

بررسی فعالیت کاتالیزگری کبالت (II) تثبیت شده بر بستر مغناطیسی هیدروتالسیت در تهیه مشتق های زانتن

مهری سلیمی* و فرزانه اسماعیلی نصرآبادی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

تاریخ دریافت: 1400/3/20 تاریخ پذیرش: 1400/5/30

در این پژوهش، یک روش آسان، موثر و همچنین گام به گام برای اصلاح نانوذرات فریت ارائه شده است. یک نانوکاتالیزگر جدید با تثبیت کبالت روی نانوذرات فریت آمین دار شده ($Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$) تهیه شد. مشخصه‌یابی این نانوکاتالیزگر با روش‌های مختلف شناسایی مانند طیف‌سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی، مغناطیس‌سنجی نمونه مرتعش، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس انجام شد. این نانوکاتالیزگر مغناطیسی جدید، در تهیه مشتق‌های زانتن از واکنش آلدهیدهای آروماتیک و 2- نفتول استفاده شد و محصول‌های مورد نظر با بازده قابل توجهی به دست آمدند. نتایج بهینه نشان داد که بهترین شرایط در تهیه مشتق‌های زانتن 0/003 گرم از کاتالیزگر در شرایط بدون حلال و دمای 90 درجه سانتی‌گراد می‌باشد. روش پیشنهادی در دامنه وسیع‌تری از آلدهیدهایی با استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده به‌کار برده شد. این نانوکاتالیزگر به وسیله یک آهنربای خارجی 5 بار بازیابی و بدون کاهش چشمگیر در فعالیت، دوباره استفاده شد.

کلید واژه: آلدهیدهای آروماتیک، مشتق‌های زانتن، نانوکاتالیزگر، 2-نفتول، هیدروتالسیت

مقدمه

بروسیت با کاتیون‌های سه ظرفیتی که موجب ایجاد بار مثبت در ساختار می‌شود، به وجود می‌آید. این بار مثبت با آنیون‌های میان لایه‌ها خنثی می‌شود. فرمول کلی هیدروکسیدهای دولایه‌ای به صورت $[M^{2+}(1-x)M^{3+}x(OH)_2]^{x+} (A^n)_{x/n} \cdot mH_2O$ است که M کاتیون فلزی و A آنیون بین لایه‌ای و گروه‌های هیدروکسیل در سطح می‌باشند [18-25]. هیدروکسیدهای دولایه‌ای را می‌توان با استفاده از دامنه گسترده‌ای از ترکیب‌های فلزی مختلف تهیه کرد. اکسید فلزهای متفاوتی از مواد هیدروتالسیت لایه‌ای، به عنوان کاتالیزگرهای بالقوه و یا بسترهای کاتالیستی در سنتز ترکیب‌های آلی استفاده می‌شوند. با در نظر گرفتن این واقعیت که جداسازی کاتالیزگرهای بر پایه هیدروتالسیت از مخلوط واکنش تا حدودی مشکل است [18]، جایگزین کردن روش‌های جداسازی معمولی (سانتریفیوژ و صاف کردن) با رویکرد جداسازی مغناطیسی یک روش کارآمد و قابل توجه می‌باشد [26 و 27]، بنابراین وارد کردن نانوذرات مغناطیسی در ساختار هیدروتالسیت، جداسازی آسان کاتالیزگر را از مخلوط واکنش با یک آهنربای خارجی فراهم می‌کند [19 و 20]. از سوی دیگر، هیدروتالسیت از تجمع نانوذرات مغناطیسی در محیط واکنش جلوگیری می‌کند.

در ادامه پژوهش‌های گذشته بر روی کاتالیزگرهای سبز و سازگار با محیط زیست [31-28]، نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ سنتز و مشخصه‌یابی شد و با توجه به کارایی مناسب در تهیه مشتق‌های نترازول [28]، برای سنتز مشتق‌های زانتن مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش، یک روش سنتزی ارزان و سازگار با محیط‌زیست برای تهیه زانتن‌ها با استفاده از مقدارهای کاتالیستی $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ در شرایط بدون حلال گزارش گردید. به‌طور کلی واکنش‌ها با بازده بالا انجام شدند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت‌های مرک، فلوکا و سیگما آدریج خریداری و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد

مشتق‌های زانتن به دلیل دارا بودن دامنه وسیعی از ویژگی‌های زیستی و درمانی مانند ضدباکتری، فعالیت‌های ضدالتهابی، ضدویروس و همچنین در درمان فتودینامیکی به عنوان ابزاری قدرتمند در سنتز ترکیب‌های آلی توسعه پیدا کرده اند [1-4]. این هتروسیکل‌ها همچنین ویژگی‌های جالبی را در فناوری لیزر، رنگ‌ها و مواد فلورسنت حساس به pH برای تجسم مولکول‌های زیستی نشان می‌دهند [5-7].

روش‌های متعددی برای سنتز این ترکیب‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن ارائه شده است [8-17]، که بیشتر آنها دارای معایبی مانند زمان طولانی برای انجام واکنش، شرایط دشوار انجام واکنش، روش کارهای خسته‌کننده، استفاده از کاتالیزگرهای سمی و گرانی، بازده پایین و استفاده از مقدار زیاد کاتالیزگر و پیروی نکردن از اصول شیمی سبز می‌باشند. با توجه به اهمیت و ارزش روز افزون ترکیب‌های زانتن در صنایع مختلف، طراحی و توسعه مسیرهایی که بتوان به‌طور مطلوب‌تر و موثرتر این دسته از ترکیب‌ها را تهیه نمود، مورد جستجو است.

