

هیدروکلریک اسید تثبیت شده بر روی نانوتیتانیوم دی اکسید، نانوکاتالیزوری جدید و

کارآمد در سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها

طیبه شمسی، علی عموزاده*، الهام تبریزیان

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۹

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۲/۰۸

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۲۸

چکیده

تثبیت هیدروکلریک اسید بر روی بستر نانوتیتانیوم دی اکسید عامل دار شده با گروه‌های آمینی انجام شد. بدین منظور در ابتدا نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با ۴،۲- تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) به عنوان یک اتصال دهنده‌ی دوامی واکنش داده و در مرحله‌ی بعد، گروه ایزوسیانات واکنش نداده با آب احیا شد و در انتها، هیدروکلریک اسید با گروه آمین به دست آمده در مرحله قبل، نمک آمونیوم کلرید را تولید کردند. این ترکیب به عنوان یک کانالیزور موثر و کارآمد جهت سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها مورد استفاده قرار گرفت که بازده بالای محصولات (۶۷-۹۳٪) و زمان کوتاه واکنش (۳۰ - ۱۵ دقیقه) را نتیجه داد. این نانوکاتالیزور به کمک روش‌های طیف سنجی *FT-IR*، *XRD*، *FE-SEM*، *TGA*، تیتراسیون *pH* متری و تیتراسیون مور شناسایی گردید.

واژگان کلیدی: هیدروکلریک اسید تثبیت شده، ۴،۲- تولوئن دی ایزوسیانات، نانوکاتالیزورهای ناهمگن، تترا هیدرو بنزو [b] پیران

۱- مقدمه

امروزه، تولید بیش از هزاران محصول مورد استفاده‌ی جوامع پیشرفته بدون استفاده از کاتالیزور ممکن نیست [۱]. در این بین، کاتالیزورهای اسیدی یکی از مهم‌ترین دسته‌ی کاتالیزورها بوده‌اند که تاکنون در صنعت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اسیدها مسئول تولید میلیون‌ها تن محصول در سال هستند که در خط مقدم آن‌ها، اسیدهای معدنی H_3PO_4 ، HF ، H_2SO_4 ، $HClO_4$ به شکل مایع و اسیدهای لویس مثل $AlCl_3$ و BF_3 به شکل جامد قرار دارند. اما، استفاده از این کاتالیزورهای ناهمگن منجر به تولید حجم زیادی از ضایعات خورنده می‌شود [۲]. به دنبال توسعه‌ی شیمی سبز، شیمی‌دانان اسیدهای جامد قابل بازیافت را به عنوان یک جایگزین مناسب در نظر گرفتند که کار با آن‌ها ساده‌تر می‌باشد و به دلیل ارزانی، سادگی، فعالیت بالا و خطرات حمل پائین‌تر، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳-۶].

قرار دادن کاتالیزورهای همگن بر روی بسترهای جامد، یک روش برای تهیه‌ی کاتالیزورهای ناهمگن می‌باشد [۷]. نقش اصلی بستر، حفظ کردن فاز کاتالیزوری در یک حالت با پراکندگی بالاست. انتخاب بستر برای سنتز کاتالیزور بسیار مهم است؛

زیرا خواص بستر بر رفتار کاتالیزور در تمام مراحل تاثیر گذار است [۸]. امروزه نانوذرات به دلیل دارا بودن مساحت سطح بالا به شکل گستره به عنوان بستر مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانوکاتالیزورهای بدست آمده، با داشتن ویژگی‌هایی مانند فعالیت و گزینش پذیری بالا مشابه کاتالیزور همگن و با ویژگی قابلیت جداسازی و استفاده‌ی مجدد، همچون کاتالیزور ناهمگن عمل کرده و پل ارتباطی میان این دو کاتالیزورها می‌باشند [۹-۱۳].

گزارش‌های متعددی، عملکرد نمک‌های آمونیوم را به عنوان کاتالیزور در واکنش‌هایی مانند سنتز ترکیبات اسپایرو [۱۴]، واکنش تراکم آلدول [۱۵]، آب‌زدایی از فرکتوز و گلوکز [۱۶-۱۸] و ... نشان می‌دهد. در این میان، نمک‌های آمونیوم کلرید خصوصا بنزیل آمونیوم کلرید بیشترین بازده را در واکنش‌های مربوطه داشته است. تفکیک واحد HCl از نمک‌های آمونیوم کلرید به عنوان یک عامل کلیدی در عملکرد کاتالیزوری آن‌ها می‌باشد. همچنین واکنش تعادلی بین نمک آمونیوم و آمین/HCl پتانسیل بازیافت شدن برای این کاتالیزورها را ایجاد می‌کند [۱۸].

با توجه به آنچه که گفته شد و در ادامه کارهای گذشته [۱۹-۲۳]، در این مقاله، سنتز هیدروکلریک اسید تثبیت شده بر روی بستر تیتانیوم دی اکسید به کمک اتصال دهنده‌ی آلی ۴،۲-تولوئن دی ایزوسیانات^۱ (TDI) گزارش شده است. خاصیت کاتالیستی این نمک آمونیوم کلرید به عنوان نانوکاتالیزور اسیدی جامد، در سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها^۲ مورد استفاده قرار گرفته است که بازدهی بالای محصولات، شرایط ملایم و زمان کوتاه واکنش را به ارمغان آورد. به علاوه، این نانوکاتالیزور با سانتریفوژ به سهولت قابل جداسازی و استفاده‌ی مجدد می‌باشد.

