

کپسوله کردن تنگستوفسفریک اسید در چارچوب آلی-فلزی به عنوان کاتالیزور

ناهمگن جهت انجام نوآرایی فرایز فنیل استات با جهت‌گزینی در موقعیت پارا

احمد نیک‌سرسشت*، الهه آدرنگ

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۰/۱۱ تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۱/۲۳

چکیده

در این تحقیق، کاتالیزور ناهمگن فسفوتنگستیک اسید کپسوله‌شده در چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن (III)، $PTA@MIL-53(Fe)$ سنتز گردید تا جایگزین مناسبی برای اسیدهای لوئیس از جمله آلومینیم کلرید، بورتری فلئوئورید و تریفلات‌های فلزات قلیایی خاکی که تاکنون برای انجام نوآرایی فرایز به‌عنوان کاتالیزور به کار رفته‌اند، گردد. این کاتالیزور با استفاده از مخلوطی از کلرید آهن (III) شش‌آبه، ۱،۴-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید و تنگستوفسفریک اسید در حلال دی‌متیل فرم‌امید در حمام اولتراسوند تهیه گردید. کپسوله‌شدن تنگستوفسفریک اسید در ساختار آلی-فلزی بر پایه آهن (III)، با استفاده از تکنیک‌های پراش پرتوی ایکس، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، آنالیز حرارتی همزمان، طیف‌سنج نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی و میکروسکوپ الکترونی روبشی تأیید شد. فعالیت کاتالیزوری فسفوتنگستیک اسید کپسوله‌شده در چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن (III)، در واکنش نوآرایی فرایز O-آسیلوکسی بنزن تحت امواج التراسوند مورد بررسی قرار گرفت، و اثر پارامترهای چون زمان واکنش، مقدار کاتالیزور و درصد هتروپلی اسید در ساختار کاتالیزور بر روی بازدهی آن مطالعه گردید. نتایج نشان داد که افزایش هر سه پارامتر موجب افزایش بازدهی فرایند تا مقادیر ۹۸ درصد می‌شوند.

کلمات کلیدی: کاتالیزور، نوآرایی فرایز، چارچوب آلی-فلزی، O-آسیلوکسی بنزن.

۱- مقدمه

هیدروکسی‌آریل‌کتون‌ها ترکیبات چندمنظوره در سنتز ترکیبات فعال زیستی هستند که نوآرایی فرایز آسیلوکسی بنزن‌ها مسیرهای اصلی برای آماده‌سازی آن‌ها می‌باشند. این نوآرایی شامل تبدیل یک آریل استر به محصولات ایزومری اورتو- یا پارا- هیدروکسی‌کتون متناظر، به همراه نقش کاتالیزوری یک اسید لوئیس است [۱ و ۲].

اغلب می‌توان شرایط را به گونه‌ای انتخاب کرد که یک محصول اورتو یا پارا، محصول برتر باشد که این وابسته به عواملی مانند: درجه حرارت، گروه آسیل، ساختمان فنل، کاتالیزور و حلال دارد. در این نوآرایی از اسیدهای لوئیس به‌عنوان کاتالیزور چون آلومینوم کلرید، بورتری فلئوئورید، قلع (IV) کلرید، تیتانیوم (IV) کلرید، آنتیموان (V) کلرید و اسید هیدروفلوئوریک به عنوان کاتالیزگر به کار رفته است [۳]. حلال‌های به کار رفته برای این منظور می‌توانند دی‌سولفیدکربن، نیتروبنزن، کلروبنزن، نیترومتان و تتراکلرواتان باشند. البته گاهی واکنش بدون حضور حلال و در فاز مذاب صورت می‌گیرد. در دماهای بالاتر از

تتراکلرواتان استفاده می‌شود [۵ و ۴].

جامدات بلورین با فضاهایی در ابعاد مولکولی، به دلیل خواص جذب سطحی بی‌نظیر و مساحت سطح بالا، تبادل یون و خواص کاتالیزوری، توجه شیمی‌دانان را به خود جلب کرده‌اند. دسته‌ی جدیدی از این جامدات، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF¹) یا پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل می‌باشند که موضوع روز دنیای شیمی معدنی می‌باشند. اکثر پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل در محدوده‌ی اندازه حفره‌ی مزومتخلخل (قطر بین ۵۰-۲ نانومتر) و میکرومتخلخل (قطر کمتر از ۲ نانومتر) قرار می‌گیرند [۶ و ۷].

ساختار و خواص چارچوب آلی-فلزی یا MOFs، وابسته به دو فاکتور مواد اولیه و فرآیند سنتز، می‌باشد. در مورد مواد اولیه دو عامل یون فلزی و یا کلاسترهای فلزی از یک طرف و اتصال دهنده‌های آلی از طرف دیگر، که واحدهای سازنده‌ی ثانویه (SBU²) نامیده می‌شوند، مورد توجه می‌باشند. در طراحی انواع MOF ها می‌توان به سنتز MOF هایی با قالب‌های آلی، MOF هایی با توپولوژی زئولیت‌ها، MOF های ساخته شده از کلاسترهای فلزی، MOF های مزومتخلخل، MOF های با ساختار کایرال، MOF های با مراکز فلزات خاکی کمیاب، MOF های غشایی و MOF های آنیونی اشاره کرد. فاکتورهایی مانند نوع حلال، غلظت حلال، طبیعت یون مخالف، نسبت فلز به لیگاند، هندسه‌ی کوئوردیناسیونی فلز، مقادیر pH، دما و طبیعت مولکول‌های مهمان، نقش مهمی را در ساختار ترمودینامیکی محصول مورد نظر ایفا می‌نماید [۸-۹]. به نظر می‌رسد جایگزینی اسیدهای لوویس با چارچوب‌های ارتقا یافته آلی-فلزی می‌تواند علاوه بر افزایش بازدهی فرآیند، مشکلات عمده زیست محیطی ناشی از این کاتالیزورها را نیز برطرف کند.

