

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های معدنی پلیمری حاوی یون نقره به عنوان ترکیبات بالقوه در تهیه نسل جدیدی از آنتی‌فولینگ‌ها

رامین زیباسرشت^۱، آریا اشجع اردلان^۲، زهره داودی^۳، پرتو کریمی^۴

rzi12@uclive.ac.nz

- ۱- دانشیار شیمی، دانشگاه علوم دریایی امام خمینی (ره) و دانشگاه علوم پزشکی اجا
- ۲- دانشیار بیولوژی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران- شمال
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بابل
- ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران- شمال و علوم پزشکی اجا

چکیده

یکی از مشکلات اساسی در توسعه صنایع دریایی، تجمع ناخواسته برخی از میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و جانوران دریایی بر روی شناورهای سطحی و سایر سازه‌های غوطه‌ور در آب است. این پدیده، باعث بروز مشکلاتی از قبیل خوردگی بدنه، کاهش سرعت، افزایش سوخت، افزایش دفعات پهلوگیری جهت تمیزکاری که در نهایت منجر به تحمیل هزینه‌های گزاف به این صنعت می‌شود. یکی از راه‌های مؤثر در مقابله با این پدیده، استفاده از پوشش‌هایی است که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و مخاطرات زیست محیطی کم‌تری نیز داشته باشند. در بخشی از مطالعات ما، برای نخستین بار یک کمپلکس فلزی پلیمری حاوی یون‌های نقره و آهن ساخته شد و به روش‌های متعارف از قبیل (NMR Spectroscopy, Mass Spectrometry, IR Spectroscopy، بلورشناسی به روش تفرق اشعه ایکس تک-بلور و تحلیل عنصری) شناسایی گردید. با توجه به ساختار شیمیایی آن در مقایسه با سایر ترکیبات ضدچسبنده موجود در بازار، به لحاظ شرایط مورد اشاره در بالا، از قابلیت‌های بالاتری برخوردار است. در این مقاله، نحوه سنتز و شناسایی این دسته از ترکیبات مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژگان کلیدی: آنتی‌فولینگ، بیوفولینگ، پلیمرهای معدنی، کمپلکس‌های فلزی، نقره.

تاریخ دریافت مقاله : ۹۳/۰۷/۱۳
تاریخ پذیرش مقاله : ۹۴/۰۴/۱۷

۱- مقدمه

بیوفولینگ‌ها^۱ آن دسته از گیاهان و جانوران دریایی هستند که با داشتن بدن یا پوسته‌های سخت پس از قرار گرفتن بر روی سطوح، محکم به محل استقرار خود چسبیده و با تخریب پوشش سطوح، شروع به تولید مثل و تکثیر می‌نمایند [۳-۱].

مشکلات ناشی از چسبیدن این دسته از موجودات دریایی به سطوح شناورهای سطحی شامل مواردی همچون افزایش وزن شناور تا چندین تن، ناصاف شدن بدنه، کاهش خواص هیدرودینامیکی، کاهش سرعت، افزایش مصرف سوخت تا ۴۰ درصد و افزایش مقدار گازهای گلخانه‌ای، افزایش زمان لازم برای حمل و نقل و افزایش خوردگی بوده و هزینه‌های تعمیر و نگهداری را به صورت قابل توجهی افزایش می‌دهد. مشکل رسوبات زیستی در مورد مبدل‌های حرارتی که از آب دریا استفاده می‌کنند، حساس‌تر است. چرا که با آلوده شدن سطح داخلی لوله‌ها، مسیر آن‌ها مسدود شده و سامانه کلاً متوقف می‌شود [۴-۶].

برای جلوگیری از این پدیده در صنایع دریایی از پوشش‌های آنتی‌فولینگ استفاده می‌شود. پوشش‌های آنتی‌فولینگ متنوعی با مکانیزم‌های مختلف وجود دارند که هر کدام کیفیت و طول عمر مشخصی دارند. یکی از مکانیزم‌های پوشش‌های ضد جلبک برای جلوگیری از نشستن رسوبات دریایی بر روی شناورها استفاده از انواع مواد سمی مانند ترکیبات سرب و جیوه، آرسنیک، قلع و مس می‌باشد. معروف‌ترین نوع رنگ‌های ضد جلبک سمی رنگ‌های TBT^۲ حاوی قلع و رنگ‌های حاوی مس هستند.

بسیاری از محققان زیست‌محیطی در حوزه دریا، دریافته‌اند که استفاده از این مواد آلودگی‌های زیست‌محیطی مخربی ایجاد کرده و آثار بسیار نامطلوبی بر روی بسیاری از جانداران دریایی به‌ویژه پستانداران دریایی از جمله دلفین‌ها دارد. این مواد در چرخه غذایی سایر موجودات دریایی از قبیل ماهی‌ها و صدف‌های خوراکی نیز قرار گرفته و به دلیل حضور این آبزیان در زنجیره غذایی انسان، به انسان نیز آسیب می‌زند. مس نسبت به قلع خطرات کمتری برای محیط‌های دریایی داشته، ولی از طرف دیگر کارآیی قلع را ندارد و برخی موجودات دریایی نسبت به این ماده مقاوم

هستند. به منظور بهبود کارآیی رنگ‌های ضد جلبک حاوی مس، تحقیقات زیادی انجام گرفته است و در آن از انواع مواد و فناوری‌هایی استفاده شده است که بازدهی و کیفیت این نوع پوشش‌ها را افزایش می‌دهد. از نانوفناوری نیز در این رابطه استفاده و پوشش‌های ضد جلبک حاوی مس با طراحی جدید ایجاد شده است. با این وجود، ملاحظه گردیده که بیشترین مقدار مس از طریق رنگ‌های ضد جلبک وارد محیط‌زیست دریایی شده و آسیب‌های جدی به این اکوسیستم وارد می‌کند.

با توجه به محدودیت‌های ایجاد شده از طرف قوانین حفظ محیط زیست دریایی، استفاده از این مواد و پوشش‌های حاوی قلع از سال ۲۰۰۸ به‌طور کامل ممنوع شده است. تاکنون با وجود کارهای تحقیقاتی نسبتاً گسترده‌ای که در ابداع پوشش‌های سمی صورت گرفته است، اما این مشکل به صورت اساسی و مؤثر برطرف نگردیده است. در نتیجه، صنعت به استفاده از پوشش‌های جدید و مختلف با ساختار غیرسمی و کارآیی بهتری نیاز دارد. هر چند فناوری‌های نوین تأثیر به‌سزایی بر پوشش‌های ضد جلبک داشته و منجر به نوآوری‌هایی در این حوزه شده است.