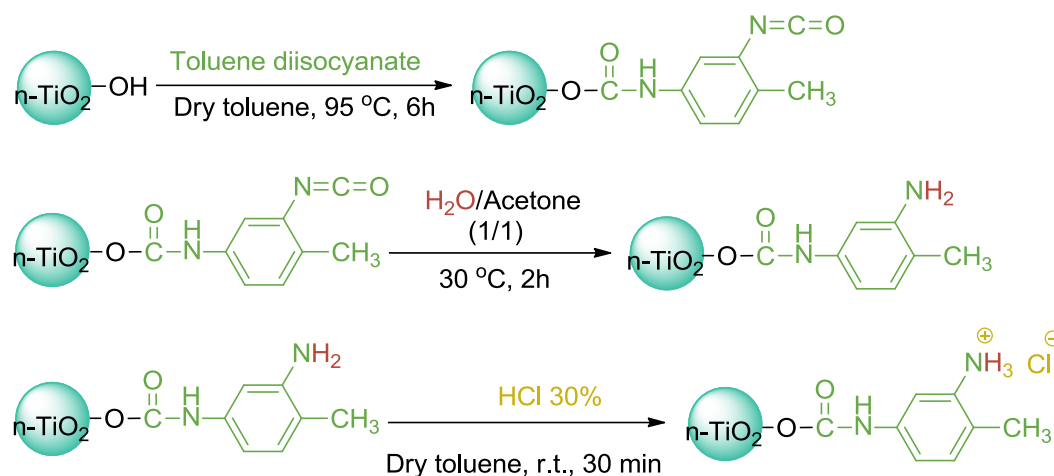
۲- بحث و نتیجه گیری

در راستای تلاش‌های مستمر گذشته جهت سنتز نانوکاتالیزورهای جدید [۱۹-۲۷]، در اینجا سنتز یک نانو کاتالیزور جدید، تهیه شده به کمک هیدروکلریک اسید و بستر تیتانیوم دی اکسید توضیح داده می‌شود. همان طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، در ابتدا اتصال دهنده‌ی ۴،۲-تولوئن دی ایزوسیانات بر روی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تهیه شده به روش هیدروترمال [۲۸] قرار می‌گیرد (طبق گزارش [۲۹]). در این واکنش، TDI به صورت فضاگزين عمل کرده و فقط گروه‌های ایزوسیانات موجود در موقعیت پارا با گروه‌های هیدروکسیل سطح n-TiO₂ واکنش داده و پیوند اورتانی را ایجاد می‌کند [۳۰-۳۲]. سپس گروه‌های ایزوسیانات باقی مانده در موقعیت ارتو در حضور آب، کاهش یافته و ترکیب n-TiO₂-NH₂ بدست می‌آید. در مرحله‌ی نهایی، HCl به منظور تثبیت، با n-TiO₂-NH₂ وارد واکنش شده و با تشکیل نمک آمونیوم کلرید، کاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl را ایجاد

^۱ 2,4-Toluene diisocyanate

^۲ Tetrahydrobenzo[b]pyrans

می‌کند. این نانوکاتالیزور به کمک روش‌های طیف سنجی FT-IR، XRD، FE-SEM، TGA، تیتراسیون pH متری و تیتراسیون به روش مور^۱ شناسایی شده است.



شکل ۱ - شمای کلی مراحل سنتز نانوکاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl

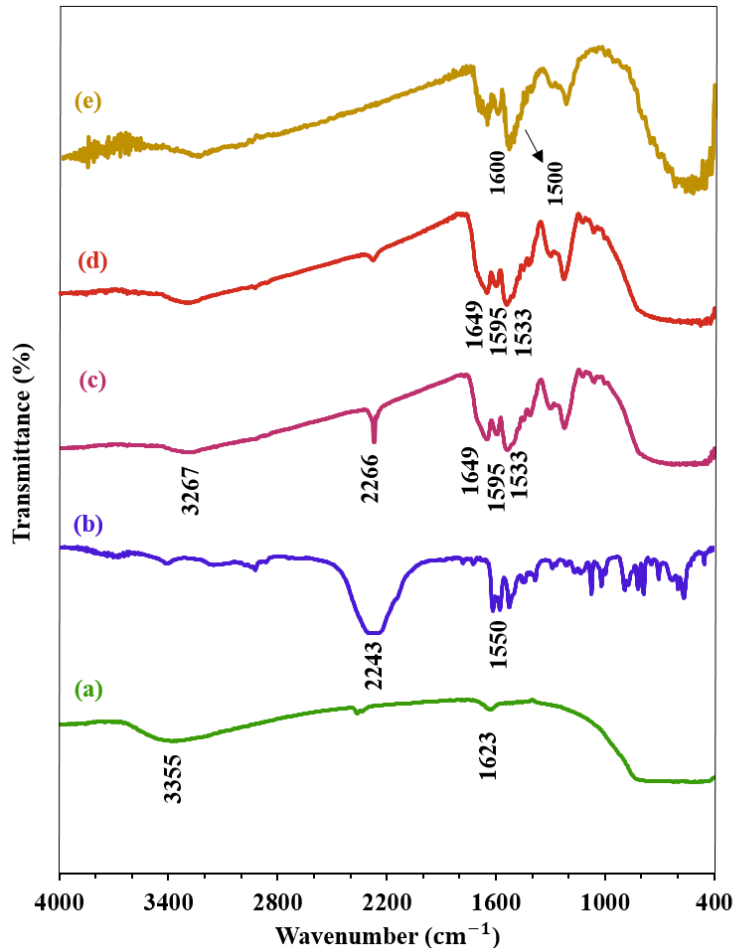
۲-۱- شناسایی نانوکاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl

۲-۱-۱- FT-IR

همان طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، جهت بررسی دقیق و مرحله به مرحله قرار گرفتن گروه‌های عاملی بر روی نانو ذره‌ی تیتانیوم دی‌اکسید، از تمامی مراحل طیف FT-IR گرفته شده است. نمودار a مربوط به نانو تیتانیوم دی‌اکسید پیش از اصلاح شدن توسط گروه‌های عاملی، با پیک‌های شاخص حاضر در ۱۶۲۳ و ۳۳۵۵ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات Ti-O-Ti و گروه‌های هیدروکسیل روی سطح آن می‌باشد [۳۳]. طیف b نمایانگر پیک‌های شاخص TDI در ۱۵۵۰ cm⁻¹ و ۲۲۴۳ cm⁻¹ است که به ترتیب مربوط به حلقه فنیل موجود در TDI و ارتعاشات کششی گروه NCO می‌باشد [۳۴]. در طیف c، مربوط به ترکیب TiO₂ پس از اصلاح سطح آن با TDI، پیک‌های ۱۶۴۹ و ۱۵۹۵ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C=O و C-N در پیوند اورتان، و همچنین پیک‌های جذبی حاضر در ۲۲۶۶ و ۱۵۳۳ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به گروه ایزوسیانات واکنش نداده و حلقه فنیل است [۲۸]. در طیف d که مربوط به ترکیب n-TiO₂-NH₂ می‌باشد تشکیل گروه آمینی از طریق حضور باند جذبی NH₂ در ۳۲۶۷ cm⁻¹ (که با باند جذبی NH در پیوند اورتانی همپوشانی کرده است) و محو شدن پیک NCO در ۲۲۶۶ cm⁻¹ اثبات می‌شود. در طیف FT-IR کاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl (نمودار e)، پیک‌های مربوط به ارتعاشات خمشی نمک آمین نوع اول در ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ cm⁻¹ دیده می‌شود [۳۵، ۳۶]. پیک ۱۵۰۰ cm⁻¹ به صورت یک شانه بر روی پیک cm⁻¹

