

## مطالعه‌ی رفتار جذبی کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر سیلیکاژل نسبت به برخی از مواد شیمیایی مورد استفاده در صنعت لاستیک‌سازی

زهرا ثروتی<sup>۱</sup>، سعید تقوایی گنجه‌علی<sup>۲\*</sup>، ماندانا صابر تهرانی<sup>۳</sup>، رضا زادمرد<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۶، بازنگری: آبان ۱۳۹۶، پذیرش: آذر ۱۳۹۶

**چکیده:** در این پژوهش، کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر سیلیکاژل ( $CSC[4]A-SiO_2$ ) سنتز و رفتار جذبی این ترکیب برای حذف برخی از افزودنی‌های شیمیایی صنعت لاستیک‌سازی مانند دی‌فنیل‌گوانیدین (DPG)، N-سیکلوهاگزیل-۲-بنزوتیازول سولفنامید (CBS) و ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (MBT) بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر سیلیکاژل توانایی جذب دی‌فنیل‌گوانیدین و N-سیکلوهاگزیل-۲-بنزوتیازول سولفنامید که به‌عنوان شتاب‌دهنده در تولید ترکیبات صنعت لاستیک‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند را دارد و برای این ترکیبات به‌عنوان یک جاذب انتخاب‌گر عمل می‌کند. بیشترین مقدار جذب با این جاذب سنتز شده برای ترکیبات CBS و DPG به ترتیب ۵۵٪ و ۴۹٪ به‌دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن، سیلیکاژل، دی‌فنیل‌گوانیدین، N-سیکلوهاگزیل-۲-بنزوتیازول سولفنامید، ۲-مرکاپتوبنزوتیازول، جاذب انتخاب‌گر

### مقدمه

ناچیزی دارند، درحالی‌که در چربی محلول هستند. به همین خاطر بازیابی این مواد سمی از فاضلاب صنایع، پیش از ورود آن‌ها به محیط‌زیست بسیار اهمیت دارد. در بین روش‌های گوناگونی که به‌منظور حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، روش جذب به‌دلیل آسانی، هزینه کم و سرعت بالا یکی از بهترین و مهم‌ترین روش‌ها برای حذف آلودگی‌ها از محیط‌زیست است که بسیار کارآمد و مناسب نیز است [۲].

ترکیبات CBS، DPG و MBT به‌طور گسترده‌ای در صنایع لاستیک‌سازی به‌عنوان مواد افزودنی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. این مواد شیمیایی در طی مراحل پایانی تولید، وارد محیط‌زیست می‌شوند و در برابر تخریب شیمیایی و زیستی، مقاومت بالایی دارند و بسیار سمی هستند. همچنین، با هوا و آب تا مسافت‌های طولانی جابه‌جا می‌شوند. در آب حلالیت بسیار

در این پژوهش، ویژگی‌های جذبی کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر سیلیکاژل مورد توجه قرار گرفت. کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر روی سیلیکاژل ابتدا سنتز سپس به عنوان جاذب برای جذب تعدادی از شتاب‌دهنده‌ها از محلول که در صنعت لاستیک‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند، به کار گرفته شد.  $CSC[4]A-SiO_2$  ظرفیت جذبی گوناگونی برای این ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در صنعت لاستیک‌سازی از خود نشان داد. سیلیکای عامل‌دار شده برای جذب انتخابی DPG و CBS برای نخستین بار در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت.

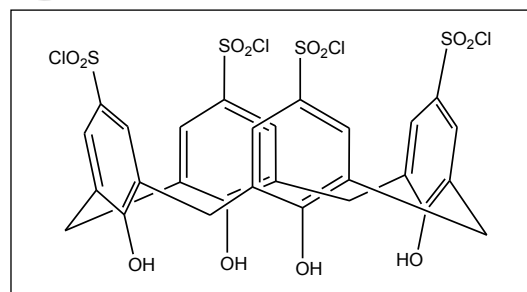
### بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

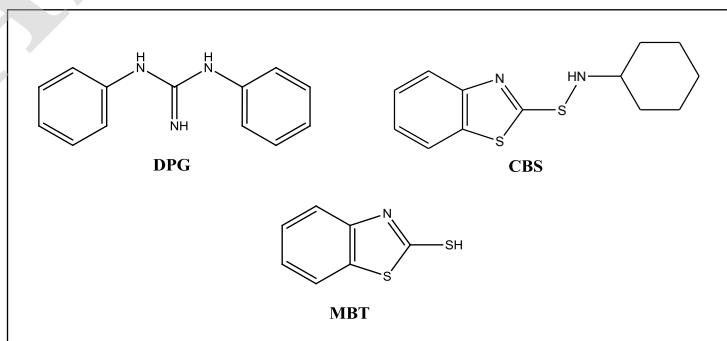
بیشتر مواد و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک تهیه شدند. سیلیکاژل ۶۰ (با مش ۲۲۰ تا ۴۴۰) از شرکت فلوکا و مواد شیمیایی صنعت لاستیک‌سازی شامل DPG، CBS و MBT (شکل ۲) از نمونه‌های تجاری مورد استفاده در شرکت ایران یاسا تهیه شدند.