به‌دلیل جنبه‌های اقتصادی و زیست‌محیطی تلاش‌های شیمی‌دانان آلی برای بهینه کردن روش‌های سنتزی جهت تولید محصولات با بازده و انتخاب‌پذیری زیاد که در عین حال، ضررهای کمتری برای محیط‌زیست داشته باشند، همچنان ادامه دارد. در ادامه پژوهش‌های ما در رابطه با ارتقای ساختارهای آلی-فلزی و کاربرد آنها در واکنش‌های مختلف [۱۰-۱۳]، در پژوهش حاضر نوآرایی فرایز فنیل‌استات در مجاورت چارچوب آلی-فلزی نانوحفره ارتقایافته با تنگستوفسفریک اسید (PTA@MIL-53) (Fe) با بازده عالی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. از مزایای این روش می‌توان به زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، سبز بودن واکنش، قابل بازیافت بودن کاتالیزور و استفاده از حلال مناسب اشاره کرد. نانوکاتالیزور نیز دارای مزایایی از جمله غیرسمی بودن، پایدار بودن در حلال‌ها و شرایط سخت، سنتز آسان، فعالیت بالا، جداسازی آسان توسط صاف شدن از مخلوط واکنش و قابلیت استفاده مجدد می‌باشد [۲۰-۱۴].

¹Metal Organic Framework

² Secondary Building Unit

۲-بخش تجربی (مواد و روش‌ها)

۲-۱-مواد

تمامی مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت‌های فلوکا، مرک و سیگماآلدریج خریداری شده است. حلال‌ها و مواد خریداری شده بدون خالص‌سازی مجدد بکار گرفته شده‌اند.

۲-۲- سنتز چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن (III)

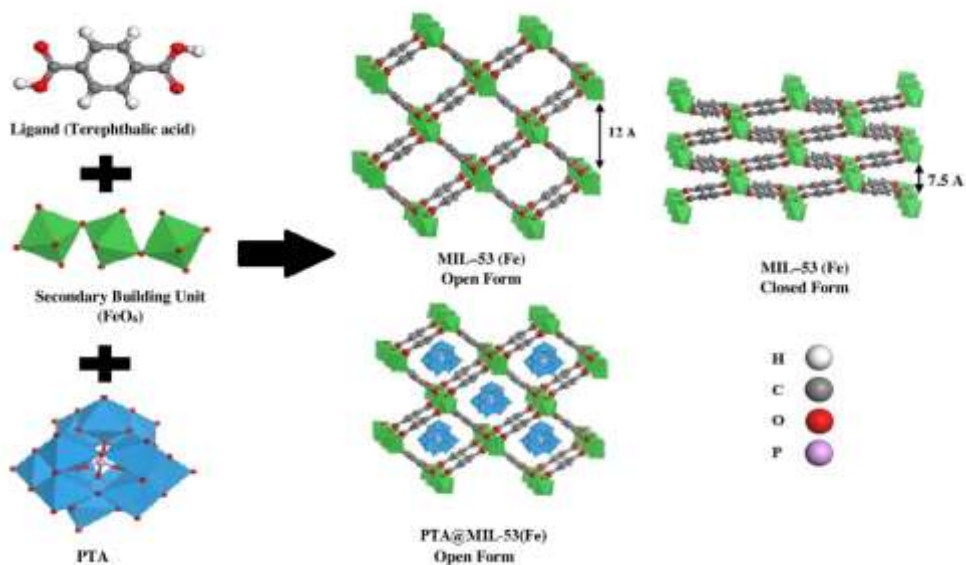
ابتدا ۲/۱۶ گرم (۸ میلی‌مول) از کلرید آهن (III) شش آبه، $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و ۱/۳۲۸ گرم (۸ میلی‌مول) از ۱،۴-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید (H_2BDC) را با ۲۲ mL دی‌متیل‌فرم‌امید (DMF) در یک بالن ۵۰ mL حل کرده و سپس ظرف واکنش در حمام اولتراسوند به مدت ۱۵ دقیقه تحت تابش امواج اولتراسوند قرار می‌گیرد. رسوب حاصل را با استفاده از سانتریفیوژ از محلول جدا نموده و سپس یک مرتبه با دی‌متیل‌فرم‌امید، چهار مرتبه با آب دی‌یونیزه و دو مرتبه با متانول شستشو داده شد، تا ۱،۴-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید موجود در حفرات چارچوب آلی-فلزی مبتنی بر آهن (III)، MIL-53(Fe) خارج گردد. رسوب باقیمانده در آون به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شود، این رسوب همان MIL-53(Fe) است [۱۰ و ۲۱-۲۲].

۲-۳- سنتز PTA@MIL-53(Fe) تحت شرایط اولتراسوند

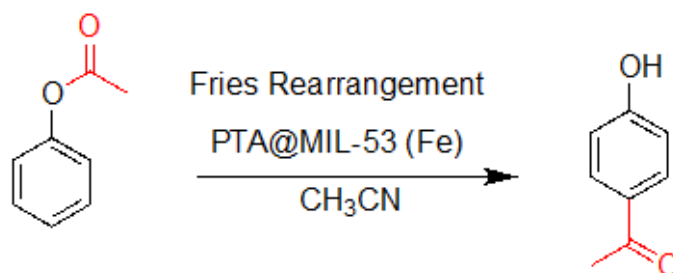
کپسوله‌شدن تنگستوفسفریک اسید (PTA) در MIL-53(Fe) با برهم‌کنش دیواره‌ی حفرات انجام می‌گیرد و برای این سنتز از دو روش سنتز درجا و غیر درجا به شرح زیر استفاده گردید:

۲-۳-۱- روش سنتز در جا

کاتالیزور ناهمگن فسفوتنگستیک اسید کپسوله‌شده در چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن (III)، (PTA@MIL-53(Fe)) با استفاده از روش مشابه تهیه MIL-53(Fe) سنتز می‌شود، با این تفاوت که هتروپلی اسید PTA به محیط واکنش اضافه می‌گردد. کپسوله کردن PTA در MIL-53(Fe) با برهم‌کنش دیواره‌ی حفرات انجام می‌پذیرد. ابتدا در چند بالن ۵۰ mL، ۲/۱۶ گرم (۸ میلی‌مول) از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۱/۳۲۸ گرم (۸ میلی‌مول) از ۱،۴-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید (H_2BDC) را با ۲۲ mL دی‌متیل‌فرم‌امید کامل حل شده، سپس به هر ظرف مقادیر مختلفی از ۱۰، ۳۰، ۴۰ درصد PTA افزوده و تحت تابش اولتراسوند به مدت زمان ۱۵ دقیقه در دمای محیط قرار داده شد (جدول ۱). سپس به مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت همزن قرار گرفت. پس از آن، رسوب حاصل را با استفاده از سانتریفیوژ جدا نموده و سپس چهار مرتبه با آب دی‌یونیزه و دو مرتبه با متانول شستشو داده شد. در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند [۱۰ و ۲۲].



