

# بیوسنتز نانوذرات ZnO توسط عصاره هیدروالکلی گل‌های گیاه نیلوفر آبی گونه *Nymphaea Alba* و بررسی ویژگی‌های کاتالیزگری آنها در اکسایش آلدهیدهای آروماتیک و سنتز مشتقات ۱،۲،۴-تری‌آزول

الهام قربانیان فرح‌آبادی، نیلوفر علیزاده، نوابه نامی\*

گروه شیمی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

## اطلاعات مقاله

## چکیده



### واژه‌های کلیدی:

عصاره نیلوفر آبی،  
نانوذرات روی اکسید،  
ترکیبات هتروسیکل،  
[۱،۲،۴]-تری‌آزول

### Keywords:

*Nymphaea Alba* extract,  
ZnO Nanoparticles,  
Heterocyclic compounds,  
[1,2,4]-Triazole

دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۰

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۱۵

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

بیوسنتز نانوذرات روی اکسید توسط عصاره گل نیلوفر آبی گونه *Nymphaea Alba* خانواده *Nymphaeaceae* انجام شد. شرایط واکنش سنتز نانوذرات در دماها، pHها و نسبت‌های متفاوتی از عصاره به روی استات بررسی و بهینه شد. نانوذرات سنتز شده توسط UV-Vis ردیابی شد که بهترین طیف در دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{pH} = 10$  و نسبت 1:2 عصاره به استات روی با طول موج ماکزیمم در ناحیه  $315\text{ nm}$  ظاهر گردید. نانوذرات روی اکسید سنتز شده جمع آوری و کلسینه شد. طیف FT-IR آن قبل و بعد از کلسینه بررسی و مقایسه گردید، که قبل از کلسینه اتصال لایه نازکی از مواد شیمیایی حاصل از عصاره گیاه را به نانوذرات نشان داد. بعد از کلسینه شدن، ارتعاشات کششی Zn-O در ناحیه  $475\text{ cm}^{-1}$  ظاهر گردید. ریخت‌شناسی و ساختار بلوری نانوذرات روی اکسید توسط SEM XRD و TEM مورد بررسی قرار گرفت. ساختار بلوری هگزاگونال با شکل ظاهری کروی و سایز حدود  $30-70\text{ nm}$  برای نانوذرات روی اکسید تشخیص داده شد. سپس این ترکیب به عنوان کاتالیزگر موثر در سنتز مشتقات جدید تری‌آزول مورد استفاده قرار گرفت. واکنش تک‌مرحله‌ای آلدهید آروماتیک با آمینوگوانیدین و دی‌مدون در حضور 7/0 گرم نانوذرات ZnO کاتالیز گردید. مشتقات جدید ۱،۲،۴-تری‌آزول در حلال اتانول تحت شرایط رفلاکس پس از 90 دقیقه، با بازده خوب تا عالی بدست آمدند. محصولات با طیف FT-IR، NMR و آنالیز عنصری شناسایی شدند. در پایان کاتالیزگر به سادگی توسط سانتریفیوژ بازیافت شد، که مجدداً قابل استفاده بود.

## مقدمه

متعددی دارند. این نانوذرات با روش‌های متفاوت در اندازه، شکل و ویژگی‌های شیمیایی متفاوت تهیه می‌شوند [۱-۴]. از بین آنها

نانوذرات اکسید فلزها به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که در ابعاد نانو دارند، در صنایع، علوم زیستی، و پزشکی کاربردهای

+E-mail: name.navabeh@iau.ac.ir

\*عهده‌دار مکاتبات

رجاع: الهام قربانیان فرح‌آبادی، نیلوفر علیزاده، نوابه نامی، بیوسنتز نانوذرات ZnO توسط عصاره هیدروالکلی گل‌های گیاه نیلوفر آبی گونه *Nymphaea Alba* و بررسی ویژگی‌های کاتالیزگری آنها در اکسایش آلدهیدهای آروماتیک و سنتز مشتقات ۱،۲،۴-تری‌آزول، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۴: ۲۷ تا ۴۰ (۱۴۰۴).

استفاده از میکروارگانیسم‌ها، آنزیم‌ها، و عصاره‌های گیاهی هستند، که سازگار با محیط زیست می‌باشد. با وجود این، استفاده از نانوذرات، به دلیل تمایل زیاد آنها به چسبندگی و تولید توده‌های تجمع یافته به دلیل چگالی سطحی بسیار زیاد، با محدودیت‌هایی مواجه است. در بیشتر مطالعات صورت گرفته، برای جلوگیری از این چسبندگی از عصاره گیاهان برای سنتز نانوذرات استفاده می‌شود. در انتها نانوذرات سنتز شده در دمای بالا در کوره کلسینه شده تا بخش‌های آلی و گیاهی متصل به نانوذرات از بین بروند. کلسینه کردن علاوه بر بهبود ساختار کریستالی در سنتز نانوذرات ZnO برای تبدیل نانوذرات  $Zn(OH)_2$  به ZnO (تبدیل هیدروکسید به اکسید) نیز انجام می‌شود [۲۶، ۲۷]. از بین گیاهان، نیلوفر آبی گیاهی است که به آن توجه خاص شده است [۲۸-۳۰].

نیلوفر آبی (Water Lily یا Lotus) به راسته لاله‌های آبی تعلق دارد. زیرگونه خاصی از آن نیلوفر آبی سفید ایرانی با نام علمی *Nymphaea alba* از خانواده *Nymphaeaceae* می‌باشد، که در مصر، ایران و برخی از کشورهای آسیایی یافت می‌شود. اندازه برگ‌های آن بین ده تا سی سانتی‌متر و اندازه گل آن از ده تا بیست سانتی‌متر متغیر است. گیاهی آبی است. ریشه‌های این گیاه آبی درون رسوبات گلی بستر تالاب جای دارد. برگ‌هایی بزرگ و شناور دارد. سطح بالایی برگ‌ها سبز تیره و سطح زیرین متمایل به قرمز است. گل‌ها شناور و گلبرگ‌ها سفید می‌باشند. ساقه‌هایی به رنگ زرد درخشان دارد. دانه‌ها که به مقدار زیاد تولید می‌شوند صاف و به رنگ سبز زیتونی هستند. این گیاه بین ماه‌های اردیبهشت تا شهریور گل می‌دهد. زمان گل‌دهی آن به ارتفاع تالاب، عرض جغرافیایی و اقلیم آن بستگی دارد. ریشه‌های این گیاه می‌تواند مواد سمی مانند جیوه، سرب، فتل، و غیره را جذب نموده و میکروارگانیسم‌ها را در آب فیلتر نماید. همچنین این گیاه در ضد عفونی نمودن آب، جنگل‌کاری و محوطه‌سازی نقش مهمی بازی می‌کند [۳۱، ۳۲]. این گیاه دارای فلاونوئید و آنتوسیانین بوده و فعالیت زیستی و دارویی زیادی مانند آنتی‌اکسیدانی، ضدالتهابی، ضد میکروبی، ضد تجمع پلاکت، فعالیت ضدتوموری، و غیره را از خود نشان می‌دهد، همچنین در درمان نفريت مفید می‌باشد [۳۳]. از عصاره گل‌های این گیاه آبی برای سنتز نانوذرات نیز استفاده شده است [۲۸، ۳۰، ۳۴]. تری‌آزول‌ها، دسته مهمی از ترکیبات هتروسیکل می‌باشند، که به دلیل ساختار منحصر به فرد و ویژگی‌های شیمیایی، اهمیت زیادی در شیمی دارویی و صنعتی دارند. این ترکیبات به خاطر داشتن سه اتم نیتروژن در حلقه پنج عضوی خود، ویژگی‌های آروماتیک و قطبیت بالایی دارند که باعث می‌شود در واکنش‌های شیمیایی مختلفی و سنتز هتروسیکل‌های دو حلقه‌ای و چند حلقه‌ای کاربرد فراوان داشته باشند [۳۵-۳۸]. تری‌آزول‌ها در تولید داروهای ضدقارچ، ضد ویروس، و ضدباکتری استفاده می‌شوند. همچنین، به دلیل ویژگی‌های ضد خوردگی آنها،

نانوذرات روی اکسید به دلیل زیست سازگاری و سمیت کم، یکی از محبوب‌ترین نانوذرات می‌باشند، که در صنایع نساجی، پلاستیک، داروسازی و پزشکی کاربرد فراوان دارند [۸-۱۵].