به‌منظور جلوگیری از چسبیدن این چسبنده‌های دریایی، مطالعات نسبتاً گسترده‌ای جهت قطع چرخه زیستی این جانوران انجام شده و بر این اساس ترکیبات شیمیایی متعددی ساخته شده و در رنگ‌های دریایی مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این قسمت، به برخی از موادی اشاره شده است که ساخته و مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱-۱۸].

نخستین دسته از رنگ‌های آنتی‌فولینگ بر اساس ایده استفاده از ترکیبات با سمیت بالا به‌وجود آمدند. اما این دسته از رنگ‌ها به دلیل ویژگی خوردگی بسیار بالای آن‌ها موجب آسیب زدن به بدنه کشتی‌ها می‌شدند. بعدها رنگ‌های پلاستیکی داغ با ماهیت چسبندگی بالا به همراه مس و سایر ترکیبات سمی تحت عنوان مواد جلوگیری از خوردگی به‌کار رفتند که تحت تأثیر پیشرفت شیمی پلیمرها توسعه یافتند. اولین دسته از رنگ‌های آلی فلزی (با فلزاتی مانند قلع، آرسنیک و جیوه) در اواسط دهه ۱۹۵۰ ظاهر شدند.

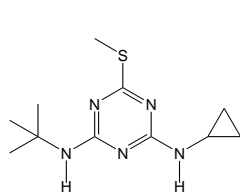
در دهه ۱۹۷۰ ماده قلع‌تری‌بوتیل^۳ (TBT) با اثربخشی

^۱ Biofouling^۲ Tributyl Tin oxide^۳ Tributyltin (TBT)

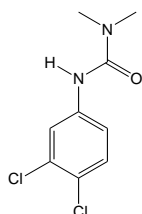
ترکیب پیریتیون روی بسیار برای محیط زیست مضر باشد. دسته دیگر از ترکیبات ضدزیستی ضد میکروارگانیزمها ترکیبات شیمیایی آلی غیرفلزی هستند که معمولاً روی پروتئینها به ویژه آنزیمهای مهم عمل می کنند. ایرگارول و دیورون هر دو مانع فتوسنتز جلبکها می شوند. این ترکیبات با مس ترکیب شده اند. ایرگارول ۱۰۵۱ یک ترکیب تری آزن است که با یک مرحله اساسی و تعیین کننده انتقال الکترون در یک سیستم نوری عمل می کند. دیورون نوعی علف کش است که از دهه ۱۹۵۰ مورد استفاده قرار می گیرد. این ترکیب از ماندگاری بالایی در آب دریا برخوردار است (مطابق شکل (۱)) [۱۸].

در هر حال، تاکنون تعداد زیادی از ترکیبات شامل یونهای فلزی، آلی فلزی، آلی و حتی رادیوایزوتوپهایی مانند کبالت ۶۰ و ایتريوم ۹۱ به عنوان آنتی فولینگ در رنگهای دریایی مورد استفاده قرار گرفته اند که هر دسته از این ترکیبات به دلایل اشاره شده، قابلیت کاربری مناسب را ندارند. مشکل عمده و اساسی این قبیل ترکیبات، اغلب عدم پایداری مناسب در رنگ (به دلیل سرعت نسبتاً بالای نشت آن به محیط اطراف)، آلوده نمودن زیستگاههای دریایی (به ویژه در اسکله ها و بندرگاهها- جایی که کشتیها باید به دلیل تخلیه و بارگیری به مدت نسبتاً طولانی متوقف شوند) و هزینه های بالای ساخت و به کارگیری مجدد آنها است.

در این تحقیق، به منظور رفع چنین مشکلاتی در به کارگیری آنتی فولینگها، تعدادی کمپلکسهای فلزی ساخته شد که حاوی یونهای نقره بوده و با لیگندهای آلی پیریدینی کمپلکسهای کئوردیناسیونی تشکیل می دهند. این نوع از ترکیبات داری ویژگیهای بسیار جالب توجه به عنوان آنتی فولینگ بوده و با توجه به خواص شیمیایی آنها با محیط زیست سازگار هستند.



Irgarol 1051



Diuron

شکل (۱) ساختار شیمیایی ضدزیستهای غیرفلزی رایج مورد استفاده در رنگهای ضدجلبک [۱۱].

ضدخزگی بسیار بالا مورد استفاده قرار گرفت و تا پایان این دهه حدود ۸۰ درصد از شناورهای آبهای بین المللی توسط این ماده در برابر رسوبات حفاظت می شدند. اما بعدها به دلیل اثرات آلودگی TBT و نقش منفی آن بر گونه های جانوری دریایی قوانین سخت گیرانه ای جهت کاهش استفاده از این ترکیبات وضع و به تدریج تا اول ژانویه ۲۰۰۸ قوانین منع به کارگیری آنها به تصویب رسید. دسته ای دیگر از مواد ضدچسبنده ها در پوششهای رنگ دریایی مورد استفاده در نیمه دوم قرن بیستم، بر پایه مواد سمی پراکنده در انواع نمونه های پلیمری چسبی بودند که در دهه اخیر استفاده از آنها به دلیل مکانیسم رها شدن مواد سمی در آب متوقف شده است.

دسته دیگر از پوششهای رنگ، حاوی کمپلکسهای مس بود که با وجود خاصیت ضد بیولوژیک نسبتاً بالا در مقابل تمامی انواع میکروارگانیزمهای دریایی کارایی نداشته و میزان حساسیت آنها در مقابل برخی از میکروارگانیزمها بسیار پایین بوده و آلودگی زیست محیطی فراوانی نیز ایجاد می کنند. به علاوه، یونهای مس در محیطهای آبی که دارای لیگندهای شیمیایی محلول در آب هستند، با این لیگندها واکنش داده و میزان سمیت این یونها بسیار کاهش می یابد. در برخی رنگها به جای اکسیدهای مس از اکسیدهای Ti^{4+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} و تیوسیانات مس، به دلیل ویژگی انحلال پذیری بسیار بالای آنها استفاده می شود.