بدین منظور، هیدروتالسیت‌ها (HTs) و هیدروتالسیت‌های مغناطیسی (MHTs) به عنوان بستری امیدوارکننده برای تثبیت کاتالیزگرهای به‌کار رفته در واکنش‌های آلی مطالعه شده‌اند. هیدروتالسیت را به عنوان یک مبادله‌گر آنیونی و هیدروکسیددولایه‌ای (LDH) می‌شناسند. باید توجه داشت که هیدروکسیدهای دولایه‌ای با آنکه اغلب به صورت مصنوعی در آزمایشگاه سنتز می‌شوند، مانند رس‌های طبیعی کاملاً زیست سازگارند و می‌توان ویژگی‌های آنها را با تنظیم شرایط سنتز در آزمایشگاه مانند غلظت، دما و pH به خوبی تنظیم کرد. رس‌های آنیونی یا هیدروکسیدهای لایه‌ای دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بسیار نزدیک به رس معدنی هیدروتالسیت به فرمول $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ هستند. ساختار پایه لایه‌های هیدروکسیدهای دولایه‌ای بر اساس ساختار بروسیت $Mg(OH)_2$ است و از جانشینی بخشی از کاتیون‌های دوظرفیتی شبکه

سنتر نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ مقدار یک گرم از $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2$ در 5 میلی لیتر اتانول به مدت یک ساعت در دمای اتاق تحت تابش فراصوت قرار داده شد. سپس، 0/99 گرم (4/2 میلی مول) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به مخلوط بالا افزوده و 48 ساعت تحت شرایط بازروانی حلال قرار گرفت. بعد از گذشت این زمان، محصول با آهنربای خارجی جدا و با اتانول چندین بار شستشو داده شد. سپس، به مدت 6 ساعت در شرایط خلأ در دمای 25 درجه سانتیگراد خشک شد [28].

سنتر عمومی مشتق های زانتن در حضور نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ مخلوطی از 2-نفتول (0/25 میلی مول)، مشتق های بنز آلدهید (0/125 میلی مول) و کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ (0/003 گرم) در شرایط بدون حلال با همزن مغناطیسی در دمای 90 درجه سانتیگراد همزده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. بعد از کامل شدن واکنش، 10 میلی لیتر اتانول به مخلوط واکنش افزوده و مخلوط برای 5 دقیقه هم زده شد. نانوکاتالیزگر با استفاده از آهنربای خارجی جدا و برای بازیابی، چند بار با اتانول شسته شد و پس از خشک شدن، برای مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفت. محلول باقی مانده در محیط واکنش (پس از جدا کردن نانوکاتالیزگر) تبخیر و برای خالص سازی در اتیل استات نوبلور سازی شد.

نتایج و بحث

مشخصه یابی و بررسی ساختار نانوکاتالیزگر

$\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$

کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ با استفاده از روش های FT-IR، XRD، FE-SEM، TGA، VSM و ICP-OES مشخصه یابی شد.

شکل 2 طیف های زیر قرمز HT، $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ را نشان می دهد. برای HT، نوار جذبی مشاهده شده در محدوده 3130 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی OH و نوار جذبی در حدود 3627 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های خمشی مولکول های آب لایه ای می باشد [32]. علاوه بر این، نوار های جذبی در حدود 1369 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی نامتقارن CO_3^{2-} ایجاد شده و نشان دهنده وجود یون های کربنات در لایه های هیدروکسیدهای دولایه ای است [33]. نوار های مشاهده شده در 667 cm^{-1} و 733 cm^{-1} مربوط به ارتعاش Al-OH می باشد [34]. ارتعاش کششی پیوندهای فلز-اکسیژن (M-O) در حدود 550 cm^{-1} تا 770 cm^{-1} (شکل HT) مشاهده شده اند. در طیف $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ ، نوار پهن موجود در ناحیه 3250 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} به ارتعاش های کششی گروه های هیدروکسیل و آب جذب شده روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 نسبت داده می شود. نوار های موجود در 1010 cm^{-1} و 864 cm^{-1} به ارتعاش های کششی متقارن پیوند Fe-O-H و نوار های موجود در ناحیه 580 cm^{-1} تا 620 cm^{-1} به ارتعاش های پیوند Fe-O نسبت داده می شود [35-37]. در طیف زیر قرمز $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2$ به دلیل ارتعاش کششی پیوند P=O، یک نوار شاخص در 1128 cm^{-1} ظاهر می شود. نوار های جذبی در 1034 cm^{-1} ، 977 cm^{-1} و 604 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش های کششی

استفاده قرار گرفتند. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از ورقه های سیلیکاژل 254 G/UV SIL دنبال شد. طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز با دستگاه نیکولت 800 با استفاده از قرص KBr ثبت شدند. آنالیز وزن سنجی حرارتی با دستگاه شیمادزو 50 با سل پلاتین، شیب 10 درجه سانتیگراد بر دقیقه و در گستره دمایی 25-800 درجه سانتیگراد انجام گردید. دستگاه طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی مدل ویستا پرو از شرکت واریان ساخت کشور استرالیا، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل CM30 از شرکت فیلیپس و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S4160 ساخت کشور ژاپن می باشد. همدمهای مغناطیسی در دمای اتاق با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش مدل لیکشور کریوترونیکس 7404 به دست آمد. دستگاه فراصوت مدل یوراندا ساخت ایتالیا می باشد.

روش آزمایش

سنتر هیدرو تالسیت (HT). برای تهیه Mg-Al LDH

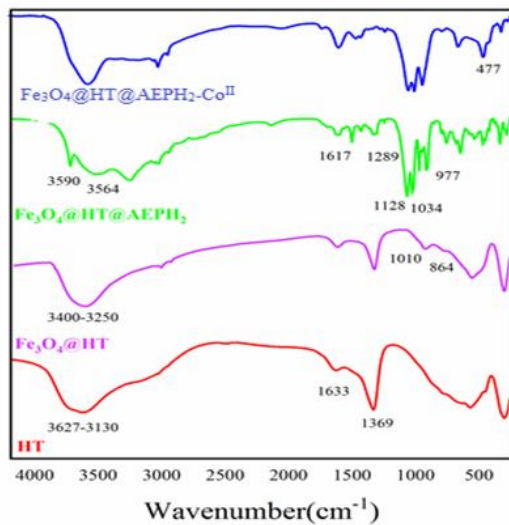
با نسبت مولی 2:1 از یون های $\text{Al}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$ ، محلولی از $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 میلی مول، 10/25 گرم) و $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (20 میلی مول، 7/5 گرم) در 60 میلی لیتر آب بدون یون حل و به آن محلولی (60 میلی لیتر) شامل NaOH (10/25 گرم) و NaHCO_3 (7/5 گرم) به صورت قطره قطره همراه با همزدن پیوسته در دمای 60 درجه سانتیگراد اضافه شد. سوسپانسیون حاصل در دمای 60 درجه سانتیگراد برای 24 ساعت همزده شد. جامد سفید رنگ به دست آمده صاف و برای حذف یون های فلزی قلیایی چند بار با آب بدون یون شستشو داده شد تا pH به 7 رسید. هیدرو تالسیت Mg-Al (نسبت مولی 2:1) به دست آمده در دمای 80 درجه سانتیگراد به مدت 12 ساعت خشک شد [28].