روی اکسید عضوی از خانواده ورتزیت (مواد با ساختار شش ضلعی فشرده) و یکی از غنی‌ترین نانوساختارها است. این ماده می‌تواند در ابزارهای نوری در ناحیه فرابنفش و آبی به کار رود. همچنین این ماده در مقیاس نانو، یک نیمه‌هادی با شفافیت زیاد و لومینسانس قوی در دمای اتاق است و به همین دلیل انتخاب ایده‌آلی برای انواع حسگرها، دیودهای لیزری، نمایشگرها و الکتروود شفاف است. روی اکسید، زیست سازگار و ایمن بوده و در پزشکی کاربرد فراوانی دارد. نانوذره اکسید روی به عنوان یکی از پرکاربردترین نانوذرات برای مقابله با باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله ویژگی‌های مهم نانوذرات ZnO می‌توان به پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی‌الکتریک پایین، ضریب کوپل الکترومکانیکی بالا، فعالیت کاتالیزوری بالا، جذب نور فرورسوخ و فرابنفش و خاصیت ضدباکتری اشاره کرد. بنابراین نانوذرات ZnO به طور بالقوه می‌تواند در کاتالیزورها، حسگرهای گاز، نیمه‌رساناها، وسایل پیزوالکتریک، نمایش نشر میدان، اکسیدکننده‌های ترکیبات آلی و مواد عایق پرتو UV به کار رود [۹-۱۱]. تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به کمک نانوذرات ZnO می‌تواند ویژگی‌های نوری و مکانیکی پلیمرها را به دلیل برهم‌کنش قوی درونی بین پلیمر آلی و نانوذرات معدنی، اندازه کوچک نانو ذرات، ناحیه سطحی بزرگ و اثر کوانتومی، بهبود بخشد [۱۶-۱۲]. از این رو این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند به طور وسیعی در پوشش‌ها، پلاستیک‌ها، بسته بندی‌ها (مهر و موم کننده‌ها)، الیاف‌ها و دیگر موارد به کار روند. به همین دلیل مطالعات زیادی جهت بررسی رسوب دهی ZnO در محیط آبی، کنترل ریخت‌شناسی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و اندازه کریستال‌های تشکیل شده انجام گرفته است [۱۷-۱۹]. با توجه به این ویژگی پژوهش‌ها نشان می‌دهد که کاهش اندازه ذرات تا حد نانومتری، سبب تغییر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد و ظهور ویژگی‌های جدید در آنها می‌شود. برای مثال، استفاده از روی اکسید نانوذره به جای روی اکسید معمولی، در صنعت لاستیک‌سازی، به تولید محصولی با کارایی و کیفیت بسیار بالاتر (افزایش مقاومت حرارتی و سایشی، دوام و نرمی بیشتر) منجر می‌شود. سطح ویژه زیاد روی اکسید نانوذره باعث افزایش واکنش پذیری آن شده، اندازه کوچک ذرات، به آنها توانایی پراکندگی خوبی می‌دهد که به توزیع یکنواخت آن در محصول و بهبود عمل ولکانیزه شدن منجر می‌شود. نانوذرات روی اکسید به روش‌های مختلف سنتز شد [۲۵-۲۰]. این روش‌ها معایبی را به دلیل مشکل سنتز، جداسازی و خالص‌سازی نانوذرات از سورفکتانت، استفاده از حلال‌های آلی و مواد سمی دارا می‌باشند. توسعه روش‌های آسان و سبز برای سنتز نانوذرات روی اکسید بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است، از جمله روش‌های زیستی،



شکل ۱ - رشد گیاه نیلوفر آبی شهرستان ساری، استان مازندران

درون کاغذ صافی بزرگ قرار داده شد و با منگنه کاملاً بسته و درون فلاسک سوکسله جای داده شد. ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول ۷۰٪ درون بالن ته‌گرد ۵۰۰ میلی‌لیتری اضافه شد. بعد از نصب دستگاه سوکسله و حرارت دادن، عملیات استخراج عصاره صورت گرفت، عمل سوکسله تا جایی ادامه یافت، تا حلالی که به بالن ریخته شد بی‌رنگ گردید. در ادامه محلول استخراج شده و با سرعت ۸۰ دور در دقیقه (rpm) حلال پرانی و غلیظ گردید و جهت سنتز نانوذرات روی‌اکسید در یخچال در دمای صفر تا ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد.

**سنتز نانوذرات روی‌اکسید توسط عصاره گل‌های سفید گیاه نیلوفر آبی**  
 عصاره غلیظ گیاه (۰/۴ گرم) و روی‌استات (۰/۲ گرم) در ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط آب و اتانول (با نسبت ۱:۱) مخلوط شدند، pH مخلوط بدست آمده توسط محلول NaOH (مولار ۰/۱)، به آرامی و قطره قطره از ۳ به ۱۰ رسانده شد سپس مخلوط واکنش یک ساعت در دمای ۶۰-۵۰ °C تحت شرایط رفلاکس همزده شد. در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. رسوب حاصل توسط سانتریفیوژ (۸۰۰۰ دور در دقیقه) جداسازی شد. محلول زیرین که حاوی رسوب روی‌اکسید می‌باشد، جمع‌آوری گردید، در آون خشک و در کوره به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد، که نتیجه آن نانوذره روی‌اکسید خالص بود. نانوذرات روی‌اکسید بدست آمده از طریق تکنیک‌های XRD, EDX, SEM, UV-Vis, TEM و طیف‌سنجی FT-IR شناسایی گردید.

#### روش عمومی تهیه مشتقات جدید ۴، ۲، ۱-تری آزول در حضور نانوذرات روی‌اکسید

آلدئید (۱ میلی‌مول)، آمینوگوانیدین (۱ میلی‌مول)، و نانو ذره روی‌اکسید (۰/۰۷ گرم) به اتانول (۱۰ میلی‌لیتر) اضافه گردید و به مدت ۰/۵ ساعت رفلاکس شد. سپس دی‌مدون (۱ میلی‌مول) به همان ظرف واکنش اضافه شد و مخلوط واکنش برای مدت ۱ ساعت

در صنایع مختلف مانند صنایع نفت و گاز به عنوان مهارکننده به کار می‌روند. این دسته از ترکیبات هتروسیکل به عنوان لیگاند در شیمی فلزها و کاتالیزورها به‌طور گسترده استفاده می‌شوند [۳۹،۴۰]. با توجه به اهمیت ترکیبات فوق، در این تحقیق سنتز سبز نانوذرات روی‌اکسید توسط عصاره گل‌های سفید نیلوفر آبی صورت گرفته و سپس از این نانوذرات به‌عنوان کاتالیزگری موثر برای تهیه مشتقات تری‌آزول استفاده گردید.

#### بخش تجربی

حلال‌ها و مواد اولیه از شرکت‌های مرک و آلدیج خریداری شده است. برای تعیین خلوص واکنشگرها و پیشرفت واکنش‌ها از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و لامپ فرابنفش ۲۵۴ و ۳۶۶ نانومتر استفاده شده است. پس از کامل شدن واکنش جداسازی محصولات توسط نوبلور کردن صورت گرفت و پس از جداسازی و خالص‌سازی محصولات، شناسایی ساختار آن با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  و  $\text{FT-IR}^3$  تعیین شد. برای شناسایی کاتالیست از تکنیک‌های، آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ، میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی، پراش پرتو x، وزن‌سنجی حرارتی، آنالیز انرژی پراکندگی پرتو x، استفاده شد. طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  با دستگاه BRUKER DRX 400-AVANCE FT-NMR به ترتیب در ۴۰۰/۱ و ۱۰۰/۷ ثبت شده است. ساختار نانوذرات سنتز شده توسط پراش پرتو ایکس ( $\text{XRD}^4$ ) PW 3040/60 سیستم پراش سنج X'Pert PRO، با استفاده از تابش Cu Ka با  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  در محدوده  $2\theta = 20-80^\circ\text{C}$  ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبور (TEM<sup>5</sup>, 150 kV, and Philips-CM 10) و میکروسکوپ الکترونی روبشی ( $\text{SEM}^6$  SU3500) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌های FT-IR در یک طیف‌سنج Shimadzu 8400s با صفحات KBr ثبت شد. نقاط ذوب در دستگاه نقطه ذوب  $910.0^\circ\text{C}$  بدون اصلاحات بیشتر به دست آمد. کد تایید هر بار یوم گیاه نیلوفر آبی (*Nymphaea alba*) با شماره ۱۲۸۹۹ دریافت و در باغ اکولوژی نوشهر ثبت گردید.

#### عصاره‌گیری از گل‌های سفید گیاه نیلوفر آبی با روش سوکسله

ابتدا گل‌های سفید رنگ گیاه نیلوفر آبی از منطقه شمال ایران (شکل ۱) در استان مازندران و از تالاب روستای سید محله شهرستان ساری (در بخش رودپی، دهستان رودپی غربی) جمع‌آوری و شسته شد. این گیاه در مجاورت هوا، دور از نور مستقیم خورشید، خشک و به صورت پودر درآورده شد. سپس ۲۰ گرم از گیاه پودر شده

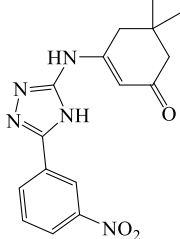
(۱) Thin Layer Chromatography  
 (۳) Fourier Transform Infrared Spectrometer  
 (۵) Transmission electron microscopy

(۲) Nuclear Magnetic Resonance  
 (۴) X-Ray Diffraction  
 (۶) Scanning Electron Microscope

FT-IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3100-3400 (OH, NH), 3020.76 ( $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 2956.20 ( $\text{CH}_{\text{Aliph}}$ ), 1677.49 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1585.35 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1471.23 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1391.32 ( $\text{C}=\text{C}$ ).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$  ppm ( $J$ , Hz): 7.40 (1H, s, NH), 7.26 (1H, q,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 7.15 (2H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 7.10 (2H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 5.14 (1H, s, =CH), 4.64 (1H, d,  $J = 9.6$ , CH), 2.07 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 2.02 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 1.93 (1H, s, CH), 1.84 (1H, s, CH), 0.99 (6H, s,  $2\text{CH}_3$ ), 0.98 (6H, s,  $2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 193.92, 160.71, 159.79, 147.90, 128.21, 125.75, 109.93, 106.29, 102.64, 56.48, 51.52, 50.73, 49.86, 46.72, 39.02, 35.52, 33.42, 32.07, 31.51, 31.32, 28.82, 28.69, 28.45, 19.00. Found, %: C, 72.24; H, 7.35; N, 12.91.  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$  (430.24). Calculated, %: C, 72.53; H, 7.02; N, 13.01.  $R_f = 0.41$ .

۳-۵-۳- (۳-نیتروفنیل)-۴H-۱،۲،۴-تری آزول (۳-ایل آمینو) ۳-۵-دی متیل سیکلوهگزر-۲-ان-۱-اون (۳)

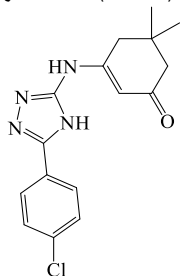
بلورهای نارنجی رنگ (۰،۳ g) با نقطه ذوب  $^{\circ}\text{C}$  ۳۰۰ و بازده ۹۴٪.