ترکیبات آلی فلزی بسیاری به عنوان ترکیبات ضدزیستی مورد بررسی قرار گرفته اند. در این بین، ترکیبات ارگانو جیوه (RHgX)، ارگانو آرسنیک (RASX)، ارگانو سرب (RPbX) و اخیراً ترکیبات ارگانو قلع (RSnX) کاربرد بیشتری داشتند. اما به دلیل آلودگیهای فراوان زیستی، استفاده از آنها به شدت محدود شده است.

به دلیل سمیت بسیار بالای ترکیبات مس، TBT و ترکیبات آلی فلزی، زیست کشهای دیگری توسعه یافته اند که در این بین می توان به ایرگارول^۱ ۱۰۵۱ (۲-متیل تیو ۴-ترت بوتیل آمین ۶-سیکلوپروپیل آمین تری آزن) و دیورون^۲ (۳- (دی کلروفنیل) ۱، ۱-دی متیل اوره) و پیریتیون مس^۳ اشاره کرد. گرچه اثرات این ترکیبات هنوز به طور کامل بررسی نشده است، اما به نظر می رسد حداقل در این بین،

^۱ Irgarol^۲ Diuron^۳ Copper Pyrithione

استامید (۱۸۳ گرم، ۳/۱ میلی مول)، آمونیوم استات (۱۱۸ گرم، ۱/۵ میلی مول)، پارا-تولوالدهید (۱۲/۴ گرم، ۱۰۳ میلی مول) و ۲-استیل پیریدین (۲۵ گرم، ۲۰۶ میلی مول) در یک فلاسک ته گرد به مدت ۲ ساعت رفلکس شد. پس از خنک کردن مخلوط واکنش تا دمای حدود ۱۲۰ درجه سانتی گراد، محلولی از سدیم هیدروکساید (۹۰ گرم) در آب (۲۰۰ میلی لیتر) به آن اضافه شد. پس از ثابت نگه داشتن واکنش تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و یک شب ثابت نگه داشته شد. یک ماده جامد شیشه‌ای به رنگ قهوه‌ای تیره که در بالای واکنش تشکیل شده بود، به قطعات ریز شکسته و از محلولی که به سرعت جامد می‌شد، جدا گردید. این ماده جامد با آب شسته و در استیک اسید گلاسیال (۶۰ میلی لیتر) حل شد. نمک هیدروژن برماید این ماده با اضافه کردن هیدروبرومیک اسید ۴۸٪ (۶۰ میلی لیتر) از مخلوط واکنش رسوب و با روش صاف کردن جدا گردید. ماده جامد حاصل در آب (۲۰۰ میلی لیتر) حل شد. محلول آبی به دست آمده به وسیله پتاسیم هیدروکساید تا PH به میزان ۱۰ قلیایی و سپس توسط دی کلرومتان (۳×۲۰۰ میلی لیتر) استخراج گردید. فازهای آلی استخراج شده با هم ترکیب شده و توسط $MgSO_4$ خشک و سپس صاف شد. حلال موجود در محلول توسط روتاری جدا و ماده جامد حاصل توسط اتانول (۴۰۰ میلی لیتر) تبلور مجدد گردید. ماده کریستالی سوزنی شکل به دست آمده (۸/۴ گرم) در مخلوطی از اتانول-دی کلرومتان (۱:۱، ۳۸۰ میلی لیتر) حل و به محلول حاصل $Fe(SO_4) \cdot 6H_2O$ آمونیاکی (۴/۵ گرم) در آب (۸۰ میلی لیتر) اضافه شد و بلافاصله محلولی به رنگ بنفش تیره حاصل از کمپلکس آهن(II) با لیگند ساخته شده به دست آمد. حلال دی کلرومتان با استفاده از روتاری از این محلول جدا و سپس محلولی از NH_4PF_6 (۴/۵ گرم) در آب (۵۰ میلی لیتر) اضافه شد. رسوب بنفش رنگ حاصل با صاف کردن از محلول جدا و توسط تولوئن (۳×۱۰۰ میلی لیتر) استخراج گردید. ماده استخراج شده توسط تولوئن توسط $MgSO_4$ خشک و سپس صاف گردید. حلال تولوئن در محلول توسط روتاری جدا و ماده جامد حاصل به رنگ سفید جمع آوری گردید. این ماده، محصول جانبی ۶- (پارا-تولیل)-۲،۲'،۶'،۶''-ترپیریدین می‌باشد (بازده محصول جانبی: ۶٪، ۲ گرم).

کمپلکس‌های معدنی نقره با لیگندهای پیریدینی به لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار بوده؛ اما به لحاظ سینتیک *labile* می‌باشند. یعنی به سرعت با لیگندهای اطراف خود در حالت تعادل و تعویض است. این ویژگی تا حدود زیادی از نشست یون‌های فلزی نقره به محیط دریا جلوگیری کرده و پایداری نسبی این ترکیبات در پوشش‌های رنگ را افزایش می‌دهد.

۲- مواد و روش‌ها

تمامی حلال‌های مورد استفاده در سنتز مطابق روش‌های استاندارد قبل از به کارگیری خشک و تقطیر شدند [۱۹]. تمامی حلال‌های خشک و تقطیر شده قبل از استفاده در واکنش‌هایی که حاوی ترکیبات حساس به هوا بودند، توسط گاز آرگون اشباع و هواگیری شدند. سنتز لیگندها و کمپلکس‌های آن‌ها با استفاده از روش اشلنک^۱ و تحت گاز آرگون انجام شد. طیف‌های $^1H NMR$ و $^{13}C NMR$ توسط دستگاه‌های طیف‌سنج Varian UNITY-300 و Varian INOVA-500 در دانشگاه تهران و دانشگاه تربیت مدرس ثبت گردید. جابجایی‌های شیمیایی $^1H NMR$ و $^{13}C NMR$ نسبت به رزونانس‌های باقیمانده‌های حلال یا توسط TMS به عنوان مرجع داخلی سنجیده شد. طیف‌های $^1H NMR$ با روش‌های $2D$ COSY و NOESY تفسیر گردیدند. طیف‌های فرورقمز ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) با استفاده از دستگاه Intel 486 و Shimadzu 8201PC Series FTIR با کمک PC و نرم افزار Shimadzu HyperIR اندازه‌گیری شدند. طیف‌های IR با روش انعکاس انتشاری^۲ در قرص KBr جامد در دانشگاه دانشگاه کانتربری به دست آمدند. تحلیل‌های عنصری نیز در دانشگاه کانتربری انجام شدند. محلول‌های مورد نیاز ($10\text{ }\mu\text{g/mL}$) جهت ESI-MS با آب miliQ یا حلال‌های DMSO یا MeOH توسط دستگاه Micromass LCT Waters 2795 Mass Spectrometer در دانشگاه کانتربری اندازه‌گیری شدند.