شما تیک ۱- ساختارهای MIL-53(Fe)، PTA@MIL-53(Fe)، ترفتالیک اسید (PTA) به عنوان واحد ساختاری اولیه و FeO_6 به عنوان واحد ساختاری ثانویه



شما تیک ۲- واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات

۲-۳-۲- روش سنتز غیر درجا

در روش سنتز غیر درجا مقدار ۲۰ درصد PTA را داخل بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته و ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه را به آن اضافه می کنیم تا PTA به طور کامل حل شود. سپس ۳۰ میلی گرم MIL-53(Fe) سنتز شده از قبل را به محلول اضافه نموده و تحت تابش اولتراسوند به مدت زمان ۱۵ دقیقه در دمای محیط قرار داده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت همزن قرار گرفت. پس از آن، رسوب حاصل شده را با استفاده از سانتریفیوژ جدا کرده و سپس دو مرتبه با متانول شستشو داده شد. در آون به مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد [۱۰].

۲-۴- واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات با استفاده از کاتالیزور PTA@MIL-53(Fe)

فعالیت کاتالیزور ناهمگن فسفونگستیک اسید کپسوله شده در چارچوب آلی-فلزی مبتنی بر آهن (III)، PTA@MIL-53(Fe)، با استفاده از واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات تحت امواج اولتراسوند مورد بررسی قرار گرفت. به یک بالن ۲۵ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر استونیتریل، ۱۰ میلی مول فنیل استات و مقدار مورد نظر از کاتالیزور اضافه شد (جدول ۱)، و واکنش درون حمام

اولتراسوند تحت تابش قرار گرفت. با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) میزان پیشرفت واکنش مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش از طریق کروماتوگرافی گازی آنالیز گردید و راندمان واکنش و نوع محصول مشخص گردید.

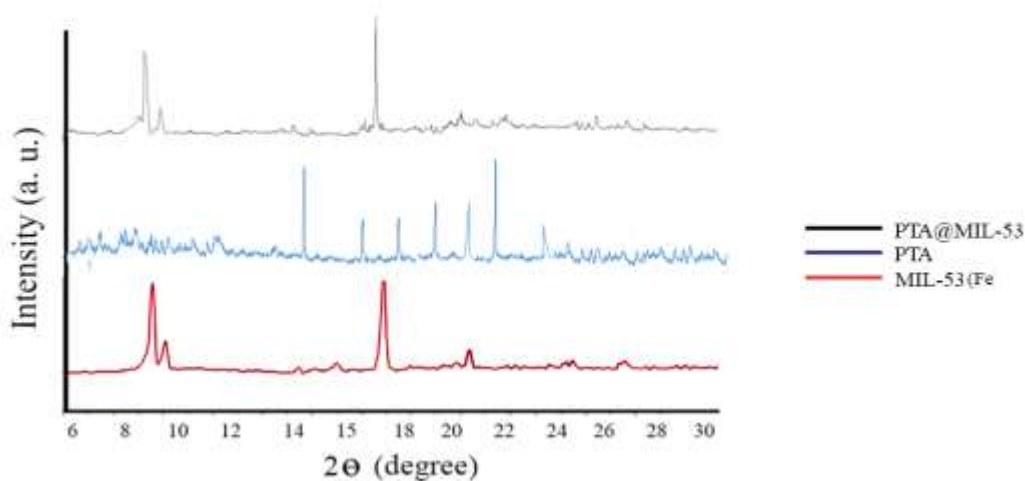
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی کاتالیزور تنگستوفسفریک اسید کپسوله شده در چهارچوب آلی-فلزی MIL-53(Fe)

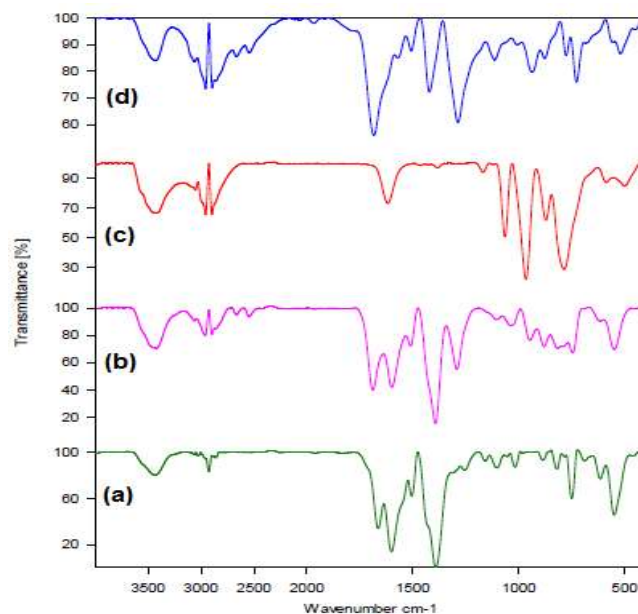
در این مطالعه، به منظور تأیید کپسوله شدن ترکیب PTA در ساختار چارچوب MIL-53(Fe) با استفاده از امواج اولتراسوند، ساختار کاتالیزور ساخته شده با استفاده از تکنیک‌های مختلفی چون XRD، FT-IR، TGA، BET، SEM و ICP مورد بررسی قرار گرفت.

ابتدا ساختار کریستالی نانو کاتالیزور سنتز شده PTA@MIL-53(Fe) با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. که نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده است. این الگو پیک‌های مشخصی را در مقادیر 2θ : $8/9$ ، $10/4$ ، $15/4$ ، $17/8$ نشان می‌دهد، که نشان دهنده این است که ساختار نانو حفرات PTA@MIL-53(Fe) به‌طور موفقیت‌آمیزی سنتز شده است. در الگوی پراش اشعه ایکس MIL-53(Fe)، پیک‌های مشخصی در مقادیر 2θ : $9/2$ ، $9/69$ ، $17/36$ ، $20/5$ ظاهر شده است، که نشان می‌دهد ساختار نانو حفرات MIL-53(Fe) به‌طور موفقیت‌آمیزی سنتز شده است و ساختار MIL-53(Fe) در طی فرآیند کپسوله شدن تخریب نمی‌شود، و ویژگی‌های ساختاری چارچوب کاملاً حفظ می‌شود. در الگوی پراش اشعه ایکس PTA، در مقادیر 2θ : $14/09$ ، $15/36$ ، $17/24$ ، $19/49$ ، $21/11$ ، $21/99$ کریستالی PTA است [۱۰ و ۲۱-۲۲].