به علت حساس بودن واکنش‌ها، پیش از هر آزمایش تمام لوازم شیشه‌ای شسته و تمیز و پیش از استفاده به کمک شعله خشک شد و پس از سردسازی در خشکانه<sup>۱</sup>، گاز نیتروژن از داخل آن‌ها عبور داده شد. طیف‌های فلورئورسانس با استفاده از طیف‌سنج JASCO FP-6500 گزارش شده است.

کالیکس [n] آرن‌ها گروهی از ترکیبات درشت‌حلقه<sup>۱</sup> بوده که از واحدهای فنلی تشکیل شده‌اند. این واحدهای فنلی از طریق پل‌های متیلنی با یکدیگر پیوند دارند. کالیکس‌آرن‌ها فنجان‌ی شکل بوده و از سه قسمت بالا حلقه، پایین حلقه و حلقه‌های مرکزی تشکیل شده‌اند (شکل ۱). کالیکس‌آرن‌ها از دو قسمت بالا و پایین حلقه به راحتی با گروه‌های متفاوتی می‌توانند عامل‌دار شده و مشتقات گوناگونی از کالیکس‌آرن‌ها را ایجاد کنند. این ترکیبات با استفاده از شیمی میزبان-مهمان در نقش میزبان می‌توانند یون‌های فلزی سمی و یا مولکول‌های خنثی را همچون سرب (II)، کروم (VI)، آرسنیک (V)، نقره (I)، کبالت (II)، جیوه (II)، مشتقات آمینواسیدها، رنگ‌های آزو، آمین‌های آروماتیک و اندوسولفان از سامانه‌های آلی جذب کنند [۳ تا ۸]. براساس مطالعات صورت گرفته تثبیت کالیکس‌آرن‌ها بر روی جاذب‌های بسیاری همانند سیلیکاژل به علت صلب شدن ساختار، روش بسیار مؤثری برای افزایش توانایی جذب آن‌هاست [۹ تا ۱۶].



شکل ۱ ساختار مولکولی تتراکلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن

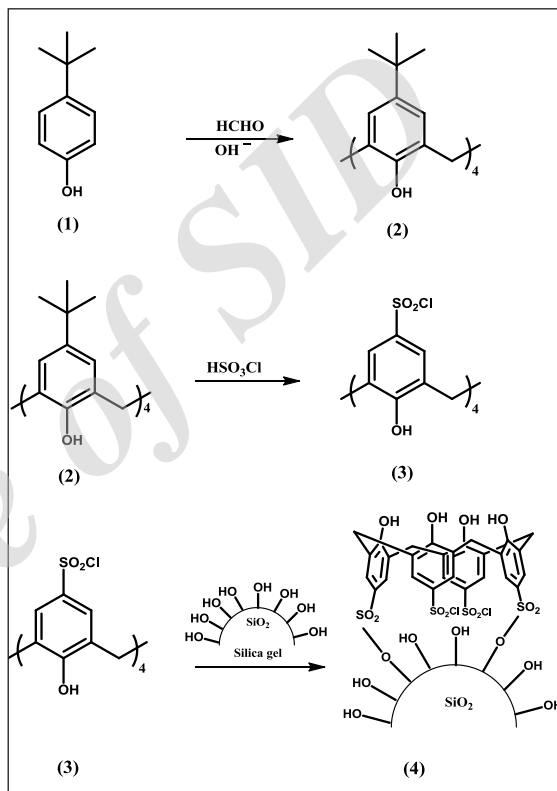


شکل ۲ ساختار شیمیایی CBS، DPG و MBT

1. Macrocycle 2. Desiccator

دمای بالن در یک حمام پارافین تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد بالا برده شد و تا زمانی که رنگ محلول از زرد روشن به توده ویسکوز زرد تیره تبدیل شود (حدود ۲ ساعت) گرما داده شد. در این مرحله محتویات داخل بالن، کف‌آلود شده و حجم آن تا چند برابر افزایش یافت. پس از خنک‌شدن مخلوط، به مخلوط داخل بالن، ۱۰۰۰ میلی‌لیتر حلال دی‌فنیل‌اتر گرم افزوده شد و ظرف واکنش به مدت ۲ تا ۳ ساعت در حالی که گاز نیتروژن از محلول عبور می‌کرد تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد. در طول این مدت رنگ محلول از زرد به خاکستری تغییر کرد. پس از آن به کمک یک مثل گرمایی مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. پس از افزایش ۱۵۰۰ میلی‌لیتر اتیل‌استات به بالن، مخلوط نیم ساعت هم‌زده شد و به مدت ۲ روز ساکن نگه‌داشته شد تا رسوب سفیدرنگی به‌دست آمد. پس از خالص‌سازی با حلال، بلورهای سفید و درخشان پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴] آرن با بازده ۶۰٪ به‌دست آمد.

پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴] آرن (2)، کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن (3) و کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر روی سیلیکاژل (4) که در شکل ۳ نشان داده شده است با استفاده از روش‌های شناخته‌شده، سنتز شدند [۱۷ تا ۱۹].



شکل ۳ مراحل سنتز کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر سیلیکاژل از پاراترشیوبوتیل فنل

سنتز ۱۷، ۱۱، ۵، ۲۳-تتراترشیوبوتیل کالیکس [۴] آرن  
 ۴ گرم (۶،۱۶ میلی‌مول) ترکیب (1) همراه با ۱۶۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان خشک در یک بالن سه دهانه ۵۰۰ میلی‌لیتری مجهز به میرد بازروانی، ورودی گاز نیتروژن و قیف افزایشنده به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد تا تعلیق<sup>۱</sup> یکنواختی به‌دست آید. سپس ۴۰ میلی‌لیتر (۳۴۴/۸ میلی‌مول) کلروسولفونیک اسید با احتیاط داخل قیف افزایشنده ریخته شد. با حمام یخ و نمک NaCl دمای بالن به دمای ۱۰- تا ۵- درجه سانتی‌گراد رسید و پس از آن با کنترل دمای حمام در همین گستره، با استفاده از قیف افزایشنده به‌صورت قطره‌قطره طی مدت ۲ ساعت کلروسولفونیک‌اسید به محتویات بالن افزوده شد. پس از افزودن اسید، مخلوط داخل بالن که رنگ قرمز قهوه‌ای داشت یک ساعت دیگر تا رسیدن به دمای محیط هم‌زده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال قرار گرفت. پس از پایان واکنش، مخلوط تا دمای محیط خنک شد و داخل یک بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتری ریخته و داخل حمام یخ قرارداده

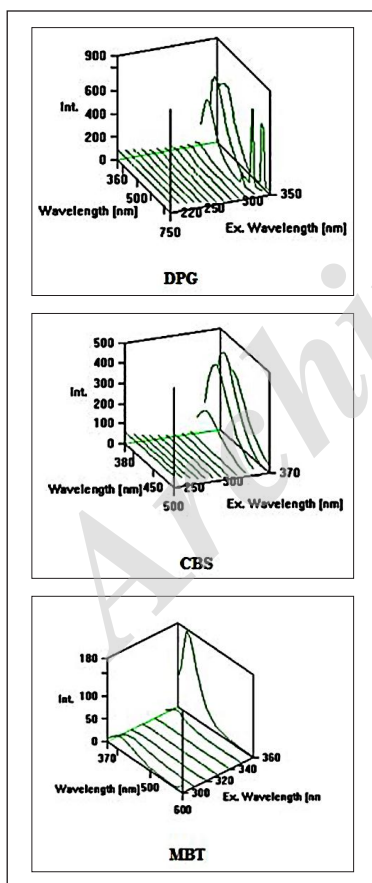
سنتز ۱۷، ۱۱، ۵، ۲۳-تتراترشیوبوتیل کالیکس [۴] آرن  
 در داخل بالن سه دهانه دو لیتری مجهز به همزن مکانیکی، دماسنج و میرد ۱۰۰ گرم (۰،۶۶۶ مول) گرانول پاراترشیوبوتیل فنل ریخته شد. در ظرف جداگانه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فرمالدهید را با ۳،۳۳ گرم سود مخلوط کرده و در دمای محیط به بالن اولیه منتقل و به مدت ۴۰ دقیقه هم‌زده شد. پس از آن

1. Suspension

نداده و محبوس شده در داخل حفره‌های سیلیکاژل، با استفاده از سامانه سوکسله به مدت ۱۲ ساعت، تمام آن‌ها با استون استخراج شدند. تجزیه ساختاری  $CSC[4]A-SiO_2$  با فن‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت و با اطلاعات در دسترس تطبیق داده شد و سنتز این ترکیب مورد تأیید قرار گرفت [۱۹].

