

# فسفومولبیدیک اسید نهش یافته بر روی سطح هالوسیت عامل دار شده با مایع یونی: کاربرد کاتالیستی برای سنتز پیرازولوپیرانوپیریمیدین‌ها

سماحه السادات سجادی

پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

مجید ممهد هروی\*<sup>+</sup>

بخش شیمی، دانشگاه الزهر، تهران، ایران

**چکیده:** هتروپولی اسیدها کاتالیست‌های دو عاملی می‌باشند که می‌توانند هم واکنش‌های اسید - کاتالیست و هم واکنش‌های اکسایشی را کاتالیز کنند. این کاتالیست‌ها غیر سمی بوده و پایداری گرمایی به نسبت بالایی دارند. با این حال انحلال زیاد این مواد در آب و بسیاری از حلال‌های آلی باعث محدود شدن کاربرد آن‌ها شده است. در این پژوهش برای رفع این مشکل و تولید کاتالیستی ناهمگون، از کلی هالوسیت به عنوان پایه کاتالیست استفاده شد. برای بهبود تثبیت هتروپولی اسید بر روی سطح این کلی، نخست هالوسیت توسط مایع یونی عامل‌دار شد. برای بررسی فعالیت کاتالیستی این ترکیب هیبریدی، عملکرد آن برای کاتالیز نمودن واکنش چهار جزئی باریتوریک اسید، هیدرازین هیدرات، اتیل استواسات و بنزالدهید برای تهیه پیرازولوپیرانوپیریمیدین‌ها با شرایط آلتراسونیک به عنوان روشی دوست‌دار محیط زیست، کارآمد و سریع بررسی شد. نتیجه‌ها اثبات نمودند که مقادیر اندک کاتالیست می‌تواند به تولید بهره‌های بالا از فراورده در زمان‌های واکنش به نسبت کم بیانجامد. همچنین کاتالیست به دست آمده قابلیت بازیافت و استفاده دوباره تا چهار مرتبه را داشت.

**واژه‌های کلیدی:** هالوسیت؛ کاتالیست؛ مایع یونی؛ پیرازولوپیرانوپیریمیدین.

**KEYWORDS:** Halloysite; Catalyst; Ionic liquid; Pyrazolopyranopyrimidines.

## مقدمه

از این ترکیب‌ها حلالیت بالایی آن‌ها در حلال‌های متداول آلی و آب است که قابلیت بازیافت آن‌ها را کاهش می‌دهد. برای رفع این مشکل نهش این کاتالیست‌ها بر روی یک پایه پیشنهاد شده است [۴]. هالوسیت‌ها کلی‌هایی با فرمول شیمیایی  $(Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot 2H_2O)$  با سطح تماس بالا می‌باشند که دارای ساختار لوله‌ای هستند. ویژگی‌های این ترکیب‌ها بسیار همانند با کائولین می‌باشد [۵، ۶]. البته در فاصله بین لایه این ترکیب‌های مولکول‌های آب وجود دارند.

هتروپولی اسیدها کاتالیست‌های دو عاملی غیر سمی و غیر خورنده بسیار جالبی می‌باشند که هم دارای خاصیت اسید برونشند بوده و هم ویژگی‌های ردکس ویژه ای دارند [۱] که می‌توانند هم به عنوان کاتالیست اسیدی و هم اکسایشی به کار روند. تاکنون این کاتالیست‌ها در انواع گوناگون واکنش‌های شیمیایی، پتروشیمیایی، الکتروشیمیایی، فتوشیمیایی و غیره به‌کاررفته‌اند [۲، ۳]. یکی از مهم‌ترین دغدغه‌ها در زمینه استفاده گسترده

\*E-mail: mmh1331@yahoo.com

\*عهده دار مکاتبات

**اتصال مایع یونی به سطح هالوسیت**

برای مزدوج نمودن مایع یونی به سطح هالوسیت نخست ۱ گرم از کلی هالوسیت در ۵۰ سی سی تولوئن قرار داده شد. سپس به سوسپانسیون به دست آمده ۰/۵ گرم از مایع یونی که در بخش پیشین روش تهیه آن شرح داده شده است افزوده شد و مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد در پایان واکنش، رسوب به دست آمده با تولوئن شسته شده و سپس در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت خشک شد.