FT-IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3397.63 (NH), 3170.38 (NH), 3066.97 ( $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 2968.58 ( $\text{CH}_{\text{Aliph}}$ ), 1679.24 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1624.16 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1522.86 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1473.74 ( $\text{C}=\text{C}$ ).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$  ppm ( $J$ , Hz): 8.69 (1H, s, NH), 8.27 (2H, s,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 8.22 (2H, d,  $J = 6.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 7.71 (2H, s,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 7.58 (2H, br, NH), 7.37 (1H, d, s, CH), 5.20 (1H, s, =CH), 2.50 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 2.11 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 0.97 (6H, s,  $2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 156.95, 148.77, 144.46, 136.48, 133.97, 130.61, 124.57, 121.92, 102.81, 46.51, 32.57, 31.60, 26.40. Found, %: C, 58.۳۳; H, 5.12; N, 21.17.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$  (327.34). Calculated, %: C, 58.71; H, 5.23; N, 21.39.  $R_f = 0.44$ .

۳-۵-۳- (۴-کلروفنیل)-۴H-۱،۲،۴-تری آزول (۳-ایل آمینو) ۳-۵-دی متیل سیکلوهگزر-۲-ان-۱-اون (۴)

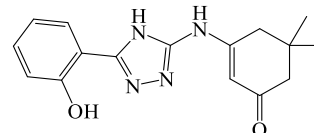
بلورهای نارنجی رنگ (۰،۴۰ g) با نقطه ذوب  $^{\circ}\text{C}$  ۲۳۰ و بازده ۹۳٪.



TLC دیگر رفلاکس گردید و پیشرفت واکنش در این مرحله توسط TLC با حلال اتیل استات و n-هگزان با نسبت ۱:۱ ردیابی شد. در انتها کاتالیزگر توسط سانتریفیوژ (۸۰۰۰ دور، بعد از ۲۰ دقیقه) از مخلوط واکنش جدا شد. کاتالیزگر دو بار توسط آب (۵ میلی لیتر) و اتانول (۵ میلی لیتر) شسته شد و در آون به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد، تا مجددا در واکنش استفاده شود. محلول سر ریز شده، از لوله‌های سانتریفیوژ از کاغذ صافی عبور داده شد تا هیچ نانو ذره جامدی در آن باقی نماند سپس محلول صاف شده، حلال پرانی شد و برای خلص سازی توسط آب و اتانول نوبلور گردید. وزن خلص رسوب به دست آمده اندازه‌گیری و راندمان واکنش تعیین گردید. مشتقات ۱،۲،۴-تری آزول خلص با راندمان بالا تهیه گردید. ساختار محصولات با طیف FT-IR، NMR و آنالیز عنصری شناسایی شدند.

۳-۵-۳- (۲-هیدروکسی فنیل)-۴H-۱،۲،۴-تری آزول (۳-ایل آمینو) ۳-۵-دی متیل سیکلوهگزر-۲-ان-۱-اون (۱)

بلورهای نارنجی رنگ (۰،۲۵ g) با نقطه ذوب  $^{\circ}\text{C}$  ۳۰۰ و بازده ۸۵٪.

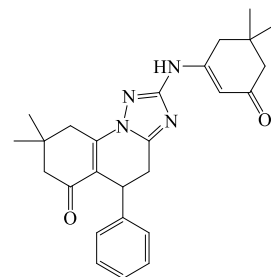


FT-IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3100-3400 (OH, NH), 3020.76 ( $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 2955.00 ( $\text{CH}_{\text{Aliph}}$ ), 1679.49 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1627.63 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1580.13 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1465.10 ( $\text{C}=\text{C}$ ).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$  ppm ( $J$ , Hz): 7.00 (1H, t,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 6.99 (1H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 6.91 (1H, t,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 6.84 (1H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 5.05 (1H, s, =CH), 2.46 (1H, s, CH), 2.32 (1H, s, CH), 2.20 (1H, s, CH), 2.16 (1H, s, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 196.17, 164.80, 150.16, 128.95, 127.39, 126.70, 124.26, 115.40, 111.87, 51.02, 40.15, 32.04, 31.21, 29.69, 28.59, 26.78, 25.60. Found, %: C, 64.86; H, 6.28; N, 18.32.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$  (298.14). Calculated, %: C, 64.41; H, 6.08; N, 18.78.  $R_f = 0.47$ .

۲-۵-۳- (۵-فنیل)-۴H-۱،۲،۴-تری آزول (۳-ایل آمینو) ۳-۵-دی متیل سیکلوهگزر-۲-ان-۱-اون (۲)

بلورهای قهوه‌ای رنگ (۰،۳۷ g) با نقطه ذوب بیشتر از  $^{\circ}\text{C}$  ۳۰۰

و بازده ۸۶٪.



FT-IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3000-3400 (OH, NH), 3030.0 ( $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 2956.69 ( $\text{CH}_{\text{Aliph}}$ ), 1679.89 (C=O), 1572.48 (C=N), 1495.49 (C=C).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm ( $J$ , Hz): 7.42 (1H, s, NH), 7.16 (1H, m,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 7.05 (1H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 6.94 (1H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 6.92 (1H, m,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 6.17 (1H, br, NH), 5.18 (1H, s, NH), 5.10 (1H, s, =CH), 2.11 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 2.06 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 0.98 (6H, s,  $2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 163.66, 146.77, 129.13, 140.66, 127.97, 127.53, 127.34, 123.86, 114.85, 111.18, 100.47, 83.43, 50.28, 91.54, 30.52, 28.92, 28.41. Found, %: C, 68.48; H, 6.29; N, 19.79.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$  (282.15). Calculated, %: C, 68.06; H, 6.43; N, 19.84. Rf = 0.41.

### نتیجه‌ها و بحث

تری‌آزول‌ها ترکیبات هتروسیکلی هستند که دارای ویژگی‌های زیستی فراوان می‌باشند. تعداد زیادی از تری‌آزول‌ها ویژگی‌های زیستی مختلفی مانند آنتی‌ویروس، ضدباکتری، ضدقارچ، و ضدسرطان از خود نشان دادند که در بخش ۲ توضیح داده شد. بر اساس اهمیت این ترکیبات در این پروژه تری‌آزول‌ها با بازده نسبتاً بالا در حضور نانوذرات روی اکسید تشکیل شدند.

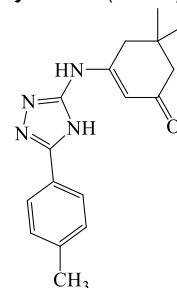
### بهینه‌سازی نسبت‌های مختلف عصاره به روی استات، pH، و دما برای سنتز نانوذرات روی اکسید

بهترین روش ردیابی سنتز نانوذرات اکسید فلزها دستگاه اسپکتروفوتومتر در محدوده ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر می‌باشد. به این منظور و جهت بهینه‌سازی سنتز نانوذرات روی اکسید، نسبت‌های مختلف عصاره گیاه به محلول روی استات (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۱:۴) تهیه و بلافاصله با دستگاه اسپکتروفوتومتر در محدوده ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر از آنها جذب گرفته شد و مسیر واکنش ردیابی گردید. بهترین جذب مربوط به نسبت ۱:۲ عصاره به روی استات بود. همانگونه که در طیف UV-Vis شکل ۲ قسمت ب مشاهده می‌شود، در محلول عصاره نیلوفر آبی (pH=۳)، بدون افزایش NaOH نانوذرات روی اکسید سنتز شدند. میزان رسوب و بازده واکنش در این شرایط چشمگیر نبود، به همین جهت pH و دمای واکنش بهینه شد. توسط NaOH، pH محلول‌ها از ۳ تا ۱۱ تغییر داده شد، که بهترین نتیجه و بیشترین رسوب در pH=۱۰ بدست آمد. برای به دست آوردن دمای بهینه، دمای اتاق، ۵۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. دمای بهینه دمای ۵۰ درجه سلسیوس بود. در شرایط بهینه، نانوذرات سنتز شده توسط UV-Vis ردیابی شدند که طوج موج ماکزیمم آن در ناحیه ۳۱۵ nm ظاهر گردید (شکل ۲).

FT-IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3000-3400 (OH, NH), 3006.97 ( $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 2945.40 ( $\text{CH}_{\text{Aliph}}$ ), 1680.93 (C=O), 1622.61 (C=N), 1573.83 (C=C), 1489.33 (C=C).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm ( $J$ , Hz): 7.49 (1H, s, NH), 7.21 (1H, NH), 7.09 (2H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 6.96 (2H, s,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 6.15 (1H, s, =CH), 2.11 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 0.97 (6H, s,  $2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 156.22, 152.86, 145.80, 135.12, 133.22, 130.51, 129.55, 129.30, 129.18, 128.44, 127.86, 56.49, 50.11, 31.53, 30.24, 28.42, 19.00. Found, %: C, 61.13; H, 5.26; N, 11.43.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}$  (316.11). Calculated, %: C, 60.66; H, 5.41; N, 11.19. Rf = 0.43.

۳-((۵-*p*-تولیل)-۴H-۱،۲،۴-تری‌آزول-۳-یل)آمینو (۵)  
۵-دی‌متیل‌سیکلوهگگز-۲-ان-۱-اون (۵)

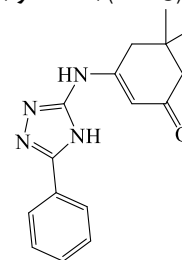
بلورهای نارنجی رنگ (۰.۴۱ g) با نقطه ذوب  $300^\circ\text{C}$  و بازده ۹۶٪.