#### مطالعات جذب‌ی

در ابتدا با استفاده از طیف‌سنج فلئورسانس از محلول‌های تهیه‌شده‌ی CBS، DPG، و MBT طیف سه‌بعدی گرفته شد و بیشینه طول موج برانگیختگی ( $\lambda_{ex}$ ) و بیشینه طول موج نشر ( $\lambda_{em}$ ) نمونه‌ها تعیین شد (شکل ۴).



شکل ۴ طیف فلئورسانس سه‌بعدی CBS، DPG و MBT

شد. طی مدت ۱ ساعت مقدار ۷۰۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر آرام‌آرام به مخلوط افزوده شد تا رنگ مخلوط به تدریج از قهوه‌ای به آلبالویی و کرم تغییر رنگ دهد. پس از یک روز رسوب بسیار ریزی که در ته ظرف جمع شده بود با شیشه متخلخل<sup>۱</sup> با تخلخل ۳ آنگستروم جدا شد و با دی‌اتیل‌اتر خشک شسته شد. ترکیب (۳) به صورت پودر سفید بسیار ریز با بازده ۸۶٪ به دست آمد.

سنتز ۵،۱۱،۱۷- و ۲۳- تتراکلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر سیلیکاژل

ابتدا با استفاده از آن خلاء، ۱٫۴۵ گرم سیلیکاژل به مدت ۴ ساعت تحت شرایط خلاء قرار گرفت و پس از آن در خشکانه خنک شد. هدف از این کار از بین رفتن آب‌های جذب‌شده در سطح سیلیکاژل و افزایش تعداد سیلانول‌های موجود در سطح آن و فعال کردن سیلیکاژل بود. مقدار ۵۰ میلی‌لیتر زایلن خشک، ۱٫۴۵ گرم سیلیکاژل فعال شده و ۱ گرم (۱/۲۱ میلی‌مول) کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن سنتز شده از مرحله‌ی قبل در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری که مجهز به سامانه بازروانی و یک لوله برای هدایت کردن گاز HCl آزاد شده در حین واکنش به داخل محلول نقره نیترات است، ریخته شد. این مخلوط در حالی که پیوسته هم‌زده می‌شد، تحت گاز نیتروژن در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت بازروانی شد. برای انجام واکنش مورد نظر دو نکته مهم و ضروری وجود دارد. اول آنکه واکنش باید تحت جو بی‌اثر ازت انجام گیرد و دوم آنکه برای جلوگیری از خرد شدن ذرات سیلیکاژل و در نتیجه تغییر مساحت ویژه ذرات آن نباید از همزن مغناطیسی برای هم‌زدن مخلوط واکنش استفاده کرد. لذا هم‌زدن از طریق ایجاد حباب‌های گاز ازت در سطح مخلوط واکنش صورت گرفت. پس از پایان زمان بازروانی، مخلوط واکنش با شیشه متخلخل با تخلخل ۳ آنگستروم صاف و ماده‌ی جامد به دست آمده به ترتیب با ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان، ۱۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر، ۱۰ میلی‌لیتر متانول و ۱۰ میلی‌لیتر استون شسته شد. برای اطمینان از خارج شدن تمام مولکول‌های کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن واکنش

1. Sintered glass      2. Spectrum Measurement      3. Fixed Wavelength      4. Quantitative Measurement

به منظور بررسی تکرارپذیری نتایج، شدت فلوئورسانس تمام محلول‌های تهیه شده یک روز بعد دوباره اندازه‌گیری شد. نزدیکی نتایج حاکی از آن بود که داده‌های موردنظر تکرارپذیری مناسبی دارند. محلول‌هایی از CBS، DPG و MBT تهیه شد و حجم مشخصی از آن‌ها به ستون‌های شیشه‌ای به طول ۱۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱ سانتی‌متر و دارای شیشه متخلخل در انتهای آن انتقال داده شد. ستون‌ها با وزن‌های یکسان از سه جاذب موردبررسی (سیلیکاژل، سیلیکاژل فعال شده و  $CSC[4]A-SiO_2$ ) پر شده بود. هر ستون شیشه‌ای به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ثابت ۱۸۰ rpm در دمای اتاق ( $25 \pm 0.5^\circ C$ ) تکان داده شد. شدت فلوئورسانس محلول عبور کرده از هر ستون برای هر کدام از نمونه‌ها مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. با توجه به شدت فلوئورسانس اندازه‌گیری شده‌ی هر نمونه، مقدار غلظت آن پس از عبور از ستون و از روی جاذب به کمک معادله‌ی خط منحنی واسنجی مورد محاسبه قرار گرفت و درصد نمونه‌ی جذب شده با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