۲-۱- سنتز

۴'-(پارا-تولیل)-۲،۲'،۶'،۶''-ترپیریدین (۱): برای ساخت این ترکیب از استراتژی "واکنش-در یک ظرف و واکنش بدون حلال" استفاده شد. بدین ترتیب که مخلوطی از

^۱ Schlenk Technique

^۲ Diffuse Reflectance

¹H NMR (500 MHz, solvent CDCl₃): δ 8.72(m, 1H); 8.65 (d, 2H); 7.86 (m, 4H); 7.52 (d, 2H); 7.34 (m, 2H); 4.55 (s, 2H)

¹³C NMR (75 MHz, solvent CDCl₃): δ 156.0 (2C); 13, 155.9 (2C); 149.3; 149.0 (2C); 138.5 (2C); 136.9 (2C); 129.5 (2C); 127.7 (2C); 123.8 (2C); 121.3 (2C); 118.7 (2C); 32.9 (1C, CH₃)

تریس (۱-پیرازولیل) متان (۳): مقدار ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر به یک فلاسک ته گرد به حجم ۵۰۰ میلی لیتر حاوی مخلوطی از پیرازول (۲۰/۱۰ گرم، ۲۹۴ میلی مول) و تترا-ان-بوتیل آمونیوم بروماید (۴/۷ گرم، ۱۴/۷ میلی مول) اضافه شد. همزمان با به هم زدن مخلوط واکنش با سرعت زیاد، سدیم کربنات (۱۸۷ گرم، ۱/۸ میلی مول) به تدریج و با سرعت کم به آن اضافه شد. به هم زدن مخلوط واکنش به طور ثابت و بکنواخت باعث افزایش بازده واکنش می شود. پس از سرد کردن مخلوط واکنش تا دمای اتاق، کلروفرم (۱۴۷ میلی لیتر) به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ روز در دمای رفلکس به هم زده شد. در طول مدت واکنش، مخلوط امولسیون واکنش به رنگ زرد کم رنگ تبدیل شد. پس از سرد کردن مخلوط واکنش تا دمای اتاق، به منظور جدا کردن باز اضافی، آن را صاف کرده و به محلول صاف شده دی اتیل اتر (۵۰۰ میلی لیتر) و آب (۳۰۰ میلی لیتر) اضافه شده و فاز آلی با استفاده از دی اتیل اتر (۳×۲۰۰ میلی لیتر) استخراج می گردد. فاز آلی حاصل توسط محلول اشباع نمک سدیم کلراید شسته و با چارکول بی رنگ گردیده و به وسیله MgSO₄ خشک می گردد. حلال موجود در محلول شفاف حاصل، توسط روتاری جدا شده و ماده جامد حاصل به رنگ زرد تحت خلاء خشک می گردد (بازده واکنش: ۶۳٪، ۱۲/۶ گرم). نقطه ذوب: ۱۰۰ تا ۱۰۲ درجه سانتی گراد.

¹H NMR (500 MHz, solvent acetone-d₆): δ 8.73(s, 1H, HC); 7.86 (d, 3H); 7.62 (d, 3H); 6.40 (dd, 3H)

تریس ۲،۲،۲- (۱-پیرازولیل) اتانول (۴): در یک فلاسک تحت شرایط اشلنک، مواد تریس (۱-پیرازولیل) متان (۱/۵ گرم، ۷/۰ میلی مول)، پتاسیم ترشیو-بوتوکساید (۲/۰ گرم، ۱۸ میلی مول) و پارا-فرمالدهید (۰/۵۳ گرم، ۱۸ میلی مول) در حلال THF (۱۰۰ میلی لیتر) اضافه شده و در دمای اتاق تحت گاز آرگون به مدت یک شب به هم زده می شود. سپس

ماده جامد بنفش رنگ باقیمانده، در استونیتریل حل و به حجم مساوی آب به آن اضافه شد. pH محلول به وسیله KOH تا بیش از ۱۲ بالا برده و. هیدروژن پراکساید (۳۰٪) قطره قطره به آن اضافه شد. افزودن هیدروژن پراکساید به مخلوط واکنش تا موقعی ادامه پیدا کرد که لایه بنفش رنگ استونیتریلی از بین رفته و رسوب نارنجی پُررنگ تشکیل یابد. لایه ارغوانی در بالای مخلوط واکنش با افزودن بیشتر هیدروژن پراکساید تغییر نکرد. مخلوط حاصل با فیلتر صاف شد و لایه ارغوانی تشکیل شده در بالای رسوب مورد نظر با استفاده از اسپاتول برداشته شد. رسوب به دست آمده در حضور چارکول فعال در آب حرارت داده شد تا پس از سرد کردن، رسوب بی رنگ حاصل شود. این رسوب صاف و در خلاء خشک گردید تا یک پودر سفید رنگی حاصل شود (بازده محصول: ۲۰٪، ۶/۵ گرم)

¹H NMR (500 MHz, solvent CDCl₃): δ 8.73(s, 2H); 1, 8.70 (m, 2H); 8.62 (d, 2H); 7.82 (m, 4H); 7.30 (m, 4H); 2.40 (s, 3H)

¹³C NMR (75 MHz, solvent CDCl₃): δ 156.3(2C); 13, 155.8 (2C); 150.0; 149.0 (2C); 139.1; 136.8 (2C); 135.4; 129.7 (2C); 127.1 (2C); 123.7 (2C); 121.3 (2C); 118.5 (2C); 21.2 (1C, CH₃)

۴- (پارا-بروموتیل فنیل)-۲،۲،۶،۶-تتریپریدین (۲): در یک فلاسک ته گرد در شرایط اشلنک (تحت جریانی از گاز آرگون)، ۴- (پارا-تولیل)-۲،۲،۶،۶-تتریپریدین (۰/۳۲۵۴ گرم، ۱ میلی مول)، NBS (۰/۳۵۶۰ گرم، ۲ میلی مول) و بنزویل پراکساید به بنزن خشک (۵۰ میلی لیتر) اضافه شده و محلول زرد کم رنگ حاصل در حالی که تحت اشعه نور سفید قرار داده شد، به مدت ۴ ساعت تا دمای رفلکس هم زده شد. در این بازه، رنگ واکنش زردتر شده و رسوب قهوه ای رنگی نیز تشکیل گردید. پس از قطع تابش نور واکنش تا دمای اتاق سرد شده و پس از برداشته از شرایط اشلنک، صاف شده تا رسوب قهوه ای رنگ جدا شود. محلول در یک فانل جداکننده توسط آب (۲×۵۰ میلی لیتر) شستشو داده شد و لایه آبی توسط بنزن (۵۰ میلی لیتر) استخراج و فازهای آلی جمع آوری شده توسط MgSO₄ خشک و سپس صاف گردید. حلال بنزن در محلول توسط روتاری جدا و ماده حاصل به رنگ زرد جمع آوری گردید. تبلور مجدد توسط اتانول-استون (۱:۱) منجر به تشکیل ماده کریستالی زرد رنگ شد (بازده: ۴۰٪، ۰/۹۷۵۱ گرم).

