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. در مدت انجام واکنش در بازه های زمانی مختلف، پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش را تا دمای اتاق سرد نموده و رسوب حاصل صاف و به وسیله آب شستشو داده شد. در نهایت محصول در اتانول تبلور مجدد گردید و بدین ترتیب مشتق بیس-فنانتروایمیدازول مربوطه تهیه شد. برای خشک شدن رسوب، آن را به مدت ۳ ساعت در آون با دمای حدود ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده تا خشک شود و سپس جامد به دست آمده با ترازو توزین و دمای ذوب آن تعیین شد. نتایج بهینه سازی در جدول ۱ آورده شده است. به منظور گرفتن TLC، مقادیر مختلف از اتیل استات و n-هگزان مورد آزمایش قرار گرفت که بهترین حالت برای بررسی پیشرفت واکنش، نسبت ۳ به ۵ اتیل استات به n-هگزان بود. سایر مشتقات مربوطه نیز با همین روش سنتز شدند (شکل ۳) که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است.

۳-نتایج و بحث



شکل ۷. طیف (الف) ^1H NMR و (ب) ^{13}C NMR ترکیب ۱- (۴- (۲- (۴- (۴- (۴- بروموفنیل) -۱H- فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول -۱- (ایل) فنوکسی) فنیل -۲- (۴- بروموفنیل) -۱H- فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول.



شکل ۸. طرح رزونانسی مشتقات بیس- فنانتروایمیدازول

1495 cm^{-1} و ارتعاش خمشی خارج صفحه ای C-H در ناحیه 853 cm^{-1} دیده می شود.

در طیف FT-IR ترکیب ۱- (۴- (۲- (۴- (۴- (۴- فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول -۱- (ایل) فنوکسی) فنیل -۲- (۴- فنیل) -۱H- فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیک در ناحیه 3058 cm^{-1} و ارتعاش کششی پیوند C=N در محدوده 1596 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین ارتعاش کششی پیوند C=C آروماتیک در محدوده 1499 cm^{-1} و ارتعاش خمشی خارج صفحه ای پیوند C-H در ناحیه 855 cm^{-1} دیده می شود. ارتعاش متقارن و نامتقارن مربوط به گروه نیترو نیز به ترتیب در 1340 cm^{-1} و 1574 cm^{-1} قابل مشاهده است.

در مرحله بعد طیف ^1H NMR و ^{13}C NMR ترکیب ۱- (۴- (۲- (۴- (۴- (۴- فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول -۱- (ایل) فنوکسی) فنیل -۲- (۴- بروموفنیل) -۱H- فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول بررسی شد (شکل ۷). در طیف ^1H NMR این ترکیب، پیک های مربوط به هیدروژن های آروماتیک عموماً در ناحیه $7/7-3/2/5/8$ ظاهر شده اند. چندگانگی ها و انتگراسیون این پیک ها با ساختار مورد نظر همخوانی دارد. به عنوان مثال وجود پیک های دوشاخه در این ناحیه با ثابت کوپلاژ $7-10\text{ Hz}$ مربوط به کوپلاژ هیدروژن های ارتوی باقیمانده ی حلقه ی بنزآلدهید و ۴، ۴- دی آمینو دی فنیل اتر اولیه می باشد. در رابطه با هیدروژن های c و c' انتظار می رود که چهار پیک سه شاخه برای هیدروژن های b ، b' ، c و c' در حلقه ی ۱H- فنانترو [d-۱۰،۹] ایمیدازول وجود داشته باشد. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده، هیدروژن های c و c' نسبت به هیدروژن های b و b' پوشیده تر می شوند. در نتیجه دو پیک سه شاخه ای که در نواحی $7/71$ و $7/78\text{ ppm}$ مشاهده می گردد، مربوط به هیدروژن ها b و b' است. اطلاعات طیف ^1H NMR این ترکیب در ادامه آورده شده است:

$7/32-7/58$ (m, ۱۶H), $7/61$ (d, ۶H, $J = 8/4\text{ Hz}$), $7/71$ (t, ۲H, $J = 7/2\text{ Hz}$), $7/78$ (t, ۲H, $J = 7/2\text{ Hz}$), $8/74$ (d, ۲H, $J = 8/4\text{ Hz}$), $8/82$ (d, ۲H, $J = 8/4\text{ Hz}$), $8/90$ (d, ۲H, $J = 8/4\text{ Hz}$).

۵. س.م. سعادت، س.ن. بحری، شیمی سبز و فناوری‌های پایدار، ۱۵، ۵۴ (۱۴۰۲).