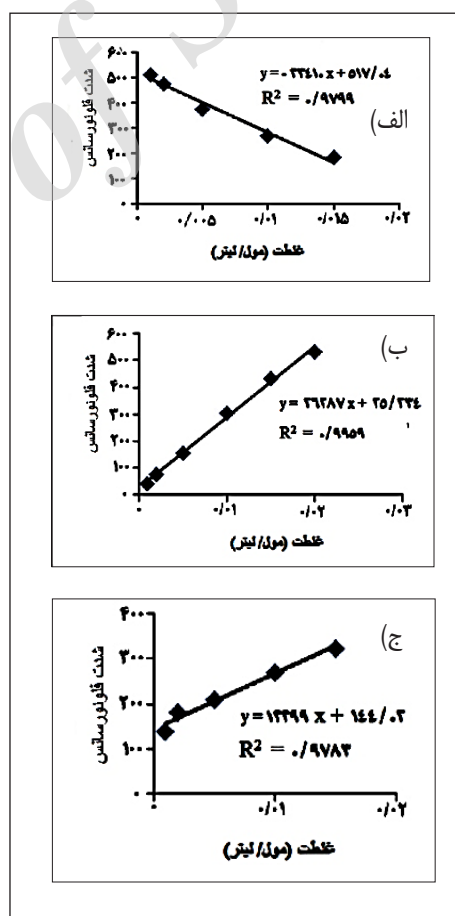
$$100 \times C_i - C_f / C_i = \text{درصد نمونه‌ی جذب شده}$$

درحالی‌که  $C_i$  (مول بر لیتر) غلظت اولیه‌ی محلول و پیش از جذب و  $C_f$  (مول بر لیتر) غلظت ثانویه‌ی محلول و پس از جذب ترکیبات مورد مطالعه است [۲۰ تا ۲۲].

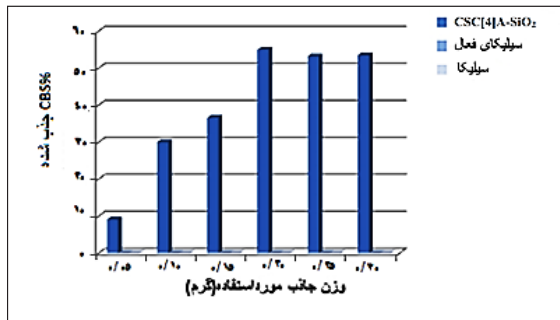
### نتیجه و بحث‌ها

بررسی تأثیر وزن جاذب مورد استفاده در مقدار نمونه‌ی جذب شده به منظور بررسی تأثیر وزن جاذب‌های مورد استفاده (سیلیکاژل، سیلیکاژل فعال و  $CSC[4]A-SiO_2$ ) برای بیشینه مقدار DPG و CBS جذب شده، محلول‌ها با غلظت ۰٫۰۱ مولار و در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفتند. مشاهده شد که با افزایش وزن جاذب مورد استفاده مقدار جذب نیز به علت افزایش سطح فعال برای جذب ذرات خارجی افزایش پیدا کرد و بیشترین مقدار جذب ترکیبات مورد مطالعه با استفاده از ۰٫۲ گرم از جاذب حاصل شد.

سپس از هر نمونه در گستره غلظتی مناسب محلول‌هایی ساخته و به کمک طیف‌سنج فلوئورسانس، شدت فلوئورسانس محلول به سه روش اندازه‌گیری طیفی<sup>۲</sup> (روش ۱)، طول موج ثابت<sup>۳</sup> (روش ۲) و اندازه‌گیری کمی<sup>۴</sup> (روش ۳)، اندازه‌گیری شد. این اندازه‌گیری‌ها برای سه مرتبه تکرار شد و مقدار میانگین شدت فلوئورسانس پس از سه بار اندازه‌گیری برای هر نمونه در غلظت‌های موردنظر با هر سه روش محاسبه شد. با استفاده از داده‌های به دست آمده از روش طول موج ثابت، منحنی واسنجی (شدت فلوئورسانس نمونه بر حسب غلظت نمونه) برای هر نمونه رسم و معادله‌ی مربوط به دست آورده شد (شکل ۵).