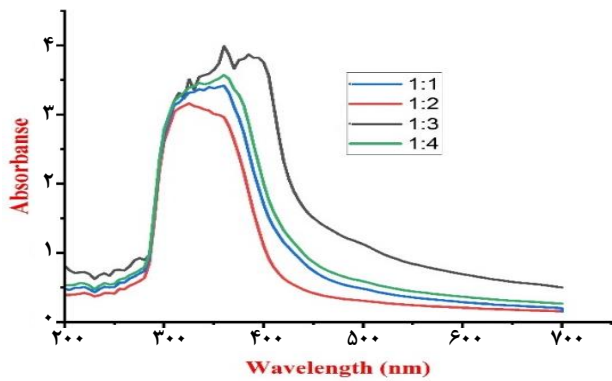


FT-IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3000-3400 (OH, NH), 3030.0 ( $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 2955.73 ( $\text{CH}_{\text{Aliph}}$ ), 1680.84 (C=O), 1574.62 (C=N), 1511.56 (C=C).  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  ppm ( $J$ , Hz): 8.08 (1H, s, NH), 7.72 (2H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 7.351 (2H, d,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Aro}}$ ), 7.04 (1H, br, NH), 6.12 (1H, s, NH), 5.17 (1H, s, =CH), 2.34 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 2.11 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 0.98 (6H, s,  $2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 155.90, 154.53, 147.28, 143.48, 140.66, 132.34, 129.73, 128.00, 127.94, 127.47, 127.17, 115.01, 111.22, 102.79, 50.19, 46.59, 32.15, 31.54, 30.10, 28.42, 20.96. Found, %: C, 69.18; H, 7.01; N, 18.72.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$  (316.11). Calculated, %: C, 68.90; H, 6.80; N, 18.90. Rf = 0.42.

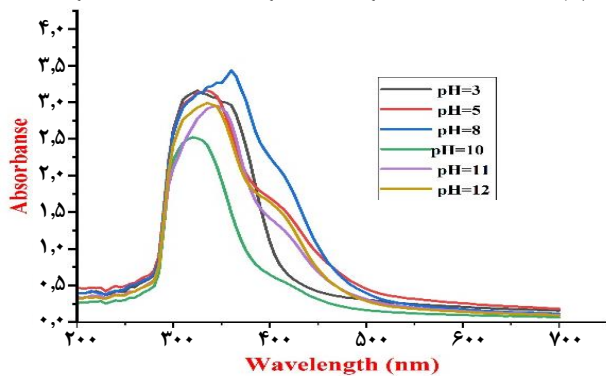
۳-((۵-فنیل)-۴H-۱،۲،۴-تری‌آزول-۳-یل)آمینو (۵)  
۵-دی‌متیل‌سیکلوهگگز-۲-ان-۱-اون (۶)

بلورهای نارنجی رنگ (۰.۳۹ g) با نقطه ذوب  $300^\circ\text{C}$  و بازده ۹۰٪.

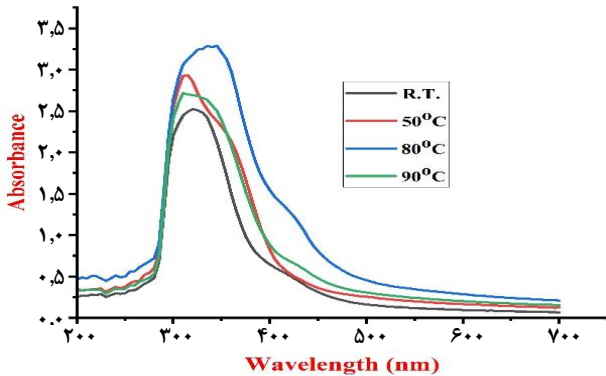




الف) بهینه‌سازی نسبت‌های متفاوت عصاره: روی‌استات در دمای محیط و  $pH=3$



ب) بهینه‌سازی pH در دمای محیط و نسبت ۱:۲ (عصاره: روی‌استات)



ج) بهینه‌سازی دما در  $pH=10$  و نسبت ۱:۲ (عصاره: روی‌استات)

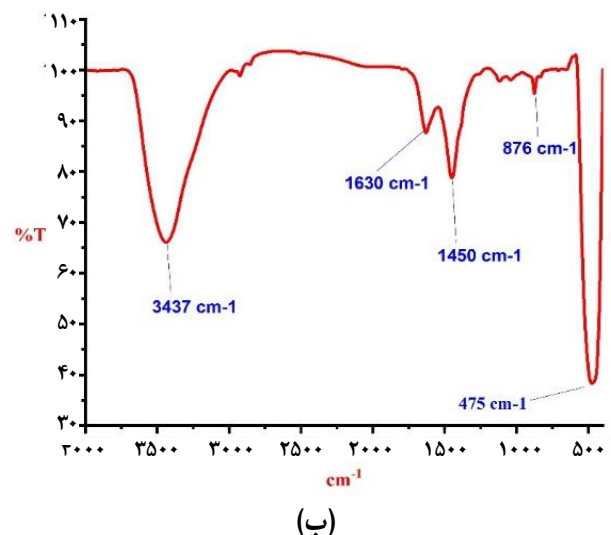
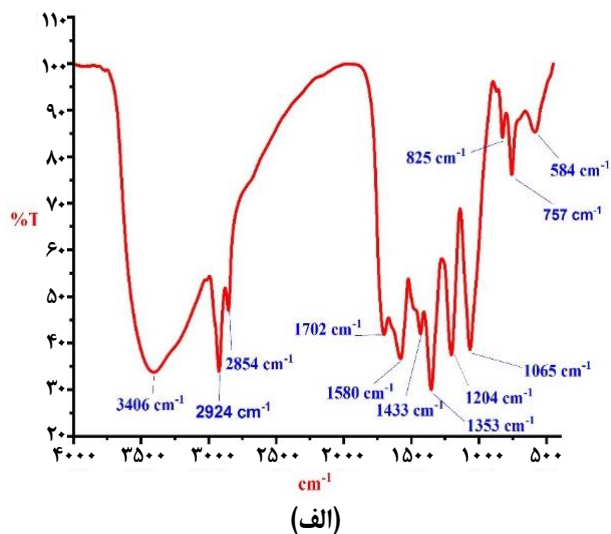
شکل ۲ - طیف UV-Vis محلول روی‌اکسید در شرایط متفاوت

الکترونیکی و نوری نانوذرات بدهد. بر این اساس در سنتز نانوذرات روی‌اکسید از طیف UV-Vis برای ردیابی و بهینه‌سازی شرایط واکنش استفاده شد. در شکل ۲ قسمت الف ابتدا در دمای محیط و  $pH$  محلول عصاره نیلوفر آبی که حدوداً ۳ می‌باشد، نسبت‌های مختلفی از عصاره و روی‌استات با هم ترکیب و توسط طیف UV-Vis ردیابی شدند همانطور که در شکل مشخص است نسبت بهینه عصاره به روی‌استات بر اساس پهنای باند ۱ به ۲ می‌باشد. پس از بهینه‌سازی نسبت‌ها، واکنش تهیه نانوذرات روی‌اکسید در  $pH$  مختلف مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲ قسمت ب) که با توجه به پهنای پیک و شدت جذب بهترین  $pH$  حدود ۱۰ می‌باشد. در انتها دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲ قسمت ج) و بهترین دما ۵۰ درجه سلسیوس گزارش شد.

$pH$  نقش مهمی در کنترل ذرات و ساختار کریستال‌ها ایفا می‌کند. در فرایند سنتز نانوذرات می‌تواند بر اندازه، شکل و توزیع ذرات تاثیر بگذارد. همانگونه که در روش‌های شیمیایی و هیدروترمال تغییر  $pH$  بر هسته‌زایی، رشد و شکل کریستال تاثیر گذاشته و با تغییر  $pH$  ساختار کریستال و اندازه ذرات بهینه شود. در محیط قلیایی، تجمع (به هم پیوستن) نانوذرات اطراف هسته به منظور تشکیل نانوذرات جدیدتر اتفاق می‌افتد. در واقع در  $pH$  قلیایی، تعداد زیادی از نانوذرات با قطر کوچکتر تشکیل می‌گردد. بعلاوه در  $pH$  بالاتر، شکل اکثر نانوذرات حاصل کروی و ده وجهی است تا بیضوی. این نتیجه‌ها نشان دهنده نقش بسیار مهم  $pH$  در کنترل شکل و سایز نانوذرات روی‌اکسید سنتز شده می‌باشد [۴۰]. همچنین سنتز روی‌اکسید توسط عصاره بدست آمده نسبت به تغییر دما نتیجه‌های متفاوت و معناداری را نشان دادند، این نتیجه‌ها به وضوح تاثیر دما را بر روی سنتز نانوذرات روی‌اکسید نشان داد. بیشترین بازده و بهترین حالت برای عصاره نیلوفر آبی و محلول روی‌استات با نسبت ۱:۲، دمای محیط (پس از گذشت ۲ ساعت)، و در  $pH=10$  بود چون در این حالت نانوذرات سنتز شده افزایش شدت جذب UV-Vis را به خوبی در طول موج ۳۱۵ nm نشان دادند.