CNMR (75 MHz, solvent CDCl₃): δ 156.12, 13 155.86, 149.81 (C3, C3''), 149.06, 141.35 (C03, C03', C03''), 138.07, 138.04 (C4, C4''), 136.94, 130.90 (C05, C05', C05''), 128.13 (C3''', C5'''), 127.38 (C2''', C6'''), 123.86 (C5, C5''), 121.38 (C6, C6''), 118.81 (C3', C5'), 106.55 (C04, C04', C04''), 89.84 (C02), 73.80 (C7), 73.63 (C01)

CNMR (75 MHz, solvent dmsO-d₆): δ d155.86, 13 155.07, 149.53 (C3, C3''), 149.33, 141.07 (C03, C03', C03''), 139.00, 137.71 (C4, C4''), 136.99, 131.23 (C05, C05', C05''), 128.56 (C3''', C5'''), 127.07 (C2''', C6'''), 124.77 (C5, C5''), 121.15 (C6, C6''), 118.07 (C3', C5'), 106.65 (C04, C04', C04''), 89.42 (C02), 72.80 (C01), 72.46 (C7). IR (KBr, cm⁻¹): 3140 m, 3055 m, 3017 m, 2939 m, 2885 w, 1983 w, 1929 w, 1790 w, 1728 w, 1697 w, 1582 m, 1520 m, 1466 m, 1389 s sh, 1312 s, 1258 m, 1196 m, 1126 s, 1096 s, 1042 w, 988 m, 949 w, 872 s sh, 895 m, 764 s, 656 m, 617 m, 525 m sh. ES-MS: m/z 566.2931 ([M + H]⁺, 100%). Anal. Calc. for C₃₃H₂₇N₉O_{0.5}H₂O (574.65): C 68.98, H 4.91, N 21.94%; found: C 69.32, H 4.79, N 21.77%

کمپلکس 20 (7): [Fe(TPZT)₂](PF₆)₂ میلی لیتر محلول اتانولی FeCl₂.4H₂O (۰/۰۴۹۷ گرم، ۰/۲۵ میلی مول) به لیگند TPZT (۰/۲۸۲۸ گرم، ۰/۵ میلی مول) در دی کلرومتان- اتانول (۱:۱) (۲۰ میلی لیتر) اضافه شد. محلول بنفش تیره بلافاصله به دست آمد. دی کلرومتان با استفاده از روتاری خارج و مقدار اضافی NH₄PF₆ در آب (۲۰ میلی لیتر) به آن اضافه شده و رسوب بنفش تیره با صاف کردن تحت خلاء جدا شده و با آب و دی اتیل اتر شسته می شود. سپس در هوا خشک شده و ریزبیلورهای بنفش تیره حاصل می شود. TLC، NMR، ES-MS و تحلیل عنصری نشان می دهند که محصول کاملاً خالص است. (بازده: ۰/۹۸).

پلیمر کئوردیناسیونی TPZT با نقره و آهن (SIT) (۸): به کمپلکس 20 [Fe(TPZT)₂](PF₆)₂ در استونیتریل مقدار ۱ اکی والان نمک نقره نیترات در مقدار کم آب اضافه کرده و در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه هم زده می شود. مقدار اضافی NH₄PF₆ به محلول واکنش اضافه و حلال استونیتریل توسط روتاری برداشته و رسوب با صاف کردن جدا می شود. رسوب با روش نفوذ حلال اثر به داخل محلول اشباع کمپلکس در استونیتریل بلور مناسب برای تحلیل و تفرق اشعه ایکس تک بلور تشکیل می دهد (بازده: ۰/۹۹).

به مخلوط واکنش آب (۱۰۰ میلی لیتر) اضافه شده و با دی اتیل اتر (۳×۵۰ میلی لیتر) استخراج می گردد. فازهای آلی استخراج شده با هم ترکیب شده و به وسیله MgSO₄ خشک و سپس صاف می گردد. حلال موجود در محلول توسط روتاری جدا شده و ماده جامد حاصل به رنگ زرد کم رنگ جمع آوری می گردد (بازده واکنش: ۰/۷۶، ۱/۳ گرم). نقطه ذوب: ۱۱۳ تا ۱۱۵ درجه سانتی گراد.

¹H NMR (500 MHz, solvent acetone-d₆): δ 7.65(d, 1 3H.); 7.30 (d, 3H); 6.39 (dd, 3H); 5.04 (s, 2H)

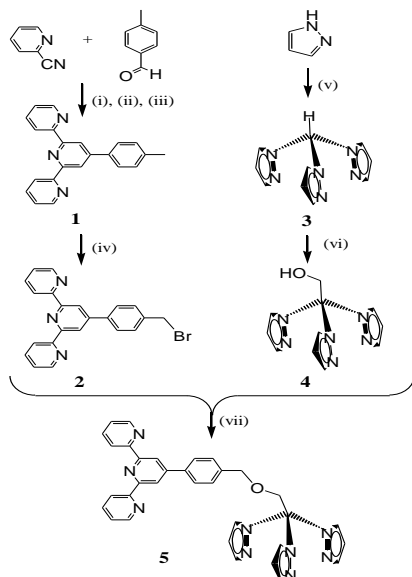
CNMR (75 MHz, solvent acetone-d₆): δ 13 140.8(3C); 130.3 (5C); 106.1 (4C); 89.6 (1C, HC); 66.8 (1C, CH₂)