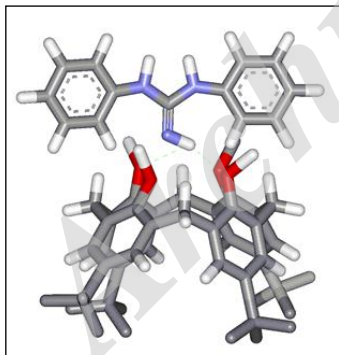
شکل ۵ منحنی‌های واسنجی برای ترکیبات الف) DPG، ب) CBS و ج) MBT



شکل ۸ تأثیر وزن جاذب مورد استفاده در میزان جذب CBS

#### بررسی جذب DPG توسط CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>

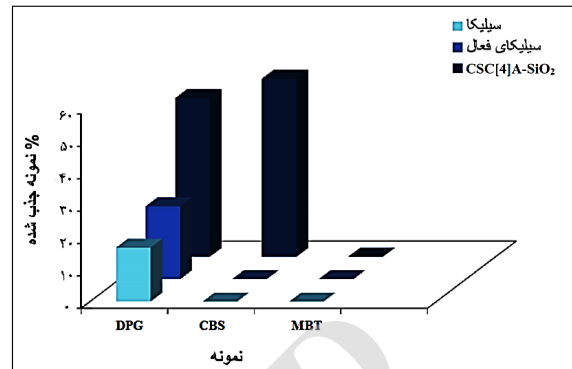
بیشترین مقدار DPG جذب شده ۴۹٪ و با جاذب سنتز شده (CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>) به دست آمد (جدول ۱). جذب قوی DPG با CSC[4]A-SiO<sub>2</sub> ممکن است در اثر وجود پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش‌های الکترواستاتیکی بین گروه‌های NH موجود در مولکول DPG و گروه‌های هیدروکسیل موجود در پایین حلقه کالیکس [۴] آرن صورت گرفته باشد. برهم کنش پیشنهادی بین DPG و CSC[4]A-SiO<sub>2</sub> در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹ برهم کنش پیشنهادی بین DPG و CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>

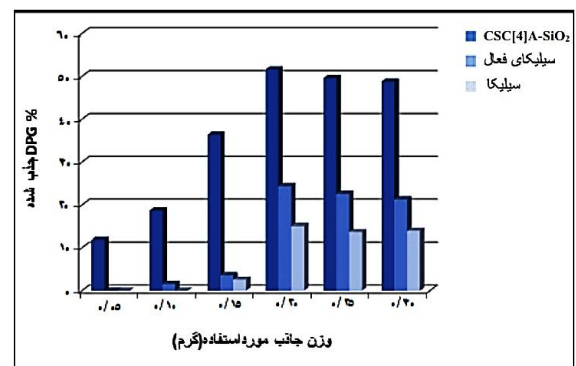
#### بررسی جذب CBS با CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>

به نظر می‌رسد که وجود برهم کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل موجود در پایین حلقه کالیکس [۴] آرن و گروه‌های NH موجود در مولکول CBS، سبب جذب این ترکیب با CSC[4]A-SiO<sub>2</sub> است.



شکل ۶ میزان جذب CBS، DPG و MBT با سیلیکاژل، سیلیکاژل فعال و CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>

تحت این شرایط جذب DPG و CBS با سیلیکاژل، سیلیکاژل فعال و CSC[4]A-SiO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت (شکل‌های ۷ و ۸). نتایج نشان داد که CSC[4]A-SiO<sub>2</sub> نسبت به سیلیکاژل و سیلیکاژل فعال قدرت جذب بیشتری برای این ترکیبات دارد. به نظر می‌رسد این افزایش قدرت جذب به دلیل حضور حفره‌ی کالیکس آرن بر روی سطح سیلیکاژل باشد. بر اساس نتایج به دست آمده مشاهده شد که سیلیکاژل استخلاف‌دار شده با کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن جذب به نسبت زیادی برای DPG و CBS نشان داد. بیشترین مقدار CBS جذب شده ۵۵٪ و DPG جذب شده ۴۹٪ به دست آمد.



شکل ۷ تأثیر وزن جاذب مورد استفاده در میزان جذب DPG

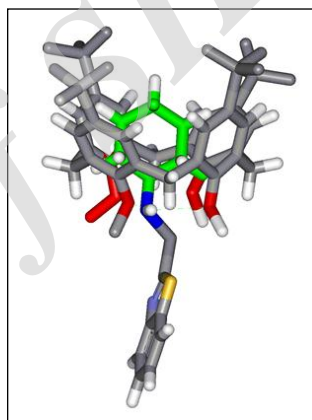
بررسی جذب MBT با  $CSC[4]A-SiO_2$  برای ترکیب MBT با هیچ‌کدام از جاذب‌ها جذبی مشاهده نشد (جدول ۳). با وجود آن که ترکیب MBT دارای اتم‌هایی است که قادر به برقراری پیوند هیدروژنی با کالیکس‌آرن هستند، می‌توان عدم پذیرش MBT با کالیکس‌آرن را به‌اندازه‌ی نامناسب اتم گوگرد نسبت داد.

### نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده در این پژوهش نشان داد که CBS و DPG با کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر سیلیکاژل به‌طور انتخابی جذب می‌شوند. با استفاده از ۰٫۲ گرم از جاذب مورد استفاده، ۵۵٪ از CBS و ۴۹٪ از DPG را می‌توان از محلول حذف کرد. نتایج نشان داد که  $CSC[4]A-SiO_2$  از سیلیکاژل و سیلیکاژل فعال کارآمدتری است.

بر اساس نتایج به‌دست آمده، می‌توان بیان کرد که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل در پایین حلقه  $CSC[4]A-SiO_2$  و گروه‌های NH موجود در مولکول‌های CBS و DPG عامل مهم مؤثر در فرایند جذب است. همچنین، مولکول مهمان بایستی از نظر اندازه برای برقراری این برهم‌کنش مناسب باشد.

خصوص CBS به‌ظاهر حلقه‌ی سیکلوهگزیل از طریق پایین حلقه به درون حفره‌ی کالیکس‌آرن نفوذ کرده است. بنابراین، از مقدار انعطاف‌پذیری و تغییر در صورت‌بندی آن کاسته شده است. شاید علت اصلی برهم‌کنش مناسب بین CBS و  $CSC[4]A-SiO_2$  به همین دلیل (نفوذ حلقه‌ی سیکلوهگزیل در حفره‌ی کالیکس‌آرن) باشد. به‌عبارت‌دیگر، CBS مهمان مناسب‌تری برای  $CSC[4]A-SiO_2$  است. چگونگی برهم‌کنش پیشنهادی بین CBS و  $CSC[4]A-SiO_2$  در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰ برهم‌کنش پیشنهادی بین CBS و  $A-SiO_2[CSC[4]A-SiO_2]$

جدول ۱ مقدار DPG جذب‌شده با سیلیکاژل، سیلیکاژل فعال و  $CSC[4]A-SiO_2$

| جاذب            | غلظت اولیه (مول/لیتر) | غلظت نهایی (مول/لیتر) | درصد جذب‌شده | شدت فلورسانس |        |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|--------------|--------------|--------|
|                 |                       |                       |              | روش ۱        | روش ۲  |
| سیلیکا          | ۰٫۰۱۰۲                | ۰٫۰۰۸۵                | ۱۶٫۷         | ۳۱۷٫۵۶       | ۳۱۸٫۲۹ |
| سیلیکای فعال    | ۰٫۰۱۰۲                | ۰٫۰۰۷۹                | ۲۲٫۵         | ۳۳۳٫۴۷       | ۳۳۱٫۶۲ |
| $CSC[4]A-SiO_2$ | ۰٫۰۱۰۲                | ۰٫۰۰۵۲                | ۴۹٫۰         | ۳۹۰٫۰۹       | ۳۹۱٫۳۵ |

جدول ۲ مقدار CBS جذب‌شده با سیلیکاژل، سیلیکاژل فعال و  $CSC[4]A-SiO_2$

| جاذب            | غلظت اولیه (مول/لیتر) | غلظت نهایی (مول/لیتر) | درصد جذب‌شده | شدت فلورسانس |        |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|--------------|--------------|--------|
|                 |                       |                       |              | روش ۱        | روش ۲  |
| سیلیکا          | ۰٫۰۱۰۸                | ۰٫۰۱۰۶                | ۰            | ۳۰۵٫۰۶       | ۳۰۵٫۳۲ |
| سیلیکای فعال    | ۰٫۰۱۰۸                | ۰٫۰۱۰۵                | ۰            | ۳۰۲٫۴۲       | ۳۰۳٫۳۲ |
| $CSC[4]A-SiO_2$ | ۰٫۰۱۰۸                | ۰٫۰۰۴۹                | ۵۴٫۶         | ۱۵۲٫۲۱       | ۱۵۴٫۶۵ |

جدول ۳ مقدار MBT جذب‌شده با سیلیکاژل، سیلیکاژل فعال و CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>

| شدت فلئورسانس | درصد جذب‌شده |       | غلظت نهایی<br>(مول/لیتر) | غلظت اولیه<br>(مول/لیتر) | جاذب                     |
|---------------|--------------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|               | روش ۱        | روش ۲ |                          |                          |                          |
| ۲۶۹٫۹۷        | ۲۶۸٫۱۱       | ۰     | ۰٫۰۱                     | ۰٫۰۱                     | سیلیکا                   |
| ۲۷۲٫۲۳        | ۲۷۰٫۹۸       | ۰     | ۰٫۰۱                     | ۰٫۰۱                     | سیلیکای فعال             |
| ۲۷۵٫۰۱        | ۲۷۷٫۵۹       | ۰     | ۰٫۰۱                     | ۰٫۰۱                     | CSC[4]A-SiO <sub>2</sub> |