#### بررسی نتیجه‌های حاصل از طیف سنجی مرئی-فراابنفش

افزایش عصاره نیلوفر آبی به محلول روی‌استات به تدریج باعث تغییر رنگ محلول از زرد به قهوه‌ای شد. پیشرفت سنتز نانوذرات روی‌اکسید توسط UV-Vis ردیابی شد. چندین پارامتر مهم در طیف‌سنجی UV-Vis وجود دارد که می‌تواند در سنتز و شناسایی نانوذرات موثر باشند. موقعیت پیک جذبی می‌تواند اطلاعاتی درباره اندازه و شکل نانوذرات بدهد. به‌عنوان مثال، نانوذرت روی‌اکسید معمولاً پیک جذبی در محدوده ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر دارند. عرض پیک جذبی در نیمه پهن می‌تواند اطلاعاتی درباره توزیع اندازه ذرات بدهد. عرض کمتر نشان‌دهنده توزیع اندازه یکنواخت‌تر است. شدت پیک جذبی می‌تواند به غلظت نانوذرات در محلول اشاره کند. شدت بیشتر نشان‌دهنده غلظت بالاتر نانوذرات است. البته باید توجه داشت که در UV-Vis همیشه بالاتر بودن شدت جذب در طیف به معنی بهتر بودن نیست. می‌تواند نشان‌دهنده غلظت بیشتر نانوذرات باشد. اما باید توجه داشت که این غلظت بالاتر می‌تواند به دلیل تجمع ذرات باشد که ممکن است عملکرد آنها را تحت تاثیر قرار دهد. علاوه بر این شدت جذب بالاتر می‌تواند نشان‌دهنده پراکندگی نور و یا اثرات دیگر باشد که ممکن است نتیجه‌ها را تفسیرپذیر کند. از طرفی پهنای باند کمتر (باند باریک‌تر) در طیف معمولاً به معنی تشکیل نانوذرات یکنواخت‌تر و با اندازه‌های کمتر متنوع است. از طرفی این قضیه می‌تواند نشان‌دهنده کنترل بهتر در فرایند سنتز و کاهش تجمع ذرات باشد که عملکرد بهتری را ایجاد می‌کند. در نانوذرات نیمه‌هادی انتقال باند می‌تواند اطلاعاتی درباره ویژگی‌های



شکل ۳ - طیف FT-IR نمونه نانو ذره روی اکسید شدن (الف) قبل از کلسینه شدن (الف)، بعد از کلسینه شدن (ب)

که  $d$  فاصله سطوح کریستال،  $\lambda$  طول موج پرتو مورد استفاده در دستگاه،  $\theta$  زاویه تفرق و  $n$  یک عدد صحیح،  $D$  اندازه کریستال،  $B$  پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع و  $K$  مشخصه پرتو است. ساختار بلوری و اندازه متوسط نانوذرات روی اکسید با روش XRD شناسایی شد. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است بر الگوی XRD نانوذرات ZnO پیک‌هایی قوی در زاویه‌های  $31.7^\circ$ ،  $34.4^\circ$  و  $36.2^\circ$  درجه مشاهده می‌شود که به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) مربوط می‌شوند. این نتیجه‌ها بیانگر یک فاز هگزاگونال برای نانوذرات ZnO می‌باشد [JCPDS: 01-076-0704] [۴۲]. همچنین بر اساس XRD و محاسبات دبای-شرر اندازه نانوذرات روی اکسید حاصل از عصاره نیلوفر آبی طبق محاسبات فوق تقریباً  $32/3$  نانومتر تشخیص داده شد.

بنابراین با توجه به عرض پیک جذبی در نیمه پهن و شدت جذب آن می‌تواند شرایط بهینه برای سنتز نانوذرات روی اکسید با نسبت ۱:۲ (عصاره: روی استات) در  $pH=10$  و دمای  $50^\circ C$  درجه سلسیوس باشد.

### نتیجه‌های حاصل از طیف FT-IR نانوذرات روی اکسید

برای خارج نمودن ساختار نانوذرات از حالت آمورف و بررسی ساختار آنها، مقداری از نانوذرات ZnO سنتز شده توسط گیاه در دمای  $500^\circ C$  درجه سلسیوس به مدت سه ساعت حرارت داده شد تا لایه آلی متصل به نانوذره از بین رفته و پودر سفیدرنگی ایجاد گردید. طیف FT-IR قبل و بعد از کلسینه کردن نانوذرات با هم مقایسه شدند. مقایسه طیف‌ها حضور لایه نازکی از ترکیبات شیمیایی گیاه را روی نانوذرات ثابت می‌کند. در طیف FT-IR نانو ذره ZnO حاصل از پیوستن توسط عصاره گل نیلوفر آبی (شکل ۳-الف) فرکانس کششی Zn-O در ناحیه  $500-450$  cm⁻¹ ظاهر شد. فرکانس کششی OH در ناحیه  $3400$  cm⁻¹، فرکانس کششی  $CH_{Aliphatic}$  در ناحیه زیر  $3000$  cm⁻¹، فرکانس کششی C=O و C=C در ناحیه  $1580$  و  $1702$  cm⁻¹ و فرکانس کششی C-O در ناحیه  $1065-350-250$  cm⁻¹ ظاهر شدند. پیک پهن در ناحیه  $3500-2500$  cm⁻¹ نیز مربوط به فرکانس کششی گروه‌های OH می‌باشد. این پیک‌ها مربوط به ترکیبات شیمیایی موجود در عصاره گیاه می‌باشد که پوشش نازکی بر روی نانوذرات تشکیل می‌دهند. بعد از کلسینه کردن نانوذرات روی اکسید (شکل ۳-ب) این لایه از بین رفته و ارتعاشات کششی Zn-O در ناحیه  $475$  cm⁻¹ ظاهر می‌شود. پیک در حدود  $3600-3400$  cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH می‌باشند که ممکن است بدلیل جذب رطوبت باشد.

### بررسی نتیجه‌های حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس

بررسی صحت سنتز یک نانوذره پودری و تعیین اندازه‌ی آن، تکنیک پراش پرتوی x یکی از پر قدرت‌ترین روش‌های مورد استفاده است. پس از سنتز نانوذرات و رسم طیف پراش پرتوی x آن همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده شده است برای نانوذرات روی اکسید چند پیک مشخص مشاهده شده است. طیف به دست آمده با طیف گزارش شده برای روی اکسید در مقالات [۹-۶] تقریباً نزدیک است. شکل ۴ طیف بدست آمده برای نانوذره روی اکسید را نشان می‌دهد. مقایسه طیف‌های ارائه شده در این پروژه بیانگر سنتز نانوذره روی اکسید توسط گیاه نیلوفر سفید آبی می‌باشد.

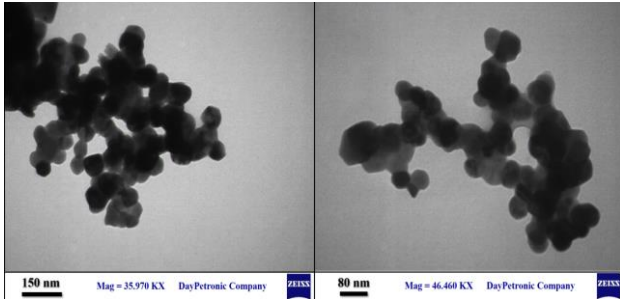
محاسبات اندازه نانوذرات روی اکسید بر اساس معادله دبای-شرر [۴۱]:

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta, n\lambda = 2d \sin\theta$$

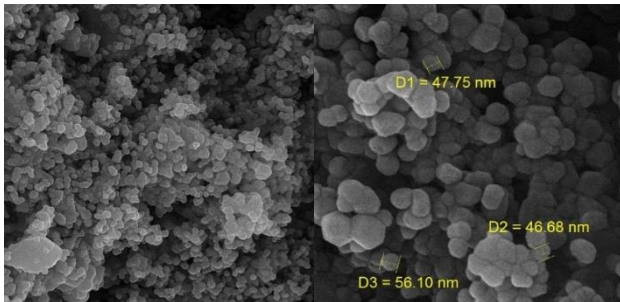
$$D = 0.9 * 2d \sin\theta / B \cos\theta$$

$$D = 1.8d \sin\theta / B$$

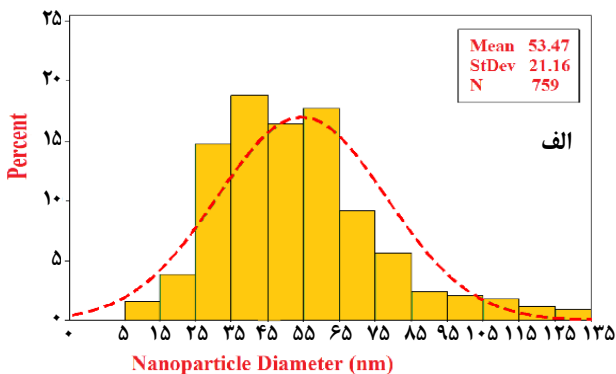
(۱) Full Width at Half Maximum (FWHM)



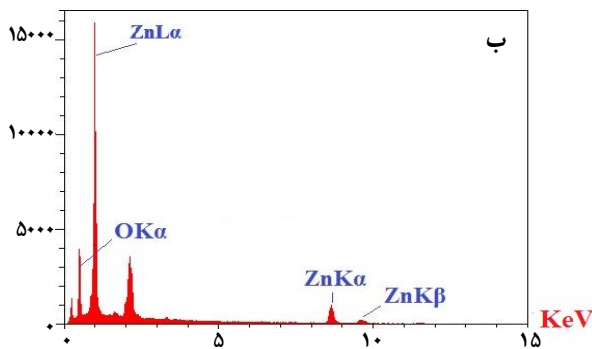
شکل ۵ - تصویر TEM نانوذرات روی اکسید



شکل ۶ - تصویر SEM نانوذرات روی اکسید



الف

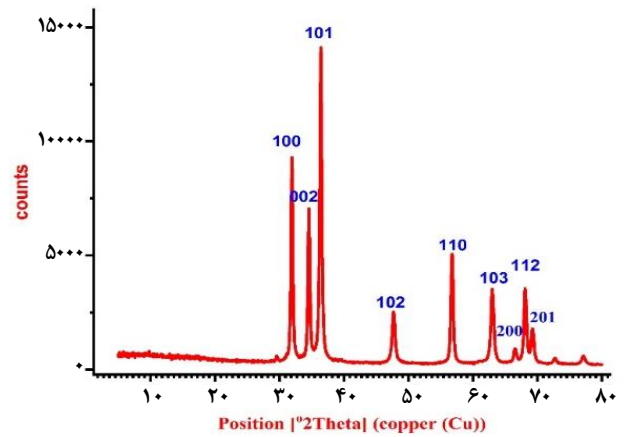


ب

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	Wt%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Pk/Bg
O	Ka	306.8	242.648	0.5299	0.3779	59.15	85.54	0.6388		0.00	42.89
											8
Zn	Ka	178.1	2.1192	0.4701	0.3352	40.85	14.46	0.8206		0.00	13.30
				1.0000	0.7131	100.00	100.00			0.00	

شکل ۷ - نمودار توزیع اندازه ذرات (الف)،

نمودار EDS نانوذرات روی اکسید و درصد عناصر حاصل از آن (ب)



No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	Peak pos. [°2Th]	B struct. [°2Th]	Crystallite size [Å]
1	0.349	0.09	36.362	0.259	232

شکل ۴ - طیف XRD نمونه نانو ذره روی اکسید

**بررسی نتیجه‌های حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)**  
ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات روی اکسید سنتز شده توسط عصاره نیلوفر آبی از منطقه شمال ایران با دستگاه TEM مورد بررسی قرار گرفت شکل ۵. در تصویر بدست آمده از TEM بیشتر نانوذرات تقریباً گروی می‌باشند. بر اساس TEM اندازه ذرات به طور متوسط ۴۰-۶۰ nm می‌باشند.