سنتر هیدرو تالسیت مغناطیسی ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HT}$). ابتدا، محلولی از

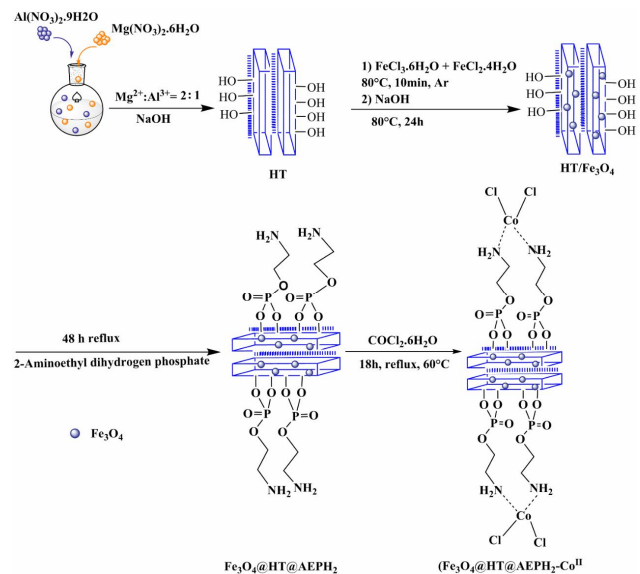
هیدرو تالسیت (4 گرم) در سدیم هیدروکسید 5% (100 میلی لیتر) تهیه شد. درون یک بالن سه دهانه مجهز به گاز آرگون، مخلوطی از $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2/1 گرم، 8 میلی مول)، $\text{FeCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1/05 گرم، 5/2 میلی مول) و آب بدون یون (100 میلی لیتر) حل و 10 دقیقه با دمش گاز آرگون، در دمای 80 درجه سانتیگراد با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس، محلول هیدرو تالسیت آماده شده از مرحله قبل، با استفاده از قیف جداکننده قطره قطره به مخلوط در حال هم خوردن افزوده شد. رسوب تیره رنگ به دست آمده، به مدت 24 ساعت بازروانی حلال شد. پس از این زمان، مخلوط تا دمای محیط سرد، کاتالیزت با آهنربای مغناطیسی جدا و با آب بدون یون تا رسیدن به $\text{pH} = 7$ شستشو داده شد و در آن خلاء با دمای 50 درجه سانتیگراد به مدت 12 ساعت خشک گردید [28].

سنتر هیدرو تالسیت مغناطیسی عامل دار شده با آمین

($\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$). مقدار یک گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HT}$ به 50 میلی لیتر مخلوط اتانول/آب بدون یون افزوده و در دمای اتاق، به مدت 30 دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفت، سپس، 1/69 گرم (12 میلی مول) 2-آمینواتیل هیدروژن فسفات در 20 میلی لیتر آب بدون یون حل و قطره قطره به مخلوط بالا افزوده شد. مخلوط در دمای اتاق برای مدت 48 ساعت هم زده شد. پس از این زمان، محصول با آهنربای خارجی جدا و با اتانول و آب شستشو و سپس خشک شد [28].



شکل 2. طیف زیرقرمز $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$.



شکل 1. سنتز کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$.

نانوذره‌های Fe_3O_4 پس از اصلاح سطح با AEPH_2 و Co^{II} بدون تغییر مانده است (شکل 5c). با استفاده از معادله دی‌ای-شرر، میانگین اندازه بلورک‌ها در $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ در ترتیب در حدود 18، 30 و 46 نانومتر محاسبه شده است.

منحنی‌های مغناطیس‌پذیری M-H ترکیب‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ (a) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ (b) در دمای اتاق (شکل 6) نشان می‌دهند که $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ دارای خاصیت مغناطیسی هستند و مقدار مغناطیس‌پذیری آنها به ترتیب 18/83 و 7/21 emu.g^{-1} می‌باشد. همان‌طور که در منحنی مشخص است، مقدار مغناطیس‌پذیری $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ نسبت به $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ بیشتر است. این کاهش مغناطیس‌پذیری برای کاتالیزگر مربوط به تثبیت بخش آلی بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی است.

با توجه به نتایج حاصل از طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی، مقدار کبالت تثبیت‌شده بر روی سطح هیدروتالسیت، 0/29 میلی‌مول بر گرم می‌باشد. شکل 7 نمودار آنالیز حرارتی وزن سنجی نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ را نشان می‌دهد. این منحنی یک کاهش وزن دو مرحله‌ای را نشان می‌دهد: نخستین کاهش وزن (15%) در دمای 27-250 درجه سانتی‌گراد مربوط به خروج مولکول‌های آب موجود در لایه‌های هیدروتالسیت می‌باشد. کاهش وزن دوم (20%) در دمای 250-450 درجه سانتی‌گراد مربوط به تخریب اسکلت آلی روی سطح نانوذره Fe_3O_4 است که نشان‌دهنده پایداری حرارتی $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ در دمای بالا است و تاییدکننده اتصال کووالانسی AEPH_2 به سطح نانوذرات است.