**نهش هتروپولی اسید فسفومولیدیک اسید بر روی هالوسیت عامل دار شده با مایع یونی**

نهش دادن هتروپولی اسید فسفومولیدیک اسید به روش زیر صورت گرفت. نخست ۲۰ درصد وزنی از هتروپولی اسید یاد شده،  $H_4[Mo_{12}PO_{40}]$  در ۵ میلی لیتر استونیتریل حل شد و سپس به صورت قطره قطره به سوسپانسیون هالوسیت عامل دار شده با مایع یونی در حلال استونیتریل افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت به شدت اختلاط یافت و در پایان واکنش جامد به دست آمده توسط کاغذ صافی جدا شده و چندین بار با استونیتریل شستشو داده شده و در آن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت خشک شد. شکل کلی تهیه کاتالیست در شکل ۱ نشان داده شده است.

**روش کلی تهیه مشتق های پیرازولوپیرانوپیریمیدین**

برای تهیه این مشتق ها با استفاده از امواج آلتراسونیک، ابتدا هیدرازین هیدرات (۱ میلی مول) به اتیل استات (۱ میلی مول) افزوده شد. سپس آلدهید (۱ میلی مول)، باریتوریک اسید (۱ میلی مول) و کاتالیست (۵ میلی گرم) به مخلوط به دست آمده افزوده شد. سپس مخلوط در دمای محیط و به مدت زمان های مناسب (جدول ۱) تحت امواج آلتراسونیک قرار گرفت. برای تنظیم دمای فراصوت از مخلوط آب و یخ استفاده شد. در پایان واکنش، کاتالیست از مخلوط واکنش جدا شده و فراورده با روش تبلور دوباره خالص سازی شد.

**نتیجه ها و بحث****شناسایی کاتالیست**

از روش های آنالیزی گوناگون مانند طیف سنجی FT-IR، روش SEM/EDS، XRD، TGA استفاده شد. دستگاه به کاررفته

به دلیل داشتن ساختار متخلخل ویژه، این ترکیبها برای درون پوشانی انواع ترکیب های فعال، دارورسانی و پایه کاتالیستی [۷، ۸] مورد توجه و کاربرد قرار گرفته اند [۹، ۶].

پیرازولوپیرانوپیریمیدین جز مواد هتروسیکلی چند حلقه ای هستند که به دلیل داشتن ساختار پیرانی و پیریمیدینی و پیرازولی در ساختار خود از نظر زیستی بسیار با اهمیت بوده و می توانند در مواد طبیعی یافت می شوند. این مواد ویژگی های ضد باکتری، ضد تومور و ضد میکروبی دارند. به دلیل کاربردهای این مواد در داروسازی، توسعه روشی کارآمد، اقتصادی و سریع برای تهیه آن ها دارای اهمیت است [۱۰].

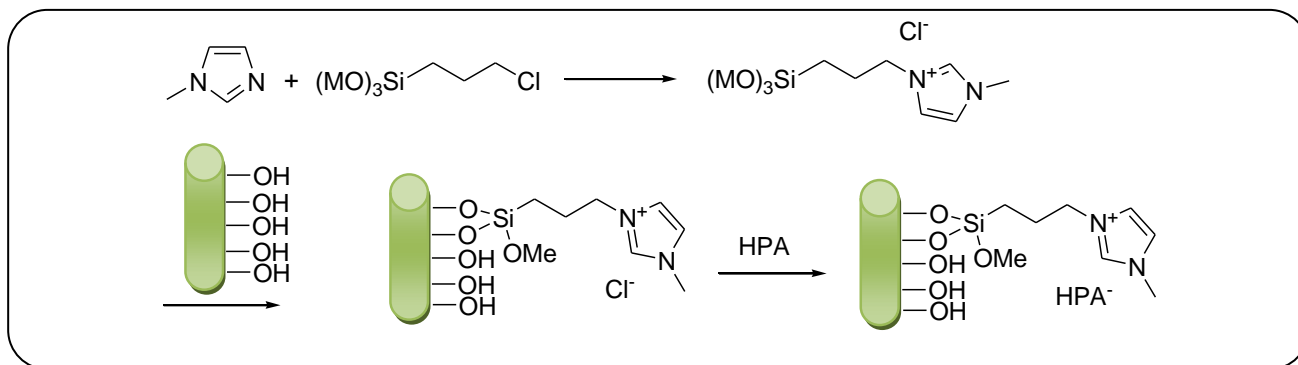
در ادامه پژوهش های صورت گرفته برای توسعه کاتالیست های ناهمگن برای پیشبرد واکنش های شیمیایی توسط این گروه پژوهشی [۱۱، ۱۲] و سایر گروه های پژوهشی [۱۳، ۱۴] در این پژوهش به توصیف تهیه و شناسایی یک کاتالیست نوین ناهمگون پرداخته می شود که از نهش دادن هتروپولی اسید فسفومولیدیک اسید بر روی هالوسیت عامل دار شده با مایع یونی به دست آمده است. همچنین فعالیت کاتالیستی این ساختار هیبریدی برای کاتالیست نمودن واکنش چهار جزئی باریتوریک اسید، هیدرازین هیدرات، اتیل استواستات و بنزآلدهید برای تهیه پیرازولوپیرانوپیریمیدین ها در شرایط فراصوت به عنوان روشی دوستدار محیط زیست، کارآمد و سریع بررسی شد.