¹ Mohr method titration

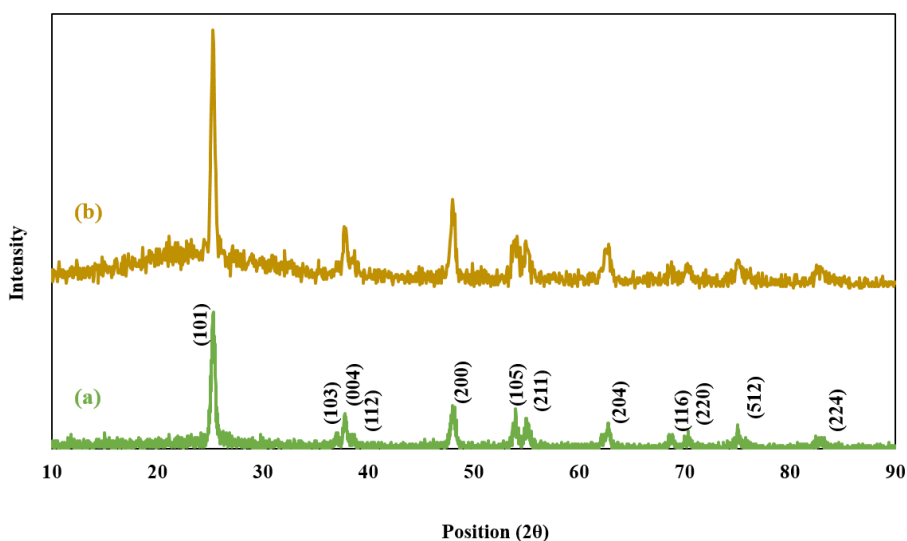
۱۵۳۳ مربوط به حلقه فنیل اتصال دهنده TDI حضور دارد و پیک 1600 cm^{-1} با پیک 1595 پیوند اورتان همپوشانی دارد. بنابراین، طیف FT-IR می‌تواند اثبات کننده‌ی قرار گرفتن HCl بر روی TiO_2 به کمک TDI باشد.



شکل ۲- طیف سنجی مادون قرمز بدست آمده از: (a) nano-TiO₂، (b) TDI، (c) n-TiO₂-NCO، (d) n-TiO₂-NH₂، (e) n-TiO₂-NH₃Cl

۲-۱-۲- آنالیز XRD

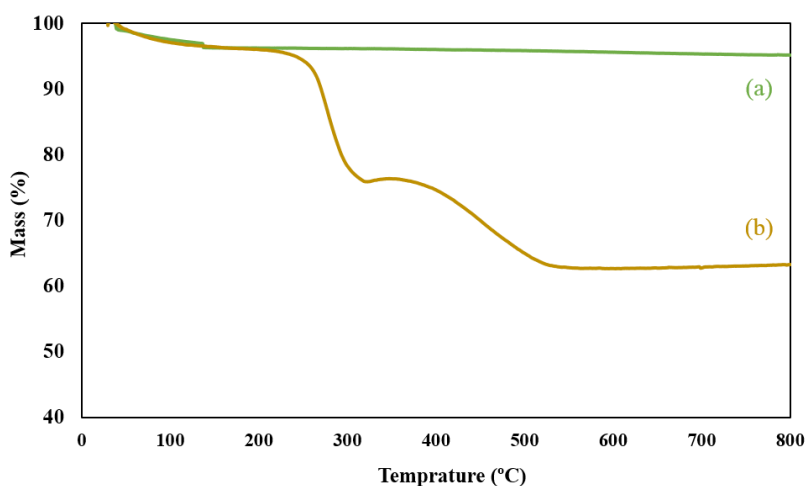
آنالیز پراش پرتو X جهت مطالعه‌ی ماهیت بلوری و اندازه‌ی نانوذرات استفاده شد. شکل ۳، آنالیز XRD مربوط به نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید را پیش و پس از اصلاح سطح آن نشان می‌دهد. در نمودار a پیک‌های شاخص TiO_2 با ساختار آناتاز در 2θ برابر: (101) ، (103) ، (004) ، (112) ، (200) ، (105) ، (211) ، (204) ، (216) ، (220) ، (224) ، (215) ، (220) ، (220) ، (224) و (224) قرار دارد که این اعداد با داده‌های بدست آمده از کارت JCPDS به شماره ۴۹۲۱-۸۹ مربوط به فاز آناتاز TiO_2 همخوانی دارد. همان طور که در شکل ۳ مشخص است، الگوی تمام پیک‌های XRD در $\text{n-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$ دقیقاً مانند نانو تیتانیوم دی‌اکسید است؛ بنابراین فاز و ماهیت بلوری نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در طی قرار گرفتن گروه‌های عاملی بر روی آن، بدون تغییر باقی مانده است.



شکل ۳ - آنالیز پراش پرتو X ترکیبات (a) $n\text{-TiO}_2$ و (b) $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$

۲-۱-۳- آنالیز TGA

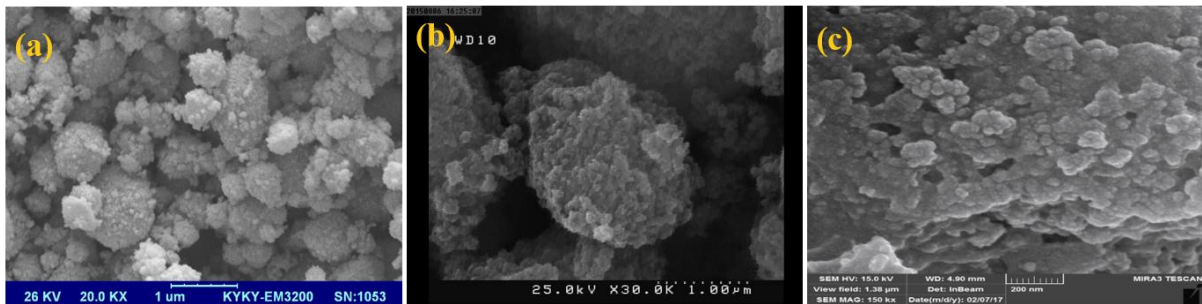
جهت تخمین میزان جذب شیمیایی، تشکیل پیوند و پایداری حرارتی مواد، تست تجزیه گرمایی در محدوده دمایی $30\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ انجام شد. در شکل ۴، نمودار a مربوط به تجزیه گرمایی $n\text{-TiO}_2$ می‌باشد که نشان دهنده دو کاهش وزن پیش و پس از $100\text{ }^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب مربوط به مولکول‌های آب جذب سطحی شده و هیدروکسیل زدایی $n\text{-TiO}_2$ می‌باشد [۳۷]. در نمودار b (مربوط به $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$) یک کاهش وزن اولیه پیش از $100\text{ }^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که مربوط به جدا شدن مولکول‌های آب جذب سطحی شده می‌باشد. دو کاهش وزن دیگر در $250\text{--}310\text{ }^\circ\text{C}$ و بعد از $310\text{ }^\circ\text{C}$ رخ می‌دهد که مربوط به تجزیه گروه TDI است [۳۸, ۳۹].