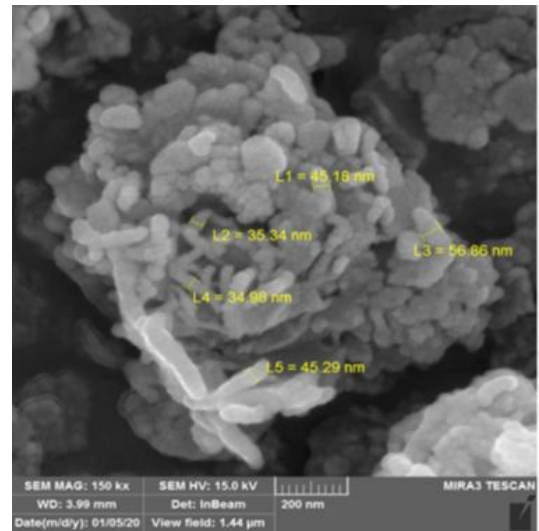
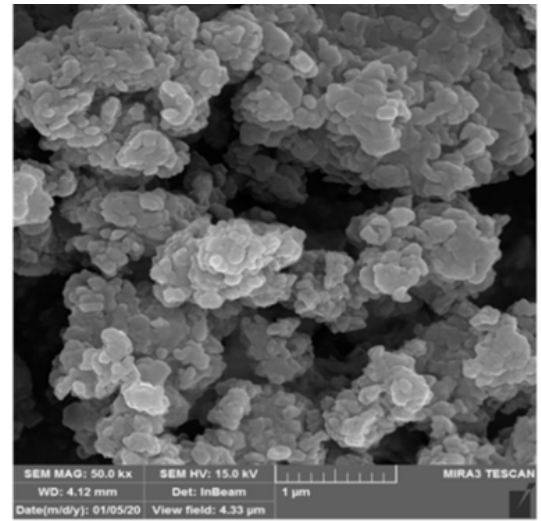
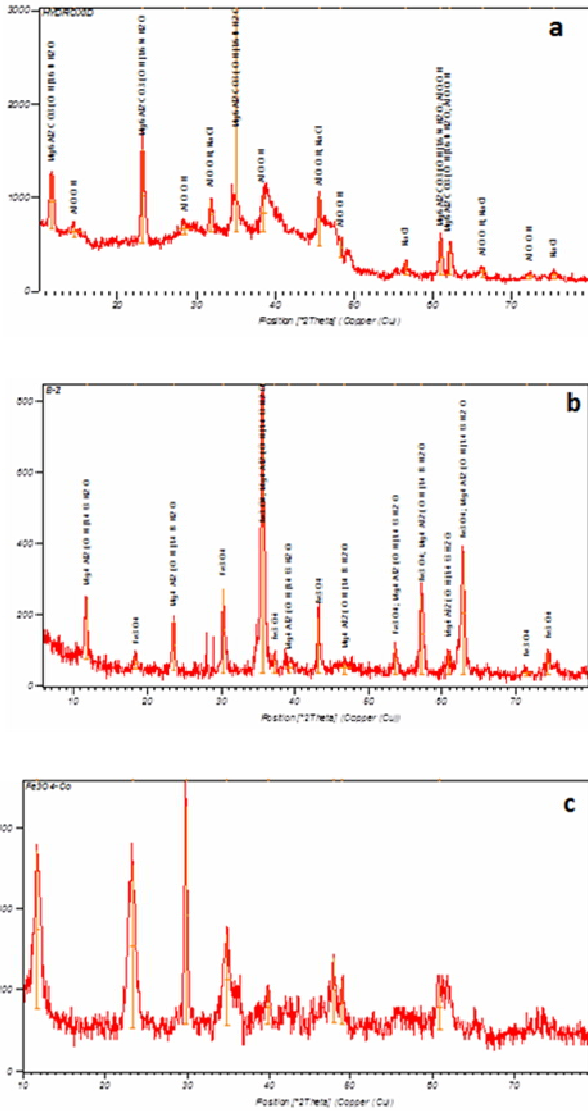
بررسی اثر کاتالیزگری $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ در سنتز زانتن‌ها

در ابتدا، برای یافتن شرایط شریط بهینه برای انجام این واکنش، واکنش بنزالدهید و 2-نفتول به عنوان واکنش‌الگو انتخاب گردید (شکل 8). واکنش الگو در حضور $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@HT$ ، CoCl_2 و

نامتقارن و متقارن و خمشی پیوند O-P-O نسبت داده می‌شوند. دو نوار جذب در 3590 cm^{-1} و 3564 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی NH_2 هستند. نوارهای جذب دیگر در 1617 و 1289 cm^{-1} نیز به ترتیب به ارتعاش کششی C-N و ارتعاش خمشی NH_2 مربوط می‌باشد. نوارهای موجود در 2861 و 2931 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H می‌باشد. حضور یک نوار جذب در 447 cm^{-1} در طیف $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ دلایلی بر کنوردینه‌شدن یون‌های Co^{II} بر روی بستر سنتز شده می‌باشد. پس از کنوردینه‌شدن Co^{II} به بستر مغناطیسی عامل‌دار شده، شدت نوارهای کششی NH_2 به طور قابل توجهی کاهش یافته و ارتعاش خمشی N-H و ارتعاش کششی C-N کاهش یافته است [36].

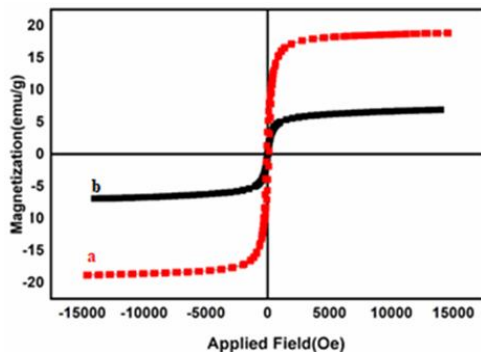
ریخت، شکل و اندازه ذرات نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. شکل 3 تصویر SEM مربوط به نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است، نانوذرات به صورت لایه‌ای می‌باشند و اندازه اکثر آنها حدود 45 نانومتر است.