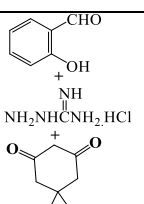
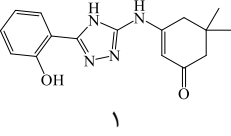
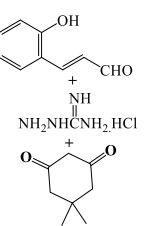
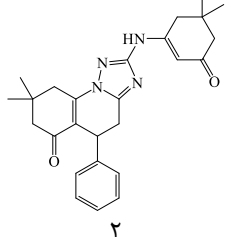
**بررسی نتیجه‌های حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)**  
تصاویر SEM نشان‌دهنده ریخت‌شناسی و سایز ذرات روی اکسید می‌باشد. این تصاویر نشان می‌دهند که بیشتر نانوذرات تقریباً گروی بوده و تعداد کمی از آنها به چندظلعی تبدیل شدند. قطر و اندازه ذرات اندازه‌گیری شده بیشتر نانوذرات در محدوده ۳۰ تا ۷۰ نانو متر قرار دارند (شکل ۶).

**بررسی نتیجه‌های حاصل از EDS نانوذرات روی اکسید**  
آنالیز EDS برای تایید عناصر موجود در روی اکسید سنتز شده انجام شد. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود نمودار EDS عناصر موجود در ZnO را تایید می‌کند. تجزیه و تحلیل EDS حضور روی و اکسیژن را در نانوذره روی اکسید نشان می‌دهد. از آنجایی که در آنالیز EDS لازم است نمونه مورد نظر هادی الکتریسیته باشد، قبل از آزمایش سطح نمونه‌ها از لایه بسیار نازکی از طلا و یا کربن پوشش می‌دهند (طوری که این پوشش کمترین وزن اتمی ممکن را داشته باشد و حاوی عناصر مورد نظر نباشد). به همین جهت پیک مربوط به آنها در EDS ظاهر می‌گردد. با توجه به نمودار توزیع اندازه ذرات، سایز ذرات در محدوده ۲۵ تا ۸۵ نانومتر گسترش دارند که ناحیه ماکزیمم این نمودار با محدوده ۳۰ تا ۷۰ نانومتر در SEM و TEM مطابقت دارد.

جدول ۱ - بهینه سازی حلال و کاتالیزگر برای سنتز مشتقات ۱،۲،۴-تری آزول

ردیف	حلال	ZnO NPs (کاتالیزگر(گرم)	زمان(دقیقه)	بازده(%)
۱	EtOH	-	۱۲۰	جزئی
۲	EtOH	۰/۰۵	۹۰	۸۵
۳	EtOH	۰/۰۷	۹۰	۹۴
۴	EtOH	۰/۱	۹۰	۹۴
۵	THF <sub>dry</sub>	-	۹۰	جزئی
۶	THF <sub>dry</sub>	۰/۰۵	۹۰	۶۱
۷	THF <sub>dry</sub>	۰/۰۷	۹۰	۸۶
۸	THF <sub>dry</sub>	۰/۱	۱۲۰	۸۷
۹	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sub>dry</sub>	-	۱۲۰	جزئی
۱۰	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sub>dry</sub>	۰/۰۵	۹۰	۴۶
۱۱	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sub>dry</sub>	۰/۰۷	۹۰	۶۲
۱۲	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sub>dry</sub>	۰/۱	۱۲۰	۶۳
۱۳	CH <sub>3</sub> CN	-	۱۲۰	جزئی
۱۴	CH <sub>3</sub> CN	۰/۰۵	۹۰	۷۳
۱۵	CH <sub>3</sub> CN	۰/۰۷	۹۰	۸۵
۱۶	CH <sub>3</sub> CN	۰/۱	۱۲۰	۸۴
۱۷	H <sub>2</sub> O	-	۱۲۰	جزئی
۱۸	H <sub>2</sub> O	۰/۰۵	۹۰	۳۵
۱۹	H <sub>2</sub> O	۰/۰۷	۹۰	۴۶
۲۰	H <sub>2</sub> O	۰/۱	۱۲۰	۴۸
۲۱	DMF	-	۱۲۰	جزئی
۲۲	DMF	۰/۰۵	۹۰	۷۹
۲۳	DMF	۰/۰۷	۹۰	۸۷
۲۴	DMF	۰/۱	۱۲۰	۸۷
۲۵	بدون حلال	-	۱۲۰	جزئی
۲۶	بدون حلال	۰/۰۵	۱۲۰	۴۳
۲۷	بدون حلال	۰/۰۷	۱۲۰	۵۸
۲۸	بدون حلال	۰/۱	۱۲۰	۵۹

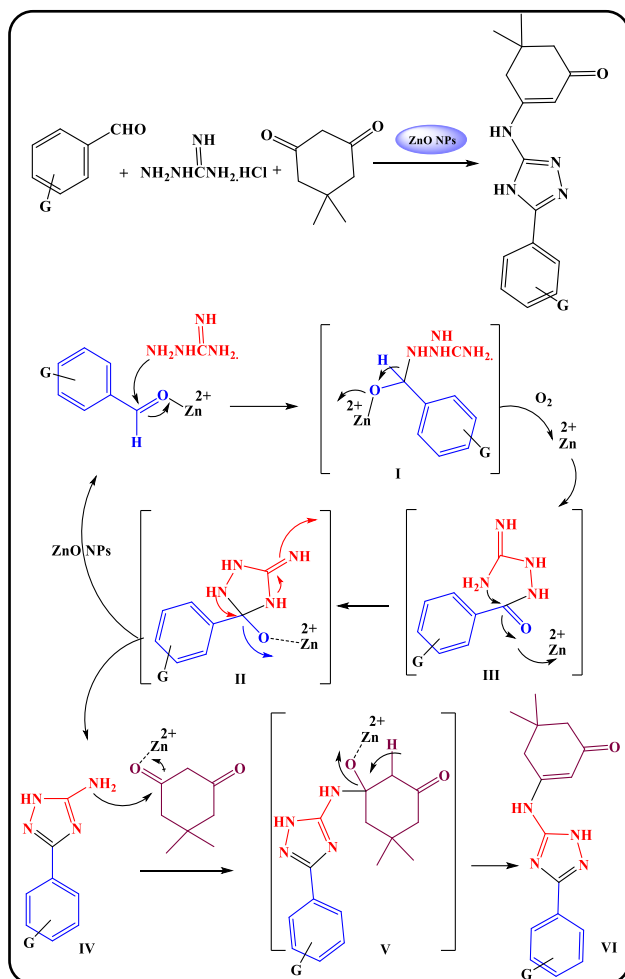
جدول ۲ - سنتز مشتقات ۱،۲،۴-تری آزول در حضور کاتالیزگر ZnO NPs

ردیف	مواد اولیه	محصول	زمان (دقیقه)	بازده %
۱			۹۰	۸۵
۲			۹۰	۸۶

### بهینه سازی شرایط واکنش جهت سنتز مشتقات تری آزول در حضور کاتالیزگر ZnO NPs

از نانوذرات روی اکسید بدست آمده به عنوان کاتالیزگر مناسب جهت سنتز مشتقات تری آزول استفاده گردید. در مرحله اولیه بررسی، واکنش مدل واکنش دی مدون، آمینوگوانیدین و ۳-نیتروبنزآلدئید با استفاده از مقادیر مختلف ZnO NPs در شرایط مختلف حلال و بدون حلال انجام شد. حلال‌ها نقش مهمی در سنتز تری آزول‌ها در حضور نانوذرات روی اکسید دارند. حلال مناسب می‌تواند بر سرعت واکنش، بازدهی محصول، پراکندگی بهتر نانوذرات روی اکسید، پایداری و فعالیت کاتالیزگری آنها موثر باشد. برخی از حلال‌ها می‌توانند به پایداری نانوذرات کمک کنند و از تجمع آنها جلوگیری کرده و موجب افزایش کارایی کاتالیزگر شوند. از طبق جدول ۱ بهترین حلال برای سنتز ترکیب ۱، اتانول بود. بین حلال‌های استفاده شده، اتانول با قطبیت متوسط به حل شدن واکنش دهنده‌ها و پراکندگی نانوذرات کمک کرده تا واکنش‌ها با کارایی بیشتری انجام شوند. اتانول می‌تواند به پایداری نانوذرات روی اکسید کمک کرده و از تجمع آن‌ها جلوگیری کند، که این امر به افزایش سطح تماس و فعالیت کاتالیزگری منجر می‌شود. به همین جهت به عنوان بهترین حلال در سنتز تری آزول‌ها در حضور نانوذرات روی اکسید عمل کرده و بازده محصولات در حضور این حلال افزایش نشان داده است. علاوه بر حلال، مقدار کاتالیزگر هم در این دسته از واکنش‌ها بهینه شد. بدون حضور کاتالیزگر، محصول مورد نظر پس از ۲ ساعت واکنش به مقدار جزئی تشکیل شد (جدول ۱، ردیف ۱). اما در حضور ZnO NPs، محصول واکنش پس از ۱/۵ ساعت رفلاکس در حلال اتانول با بازده نسبتاً خوب تولید شد. طبق جدول ۱ بازده محصول با افزایش میزان کاتالیزگر بهبود نیافت، در حالی که با کاهش میزان کاتالیزگر کاهش یافت. بهترین نتیجه‌ها با ۰/۰۷ گرم از کاتالیزگر ZnO NPs بدست آمد. کاتالیزگر بازیافت شد و سه بار با اتانول و سه بار با آب (یک در میان) شسته شد. سپس در دمای ۱۰۰ درجه دو ساعت حرارت دید تا مجدداً برای واکنش جدید مورد استفاده قرار گیرد.