۴'-۲،۲،۲-تریس(۱-پیرازول-۱-ایدو) اتوکسی متیل) فنیل-۲،۲،۲-تریپیریدین (TPZT) (۵): در یک فلاسک ته گرد در شرایط اشکنک تحت گاز آرگون، محلولی از ۲،۲،۲-تریس(۱-پیرازولیل) اتانول (۰/۳۶۸ گرم، ۱/۵۰۵ میلی مول) و ۴'-پارا-برومومتیل فنیل-۲،۲،۲-تریپیریدین (۰/۶۰۵ گرم، ۱/۵۰۵ میلی مول) در THF خشک (۳۰ میلی لیتر) قطره قطره به سوسپانسیونی از NaH (15/0) (۳۰ میلی لیتر) در THF خشک (۲۰ میلی لیتر) در طول مدت ۳ ساعت اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت تا دمای رفلاکس تحت گاز آرگون حرارت داده شد. سپس تا دمای اتاق سرد و به محلول زرد رنگ حاصل به اندازه کافی آب اضافه شد تا اضافی NaH از بین برود. ماده آلی با استفاده از دی اتیل اتر (۳×۵۰ میلی لیتر) استخراج می گردد. فاز آلی استخراج شده توسط محلول اشباع نمک سدیم بی کربنات، محلول اشباع نمک سدیم کلراید (۵۰ میلی لیتر) و سپس با آب (۵۰ میلی لیتر) شسته شد. با فاز آبی، دی اتیل اتر (۵۰ میلی لیتر) اضافه شده و فازهای آلی حاصل با هم ترکیب و به وسیله MgSO₄ خشک گردید. حلال موجود در محلول شفاف حاصل توسط روتاری جدا شده و پودری به رنگ زرد کم رنگ حاصل گردید. خالص سازی با استفاده از روش بلوری کردن مجدد توسط دی کلرومتان: هگزان (۵:۱) انجام شد که میکروبلورهایی به رنگ زرد کم رنگ به دست آمد (بازده: ۰/۸۴، ۰/۷۱۹۰ گرم). نقطه ذوب: ۱۸۳ تا ۱۸۴ درجه سانتی گراد. بلورهای مناسب جهت انجام تفرق اشعه ایکس تک بلور با انجام لایه گذاری محلول دی کلرومتان لیگند با هگزان تشکیل شد.

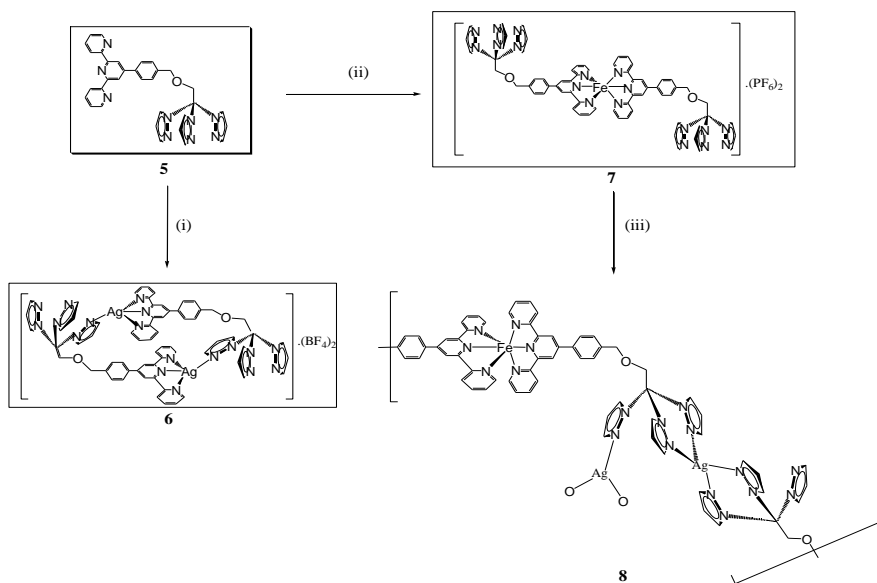
۳- بحث و نتیجه گیری

در جریان یکی از پروژه‌های تحقیقاتی در دانشگاه علوم پزشکی ارتش که هدف اولیه، ساخت یک لیگند پل‌ساز سه‌دندانه در هر دو طرف بود، لیگند ۴'-۴-(۲،۲،۲-تریس(H۱-پیرازول-۱-ایدو) اتوکسی‌متیل) فنیل-۲،۲،۶،۶'-تربیریدین (TPZT) (۵) مطابق شکل (۲) ساخته شد. این لیگند پل‌ساز دارای یک دهانه سه‌دندانه پیریدینی و یک دهانه سه‌دندانه پیرازولی می‌باشد که قابلیت تشکیل پیوندهای فلزی به صورت کاملاً انتخابی برای این لیگند را فراهم می‌سازد. کمپلکس‌های فلزی که از قبل در گره کئوردیناسیونی اکتاهدرال به صورت مریدونیال قرار داشته باشند، به طور انتخابی با دهانه پیریدینی واکنش می‌کنند که در صفحه قرار دارند. همچنین یون‌های فلزی که از قبل در گره کئوردیناسیونی اکتاهدرال به صورت فیشیال (در وجه) قرار داشته باشند، به طور انتخابی با دهانه پیرازولی می‌کنند که در وجه قرار دارند، واکنش می‌نمایند. در انجام آزمون‌های متفاوت، متوجه شدیم که واکنش ۲ به ۱ این لیگند با یون فلزی آهن (II) منجر به تولید کمپلکس $[Fe(TPZT)_2](PF_6)_2$ با بازده عالی گردید که در مرحله بعد با یون فلز نقره برای اولین بار یک پلیمر معدنی (SIT) تولید نمود (مطابق شکل (۳)). تمامی مواد و ترکیبات آلی سنتز شده در این مقاله (مطابق شکل (۲)) به روش‌های متعارف (IR, Mass Spectrometry, NMR Spectroscopy)

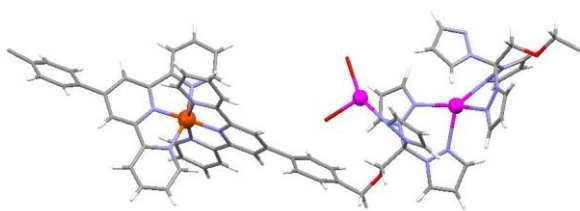
Spectroscopy و تحلیل عنصری) شناسایی شدند. لیگند TPZT (۵) به روش بلورشناسی به روش تفرق اشعه ایکس تک-بلور شناسایی گردید (مطابق شکل (۴)).