6. N.Hazeri, M. Lashkari, H. Faroughi Niya, H.Pourbalouch, J. Appl. Chem. Res. 14, 51 (2020).

7. M.Kangani, N. Hazeri, A Yazdani-Elah-Abadi, M.T. Maghsoodlou, Polycycl. Aromat. Compd., 38, 322 (2018).

8. F. Noori Sadeh, N. Hazeri, M.T. Maghsoodlou, M. Lashkari, Org. Prep. Proced. Int., 49, 35 (2017).

9. P. Gupta, K. Jitendra. Int. J. Modern Chem. 7 (2), 60 (2015).

10. H. Fujioka, K. Murai, Y. Ohba, A. Hiramatsu, Y. Kita. Tetrahedron Lett. 46, 2197 (2005).

11. H.M. Rolfe. J. Cosmet. Dermatol.. 13, 324 (2014).

12. G.J. Griffith, MB. Hauck, R. Imwinkelried, J. Kohr, CA. Roten, GC. Stucky, et al. J. Org. Chem. 64, 8084 (1999).

13. F. R. Japp, F. W. Streatfield, J. Chem. Soc., 41, 146 (1882).

14. N. Pourmorteza, M. Ariannezhad, H. Behmadi, Z. Amini Moghaddam, Org. Prep. Proced. Int. 54.79 (2022).

15. G.G. Dias, M. O. Rodrigues, E. R. S. Paz, M. P. Nunes, M. H. Araujo, F.S. Rodembusch, E. N. da Silva Júnior, ACS Sensors 7, 2865 (2022).

16. S.M. Saadati, M.H. Mosslemin, H. Behmadi, A. Shams, J. Chem. Res. 15, 487 (2013).

در طیف ^{13}C NMR ترکیب مورد نظر، پیک های مربوط به کربن های آروماتیک نیز به طور کلی در ناحیه ۱۵۷/۲۸-۱۲۰/۴۴ ppm ظاهر شده اند. عدم وجود پیک در ناحیه ۱۹۰ ppm به بالا نشان دهنده این است که کربن کربونیل آلدهیدی و کتونیک واکنش داده اند. اطلاعات طیف ^{13}C NMR این ترکیب در ادامه آورده شده است:

۱۲۰/۴۴، ۱۲۰/۶۶، ۱۲۲/۷۸، ۱۲۲/۸۳، ۱۲۳/۱۹، ۱۲۳/۷۴، ۱۲۴/۳۶، ۱۲۵/۳۰، ۱۲۶/۰۱، ۱۲۶/۴۶، ۱۲۷/۵۵، ۱۲۸/۲۷، ۱۲۸/۳۸، ۱۲۹/۵۳، ۱۳۰/۹۰، ۱۳۰/۹۹، ۱۳۱/۶۲، ۱۳۴/۱۴، ۱۵۷/۲۸.

۴-نتیجه گیری

در این پروژه تلاش شد تا با استفاده از کاتالیزگر اسید لاکتیک به عنوان کاتالیزگر سبز، غیرسمی، ارزان قیمت و دوست دار محیط زیست، تاثیر مواد آلاینده حاصل از واکنش های پیشین کاهش داده شود. در این روش سنتز مشتقات بیس-فنانتروایمیدازول برای اولین بار با استفاده از کاتالیزگر اسید لاکتیک در دمای ۷۸ درجه سانتی گراد و حلال اتانول با بازده خوب گزارش شد. از مزایای این روش می توان به بهره نسبتا بالا، زمان واکنش کمتر، جداسازی آسان تر و نیز استفاده از کاتالیزگر دوست دار محیط زیست اشاره کرد.

مراجع

1. United States Environmental Protection Agency. Green Chemistry. 206 (2013).
2. Martinez, F. A. C.; Balciunas, E. M.; Salgado, J. M.; González, J. M. D.; Converti, A.; Oliveira, R. P. S., Trends Food Sci. Technol., 30, 70 (2020).
3. M. Fatahpour, N. Hazeri, MT. Maghsoodlou, M. Lashkari, Polycycl. Aromat. Compd., 39, 311 (2019).

۴. ح. حذرخانی، شیمی سبز و فناوری های پایدار، ۸، ۹ (۱۴۰۰).



Lactic acid as a new, green and efficient catalyst for one-pot four-component synthesis of bis-phenantroimidazoles based on 4,4'-diamino diphenyl ether

Samaneh Samsami, Seyed Mahdi Saadati*, Fatemeh Rashedi Sani

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Bojnourd Branch, Islamic Azad University, Bojnourd, Iran

Abstract: Imidazoles are the most important group of the nitrogen containing heterocyclic compounds and core of many of the biological systems which have a wide range of medicinal and biological properties. In the present research, for the first time, bis-phenanthroimidazole derivatives were synthesized via one-pot four-components reaction of aromatic aldehyde, 4,4'-diamino diphenyl ether, 9,10-phenanthrenequinone and ammonium acetate in the presence of lactic acid as catalyst. In order to investigate the effect of lactic acid as a catalyst in the synthesis of bis-phenanthroimidazole derivatives and to find the optimal conditions, first one derivative was selected as a model reaction and the effect of different conditions, including the optimal amount of the catalyst, the optimal conditions with or without solvent, and temperature were investigated. Then other derivatives were synthesized in optimal conditions. The advantages of this method are high yield, less reaction time, easier separation and the use of an environmentally friendly catalyst.

Keywords: Bis-Phenanthroimidazole, 4,4'-diamino diphenyl ether, Lactic acid, Green catalyst.