برای تشخیص گروه‌های عاملی تثبیت‌شده بر روی نانوکاتالیزور PTA@MIL-53(Fe) از طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR استفاده شد، که نتایج آن در شکل (۲) قابل مشاهده است. طیف‌های FT-IR به‌خوبی می‌تواند کپسوله شدن هتروپلی‌اسید را در ساختار MOF نشان دهد. در طیف مربوط به PTA@MIL-53(Fe) به‌خوبی چند پیک اضافی نسبت به MIL-53(Fe) مشخص است. این پیک‌ها در ناحیه 1066 ، 964 ، 891 و 820 (cm^{-1}) مشاهده می‌شوند، که به ترتیب مربوط به ارتعاشات $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a)$ ، $\nu_{\text{as}}(\text{W-O-W})$ ، $\nu_{\text{as}}(\text{W-O-W})$ و $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_d)$ در هتروپلی‌اسید می‌باشند [۱۰ و ۲۲]. مقایسه‌ی این پیک‌ها با پیک‌های مربوط به فسفوتنگسیک اسید (1080 ، 984 ، 892 و 804) نشان می‌دهد که فرکانس ارتعاشی یک تغییر جزئی دارد که ناشی از برهمکنش‌های هتروپلی‌اسید با چارچوب است، به این ترتیب به‌خوبی می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند کپسوله شدن به‌خوبی انجام شده است.



شکل (۱): طیف های XRD مربوط به نمونه های PTA, MIL-53(Fe) و PTA@MIL-53(Fe)



شکل (۲): طیف FT-IR مربوط به (a): ترفتالیک اسید، (b): PTA، (c): MIL-53(Fe) و (d): PTA@MIL-53(Fe)

برای بررسی و کشف نحوه‌ی رفتار یک ماده در مقابل حرارت از روشی به نام وزن‌سنجی حرارتی (TGA) استفاده شد. نمودارهای TGA مربوط به کاتالیزور سنتزی در شکل (۳) نمایش داده شده‌است. نانو حفرات مغناطیسی PTA@MIL-53(Fe) دارای کاهش وزن ۳/۵٪ بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشند. در مرحله‌ی اول (>۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) مقادیری از دی‌متیل‌فرم‌آمید که در حفرات MIL-53(Fe) قرار گرفته‌اند، خارج می‌گردند، و اولین کاهش وزن نمایان می‌گردد. با افزایش یافتن دما و در دمای ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد ساختار MIL-53(Fe) حفظ می‌گردد. با مقایسه‌ی طیف TGA مربوط به MIL-53(Fe) و PTA@MIL-53(Fe) کاملاً مشخص است که تفاوت کاهش وزن مربوط به PTA@MIL-53(Fe) نسبت به MIL-

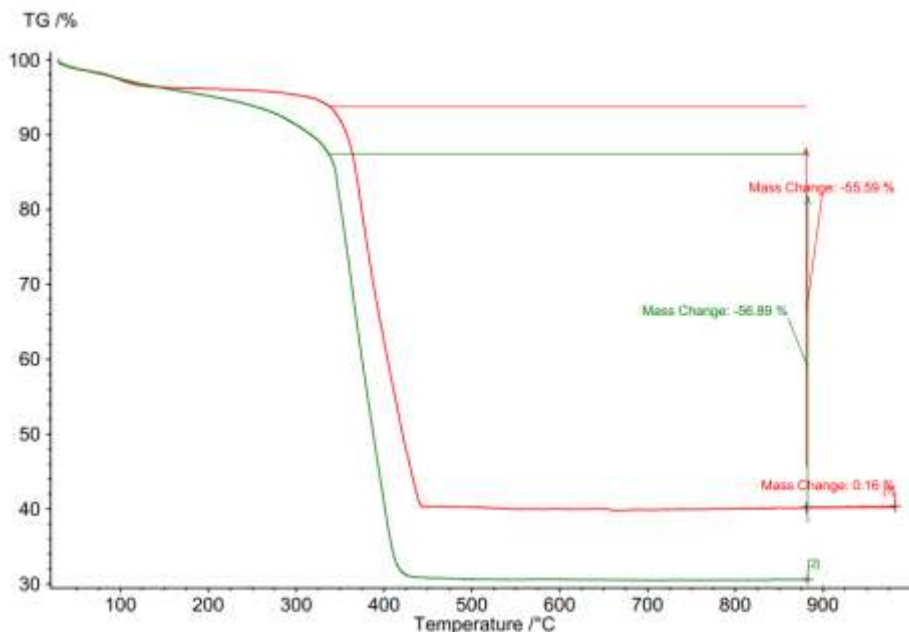
(Fe)53 برابر ۱۰٪ می‌باشد که این امر از قرار گرفتن هتروپولی‌اسید در حفرات چهارچوب ناشی می‌شود. بر همین اساس می‌توان به خوبی نتیجه گرفت که فرآیند کپسوله شدن هتروپولی‌اسید با موفقیت انجام گرفته است.

با به کارگیری روش‌های میکروسکوپی، تصاویر با بزرگنمایی بالا از ماده به دست می‌آید تا بتوان جزئیات آن را با دقت مورد مطالعه قرار داد. قدرت تفکیک تصاویر میکروسکوپی با توجه به نوع پرتوی مورد استفاده مشخص می‌گردد. با استفاده از تصاویر SEM اطلاعاتی از قبیل شکل، اندازه، نحوه پراکندگی ذرات و دیگر مشخصات سطحی ساختار را می‌توان به دست آورد. مرفولوژی سطحی کاتالیزور تهیه شده با استفاده از تکنیک SEM مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۴) ساختار بستر MIL-53(Fe) قبل و بعد از کپسوله شدن PTA مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که در فرآیند کپسوله شدن هتروپولی‌اسید، سطح MIL-53(Fe) دارای ناهمواری‌های جدید می‌شود که حاکی از ورود ذرات هتروپولی‌اسید در سطح MOF است. پس اطمینان حاصل می‌شود که PTA در منافذ چارچوب قرار گرفته است.