پس از بهینه سازی شرایط واکنش، از کاتالیست مربوط برای سنتز مشتقات تری آزول دیگر استفاده گردید. نتیجه‌ها در جدول ۲ خلاصه شده است و تقریباً در همه موارد واکنش‌ها در طی ۹۰ دقیقه به آرامی پیش رفتند و محصولات مربوط با بازده خوب بدست آمدند. محصولات با طیف FT-IR، NMR و آنالیز عنصری شناسایی شدند، که نتیجه‌های آنها در بخش ۲-۲ ارائه گردید.



شمای ۱ - مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ۱،۲،۴-تری آزول در حضور ZnO NPs

### مقایسه کاتالیزگر ZnO NPs با سایر کاتالیزورها و بازافت آن

برای بررسی کارایی نانوذرات روی اکسید، برخی از نانوذرات اکسید فلزها دیگر، برای سنتز مشتقات ۱،۲،۴-تری آزول مقایسه شدند. نتایج آن در جدول ۳ خلاصه شد. نانوذرات اکسید فلز طبق روش‌های گزارش شده قبلی سنتز شدند [۱، ۱۸، ۲۷، ۳۰] همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، بهترین کاتالیزگر برای سنتز مشتقات ۱،۲،۴-تری آزول نانوذرات روی اکسید سنتز شده توسط عصاره گل‌های نیلوفر آبی می‌باشد. استفاده از این اکسید فلزی به عنوان کاتالیزگر چندین مزیت از جمله بازده عالی، زمان واکنش کوتاه، یک روش ساده و استفاده از اتانول را به عنوان حلال سبز ارائه می‌دهد. البته اندازه و شکل نانوذرات روی اکسید، پایداری و خلوص و فعالیت کاتالیزگری آنها از جمله عواملی می‌باشند که توسط عصاره گیاهان مختلف تحت تاثیر قرار می‌گیرند و بر اساس نوع عصاره گیاه متفاوت می‌باشند. این عوامل بیشتر به ترکیبات شیمیایی موجود در عصاره و نحوه تعامل آنها با سطح نانوذرات بستگی دارد [۴۵-۴۳]. روی اکسید بالک به دلیل سطح کمتر و اندازه بزرگتر دارای فعالیت کاتالیزگری بسیار کمتری می‌باشد.

ادامه جدول ۲

بازده %	زمان (دقیقه)	محصول	مواد اولیه	شماره
۹۴	۹۰			۳
۹۲	۹۰			۴
۹۶	۹۰			۵
۹۰	۹۰			۶

### مکانیسم پیشنهادی واکنش تهیه مشتقات ۱،۲،۴-تری آزول

مکانیسم احتمالی برای انجام واکنش آلدهیدهای آروماتیک با آمینو گوانیدین و دی‌مدون توسط کاتالیزگر ZnO NPs در شکل زیر نشان داده شده است. ابتدا گروه کربونیل آلدهید به وسیله کاتالیزگر نانوذرات اکسید فلز روی فعال می‌شود،  $\text{NH}_2$  آمینو گوانیدین به کربن کربونیل حمله کرده و حدواسط I تشکیل می‌شود. این حدواسط در حضور کاتالیزگر و اکسیژن هوا اکسید شده [۱۰، ۱۱] تا حدواسط II و III تشکیل شود. سپس با حذف مولکول آب ترکیب شماره IV تشکیل می‌گردد که در اثر واکنش با دی‌مدون محصول نهایی تولید می‌گردد (شمای ۱).

جدول ۴ - بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزگر ZnO NPs

بازده	شماره بازیافت و استفاده مجدد
۹۴	۱
۹۴	۲
۹۲	۳
۹۰	۴
۹۰	۵

هنگامی‌که آن توسط XRD شناسایی گردید. و در طیف FT-IR گروه عاملی Zn-O در ناحیه  $475\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد. ریخت‌شناسی و اندازه ذرات توسط TEM و SEM بررسی شد. مزیت روش بیوستز نانوذرات روی اکسید نسبت به روش‌های سنتز شیمیایی، شرایط ملایم، ساده، ارزان و دوستدار محیط زیست می‌باشد. نانوذرات بدست آمده به‌عنوان کاتالیزگر مناسب در اکسایش ایمین‌ها و سنتز ترکیبات هتروسیکل مورد استفاده قرار گرفتند. با توجه به کاربرد ترکیبات ۱،۲،۴-تری‌آزول در تهیه ترکیبات دارویی و زیستی، در این پروژه سعی شد روشی ساده و کارآمد برای تهیه این ترکیبات ارائه گردد. در سنتز بعضی از مشتقات تری‌آزول از نانوذرات روی اکسید به‌عنوان کاتالیزگر در حلال اتانول (به‌عنوان حلالی سبز) و در شرایط رفلاکس استفاده شد. از واکنش آلدهید، آمینوگوانیدین و دی‌مدون در حضور کاتالیزگر روی اکسید مشتقات جدیدی از ۱،۲،۴-تری‌آزول در شرایط ملایم با راندمان بالا تشکیل شد. سرعت واکنش نسبت به روش‌های دیگر نسبتاً خوب بوده و همچنین پس از اتمام واکنش کاتالیزگر قابل بازیافت و استفاده مجدد بود.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم شهر که امکانات لازم برای اجرای پروژه فوق را فراهم نمودند کمال قدردانی و تشکر را دارند.

جدول ۳ - مقایسه کاتالیزگرهای مختلف برای سنتز ترکیب ۳ در اتانول

بازده %	زمان (ساعت)	مقدار کاتالیزگر (درصد مولی)	کاتالیزگر	ردیف
۷۸	۳	۵	ZnO-CaO NPs [18]	۱
۵۳	۳	۵	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MNPs [1]	۲
۶۸	۳	۵	(MWCNTs)-COOH/CdO [30]	۳
۷۲	۳	۵	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [27]	۴
۹۴	۱/۵	۵	ZnO NPs	۵
۴۳	۳	۵	ZnO bulk	۶

پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر به راحتی توسط سانتریفیوژ (۸۰۰۰ دور در دقیقه) جدا شد، با اتانول و آب شسته شد و در آن به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد، تا مجدداً در واکنش استفاده شود. سپس کاتالیزگر بازیافت شده در همان شرایط به مخلوط واکنش جدید اضافه شد و ۴ بار بدون از دست دادن قابل توجه فعالیت، مجدداً استفاده گردید (جدول ۴). بازیافت بیشتر نانوکاتالیست منجر به از بین رفتن تدریجی کاتالیزگر در مراحل بازیابی و شستشو می‌گردد.

### نتیجه‌گیری

عصاره گل نیلوفر آبی توسط اتانول استخراج شد. سپس نانوذرات روی اکسید در شرایط بهینه دمای ۵۰ °C و pH=10 توسط عصاره گیاه و استات روی با نسبت ۱:۲ سنتز شد. سنتز نانوذرات توسط UV-Vis ردیابی شد بهترین طیف، با توجه به عرض کمتر پیک جذبی در نیمه پهن و شدت جذب بیشتر آن با طول موج ماکزیمم در ناحیه ۳۱۵ nm به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. نانوذرات تشکیل شده جداسازی، خشک و کلسینه گردید تا لایه آلی حاصل از ترکیبات شیمیایی گیاه از روی ذرات حذف‌شده و در حرارت بالا نانوذرات Zn(OH)<sub>2</sub> به نانوذرات ZnO تبدیل گردید. در انتها ساختار بلور

### مراجع

- [1] Rostami Z., Rouhanizadeh M., Nami N., Zareyee D., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles (MNPs) as an Effective Catalyst for Synthesis of Indole Derivatives. *Nanochemistry Research*, **3(2)**: 142-148 (2018).
- [2] Wang J., Wang G., Hao J., Wang S., Fast and Simple Preparation of Supercapacitor with CoMoO<sub>4</sub> as Electrode and Study of its Photocatalytic Performance. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **42(8)**: 2405-2417 (2023).
- [3] Kumar M., Rani M., Ansari J.R., Chemical Methods for Producing Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: A Review. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **43(5)**: 1850-1871 (2024).