آنالیز EDX، حضور عناصر C، O، P، Fe، Cl، Mg، Al و Co را در کاتالیزگر سنتز شده نشان می‌دهد (شکل 4). بلورینگی $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ با XRD بررسی شد. الگوی پراش پرتو X ساختار بلوری هیدروتالسیت پیک‌هایی را در 62/03، 61/04، 35/05، 11/69 درجه 2θ با اندیس‌های میلر (001)، (100)، (110) و (111) نشان می‌دهد که مربوط به ساختار هیدروتالسیت (JCPDS NO. 22-0452) MgAl-LDH است (شکل 5a) [32]. شکل 5b نشان می‌دهد که تمام پیک‌های پراش را می‌توان به صفحه‌های (5 a)، (2، 2، 0)، (3، 3، 1)، (4، 0، 0)، (4، 2، 2)، (4، 1، 1)، (5، 1، 0) و (4، 4، 0) نسبت داد که همه با قله‌های مشخص ساختار مکعبی همخوانی دارند (JCPDS 19-0629). می‌توان نتیجه گرفت که ساختار بلوری

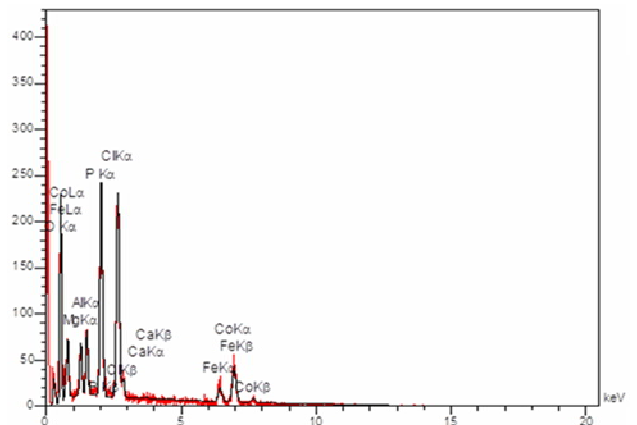


شکل 3. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$.

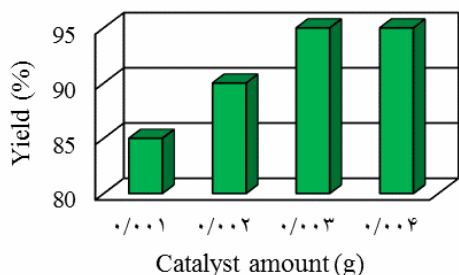
شکل 5. الگوهای پراش پرتو ایکس (a) HT، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$.



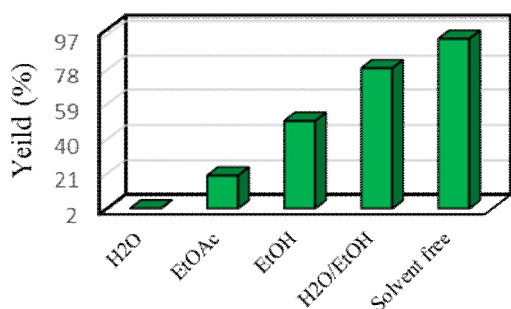
شکل 6. منحنی مغناطیس سنجی M-H از $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT$ (a) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$ (b).



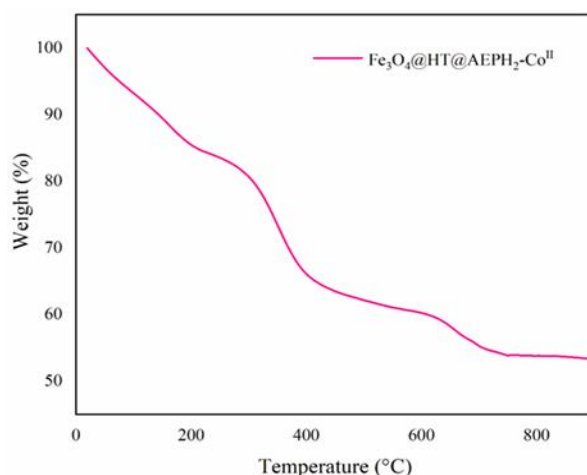
شکل 4. طیف پراش انرژی پرتو ایکس ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@HT@AEPH_2\text{-Co}^{II}$.



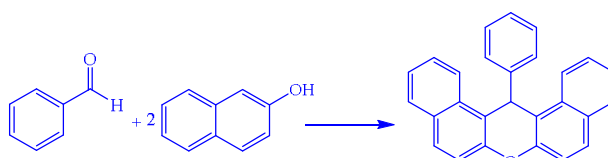
شکل 9. بررسی اثر مقدار نانوکاتالیزگر $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ در تهیه زانتن‌ها (بنزآلدهید (0/125 میلی‌مول)، 2-نفتول (0/25 میلی‌مول) در 90 درجه سانتی‌گراد در شرایط بدون حلال).



شکل 10. بررسی اثر حلال‌های مختلف در تهیه زانتن‌ها با $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ (بنزآلدهید (0/125 میلی‌مول)، 2-نفتول (0/25 میلی‌مول) و 0/003 گرم $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ در 90 درجه سانتی‌گراد).



شکل 7. نمودار آنالیز حرارتی و وزن‌سنجی نانوکاتالیزگر $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$.



شکل 8. واکنش الگو برای یافتن شرایط بهینه در تهیه زانتن‌ها.

جدول 1. بررسی اثر کاتالیزگرهای مختلف در تهیه زانتن‌ها

ردیف	کاتالیزگر (گرم)	زمان (ساعت)	بازده γ (%)
1	(0/000207)CoCl ₂	1/5- 2	55
2	(0/003)HT	1/5- 2	35
3	(0/003)Fe ₃ O ₄ @HT	1/5- 2	50
4	Fe ₃ O ₄ @HT@AEPH ₂ - (0/003)Co ^{II}	1/5	95

شرایط واکنش: بنزآلدهید (0/125 میلی‌مول) و 2-نفتول (0/25 میلی‌مول) در 90 درجه سانتی‌گراد در شرایط بدون حلال. γ محصول جداسازی شده.

$Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ به عنوان کاتالیزگر انجام شد. در همه موارد، واکنش الگو تا پیشرفت کامل دنبال شد. با مقایسه بازده مربوط به هر کاتالیزگر (جدول 1)، این نتیجه حاصل شد که نانوکاتالیزگر $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ بهترین نتیجه را نشان داد که منجر به تشکیل محصول با بازده 95 درصد در مدت زمان 90 دقیقه گردید.

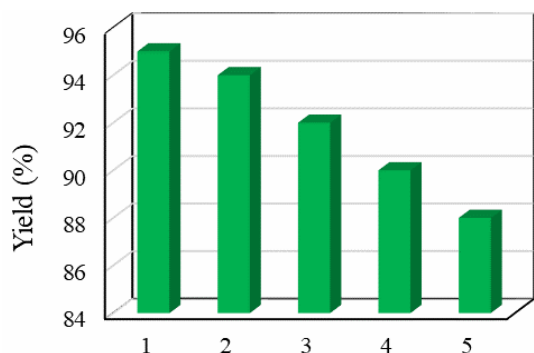
برای تعیین مقدار بهینه کاتالیزگر، واکنش الگو در حضور مقدارهای مختلف $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ انجام شد. نتایج این بررسی در شکل 9 آمده است. در همه موارد واکنش الگو تا کامل شدن پیش رفت. نتایج نشان داد که مقدار بهینه کاتالیزگر $Fe_3O_4@HT@AEPH_2-Co^{II}$ برابر 0/003 گرم (0/7 مول درصد) است اما مقدارهای کمتر باعث کاهش

بازده می‌شود.

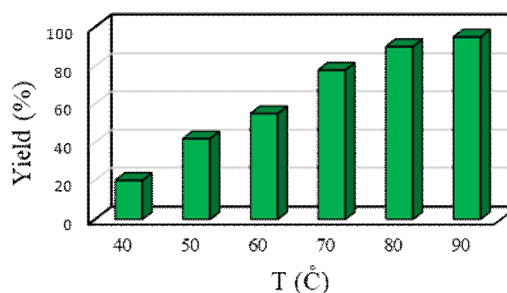
برای بررسی اثر حلال، واکنش الگو در حلال‌های اتانول، اتیل استات، آب و مخلوط آب و اتانول و در شرایط بدون حلال انجام شد. در همه موارد واکنش تا کامل شدن پیش رفت که نتایج این بررسی در شکل 10 آمده است. بهترین نتیجه در شرایط بدون حلال حاصل شد که محصول مورد نظر در زمان 90 دقیقه و بازده 95 درصد به دست آمد.

برای بررسی اثر دما، واکنش الگو در دماهای 25، 50، 60، 70، 80 و 90 درجه سانتی‌گراد در شرایط بدون حلال انجام شد. در همه موارد واکنش تا کامل شدن پیش رفت. نتایج این بررسی در شکل 11 آمده است. بهترین نتیجه در دمای 90 درجه سانتی‌گراد حاصل شد که محصول مورد نظر در زمان 90 دقیقه و بازده 95 درصد به دست آمد.

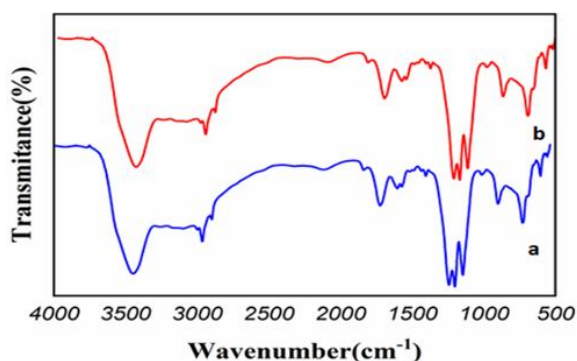
پس از یافتن شرایط بهینه، برای گسترش روش ارائه شده، بنزآلدهیدهای دارای استخلاف‌های گوناگونی استفاده و زانتن‌های متفاوت سنتز گردیدند که نتایج به دست آمده در جدول 2 آورده شده است. نتایج نشان داد که آلدهیدهای مختلف محصولات زانتن را با بازده خوب و درجه خلوص بالا تولید کردند. داده‌های جدول نشان می‌دهد که آلدهیدهایی دارای گروه الکترون کشنده مانند نیترو در مدت زمان طولانی‌تر، بازده کمتری نسبت به آلدهیدهایی دارای گروه الکترون‌دهنده مانند هیدروکسی و متیل تولید می‌دهند.



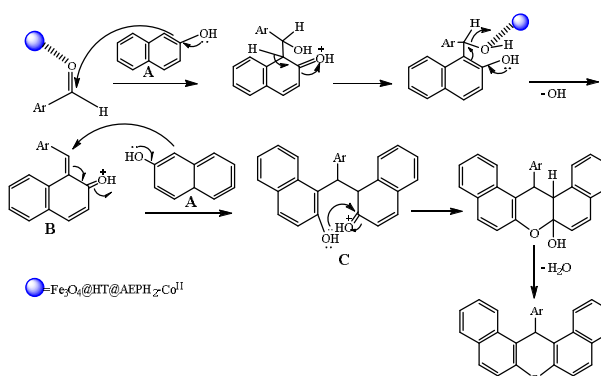
شکل 13. بازیابی کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$.



شکل 11. بررسی اثر دماهای مختلف در تهیه زانتن ها با $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ (بنزآلدهید (0/125 میلی مول)، 2-نفتول (0/25 میلی مول) و 0/003 گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ در شرایط بدون حلال).

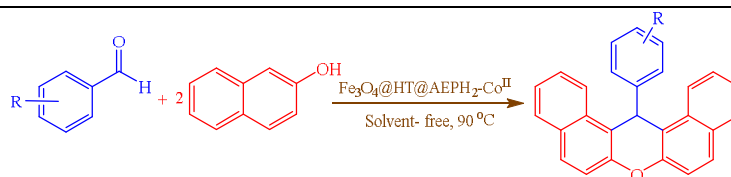


شکل 14. طیف زیرقرمز کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ قبل (a) و بعد از 5 بار استفاده (b) در واکنش الگو.



شکل 12. سازوکار پیشنهادی برای تهیه مشتق های زانتن با استفاده از نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$.