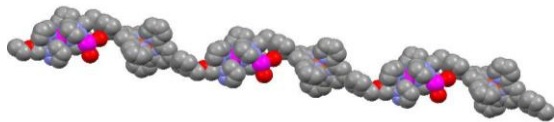
شکل (۲) سنتز لیگند TPZT: (i) آمونیوم استات، سدیم هیدروکساید، استامید، اتانول، رفلکس؛ (ii) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ؛ (iii) NH_4PF_6 ؛ (iv) NBS, BPO، بنزن خشک، نور، رفلکس، ۴ ساعت تحت گاز آرگون؛ (v) Na_2CO_3 ، $CHCl_3$ ، تترا-ان-بوتیل آمونیوم برماید، رفلکس؛ (vi) پتاسیم ترشیو-بوتوکساید، پارا-فرمالدهید، رفلکس تحت گاز آرگون؛ (vii) سدیم هایدراید، استونیتریل خشک، رفلکس تحت گاز آرگون.



شکل (۳) سنتز کمپلکس‌های چند فلز واسطه داخلی با لیگند TPZT: (i) $AgBF_4$ ، CH_2Cl_2/CH_3CN (1:1)، دمای اتاق، به مدت یک شب؛ (ii) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ ، اتانول، رفلکس، ۴ ساعت؛ (iii) $AgClO_4$ ، CH_2Cl_2/CH_3CN ، تحت گاز آرگون، دمای اتاق، تاریکی.



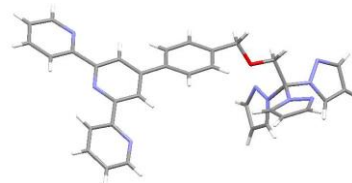
شکل (۵) سلول واحد پلیمر معدنی SIT.



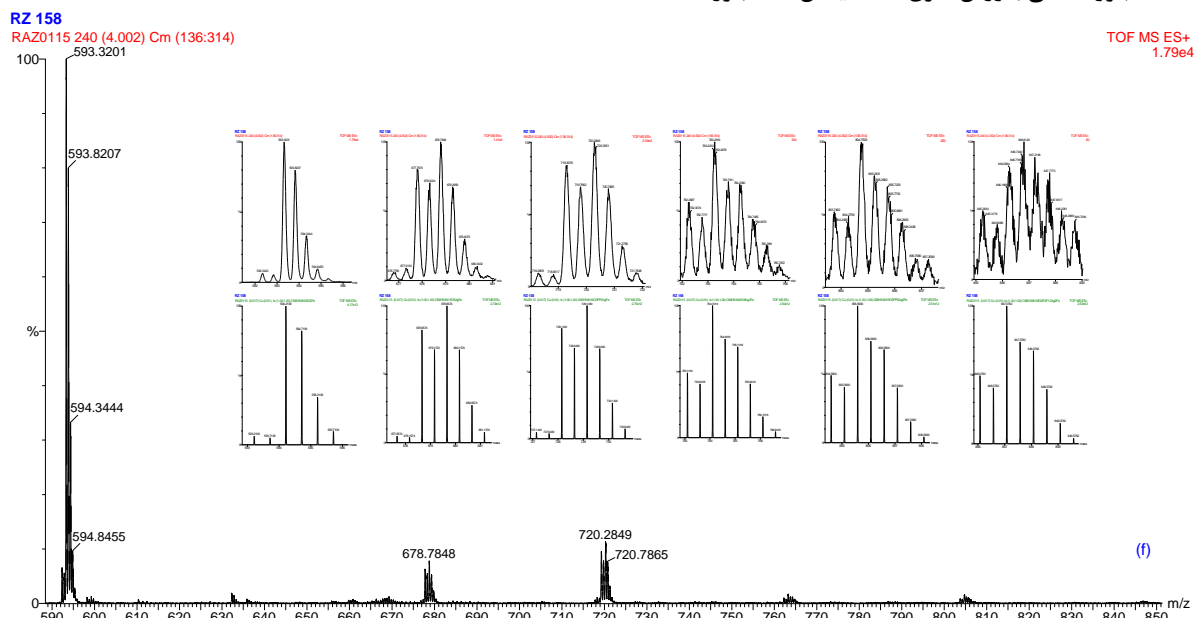
شکل (۶) بخشی از ساختار بلوری پلیمر معدنی SIT به روش بلورشناسی تفرق اشعه ایکس تک-بلور.

قبیل نقره بوده و فلز نقره در آن‌ها کاملاً آزاد و رها است، به‌عنوان ترکیبات ضد جلبک کاندیدای مناسبی جهت پوشش‌های رنگ دریای خواهند بود. یون فلزی نقره در تشکیل کمپلکس‌های فلزی با حلقه‌های پیرازولیلی پیوندهایی از نوع نرم ایجاد می‌کند که به لحاظ سینتیکی دربرگیرنده واکنش تعویض لیگند است این پیوند در لحظات نسبتاً کوتاهی از کمپلکس جدا شده و با لیگندهای اطراف تعویض لیگند انجام می‌دهد.

تمامی کمپلکس‌های سنتز شده در این مقاله (مطابق شکل (۳)) نیز به روش‌های متعارف (Spectroscopy NMR, UV-vis, IR Spectroscopy, Mass Spectrometry Spectrophotometry و تحلیل عنصری) شناسایی شدند. کمپلکس‌های (۶) و (۸) در حالت جامد به روش بلورشناسی به روش تفرق اشعه ایکس تک-بلور شناسایی گردید (مطابق شکل‌های (۵) و (۶)). با توجه به مطالعات طیف‌سنجی NMR و ES-Mass در حالت محلول، واکنش کمپلکس $[Fe(TPZT)_2](PF_6)_2$ با یون فلزی نقره منجر به تشکیل پیوند فلزی با دهانه پیرازولیلی آن کمپلکس شده (مطابق شکل (۷)) و در حالت جامد نحوه پیوند یون نقره نیز مورد مطالعه قرار گرفت. اما باید توجه داشت که فلز نقره در چنین محیطی کاملاً آزاد و رها نبوده و بنابراین چنین پلیمری (کمپلکس پلیمری SIT) در مقایسه با سایر پوشش‌های رنگ که حاوی فلزات سمی از



شکل (۴) ساختمان بلوری لیگند TPZT (۵) به روش بلورشناسی به روش تفرق اشعه ایکس تک-بلور.