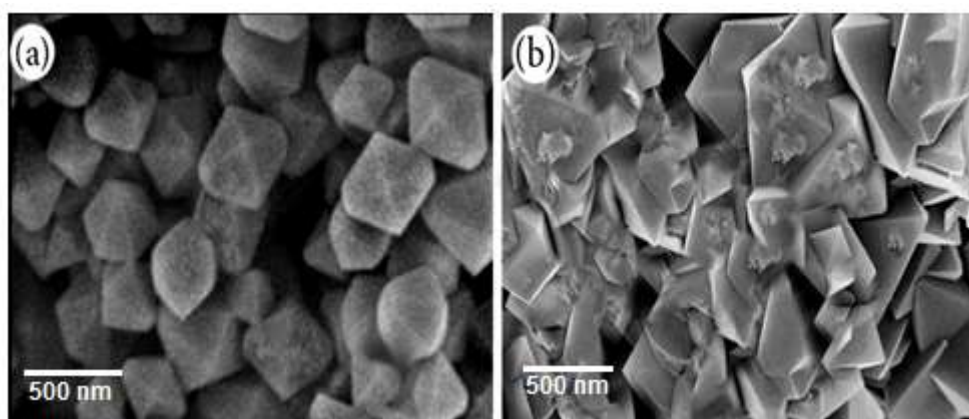
پلاسمای جفت شده القایی (ICP^۱)، یکی از روش‌های طیف سنجی نشری می‌باشد که اتم‌سازی در آن با کمک پلاسمای تولید شده توسط یک گاز بی‌اثر که عمدتاً آرگون است، انجام می‌گیرد. از این روش برای آنالیز عنصری بیشتر عناصر، به غیر از آرگون (گاز بی‌اثر) استفاده می‌گردد. این روش در مقایسه با سایر روش‌ها، روشی با حد تشخیص بهتر، حساس تر و تکرارپذیری بالاتر است. درصد فلز موجود در یک بستر خاص را با استفاده از این آنالیز می‌توان مورد بررسی قرار داد. مقداری از تنگستوفسفریک‌اسید که در MIL-53(Fe) کپسوله شده است، توسط تکنیک ICP مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مقادیر متفاوتی از PTA (۴۰-۱۰ درصد وزنی) می‌تواند در MOF قرار بگیرد (جدول ۱). نتایج به دست آمده اثبات نمود که واحدهای $H_3PW_{12}O_{40}$ در کانال‌ها و حفره‌های MIL-53(Fe) کپسوله شده‌اند. مقایسه نتایج حاصل از TGA و آنالیز پلاسمای القایی یک نمونه تهیه شده از PTA@MIL-53(Fe)، نشان می‌دهد که این داده‌ها با یکدیگر مطابقت دارند.

از آنجا که حضور ۱۰٪ فسفوتنگستیک‌اسید در حفرات MIL-53(Fe) از طریق آنالیز TGA پیشتر مشاهده گردید، بررسی همان نمونه سنتزی با روش آنالیز پلاسمای القایی برای تعیین غلظت تنگستن، مقدار ۷۵۹۱۰ ppm به دست آورد، که نتایج این دو با هم در تطابق هستند.

¹Inductively coupled plasma



شکل (۳): نمودار آنالیز حرارتی (TGA) مربوط به MIL-53(Fe) و PTA@MIL-53(Fe).



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای (a) MIL-53(Fe) و (b) PTA@MIL-53(Fe).

۲-۳- نتایج تجربی حاصل از کاربرد کاتالیزور سنتزی، در واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات

جهت تعیین بازده حداکثری و استفاده از آن در نوآرایی فرایز، این کاتالیزور در واکنش نوآرایی فرایز متیل فنیل استرها در حلال استونیتریل به طور تجربی مورد ارزیابی قرار گرفت، و اثر سه پارامتر زمان واکنش، مقدار کاتالیزور و درصد هتروپولی اسید بر روی تغییرات بازده آن مطالعه شد (جدول ۱). نتایج بدست آمده در شکل (۵) گزارش شده است.

باتوجه به شکل (۵-a) می‌توان دریافت که با افزایش زمان واکنش، مقدار نوآرایی فرایز در موقعیت پارا (C-آسیله شدن) نیز افزایش می‌یابد. به بیانی دیگر افزایش زمان واکنش موجب افزایش ضریب نفوذ و افزایش میزان برخوردهای مؤثر و کارا شده که این امر باعث افزایش راندمان محصول می‌شود. با افزایش درصد PTA، مکان‌های فعال بیشتری از ذرات کاتالیزور فراهم می‌شود و با افزایش تعداد مولکول‌های مواد اولیه درگیر شونده در واکنش با انرژی فعال‌سازی مناسب، علاوه بر افزایش سرعت واکنش،