شکل ۴ - نمودار تجزیه گرمایی ترکیبات (a) $n\text{-TiO}_2$ و (b) $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$

۲-۱-۴- آنالیز FE-SEM

آنالیز FE-SEM جهت مطالعات ریخت شناسی^۱ سطح نانوذرات و همچنین پراکندگی مراکز فعال بر روی سطح نانو تیتانیوم دی اکسید استفاده شد. در شکل ۵، تصویر a مربوط به نانو تیتانیوم دی اکسید با اندازه ذرات بین ۲۰-۳۰ nm است. همچنین شکل ۳-۳ نشان می‌دهد که اندازه ذرات n-TiO₂-NH₂ (تصویر b) و n-TiO₂-NH₃Cl (تصویر c) به ترتیب حدود ۵۰-۸۰ nm و ۷۰-۸۰ nm است. این افزایش در اندازه نانوذرات نشان دهنده‌ی قرار گرفتن گروه‌های آلی بر روی سطح نانو تیتانیوم دی اکسید است.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیبات (a) n-TiO₂، (b) n-TiO₂-NH₂، (c) n-TiO₂-NH₃Cl

۲-۱-۵- تعیین اسیدیته کاتالیزور به روش تیتراسیون pH متری

مقدار اسید برونشده^۲ کاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl، به کمک تیتراسیون اسید-باز اندازه‌گیری شد. در ابتدا جهت انجام تبادل یون گروه سولفونیک اسید، ۱۰۰ mg از کاتالیزور در ۱۰ mL از محلول ۱ مولار سدیم کلرید، حل شد و محلول در دمای اتاق به مدت یک روز به کمک همزن مغناطیسی چرخید. سپس با محلول ۰/۰۱ مولار سود تیترا شد. حجم لازم برای رسیدن به نقطه‌ی اکی‌والان برابر با ۵ mL می‌باشد که برابر با ۰/۵ mmol.g⁻¹ گروه اسیدی بر روی سطح کاتالیزور است.

۲-۱-۶- تیتراسیون مور

به منظور اثبات حضور گروه‌های HCl بر روی کاتالیزور، تیتراسیون مور جهت اندازه‌گیری میزان یون‌های Cl⁻ موجود در کاتالیزور انجام شد. ۱۰۰ mg از کاتالیزور در ۱۰ mL آب دیونیزه، به کمک همزن مغناطیسی مخلوط و سپس با محلول ۰/۰۱ مولار نقره نیترات تیترا شد. با مشاهده تغییر رنگ معرف کرومات از زرد به نارنجی (نقطه‌ی اکی‌والان)، مقدار نقره نیترات مصرفی برابر با ۵ میلی لیتر بدست آمد که برابر با ۰/۵ mmol.g⁻¹ یون کلر می‌باشد.

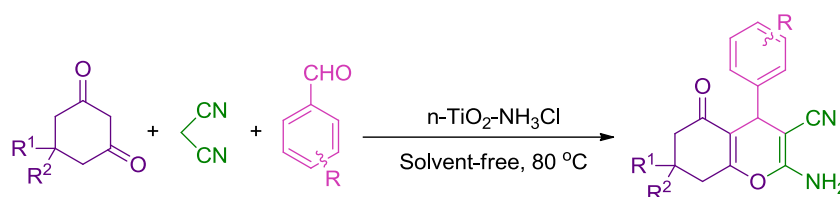
¹ Morphology

^۲ Brønsted acid

۲-۲- بررسی خاصیت کاتالیزوری n-TiO₂-NH₃Cl در سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیرانها

تترا هیدرو بنزو [b] پیران و مشتقات آن‌ها، کاربردهای فراوانی در فعالیت زیستی و دارویی دارند، مانند: آنتی‌اکسیدان‌ها، آنتی‌باکتری‌ها، ضد تومور و سرطان و داروهای ضدآلرژی. همچنین این مواد می‌توانند در درمان بیماری‌هایی مانند آلزایمر، پارکینسون، سندروم دان و همچنین به عنوان داروهای کمکی در بیماری‌هایی مانند ایدز و ... استفاده شوند. از جمله کاربردهای دیگر تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها استفاده به عنوان مواد فعال نوری برای حد واسط‌های برخی واکنش‌های شیمیایی می‌باشد [۴۰-۴۲]. از این رو قدرت کاتالیزوری n-TiO₂-NH₃Cl در سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها مورد بررسی قرار گرفت. (شکل

(۶)

شکل ۶- شمای کلی سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها به کمک کاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl

در قدم اول واکنش دیمدون، بنزالدهید و مالونونیتریل، در حضور کاتالیست n-TiO₂-NH₃Cl به عنوان واکنش مینا انتخاب گردید. در ادامه، به منظور به دست آوردن مقادیر بهینه، واکنش‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام واکنش با مقادیر مختلف کاتالیزور و در شرایط دمایی و با زمان‌های متفاوت، بالاترین بازده (۹۵٪) مربوط به شرایط بدون حلال، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با مقدار ۰/۰۲ گرم کاتالیزور بدست آمد (جدول ۱).

جدول ۱. نتایج به دست آمده از بهینه سازی شرایط واکنش سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران

ردیف	کاتالیزور	دما (°C)	زمان (min)	بازده (%)
۱	n-TiO ₂ -NH ₃ Cl, ۰/۰۱g	۹۰	۲۰	۸۲
۲	n-TiO ₂ -NH ₃ Cl, ۰/۰۲g	۹۰	۲۰	۸۹
۳	n-TiO ₂ -NH ₃ Cl, ۰/۰۳g	۹۰	۲۰	۷۵
۴	n-TiO ₂ -NH ₃ Cl, ۰/۰۲g	۸۰	۲۰	۹۲
۵	n-TiO ₂ -NH ₃ Cl, ۰/۰۲g	۷۰	۲۰	۸۱
۶	n-TiO ₂ -NH ₃ Cl, ۰/۰۲g	۸۰	۱۵	۸۴
۷	n-TiO ₂ -NH ₃ Cl, ۰/۰۲g	۸۰	۲۵	۹۳
۸	n-TiO ₂ -NH ₂ , ۰/۰۲g	۸۰	۲۰	۶۰
۹	-	۸۰	۲۰	ناچیز

شرایط واکنش: ۳،۱ سیکلودی‌کتون (۱ mmol)، آلدئید آروماتیک (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)

پس از بهینه‌سازی شرایط واکنش، مشتقات مختلف تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها، در شرایط بهینه سنتز شدند که نتایج در جدول ۲ قابل مشاهده می‌باشد. تمامی مشتقات دارای گروه‌های کشنده یا دهنده، با راندمان بالا سنتز شدند.