## مراجع

- [1] Dvorak, L.; Lederer, T.; Jirku, V.; Masak, J.; Novak, L.; Proc. Biochem. 49, 102-109, 2014.
- [2] Zheng, L.; Su, Y.; Wang, L.; Jiang, Z.; Sep. Purif. Technol. 68, 244-249, 2009.
- [3] Solangi, I.B.; Memon, S.; Bhanger, M.I.; Anal. Chim. Acta. 638, 146-153, 2009.
- [4] Qureshi, I.; Memon, S.; Yilmaz, M.; J. Hazard. Mater. 164, 675-682, 2009.
- [5] Erdemir, S.; Bahadir, M.; Yilmaz, M.; J. Hazard. Mater. 168, 1170-1176, 2009
- [6] Mizani, F.; Majdi, M.; Taghvaei-Ganjali, S.; Anal. Bioanal. Electrochem. 4(5), 529-543, 2012.
- [7] Hosseini, M.; Rahimi, M.; Sadeghi, H.; Taghvaei-Ganjali, S.; Abkenar, S.; Ganjali, M.R.; Int. J. Environ. Anal. Chem. 89(6), 407-422, 2009.
- [8] Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Zeyaei, M.; Rahnama, K.; Faridbod, F.; Ganjali, M.R.; Res. lett. Org. Chem. 2009, 1-5, 2009.
- [9] Qureshi, I.; Memon, S.; Yilmaz, M.; C.R. Chim. 13(11), 1416-1423, 2010.
- [10] Oshima, T.; Saisho, R.; Ohe, K.; Baba, Y.; Ohto, K.; React. Funct. Polym. 69, 105-110, 2009.
- [11] Kamboh, M.A.; Solangi, I.B.; Sherazi, S.T.H.; Memon, S.; J. Hazard. Mater. 172, 234-239, 2009.
- [12] Ludwig, R.; Fresenius J. Anal. Chem. 367, 103-128, 2000.
- [13] Katz, A.; Coasta, P.; Lam, A.C.P.; Notestein, J.M.; J. Chem. Mater. 14, 3364-3368, 2002.
- [14] Tabakci, M. J.; Incl. Phenom. Macrocyclus. Chem. 61, 53-60, 2008.
- [15] Gubbuk, I.H.; Hatay, I.; Coskun, A.; Ersoz, M.; J. Hazard. Mater., 172, 1532-1537, 2009.
- [16] Huang, H.; Zhao, C.; Ji, Y.; Nie, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; J. Hazard. Mater. 178, 680-685, 2010.
- [17] Gutsche, C.D.; Iqbal, M.; Org. Synth. 8, 75-78, 1993.
- [18] Coquiere, D.; Cadeau, H.; Rondelez, Y.; Giorgi, M.; Reinaud, O.; J. Org. Chem. 71, 4059-4065, 2006.
- [19] Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Sabertehrani, M.; Appl. Surf. Sci. 258, 5925-5932, 2012.
- [20] Duan, J.; Jiang, X.; Ni, S.; Yang, M.; Zhan, J.; Talanta 85, 1738-1743, 2011.
- [21] Ghosh, M.; Nath, S.; Hajra, A.; Sinha, S.; J. Lumin. 141, 87-92, 2013. [22] Koneswaran, M.; Narayanaswamy, R.; Sens. Actuators, B 139, 104-109, 2009.



## Study of adsorption behavior of silica bonded Calix[4]arene for removal of rubber chemical additives

Z. Servati<sup>1</sup>, S. Taghvaei-Ganjali<sup>2,\*</sup>, M. Saber-Tehrani<sup>3</sup> and R. Zadmand<sup>4</sup>

1. Ph.D student in Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran
2. Prof. in Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. in Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran
4. Associate Prof. in Organic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran

Received: September 2017, Revised: November 2017, Accepted: December 2017

**Abstract:** In this study, chlorosulfonyl calix[4]arene bound to silica (CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>) was synthesized to study the adsorption behavior of some chemical additives used in rubber industry, such as diphenylguanidine (DPG), N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide (CBS), and 2-mercaptobenzothiazole (MBT). According to our results, CSC[4]A-SiO<sub>2</sub> by interacting with DPG and CBS (which are used as ordinary accelerators in the manufacture of rubber compounds) can be applied as a selective sorbent in this regard. The greatest amount of adsorbed DPG and CBS by this adsorbent was estimated to be 49% and 55%, respectively. The electrostatic interaction and hydrogen bonding between hydroxyl groups of calix[4]arene moiety and the NH group of DPG and CBS molecules are the probable interactions responsible for the removal of these compounds.

**Keywords:** Bonded chlorosulfonyl-calix[4]arene to silica, Diphenylguanidine, N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide, 2-Mercaptobenzothiazole, Selective adsorption