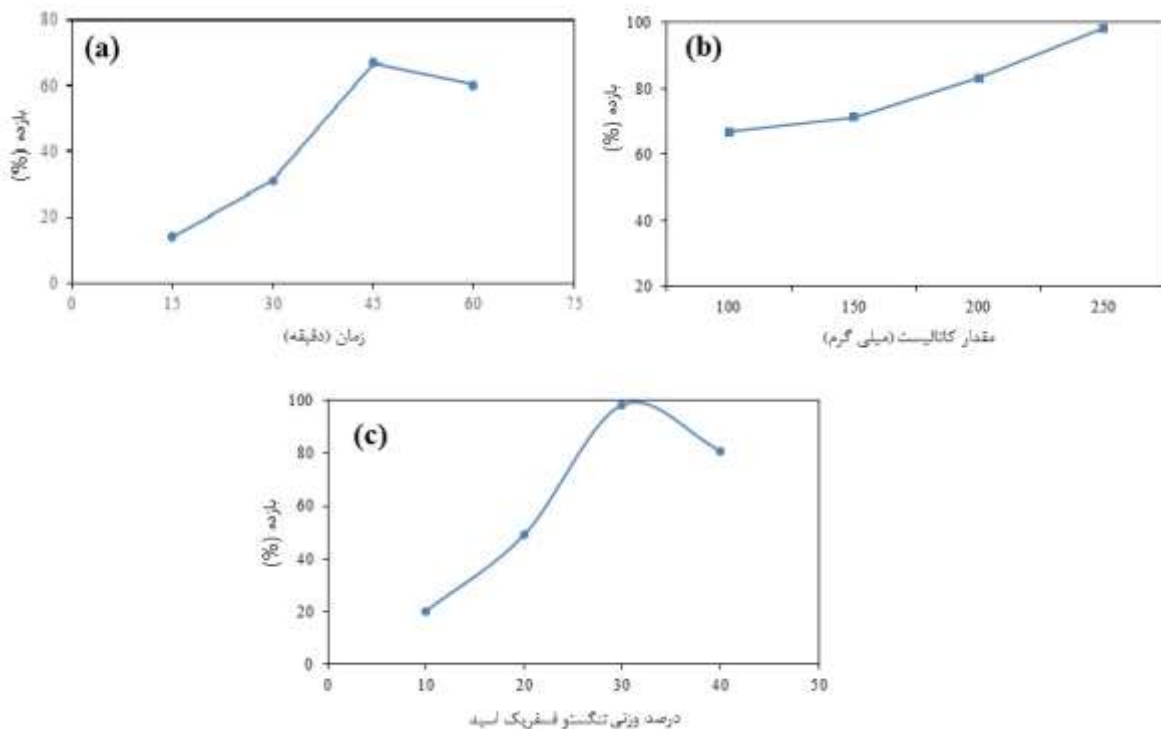
مقدار نوآرایی فرایز در موقعیت پارا (C-آسیله شدن) نیز به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. با توجه به شکل (a-۵) می‌توان مشاهده نمود، وقتی که مقدار کاتالیزور در مقادیر بالای خود قرار می‌گیرد، راندمان سیستم ماکزیمم می‌شود. بدیهی است که با افزایش کاتالیزور بازده نیز افزایش می‌یابد، زیرا با ثابت ماندن دیگر پارامترها و افزایش در مقدار کاتالیزور، تعداد سایت‌های فعال جهت انجام واکنش نیز افزایش خواهند یافت، که باعث افزایش سرعت واکنش نوآرایی فرایز فنیل‌استرها می‌شوند. همچنین افزایش مقدار PTA تا مقادیر حدود ۳۰ درصد نیز موجب پیشرفت فرآیند تولید می‌شوند (شکل c-۵)، زیرا افزایش مقدار PTA باعث پخش منحصر به فرد فاز فعال و ایجاد سایت‌های فعال زیادی برای انجام واکنش‌ها و در نتیجه بهبودی چشمگیر در فعالیت، گزینش پذیری، بازده و پایداری می‌گردد. هتروپولی‌اسیدها توانایی تولید سایت‌های فعال سطحی پایداری را دارند که سبب پخش منحصر به فرد فاز فعال و ایجاد سایت‌های فعال بسیاری جهت انجام واکنش‌ها و در نتیجه افزایش بازده می‌شود. بیشترین مقدار بازدهی برای واکنش نوآرایی فرایز در شرایط بهینه با مقدار کاتالیزور ۲۵۰ میلی‌گرم، زمان ۴۵ دقیقه و درصد بارگذاری شده ۳۰ درصد وزنی از تنگستوفسفریک اسید در ساختار آلی-فلزی، قابل دست‌یابی خواهد بود.

آنالیز GC برای بررسی درصد ایزومرهای اورتو و پارای حاصل از نوآرایی فرایز فنیل‌استات، استفاده شد. با مقایسه طیف‌های d, e و f با طیف‌های استاندارد a, b و c در شکل ۶ مشاهده می‌شود، که کامپوزیت PTA@MIL-53(Fe) انتخابگری بسیار بالای برای تشکیل ایزومر پارا نشان داده‌است. با توجه به دقت آنالیز GC، می‌توانیم بگوییم که ایزومر اورتو در بازه زمانی جدول ۱، مشاهده نشده‌است. و یا پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه بوده‌است. احتمال می‌رود که این میزان از انتخابگری ناشی از ازدحام فضایی بسیار بالا در موقعیت اورتو به علت حضور کاتالیزور حجیم با ساختار خاص باشد. عامل دیگری که احتمال می‌رود در انتخابگری بسیار بالای این واکنش نقش مؤثری داشته باشد زمان واکنش است، یعنی با فرض تشکیل محصول اورتو، این فرآورده فرصت لازم برای نوآرایی مجدد به موقعیت پارا را، داشته باشد. لازم به ذکر است با اندازه‌گیری مساحت سطح زیر پیک، بازده محصول محاسبه گردید. درصد نوآرایی در موقعیت پارا (C-آسیله‌شدن) برای طیف‌های d, e و f به ترتیب برابر ۵۵/۹، ۶۶/۹ و ۸۰/۱ درصد حاصل شده‌است. در جدول ۲، مقایسه فعالیت کاتالیزوری در نوآرایی فرایز فنیل‌استات در مجاورت کاتالیزورهای مختلف از جمله برخی هتروپولی‌اسیدها ارائه شده‌است. انتخابگری بالای این روش، اهمیت زیادی برای مقاصد سنتزی مشتقات فنیل‌استات‌ها را دارد.