جدول 2. سنتز مشتق های زانتن با نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ الف



ردیف	بنزآلدهید (R)	محصول	زمان (ساعت)	بازده β (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	H	3a	1/5	95	1092	728
2	4-OH	3b	2/5	85	977	391
3	3-NO ₂	3c	4	70	805	201
4	4-NO ₂	3d	3	75	862	287
5	2-Cl	3e	3	90	1034	345
6	4-Cl	3f	3	80	920	307
7	4-N(Me) ₂	3g	2	60	690	345
8	2-OH	3h	3	85	977	326
9	3-MeO	3i	3/5	85	977	279
10	4-MeO	3j	3	85	977	326
11	2-Me	3k	3	90	1034	345
12	4-Me	3l	3	80	920	307

الف: شرایط واکنش: 2-نفتول (0/25 میلی مول)، بنزآلدهید (0/125 میلی مول) و نانوکاتالیزگر (0/003 گرم، معادل 0/7 مول درصد)، دمای 90 درجه سانتیگراد در شرایط بدون حلال. β محصول جداسازی شده.

جدول 3. مقایسه فعالیت کاتالیزگری $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ با کاتالیزگرهای گزار شده در پژوهش‌های قبلی در تهیه 14-aryl-14H-dibenzo [a, j]xanthene

مرجع	بازده (%)	زمان	شرایط واکنش	مقدار کاتالیزگر	کاتالیزگر	ردیف
[39]	92	40 دقیقه	بدون حلال/140 درجه سانتی‌گراد	20 مول درصد	AgI nanoparticles	1
[12]	67	30 دقیقه	بدون حلال/80 درجه سانتی‌گراد	50 مول درصد	[n-Pr ₂ NH ₂][HSO ₄]	2
[40]	98	24 ساعت	اتانول/بازروانی حلال	10 مول درصد	Zr(DP) ₂	3
[41]	98	10 ساعت	اتانول/بازروانی حلال	30 میلی‌گرم	SBSSA	4
[42]	86	5 ساعت	استون نیتریل/بازروانی حلال	30 مول درصد	ZnO-CH ₃ COCl	5
[43]	95	8 ساعت	اتانول/70 درجه سانتی‌گراد	15 درصدوزنی	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	6
[44]	94	6 ساعت	اتانول/100 درجه سانتی‌گراد	50 میلی‌گرم	Fe ³⁺ -montmorillonite	7
پژوهش حاضر	96	1/5 ساعت	بدون حلال/90 درجه سانتی‌گراد	3 میلی‌گرم	Fe ₃ O ₄ @HT@AEPH ₂ -Co ^{II}	8

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تهیه زانتن‌ها از واکنش تراکمی آلدیدهای آروماتیک و 2-نفتول با استفاده از مقدارهای کاتالیستی در شرایط سازگار با محیط زیست با موفقیت انجام شد. بازده بالای محصول‌ها، استفاده از کاتالیزگر سبز، عدم استفاده از حلال، بازیابی آسان کاتالیزگر از محیط واکنش با یک آهنربای خارجی و استفاده مجدد از آن که نشانگر پایداری شیمیایی بالای کاتالیزگر می‌باشد و همچنین پایداری حرارتی بالای کاتالیزگر از برتری‌های این سامانه کاتالیستی در سنتز این پیش ماده‌های دارویی می‌باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه بیرجند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- 1) T. Hideo, Chem. Abstr. 95 (1981) 80922b.
- 2) J. Poupelin, G. Saint-Ruf, O. Foussard-Blanpin, G. Narcisse, G. Uchida-Ernouf, R. Lacroix, Eur. J. Med. Chem. 13 (1978) 67.
- 3) R. Lambert, J. Martin, J. Merrett, K. Parkes, G. Thomas, Chem. Abstr. 126 (1997) 212377y.
- 4) D.S. Pellosi, V.R. Batistela, V.R. Souza, I.S. Scarminio, W. Caetano, N. Hioka, Anais da Academia Brasileira de Ciências 85 (2013) 1267.
- 5) M. Ahmad, T.A. King, D.-K. Ko, B.H. Cha, J. Lee, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) 1473.
- 6) A. Banerjee A. Mukherjee, Biotech. Histochem. 56 (1981) 83.
- 7) C. G. Knight, T. Stephens, Biochem. J. 258 (1989) 683.

ساز و کار پیشنهادی برای تهیه دی بنزوزانتن‌ها در حضور نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ در شکل 12 نشان داده شده است [38]. واکنش از طریق تراکم، افزایش، حلقوی‌شدن و حذف آب انجام شده است. در ابتدا با توجه به اینکه کبالت (II) به عنوان یک اسید لوئیس عمل می‌کند، کمپلکسی بین این کاتیون و آلدید تشکیل و سپس واکنش تراکمی بین آلدید فعال‌شده و 2 نفنول (A) انجام و حد واسط (B) تشکیل می‌شود. افزایش 2-نفنول در مرحله بعد تشکیل محصول (C) را می‌دهد که با حلقوی‌شدن درون مولکولی و حذف آب، مشتق‌های زانتن را تولید می‌کند.

در ادامه امکان بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگر بررسی شد. به این منظور، بعد از کامل‌شدن واکنش الگو، کاتالیزگر با یک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا و چندین بار با اتانول شستشو و در مجاورت هوا خشک گردید. سپس، این کاتالیزگر در واکنش الگو با مواد تازه به‌کار رفت. نتایج نشان داد که پس از پنج بار بازیابی، کاهش بسیار ناچیزی در فعالیت کاتالیزگر و بازده محصول مشاهده شد (شکل 13).

همچنین، پایداری کاتالیزگر با مقایسه طیف‌های زیرقرمز قبل و بعد از 5 بار استفاده در واکنش بررسی شد که نتایج، پایداری قابل توجه نانوکاتالیزگر را تایید کرد (شکل 14). از سوی دیگر، با استفاده از طیف-سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی، هیچ کاهشی در مقدار کبالت در پنج مرتبه بازیابی کاتالیزگر مشاهده نشد.