جدول ۲. نتایج به دست آمده از واکنش سنتز مشتقات تتراییدرو بنزو [b] پیرانها^۱

ردیف	R	R ¹ =R ²	زمان(دقیقه)	بازده ^۲ (%)	نقطه ذوب(°C)	
					به دست آمده	گزارش شده
۱	4-H	CH ₃	۲۰	۹۲	۲۳۰-۲۳۲	[۴۳] ۲۲۹-۲۳۱
۲	4-OMe	CH ₃	۳۰	۸۴	۱۹۲-۱۹۴	[۴۴] ۱۹۳-۱۹۵
۳	4-Me	CH ₃	۳۰	۸۱	۲۱۷-۲۱۹	[۴۳] ۲۱۶-۲۱۸
۴	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃	۲۵	۶۷	۲۱۳-۲۱۶	[۴۴] ۲۱۳-۲۱۵
۵	4-Cl	CH ₃	۲۰	۹۱	۲۰۷-۲۰۹	[۴۵] ۲۰۹-۲۱۱
۶	4-Br	CH ₃	۲۰	۸۹	۲۱۹-۲۱۸	[۴۳] ۲۱۷-۲۱۹
۷	3-NO ₂	CH ₃	۱۵	۹۲	۱۸۱-۱۸۳	[۴۵] ۱۸۰-۱۸۲
۸	4-NO ₂	CH ₃	۱۵	۹۳	۱۸۲-۱۸۴	[۴۳] ۱۸۰-۱۸۲
۹	بتانفتول	CH ₃	۱۵	۸۲	۲۵۶-۲۵۸	[۴۴] ۲۵۸-۲۶۰
۱۰	4-H	H	۲۰	۹۰	۲۳۴-۲۳۶	[۴۶] ۲۳۴-۲۳۶
۱۱	4-OMe	H	۳۰	۸۰	۱۹۲-۱۹۴	[۴۷] ۱۹۰-۱۹۲
۱۲	4-Me	H	۳۰	۸۲	۲۳۳-۲۳۵	[۴۴] ۲۳۵-۲۳۷
۱۳	4-Cl	H	۲۰	۸۹	۲۲۵-۲۲۷	[۴۵] ۲۲۴-۲۲۶
۱۴	4-Br	H	۲۰	۸۸	۲۲۸-۲۲۹	[۲۰] ۲۲۹-۲۳۲
۱۵	3-NO ₂	H	۱۵	۹۱	۱۹۹-۲۰۱	[۴۷] ۱۹۸-۲۰۰
۱۶	4-NO ₂	H	۱۵	۹۳	۲۳۱-۲۳۳	[۴۵] ۲۳۰-۲۳۲

آ- شرایط واکنش: ۳،۱ سیکلودی کتون (۱ mmol)، آلدهید آروماتیک (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، n-TiO₂-NH₃Cl (۰/۰۲ g) در شرایط بدون حلال در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد.

ب- بازده جداسازی شده

همچنین، مقایسه‌ای بین تعدادی از گزارش‌های انجام شده و روش حاضر برای سنتز مشتقات تتراییدرو بنزو [b] پیران در جدول ۳ قابل مشاهده است. هر کدام از این روش‌ها دارای مزایای مربوط به خود می‌باشند، اما روش حاضر از لحاظ راندمان و زمان نتیجه مطلوب‌تری را نسبت به دیگر گزارشات دارد.

جدول ۲. مقایسه روش حاضر با سایر روش‌های گزارش شده جهت سنتز تتراییدرو بنزو [b] پیرانها^۱

ردیف	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (g)	شرایط	زمان (دقیقه)	بازده ^۲ (%)	مرجع
۱	SM-550 ^۱	۰/۰۲۵	اتانول / بازروانی	۵۰	۸۶	[۴۸]
۲	^۲ Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -Met Nps	۰/۰۳	آب: اتانول / بازروانی	۶۰	۸۶	[۴۹]
۳	n-TiO ₂ -NH ₃ Cl	۰/۰۲	بدون حلال / ۸۰° C	۲۰	۹۲	روش حاضر

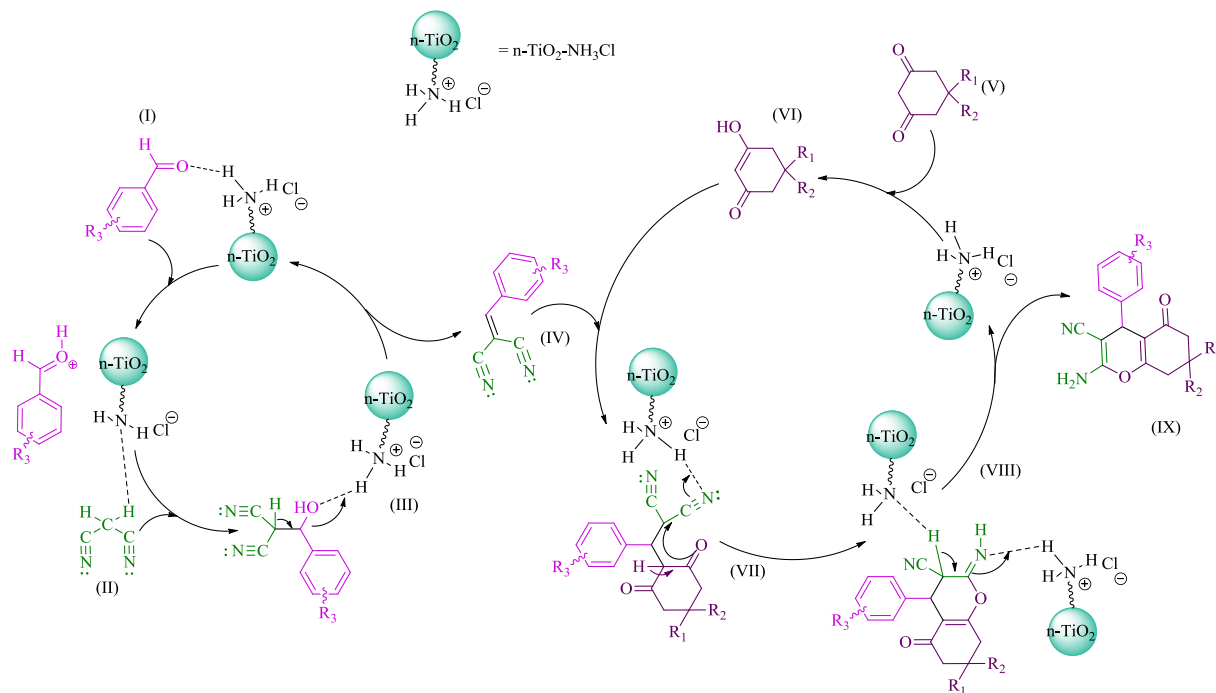
^۱ sulfated MCM-41 nanoparticles

^۲ Biguanide-Functionalized Fe₃O₄/SiO₂ Magnetic Nanoparticles

مکانیسم پیشنهادی ممکن برای سنتز تتراییدرو بنزو [b] پیران‌ها در شکل ۷ قابل مشاهده است. در ابتدا از طریق یک تراکم نووناگل^۱ بین آلدهید آروماتیک (I) و مالونونیتریل (II) و سپس حذف یک مولکول آب (III) حد واسط اولیهی آریل‌دی‌ان