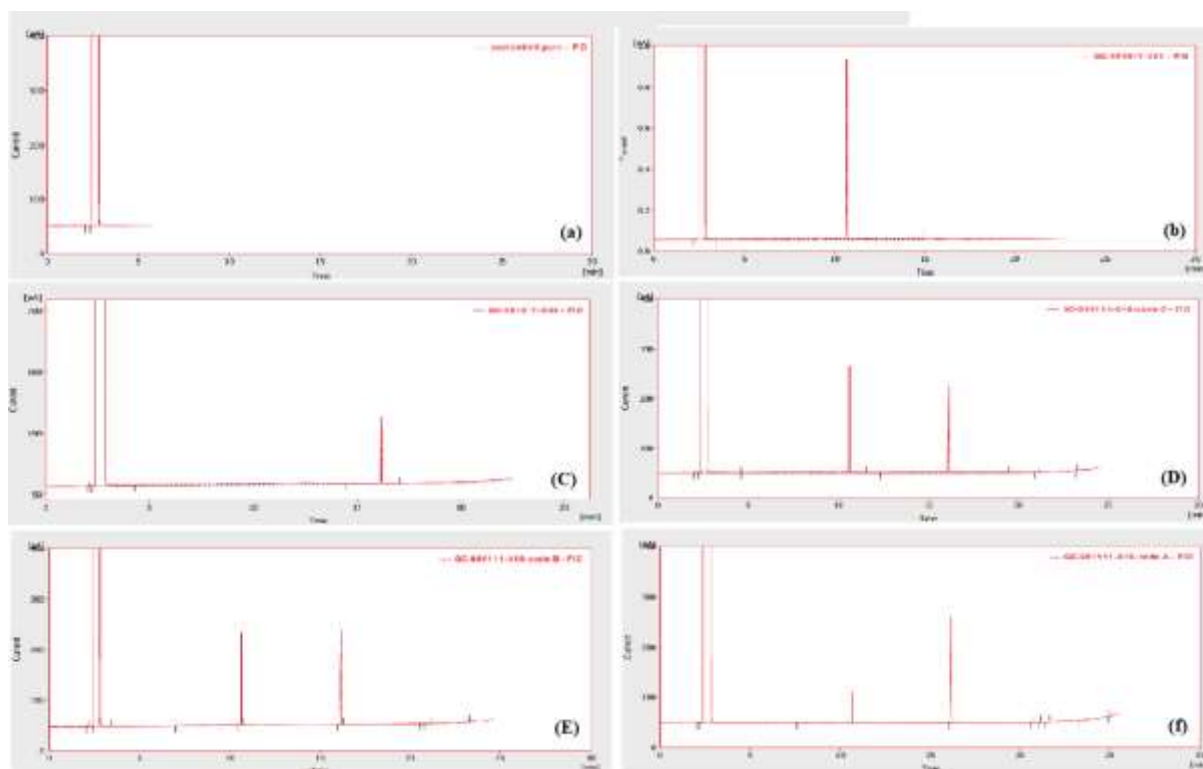
استفاده از هتروپولی‌اسیدها با دو اشکال، پایین بودن سطح تماس و حلالیت بالا مواجهه است که سبب محدودیت کاربرد صنعتی آنها شده است. آن‌کسوله‌کردن هتروپولی‌اسیدها در ساختار چارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان نانوذرات غیر سمی از اهمیت حیاتی برای کاربردهای زیست محیطی و صنعتی برخوردار است.

جدول ۱. اثر سه پارامتر زمان واکنش، مقدار کاتالیزور و درصد هتروپولی اسید بر روی تغییرات بازده در واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات.

مدخل	زمان واکنش (دقیقه)	بارگذاری کاتالیزور (میلی گرم)	PTA (%)	بازده (%)
۱	۱۵	۱۰۰	۳۰	۱۴
۲	۳۰	۱۰۰	۳۰	۳۱
۳	۴۵	۱۰۰	۳۰	۶۶/۹
۴	۶۰	۱۰۰	۳۰	۵۵/۹
۵	۴۵	۱۰۰	۳۰	۶۶/۹
۶	۴۵	۱۵۰	۳۰	۷۱/۲
۷	۴۵	۲۰۰	۳۰	۸۳/۱
۸	۴۵	۲۵۰	۳۰	۹۸/۳
۹	۴۵	۲۵۰	۱۰	۲۰/۳
۱۰	۴۵	۲۵۰	۲۰	۴۹/۲
۱۱	۴۵	۲۵۰	۳۰	۹۸/۳
۱۲	۴۵	۲۵۰	۴۰	۸۰/۱



شکل (۵): اثرات پارامترهای مختلف بر روی بازدهی کاتالیزور در واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات در حلال استونیتریل. (a): اثر پارامتر زمان واکنش، (b): اثر پارامتر مقدار کاتالیزور (زمان واکنش ۴۵ دقیقه) و (c): اثر مقدار تنگستوفسفریک اسید در ساختار کاتالیزور (زمان واکنش ۴۵ دقیقه و مقدار کاتالیزور ۲۵۰ میلی گرم)



شکل ۶: (a) طیف استاندارد GC استونیتریل، این طیف زمان بازداری استونیتریل را در ۲/۸۰۵ دقیقه نشان می‌دهد. (b) طیف استاندارد GC فنیل استات، زمان بازداری فنیل استات در ۱۰/۷۰۸ دقیقه کاملاً آشکار است. (c) طیف استاندارد GC پارا-هیدروکسی استوفنون با زمان بازداری ۱۶/۱۳۷ دقیقه مشاهده می‌گردد. (d) آنالیز GC، درصد فراورده‌های (ایزومرهای اورتو و پارا) حاصل از واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات با بارگذاری ۳۰ درصد PTA در کاتالیزور پس از ۶۰ دقیقه از شروع واکنش. (e) آنالیز GC، درصد فراورده‌های (ایزومرهای اورتو و پارا) حاصل از واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات با بارگذاری ۳۰ درصد PTA در کاتالیزور پس از ۴۵ دقیقه از شروع واکنش. (f) آنالیز GC، درصد فراورده‌های (ایزومرهای اورتو و پارا) حاصل از واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات با بارگذاری ۴۰ درصد PTA در کاتالیزور پس از ۴۵ دقیقه از شروع واکنش.

جدول ۲. مقایسه فعالیت کاتالیزوری در نوآرایی فرایز فنیل استات با حضور کاتالیزورهای مختلف

منابع	درصد ایزومر اورتو	درصد ایزومر پارا	درصد تبدیل	کاتالیزور
[۲۳]	۱۲/۰	۲۴/۰	۴۵/۸	PW (3 wt. %)
[۲۳]	۲/۶	—	۶/۰	PMO (0.6 wt. %)
[۲۳]	۷/۰	۱۳/۰	۱۷/۲	Cs _{2.5} H _{0.5} PW (2.25 wt. %)
[۲۴]	—	—	۷/۰	H-ZSM5
[۲۵]	۴۵/۰	۴۰/۰	۷۵/۰	T4480/Al ₂ O ₃
[۲۶]	—	۶۰/۳۵	۴۸/۱	H ₃ PO ₄ /ZSM-5-surf-170, 2.1 wt. % P
[۲۶]	—	۷۵/۰	۳۶/۰	H ₃ PO ₄ /ZSM-5-surf-170, 0.7 wt. % P
این مطالعه	—	۸۰/۱	۸۰/۱	PTA@MIL-53(Fe)