- [4] Akbari M., Sharifnia S., Iodide Adsorption from Water and Wastewater Using a Selective Hydrated Zr (IV) Oxide Particle-Impregnated Anion Exchange Resin; Batch and Column Studies. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **42(12)**:4033-4048 (2023).
- [5] Abdus Subhan M.d., Neogi N., Choudhury K.P. Industrial Manufacturing Applications of Zinc Oxide Nanomaterials: A Comprehensive Study. *Nanomanufacturing*, **2(4)**:265-291 (2022).
- [6] Zhou X-Q., Hayat Z., Zhang D-D., Li M-Y., Hu S., Wu Q., Cao Y-F., Yuan Y., Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Modification, and Applications in foOd and Agriculture. *Processes*, **11(4)**: 1193 (2023).
- [7] Mousavi S.F., Hossaini Z., Rostami-Charati F., Nami N., Synthesis of Benzochromene Derivatives Using Reusable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Magnetic Nanoparticles: Study of Antioxidant and Antibacterial Activity. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **42(9)**: 6732-6749 (2022).
- [8] Hong R.Y., Chen L.L., Li J.H., Li H.Z., Zheng Y., Ding J., Preparation and Application of Polystyrene-Grafted ZnO Nanoparticles. *Polymers for Advanced Technologies*, **18**: 901-909 (2007).
- [9] Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L., Liu D.Q., Zheng Y., Ding J., Synthesis, Surface Modification and Photocatalytic Property of ZnO Nanoparticles. *Powder Technology*, **189**: 426-432 (2009).
- [10] Li B., Tayeb R., Esmaeili E., Namaghi M.S., Malek B., Selective Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes with air by Magnetic WO<sub>3</sub>ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *In Situ Photochemical Synthesis of 2-Substituted Benzimidazoles*. *RSC Adv.*, **10**: 40725-40738 (2020).
- [11] Handore K., Bhavsar S., Horne A., Chhattise P., Mohite K., Ambekar J., Chabukswar V., Novel Green Route of Synthesis of ZnO Nanoparticles by Using Natural Biodegradable Polymer and its Application as a Catalyst for Oxidation of Aldehydes. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **51(12)**: 941-947 (2014).
- [12] Moriyuki S., Kawata A., Morito S., Sato Y., Preparation and Properties of Polymer/Zinc Oxide Nanocomposites Using Functionalized Zinc Oxide Quantum Dots. *European Polymer Journal*, **44**: 3430-3438 (2008).
- [13] Wook C.D., Kim B.C., Characterization on Polystyrene/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared from Solution Mixing. *Polymers for advanced technologies*, **16**: 846-850 (2005).
- [14] Erjun T., Cheng G., Ma X., Preparation of Nano-ZnO/PMMA Composite Particles Via Grafting of the Copolymer onto the Surface of Zinc Oxide Nanoparticles. *Powder Technology*, **161**: 209-214 (2006).
- [15] Abbasian M., Preparation of Reactive and Thermal Stable Hyperbranched Graft Copolymers/Clay Nanocomposite Via 'Living'free Radical Polymerization. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **6**: 168-178 (2010).
- [16] Enis D., Jeremić K., Nedeljković J.M., In Situ Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in a Solution of Surface Modified TiO<sub>2</sub> and Nanoparticles. *European Polymer Journal*, **43**: 3719-3726 (2007).

- [17] Agrawal M., Pich A., Zafeiropoulos N.E., Gupta S., Pionteck J., Simon F., Stamm M., Polystyrene-ZnO Composite Particles with Controlled Morphology. *Chemistry of Materials*, **19**: 1845-1852 (2007).
- [18] Heidarzadeh T., Nami N., Zareyee D., Synthesis of Indole Derivatives Using Biosynthesized ZnO-CaO Nanoparticles as an Efficient Catalyst, *Journal of Nano Research*, **66**: 61-71 (2021).
- [19] Li Y-Q., Fu S-Y., Yiu-Wing Mai., Preparation and Characterization of Transparent ZnO/Epoxy Nanocomposites with High-UV Shielding Efficiency. *Polymer* **47**: 2127-2132 (2006).
- [20] Okada T., Suehiro J., Synthesis of Nano-Structured Materials by Laser-Ablation and Their Application to Sensors. *Applied Surface Science*, **253 (19)**: 7840-7847 (2007).
- [21] Hongqiang W., Li C., Zhao H., Li R., Liu J., Synthesis, Characterization, and Electrical Conductivity of ZnO with Different Morphologies, *Powder technology*, **239**: 266-271 (2013).
- [22] Moulahi A., Sediri F., Pencil-Like Zinc Oxide Micro/Nano-Scale Structures: Hydrothermal Synthesis, Optical and Photocatalytic Properties. *Materials Research Bulletin*, **48**: 3723-3728 (2013).
- [23] Banerjee P., Chakrabarti S., Maitra S., Dutta B.K., Zinc Oxide Nano-Particles–Sonochemical Synthesis, Characterization and Application for Photo-Remediation of Heavy Metal. *Ultrasonics sonochemistry*, **19**: 85-93 (2012).
- [24] El Ghoul J., Barthou C., El Mir L., Synthesis by Sol–Gel Process, Structural and Optical Properties of Nanoparticles of Zinc Oxide Doped Vanadium. *Superlattices and Microstructures*, **51**: 942-951 (2012).
- [25] Altıntaş Y.Ö., Durucan C., Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Elaborated by Microemulsion Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **506**: 944-949 (2010).
- [26] Kaveh S., Norouzi B., Nami N., Mirabi A., Phytochemical Synthesis of CdO Nanoparticles: Fabrication of Electrochemical Sensor for Quantification of Cefixime. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**: 8932-8943 (2021).
- [27] Kazemi S.M., Nami N., Yahyazadeh A., Bio-Directed Synthesis of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs by Hibiscus Syriacus Ardens Flower Extract as an Effective Catalyst in the Preparation of Benzimidazole Derivatives. *Nanochemistry Research*, **6(2)**: 149-163 (2021).
- [28] Asadi Z., Nami N., Hosseinzadeh M., Green Synthesis and Characterization of SILVER Nanoparticles (Ag NPs) Using White Water Lily Flower Extraction Species *Nymphaea Alba* of *Nymphaeaceae* Family. *Iran. J. Organ. Chem.*, **10**: 2403-2408 (2018).
- [29] Mohamadi A.R., Nami N., Norouzi B., Bio-Directed Synthesis of Platinum Nanoparticles by *Nymphaea Alba* Extract: Fabrication of a Novel Non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31(21)**: 18721-18731 (2020).
- [30] Kaveh S., Nami N., Norouzi B., Mirabi A., Biosynthesis of (MWCNTs)-COOH/CdO Hybrid as an Effective Catalyst in the Synthesis of Pyrimidine-Thione Derivatives by Water Lily Flower Extract. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **51(11)**: 1459-1470 (2021).

- [31] Li Q.Q., Huang J.Y., Ji J.B., Meng Q.G., Yang C.J., *The Goddess of Aquatic Flowers-Water Lily*. *Practical Forestry Technology*, **10**: 45-46 (2005).
- [32] Shi Y.F., *Excellent Aquatic Flowers-Lotus and Water Lily*. *China Fruit & Vegetable*, **8**: 40-41 (2009).
- [33] Bown D., *Encyclopedia of Herbs and Their Uses*. London, New York, Stuttgart, Moscow: Dorling Kindersley. Limited, 317 (1995).
- [34] Sabouri Z., Sabouri M., Moghaddas S.S.T.H., Mostafapour A., Samarghandian S., Darroudi M., *Plant-Mediated Synthesis of Ag and Se Dual-Doped ZnO-CaO-CuO Nanocomposite Using *Nymphaea Alba* L. Extract: Assessment of Their Photocatalytic and Biological Properties*. *Biomass Conv. Bioref.*, (2023).
- [35] Heravi M.M., Beheshtiha Y.S., Oskooie H.A., Nami N., *Synthesis and Characterization of Novel Heterocyclic System: 1, 2, 4-Triazolo [3, 4-b] 1, 3-Thiazin-4-Ones*, *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, **8(3)**: 245-246 (1999).
- [36] Nami N., Gholami F., Vahedi H., Nami N., *Synthesis of Thiadiazine and Triazino[3,4-b]thiadiazine Derivatives*. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **182(9)**: 2157-2162 (2007).
- [37] Nami N., Lale Mohammadi S., *One-Pot Facile Synthesis of New 1, 2, 4-Triazolidine Derivatives Using Sodium Borohydride and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles (MNPs)*. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **13(4)**: 347-357 (2017).
- [38] Nami N., Forozani M., Khosravimoghadam V., Taherinasab R., *Synthesis and Characterization of Mono-and Bicycle Heterocyclic Derivatives Containing 1, 2, 4-Triazole, 1, 3, 4-Thiadiazine and 1, 3-Thiazole Rings*. *E-Journal of Chemistry*, **9(1)**: 161-166 (2012).
- [39] Gupta O., Pradhan T., Chawla G., *An Updated Review on Diverse Range of Biological Activities of 1,2,4-Triazole Derivatives: Insight Into Structure Activity Relationship*. *Journal of Molecular Structure*, **1274 (2)**: 134487 (2023).
- [40] Diaz-Ortiz A., Prieto P., Carrillo J.R., Martin R., Torres I., *Applications of Metal-Free 1,2,4-Triazole Derivatives in Materials Science*. *Current Organic Chemistry*, **19(7)**: 568-584 (2015).
- [41] Warren B.E., *X-Ray Diffraction*. *Courier Corporation*. (1990).
- [42] Schulz H., Thiemann K.H., *Structure Parameters and Polarity of the Wurtzite Type Compounds Sic—2H and ZnO*. *Solid State Commun.*, **32**: 783-785 (1979).
- [43] Darvishi E., Kahrizi D., Arkan E., *Comparison of Different Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by the Green (Using *Juglans Regia* L. Leaf Extract) and Chemical Methods*. *Journal of Molecular Liquids*, **286**: 110831 (2019).
- [44] Fakhari S., Jamzad M., Kabiri Fard H., *Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles: A Comparison*. *Green Chemistry Letters and Reviews*, **12 (1)**: 19-24 (2019).
- [45] Narayana A., Bhat S.A., Fathima A., Lokesh S.V., Suryad S.G., Yelamaggad C.V., *Green and Low-Cost Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Application in Transistor-Based Carbon Monoxide Sensing*. *RSC Adv.*, **10**: 13532-13542 (2020).