¹ Knoevenagel condensation

مالونونیتریل (IV) تشکیل می‌شود. در مرحله دوم، واکنش از طریق افزایش نوکلئوفیلی (مایکل^۱) ۳،۱-دی کتون دارای فرم انولی (VI) به آریل‌دی‌ان مالونونیتریل (IV) پیش می‌رود که منجر به تشکیل حد واسط (VII) می‌شود. سپس با تشکیل حلقه، ماده (VIII) تشکیل شده و در نهایت با یک تاتومری محصول ترا هیدرو بنزو [b] پیران (IX) مربوطه تشکیل می‌شود.

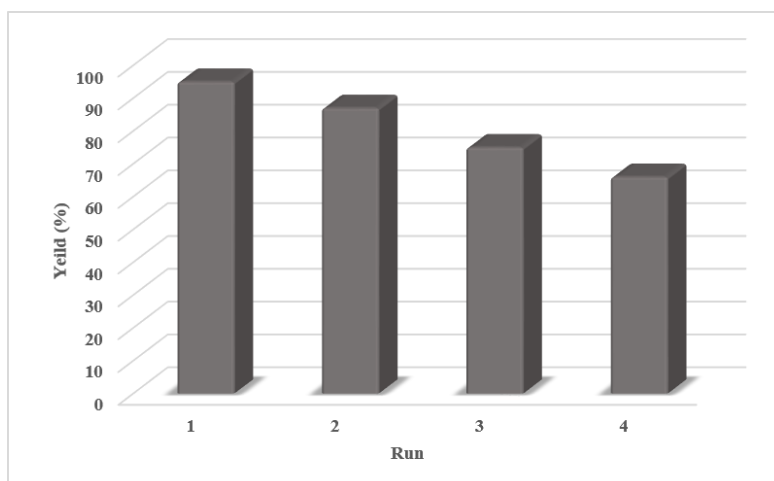


شکل ۷ - مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ترا هیدرو بنزو [b] پیران

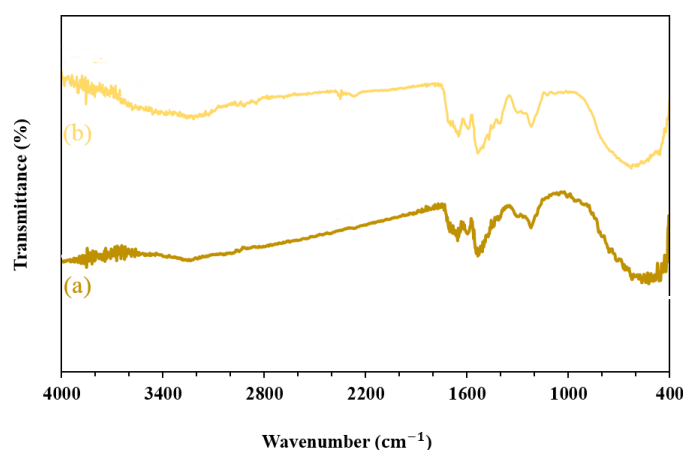
۳-۲- بازیافت نانوکاتالیزور $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$

قابلیت بازیافت یکی از مهم‌ترین مزایای هر کاتالیزور ناهمگن است که آن را برای استفاده در صنعت مفید می‌سازد. شکل ۸، نمایانگر بازده محصولات، در هر بار بازیافت کردن کاتالیزور است. نمودارها، کاهش کمی در میزان بازده را نشان می‌دهند. همچنین، شکل ۹، تطبیق طیف‌های FT-IR کاتالیزور $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$ پیش و پس از ۴ بار بازیابی را نشان می‌دهد که این تطبیق نشان دهنده‌ی بدون تغییر ماندن کاتالیزور و تثبیت قابل قبول آن روی بستر در طی بازیابی‌های متوالی است.

¹ Michael



شکل ۸- قابلیت بازیافت کاتالیزور $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$ در واکنش سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران ها



شکل ۹- طیف FT-IR کاتالیزور $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$ (a) پیش از استفاده و (b) پس از ۴ بار بازیابی

۳- روش تجربی

۳-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تولوئن دی ایزوسیانات صنعتی با نسبت ۸۰:۲۰ از ایزومرهای ۲،۴ و ۲،۶ به صورت تازه مصرف شد. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل F254 60 و لامپ TLC UV مدل CAUTION دارای دو لامپ ۲۴۵nm و ۳۶۵nm استفاده شده است. دمای ذوب محصولات سنتز شده با دستگاه نقطه ذوب ترموساینتیفیک ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شده است. طیف IR توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز شیمادزو مدل 8400s و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گزارش شده است. همچنین طیف‌های $^1\text{H NMR}$ توسط دستگاه اسپکترواسپین بروکر با قدرت ۳۰۰ مگاهرتز و طیف‌های $^{13}\text{C NMR}$ با دستگاه اسپکترواسپین بروکر با قدرت ۷۵ مگاهرتز به

دست آمده است. همچنین دستگاه پراش پرتو X (XRD) Siemens D5000، میکروسکوپ الکتورنی روبشی (FE-SEM) مدل Philips XL30 و دستگاه گرما وزن-سنجی Du Pont 2000 جهت بررسی ساختار کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۲-۲- روش عمومی سنتز کاتالیزور $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$

۳-۲-۱- سنتز نانو تیتانیوم دی اکسید

نانوذرات تیتانیوم دی اکسید به کمک روش هیدروترمال سنتز شد [۲۸]. $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ به محلول TiCl_4 تا بدست آمدن مقدار ۱/۸ برای pH اضافه شد. پس از ۲ ساعت چرخش محلول در دمای 70°C ، مقدار pH برابر ۶ تنظیم شده و محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شد. سوسپانسیون بدست آمده صاف و با محلول $\text{NH}_4\text{Ac-HOAc}$ شسته شد تا زمانی که هیچ یون کلری شناسایی نشود. سپس رسوب به کمک سانتریفیوژ از محلول جدا شده به کمک اتانول شسته و در آون خشک شد. پس از دو ساعت قرار گیری در دمای 360°C ، نانوذرات TiO_2 بدست آمدند.