شکل (۷) داده طیف جرمی (ES-MS) حاصل از واکنش کمپلکس $[Fe(TPZT)_2](PF_6)_2$ با $AgNO_3$ (A) اسکن رزولوشن بالا از شش سیگنال اصلی (a) تا (f)؛ (B) الگوهای محاسبه‌شده توزیع ایزوتوپی برای کمپلکس‌های (a) $[Fe(pzt)_2]^{2+}$ ، (b) $[Fe(pzt)_2AgNO_3]^{2+}$ ، (c) $[Fe(pzt)_2AgPF_6]^{2+}$ ، (d) $[Fe(pzt)_2Ag_2(NO_3)(PF_6)]^{2+}$ ، (e) $[Fe(pzt)_2Ag_2(NO_3)(PF_6)]^{2+}$ ، (f) $[Fe(pzt)_2Ag_2(PF_6)_2]^{2+}$ به ترتیب در m/z ۵۹۳/۳، ۶۷۸/۸، ۷۲۰/۳، ۷۶۳/۳، ۸۰۴/۸ و ۸۴۶/۸.

- [5] Crisp, D. J., "Territorial Behaviour in Barnacle Settlement", *Experimental Biology*, Vol. 38, pp. 429-446, 1960.
- [6] Phang, I. Y., Aldred, N., Ling, X. Y., Huskins, J., Clare A. S. and Vancso, G. J., "Atomic Force Microscopy of the Morphology and Mechanical Behaviour of Barnacle Cyprid Footprint Proteins at the Nanoscale", *Royal Society Interface*, Vol. 7, pp. 285-296, 2010.
- [7] Aldred, N. and Clare, A. S., "The Adhesive Strategies of Cyprids and Development of Barnacle-Resistant Marine Coatings", *Biofouling*, Vol. 24, pp. 351-363, 2008.
- [8] Walker, G. and Mar. J., *Biological Adhesives*, pp. 429-435, 1972.
- [9] Kamino, K., *Biological Adhesives*, pp. 145 - 166, 2006.
- [10] Kyte J. and Doolittle, R. F. *Mol. J., Biological Adhesives*, Vol. 157, pp. 105 - 132, 1982.
- [11] Maureen, E. C. and Robert, L. F., "The Influence of Low Surface Energy Materials on Bioadhesion - A Review", *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 34, pp. 333-348, 1994.
- [12] Walt, D. R., Smulow, J. B. and Turesky, S. S., "The Effect of Gravity on Initial Microbial Adhesion", *Colloid Interface Science*, Vol. 107, pp. 334-336, 1985.
- [13] Abarzua, S. and Jakubowski, S., "Biotechnological Investigation For the Prevention of Biofouling I. Biological and Biochemical Principles for the prevention of Biofouling", *Marine Ecology Progress Series*, Vol. 123, pp. 301-312, 1995.
- [14] Stoodley, P., Sauer K. and Davies, D. G., "Biofilms as Complex Differentiated communities", *Annual Review of Microbiology*, Vol. 56, pp. 187-209, 2002.
- [15] Kiorboe, T., "Turbulence Phytoplankton Cell Size, and the Structure of pelagic food webs", *Advances in Marine Biology*, Vol. 29, pp. 1-72, 1993.
- [16] Finlay, J. A., Callow M. E. and Ista, L. K., "Adhesion Strength of Settled Spores of the Green Alga *Enteromorpha* and the Diatom *amphora*", *Integrative and Comparative Biology*, Vol. 42, pp. 1116-1122, 2002.
- [17] Kellar, A., Yiching, A. L. and Tonia, S. H., "Adhesive Force of a Single Gecko Foot-Hair", *Nature*, Vol. 405, pp. 681-685, 2000.
- [18] John, M., "A Comparison of the Value of Various Flagellates and Diatoms as food for Barnacle Larvae", *ICES Journal of Marine Science*, pp. 187-175, 1963.
- [19] Perrin, D. D. and Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed, 1988.

چرا که در کمپلکس پلیمری SIT که در این مطالعه ساخته شد، به دلیل آزاد نبودن کامل یون‌های فلزی نقره در ساختار شیمیایی خود، علاوه بر پایداری نسبی مناسب فلز نقره در ترکیب رنگ، آلودگی نسبتاً کم‌تری در محیط زیست ایجاد می‌نماید. در ضمن، حضور یون‌های آهن در ساختار شیمیایی این پلیمر در اثر برهم‌کنش داخلی فلز-فلز آهن این کمپلکس با اتم‌های آهن جداره بدنه شناورها احتمالاً باعث افزایش نسبی چسبندگی پوشش‌های رنگ و پایداری آن می‌گردد. در مطالعات آینده، پایداری یون نقره در کمپلکس پلیمری SIT به‌عنوان یکی از واحدهای موردنظر در فرمولاسیون رنگ‌های ضدجلبک در مقایسه با سایر پوشش‌های رنگ که حاوی یون‌های فلزی می‌باشند، مورد مطالعه و بررسی قرار خواهند گرفت.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از دانشگاه کانتربری به‌خاطر انجام تحلیل‌های طیف‌سنجی و بلورشناسی به‌روش تفرق اشعه ایکس تک-بلور واز دانشگاه آتاگو به‌خاطر انجام تحلیل‌های عنصری و از دانشگاه‌های تهران و تربیت مدرس به دلیل انجام طیف‌های $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ کمال تشکر را دارند.

۵- مراجع

- [1] Stefan, O., "Controlled Release of Environmentally Friendly Antifouling Agents From Marine Coatings," PhD Thesis, Technical University of Denmark, Copenhagen, 2009.
- [2] Lagersson, N. C., Garm A., and Høeg, J. T., "Notes on the Ultrastructure of the Setae on the Fourth Antennular Segment of the Balanus Amphitrite Cyprid (Crustacea: Cirripedia: Thoracica)", *J Mar Biol Ass UK*, Vol. 83, pp. 361-363, 2003.
- [3] Lagersson N. C. and Høeg, J. T., "Settlement Behavior and Antennular Biomechanics in Cypris Larvae of Balanus Amphitrite (Crustacea: Thecostraca: Cirripedia)", *Marine Biological Association of the UK*, Vol. 141, pp. 513-526, 2002.
- [4] Prendergasta, G. S., Zurn, C. M., Bers, V., Hansson, R. M. and Thomason, J. C., "Field-Based Video Observations of wild Barnacle Cyprid Behaviour in Response to Textural and Chemical Settlement cues", *Biofouling*, Vol. 24, pp. 449-459, 2008.