تمرکز اصلی این مطالعه، به ایجاد فرایند، ان کپسوله کردن مقادیر بهینه از هتروپلی اسیدها در ساختار این نانو موادمخلخل به عنوان کاتالیزور ناهمگن سبز و دوستدار محیط زیست برای مقاصد سنتزی، اختصاص داده شده است. علاوه بر فعالیت کاتالیزوری، برای نشان دادن پایداری کاتالیزور اغلب پارامتر قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور، بررسی می شود. این پارامتر همچنین نقش اساسی در تعیین امکان پذیری اقتصادی فرآیند و شیمی سبز بازی می کند. در این مطالعه، کاتالیزور از طریق سانتریفیوژ بازیابی شد، یک بار با دی متیل فرم آمید، دو بار با آب دیونیزه و دو بار با متانول شسته شد و در واکنش نوآرایی فرایز استفاده شد. مشاهده گردید که راندمان پس از ۵ بار بازیافت، مقدار کمی ۸٪ کاهش می یابد. بنابراین، امکان بازیافت کاتالیزور و پایداری طولانی مدت کاتالیزور، که برای امکان تجاری سازی هر فرآیند کاتالیزوری مهم است، از دیگر مزایای کامپوزیت سنتز شده، PTA@MIL-53(Fe)، می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، هتروپلی اسید PTA با استفاده از روش اولتراسوند، توسط چارچوب آلی-فلزی MIL-53(Fe) جهت استفاده در واکنش نوآرایی فرایز O-آسیلوکسی بنزن ها کپسوله شد. ساختار این کاتالیزور توسط تکنیک های مختلفی چون پراش اشعه ایکس، آنالیز پلاسمای القایی، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی و آنالیز حرارتی مشخصه یابی شد. نتایج حاصله از این تکنیک ها کپسوله شدن موفقیت آمیز هتروپلی اسید PTA را در ساختار چارچوب آلی-فلزی تصدیق کردند. همچنین کاتالیزور سنتزی در واکنش نوآرایی فرایز فنیل استرها در حلال استونیتریل به طور تجربی مورد ارزیابی قرار گرفت، و اثر سه پارامتر زمان واکنش، مقدار بارگذاری کاتالیزور و درصد هتروپلی اسید بر روی تغییرات بازده آن مطالعه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که افزایش هر سه پارامتر موجب افزایش بازدهی فرآیند تا مقادیر بسیار بالا خواهد شد و با بهینه سازی شرایط واکنش، می توان به حداکثر بازدهی دست یافت.

در این مطالعه، ضمن توجه به جنبه های زیست محیطی در واکنش نوآرایی فرایز فنیل استات، روش ارائه شده در کاهش هزینه عملیاتی و کاهش مصرف انرژی خیلی مؤثر است. همچنین فرایند ارائه شده، یک راهکار مناسب، برای رفع چالش محدودیت استفاده از هتروپلی اسیدهاست، که سبب محدودیت کاربرد صنعتی آنها شده است.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه پیام نور به خاطر حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی خود را ابراز می دارند.

۶- مراجع

- [1] B. List, T. Gatztenmeier, *Synfacts*, **13** (2017) 982.
- [2] M. Korb, H. Lang, *Chem. Soc. Rev.* **48** (2019) 2882.
- [3] R. Lin, S. Mitchell, T. Netscher, J. Medlock, R.T. Stemmler, W. Bonrath, U. Letinois, J. Perez-Ramirez, *Catal. Sci. Technol.* **10** (2020) 4282.

- [4] R. Murashige, Y. Hayashi, S. Ohmori, A. Torii, Y. Aizu, Y. Muto, Y. Murai, Y. Oda, M. Hashimoto, *Tetrahedron*, **67** (2011) 641.
- [5] J. M. Toldo, M. Barbatti, P.F. Gonçalves, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 19103.
- [6] M. Zhao, Y. Huang, Y. Peng, Z. Huang, Q. Ma, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 6267.
- [7] Y.-z. Li, Z.-h. Fu, G. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **388** (2019) 79.
- [8] B. Li, H.M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Adv. Mater.* **28** (2016) 8819.
- [9] L. Jiao, Y. Wang, H.L. Jiang, Q. Xu, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1703663.
- [10] A. Nikseresht, A. Daniyali, M. Ali-Mohammadi, A. Afzalinia, A. Mirzaie. *Ultrason Sonochem.* **37** (2017) 203.
- [11] A. Afzalinia, A. Mirzaie, A. Nikseresht, T. Musabeygi. *Ultrason. Sonochem.* **34** (2017) 713.
- [12] A. Nikseresht, S. Ghasemi, S. Parak. *Polyhedron*. **151** (2018) 112.
- [13] S. Ghasemi, M. Yousefi, A. Nikseresht, H. Omid, *Process Biochem.* **102** (2021) 92.
- [14] A. Haghighi Asl, A. Ahmadpour, N. Fallah. *J. Of Applied Chemistry*, **42** (1396) 253, in Persian.
- [15] Z. Hossaini, F. Shafaei, F. Sheikholeslami-Farahani, N. Ghasemi. *J. Of Applied Chemistry*, 54 (1399) 243, in Persian.
- [16] J. Mahmoudi, M. N. Lotfollahi, A. Haghighi Asl. *J. Of Applied Chemistry*, **31** (1393) 19, in Persian.
- [17] H. Veisi, A. Nikseresht, N. Ahmadi, K. Khosravi, F. Saeidifar. *Polyhedron* **162** (2019) 240.
- [18] H. Veisi, A. Nikseresht, S. Mohammadi, S. Hemmati. *Chinese J. Catal.* **39** (2018) 1044.
- [19] S. Lotfi, A. Nikseresht, N. Rahimi. *Polyhedron* **173** (2019) 114148.
- [20] H. Veisi, A. Nikseresht, A. Rostami, S. Hemmati. *Res. Chem. Intermed.* **45** (2019) 507.
- [21] J. Gordon, H. Kazemian, S. Rohani. *Micropor. Mesopor. Mat.* **162** (2012) 36.
- [22] S. Masoumi, F. Farshchi Tabrizi, A. R. Sardarian. *J. Environ. Chem. Eng.* **8** (2020) 103601.
- [23] E.F. Kozhevnikova, J. Quartararo, I.V. Kozhenikov. *Appl. Catal. A* **245** (2003) 69.
- [24] W.J. Mortier, J. Sauer, J.A. Lercher, H. Noller. *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 905.
- [25] W.W. Kaeding, S.A. Butter. *J. Catal.* **61** (1980) 155.
- [26] M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. J. Kalbasi. *Appl. Catal. A-Gen.* **298** (2006) 32.