۳-۲-۲- روش سنتز نانوتیتانیوم اصلاح شده با TDI ($n\text{-TiO}_2\text{-NCO}$)

طبق روش گزارش شده [۲۹]، ۱ g از نانوذرات تیتانیوم اکسید و ۱/۴ g از TDI در ۵۰ mL تولوئن بدون آب حل شده و به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه در حمام مافوق صوت قرار گرفت. سپس واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای 95°C درجه سانتی گراد همراه با هم زدن ادامه یافت. محصول پودری حاصل به وسیله سانتریفیوژ جدا شده و برای خالص سازی محصول از حضور احتمالی TDI واکنش نداده و جذب سطحی شده، با تولوئن خشک شست شو داده شد. در آخر محصول در دمای 80°C به مدت بیست و چهار ساعت خشک شد.

۳-۲-۳- روش سنتز آمینو نانو تیتانیوم ($n\text{-TiO}_2\text{-NH}_2$)

یک گرم از $n\text{-TiO}_2\text{-NCO}$ در محلولی از استون و آب به نسبت یک به یک درون یک بالن، تحت هم زدن در دمای 30°C درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از دو ساعت رسوب به وسیله سانتریفیوژ جدا شده و با استن شسته شد و در دمای 110°C درجه سانتی گراد به منظور خشک شدن قرار گرفت [۲۲].

۳-۲-۴- تثبیت HCl بر روی $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_2$

به یک گرم از نانوذرات $n\text{-TiO}_2\text{-NH}_2$ در ۱۵ میلی لیتر حلال تولوئن خشک، ۰/۴ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۳۰٪ در دمای اتاق اضافه شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس رسوب به وسیله سانتریفیوژ جدا شده و با حلال تولوئن و اتانول شسته و به منظور خشک شدن در آون قرار گرفت.

۳-۳- روش عمومی سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها به کمک کاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl

به منظور تهیه مشتقی از تترا هیدرو بنزو [b] پیران، مخلوطی از یک ۳،۱ دی‌کتون (دی‌مدون، ۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، یک آریل آلدهید (۱ mmol) و کاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl (۰/۰۲ g) در یک لوله آزمایش ریخته و در دمای ۸۰°C قرار داده شد. پیشرفت واکنش به وسیله TLC بررسی شد (نرمال‌هگزان: اتیل‌استات = ۷:۳). پس از اتمام واکنش، اتانول داغ به مخلوط اضافه شد و کاتالیزگر ناهمگن به وسیله سانتریفیوژ جدا گردید، سپس محلول به دست آمده در دمای اتاق متبلور گشت. محصول به دست آمده با بازده بالای ۹۰٪، توسط نقطه ذوب شناسایی شده و از ساخت و خلوص آنان اطمینان حاصل گشت.

۳-۴- داده های طیفی برخی محصولات به دست آمده

جدول ۲، ردیف ۹۰

۲-آمینو-۵-اکسو-۷،۷-دی‌متیل-(۲-نفتیل)-۸،۷،۶،۵-تتراهیدرو-۴-H-کرومن-۳-کربونیتریل

Melting point= 256-258 °C; FT-IR (KBr, Cm⁻¹) ν_{max} = 3352, 3319, 2189, 1625, 1163. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d) δ : 0.99 (S, 3H), 1.12 (S, 3H), 2.14-2.23 (q, 2H), 2.48-2.52 (S, 2H), 4.29 (S, 1H), 5.48 (S, 2H), 7.34-7.38 (m, 2H), 7.46-7.47 (d, J= 6.8 Hz, 2H), 7.73-7.79 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-d) δ : 27.34, 29.28, 32.00, 32.21, 40.72, 40.92, 50.75, 125.30, 125.58, 126, 126.89, 127.14, 127.45, 127.66, 127.97, 128.48, 132.37, 133.40, 141.63, 162.29, 196.32.

جدول ۲، ردیف ۱۴

۲-آمینو-(۴-برومو فنیل)-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵-تتراهیدرو-۴-H-کرومن-۳-کربونیتریل

Melting point= 228-229 °C; FT-IR (KBr, Cm⁻¹) ν_{max} = 3421, 3415, 2194, 1622, 1170, 1070. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d) δ : 1.92-2.08 (m, 2H), 2.12-2.40 (m, 2H), 2.53-2.65 (m, 2H), 4.76 (S, 1H), 6.14 (S, 2H), 7.13-7.12 (d, J= 8.4 Hz, 2H), 7.33-7.43 (d, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-d) δ : 20.10, 20.27, 27.13, 31.39, 36.76, 36.90, 116.41, 120.28, 129.43, 130.21, 131.17, 131.66, 131.83, 133.08, 143.47, 158.49, 164.12, 196.51, 133.08, 143.47, 158.49, 164.12, 196.51.

۳-۵- روش عمومی بازیافت کاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl

توانایی بازیافت کاتالیزور n-TiO₂-NH₃Cl در سنتز ۳-آمینو-۷،۷-دی‌متیل-۵-اکسو-۴-فنیل-۸،۷،۶،۵-تتراهیدرو-۴-H-کرومن-۲-کربونیتریل، در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. پس از اتمام واکنش، به کمک حلال اتانول و سانتریفیوژ، کاتالیزور از مخلوط واکنش جداسازی شد. سپس کاتالیزور توسط استن (۲ × ۵ mL) و اتانول (۲ × ۵ mL) شسته و یک ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و در همان واکنش دوباره مورد استفاده قرار گرفت. این فرآیند برای این کاتالیزور ۴ بار متوالی تکرار شد.

خلاصه

نانو کاتالیزور اسیدی جدید هیدروکلریک اسید تثبیت شده بر روی بستر نانوتیتانیوم دی اکسید ($n\text{-TiO}_2\text{-NH}_3\text{Cl}$) به کمک اتصال دهنده ی ۴،۲-تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) سنتز شد. در ابتدا TDI با تشکیل پیوند اورتانی با گروه های هیدروکسیل نانو تیتانیوم دی اکسید، بر روی بستر تثبیت شد. سپس واکنش احیا به کمک آب بر روی دیگر گروه ایزوسیانات باقی مانده انجام و گروه آمین تولید شده جهت تثبیت HCl مورد استفاده قرار گرفت. قدرت کاتالیزوری این نمک آمونیوم تولید شده در سنتز مشتقات تترا هیدرو بنزو [b] پیران ها بررسی شد که بازده بالای محصولات (% ۶۷-۹۳) و زمان کوتاه واکنش (۳۰ - ۱۵ دقیقه) را نتیجه داد. این نانو کاتالیزور به کمک روش های طیف سنجی FT-IR، XRD، FE-SEM، TGA، تیتراسیون pH متری و تیتراسیون مور شناسایی شد.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های دانشکده شیمی دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر می نمایند.