همچنین، آزمون رهاشدن کبالت برای تایید پایداری کاتالیزگر انجام شد. بدین ترتیب که در دمای 90 درجه سانتی‌گراد، پس از گذشت 45 دقیقه از زمان واکنش بازده واکنش 40 درصد بود، کاتالیزگر با یک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا و پس از سپری‌شدن 20 دقیقه دیگر، بازده واکنش همان 40 درصد بود. بنابراین جدا شدن کبالت (II) از سطح بستر انجام نشده است.

برای نشان‌دادن برتری پژوهش حاضر، توانایی و کارایی نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ با دیگر کاتالیزگرها گزارش شده در تهیه زانتن‌ها مقایسه شد. نتایج حاصل برای سنتز ترکیب 3a، با استفاده از این کاتالیزگرها، در جدول 3 آمده است. همان‌طور که از داده‌های جدول 3 پیداست، نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HT}@\text{AEPH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ فعالیت بالاتری را در مقایسه با دیگر کاتالیزگرها در تهیه مشتق‌های زانتن نشان داد و محصول مربوطه با بازده عالی و زمان کوتاه تهیه شد.



- 27) X. Cui, W. Zuo, M. Tian, Z. Dong, J. Ma, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 423 (2016) 386.
- 28) M. Salimi, F. Esmaeli-nasrabadi, R. sandaroos, *Inorg. Chem. Commun.* 122 (2020) 108287.
- 29) M. Salimi, A. Zamanpour, *Appl. Organomet. Chem.* 8 (2020) 5682.
- 30) M. Salimi, A. Zamanpour, *Inorg. Chem. Commun.*, 119, 108081 (2020)
- 31) M. Salimi, M.A. Nasser, T. Daliran Chapesshloo, B. Zakerinasab, *RSC Adv.* 5 (2015) 33974.
- 32) S. Aisawa, H. Hirahara, H. Uchiyama, S. Takahashi, E. Narita, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 152.
- 33) Q. Wu, A. Olafsen, Ø.B. Vistad, J. Roots, P. Norby, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4695.
- 34) J.T. Kloprogge, R.L. Frost, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 506.
- 35) M. Zarghani, B. Akhlaghinia, *RSC Adv.* 6 (2016) 31850.
- 36) M. Zarghani, B. Akhlaghinia, *Appl. Organomet. Chem.* 29 (2015) 683.
- 37) F. Taghavi, M. Gholizadeh, A.S. Saljooghi, M. Ramezani, *Medchemcomm.* 8 (2017) 1953.
- 38) S. Ko, C-Fa. Yao, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 8827.
- 39) S. Ghassamipour, R. Ghashghaei, *Monatsh. Chem.* 146 (2015) 159.
- 40) K. Niknam, F. Panahi, D. Saberi, M. Mohagheghnejad, *J. Heterocycl. Chem.* 47 (2010) 292.
- 41) M.T. Maghsoodlou, S.M. Habibi-Khorassani, Z. Shahkarami, N. Maleki, M. Rostamizadeh, *Chin. Chem. Lett.* 21 (2010) 686.
- 42) S.S. Kahandal, A.S. Burange, S.R. Kale, P. Prinsen, R. Luque, R.V. Jayaram, *Catal. Commun.* 97 (2017) 138.
- 43) G. Song, B. Wang, H. Luo, L. Yang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 673.
- 44) J. Safaei-Ghomi, M.A. Ghasemzadeh, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 642.
- 8) R. Ghorbani-Vaghei, S.M. Malaekhepoor, *Org. Prep. Proced. Int.* 42 (2010) 494.
- 9) M.M. Heravi, H. Alinejhad, K. Bakhtiari, H.A. Oskooie, *Mol. Diver.* 14 (2010) 621.
- 10) N. Karimi, H.A. Oskooie, M.M. Heravi, L. Tahershamsi, *Synth. Commun.* 41 (2010) 307.
- 11) J. Li, L. Lu, W. Su, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 2434.
- 12) P.J. Das, J. Das, *RSC Adv.* 5 (2015) 11745.
- 13) Z.H. Zhang, P. Zhang, S.H. Yang, H.J. Wang, J. Deng *J. Chem. Sci.* 122 (2010) 427.
- 14) M. Rahimizadeh, Z. Bakhtiarpour, H. Eshghi, M. Pordel, G. Rajabzadeh, *Monatsh. Chem.-Chem. Monthly* 140 (2009) 1465.
- 15) B. Karami, S.J. Hoseini, K. Eskandari, A. Ghasemi, H. Nasrabadi, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 331.
- 16) Z. Karimi-Jaberi, M. Keshavarzi, *Chin. Chem. Lett.* 21 (2010) 547.
- 17) E. Pourian, S. Javanshir, Z. Dolatkah, S. Molaei, A. Maleki, *ACS Omega* 3 (2018) 5012.
- 18) S. Xu, M.C. Liao, H.Z. Zeng, C.R. Chen, H.Z. Duan, X.J. Liu, J.Z. Du, *Appl. Clay Sci.* 115 (2015) 124.
- 19) S. Nishimura, A. Takagaki, K. (%) Ebitani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 83 (2010) 846.
- 20) C. Yuan, H. Liu, X. Gao, *Catal. Lett.* 144 (2014) 16.
- 21) W. Zhou, Y. Chen, J. Qian, F. Sun, M. He, Q. Chen, *Catal. Lett.* 146 (2016) 2157.
- 22) H. Brasil, J. Corre[^]a, L. Nascimento, V. Rumjanek, V. Almeida, N. Coral, E. Rodrigues, *Catal. Lett.* 147 (2016) 391.
- 23) C. Jimenez-Sanchidrian, M. Mora, J.R. Ruiz, *Catal. Commun.* 7 (2006) 1025.
- 24) W. Hu, X. Wu, F. Jiao, W. Yang, Y. Zhou, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 25830.
- 25) A. Cwik, A. Fuchs, Z. Hell, J.M. Clacens, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 219 (2004) 377.
- 26) Z. Dong, X. Le, C. Dong, W. Zhang, J. Ma, *Appl. Catal., B* 162 (2015) 372.