۵- مراجع

- [1] A.T. Bell, *Science*, **299** (2003) 1688.
- [2] P. Gupta, S. Paul, *Catalysis Today*, **236** (2014) 153.
- [3] J.H. Clark, *Accounts of chemical research*, **35** (2002) 791.
- [4] T. Okuhara, *Chemical Reviews*, **102** (2002) 3641.
- [5] R.A. Sheldon, R.S. Downing, *Applied Catalysis A: General*, **189** (1999) 163.
- [6] J. Heveling, *Journal of Chemical Education*, **89** (2012) 1530.
- [7] A. Corma, H. Garcia, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **348** (2006) 1391.
- [8] F. Cozzi, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **348** (2006) 1367.
- [9] V. Polshettiwar, R.S. Varma, *Green Chemistry*, **12** (2010) 743.
- [10] R. Schlögl, S.B. Abd Hamid, *Angewandte Chemie International Edition*, **43** (2004) 1628.
- [11] R.N. Baig, R.S. Varma, *Green Chemistry*, **15** (2013) 398.
- [12] A. Ying, S. Liu, Z. Li, G. Chen, J. Yang, H. Yan, S. Xu, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **358** (2016) 2116.
- [13] A. Ying, S. Liu, Y. Ni, F. Qiu, S. Xu, W. Tang, *Catalysis Science & Technology*, **4** (2014) 2115.
- [14] M. Dabiri, M. Bahramnejad, M. Baghbanzadeh, *Tetrahedron*, **65** (2009) 9443.
- [15] B. Nozière, P. Dziejczak, A. Córdova, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12** (2010) 3864.
- [16] D.W. Brown, A.J. Floyd, R.G. Kinsman, Y. Ali, *Journal of chemical technology and biotechnology*, **32** (1982) 920.
- [17] X. Cao, S.P. Teong, D. Wu, G. Yi, H. Su, Y. Zhang, *Green Chemistry*, **17** (2015) 2348.
- [18] S.P. Teong, G. Yi, X. Cao, Y. Zhang, *ChemSusChem*, **7** (2014) 2120.

- [19] T. Shamsi, A. Amoozadeh, S.M. Sajjadi, E. Tabrizian, *Applied Organometallic Chemistry*, (2016).
- [20] E. Tabrizian, A. Amoozadeh, *Catalysis Science & Technology*, (2016) 6267.
- [21] E. Tabrizian, A. Amoozadeh, *RSC Advances*, **6** (2016) 96606.
- [22] E. Tabrizian, A. Amoozadeh, S. Rahmani, *RSC Advances*, **6** (2016) 21854.
- [23] E. Tabrizian, A. Amoozadeh, T. Shamsi, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **119** (2016) 245.
- [24] A. Amoozadeh, S. Golian, S. Rahmani, *RSC Advances*, **5** (2015) 45974.
- [25] A. Amoozadeh, S. Rahmani, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **396** (2015) 96.
- [26] A. Amoozadeh, S. Rahmani, M. Bitaraf, F.B. Abadi, E. Tabrizian, *New Journal of Chemistry*, **40** (2016) 770.
- [27] S. Rahmani, A. Amoozadeh, E. Kolvari, *Catalysis Communications*, **56** (2014) 184.
- [28] J. Chen, M. Liu, L. Zhang, J. Zhang, L. Jin, *Water Research*, **37** (2003) 3815.
- [29] B. Ou, D. Li, Q. Liu, Z. Zhou, B. Liao, *Materials Chemistry and Physics*, **135** (2012) 1104.
- [30] S.M. Alahmadi, S. Mohamad, M. Jamil Maah, *Advances in Materials Science and Engineering*, **2013** (2013).
- [31] Y.S. Chun, K. Ha, Y.-J. Lee, J.S. Lee, H.S. Kim, Y.S. Park, K.B. Yoon, *Chemical Communications*, (2002) 1846.
- [32] M. Yang, Y. Gao, J. He, H. Li, *Express Polymer Letters*, **1** (2007) 433.
- [33] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **273** (2007) 177.
- [34] F. Solymosi, J. Raskó, *Journal of Catalysis*, **63** (1980) 217.
- [35] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.A. Vyvyan, Cengage Learning, 2008.
- [36] L. Zhang, Q. Jin, L. Shan, Y. Liu, X. Wang, J. Huang, *Applied Clay Science*, **47** (2010) 229.
- [37] S.V. Atghia, S.S. Beigbaghlou, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **3** (2013) 1.
- [38] C. Dubois, M. Rajabian, D. Rodrigue, *Polymer Engineering & Science*, **46** (2006) 360.
- [39] H.-J. Song, Z.-Z. Zhang, X.-h. Men, *Surface and Coatings Technology*, **201** (2006) 3767.
- [40] S.S. Pourpanah, S.M. Habibi-Khorassani, M. Shahraki, *Chinese Journal of Catalysis*, **36** (2015) 757.
- [41] F.N. Sadeh, M.T. Maghsoodlou, N. Hazeri, M. Kangani, *Research on Chemical Intermediates*, **41** (2015) 5907.
- [42] Y.B. Wagh, Y.A. Tayade, S.A. Padvi, B.S. Patil, N.B. Patil, D.S. Dalal, *Chinese Chemical Letters*, **26** (2015) 1273.
- [43] M. Moghaddas, A. Davoodnia, *Research on Chemical Intermediates*, **41** (2015) 4373.

- [44] F. Shirini, M. Abedini, S. Zarrabzadeh, M. Seddighi, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **12** (2015) 2105.
- [45] B. Maleki, S.S. Ashrafi, *RSC Advances*, **4** (2014) 42873.
- [46] J.K. Rajput, G. Kaur, *Catalysis Science & Technology*, **4** (2014) 142.
- [47] D. Fang, H.B. Zhang, Z.L. Liu, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **47** (2010) 63.
- [48] M. Abdollahi-Alibeik, F. Nezampour, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **108** (2013) 213.
- [49] A. Alizadeh, M.M. Khodaei, M. Beygzadeh, D. Kordestani, M. Feyzi, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **33** (2012) 2546.