**بخش تجربی****مواد**

همه مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش از جمله آلدهیدها، باریتوریک اسید، هیدرازین هیدرات، اتیل استواستات، حلال ها، هالوسیت، فسفومولیدیک اسید،  $N$ -متیل ایمیدازول و (۳-کلروپروپیل)تری متوکسی سیلان از شرکت سیگما - آلد ریچ تهیه شد.

**تهیه مایع یونی**

برای تهیه مایع یونی، مخلوط ۱:۱ از  $N$ -متیل ایمیدازول و (۳-کلروپروپیل)تری متوکسی سیلان در بالنی مخلوط و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس بازروانی (رفلاکس) شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش سرد شده و فراورده ی به دست آمده سه بار با دی اتیل اتر شستشو داده شد و سرانجام در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد.



شکل ۱- روش تهیه کاتالیست.

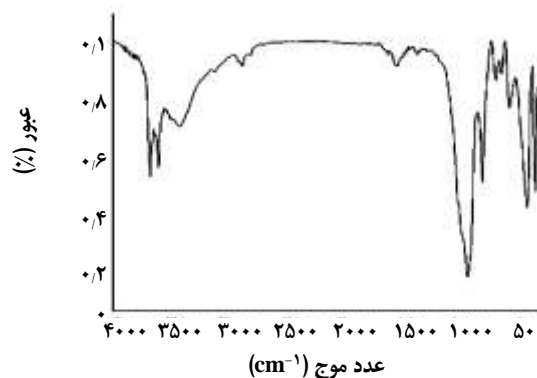
سطح هالوسیت است. وجود هتروپولی اسید در ساختار کاتالیست با دیدن پیک‌هایی در ناحیه‌های  $808$ ،  $796$  و  $910$   $\text{cm}^{-1}$  قابل اثبات می‌باشد.

### آنالیز SEM/EDX

در شکل ۳ تصویرهای SEM/EDX کاتالیست و هالوسیت خالص نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است هالوسیت خالص دارای ساختار لوله‌ای شکل است (شکل ۳ سمت چپ). مقایسه ریخت شناسی کاتالیست با هالوسیت خالص نشان می‌دهد که عامل دار کردن هالوسیت و نهش هتروپولی اسید می‌تواند به تغییر ریخت شناسی کاتالیست بیانجامد. با این وجود در ریخت‌شناسی کاتالیست نیز تا حدی ساختار لوله‌ای شکل قابل دیدن است. در تصویر EDS کاتالیست، وجود عنصرهای O و Si، Al نشانگر ساختار هالوسیت است در حالی که دیدن عنصرهای C و N اثبات کننده وجود مایع یونی است و دیدن عنصرهای P و Mo به وجود هتروپولی اسید در کاتالیست اشاره دارد.

### آنالیز XRD

در الگوی XRD کاتالیست (شکل ۴) وجود پیک‌هایی در  $2\theta$  برابر با  $14$ ،  $23$ ،  $27$ ،  $39$ ،  $59$  و  $68$  اثبات کننده ساختار هالوسیت می‌باشد (JCPDS No. 29-1487). این مشاهده نشان می‌دهد که با عامل دار کردن کاتالیست و نهش هتروپولی اسید، ساختار لوله‌ای آن از هم نمی‌باشد. همچنین نتیجه‌ها نشان دادند که فاصله بین لایه‌های هالوسیت دست نخورده باقی می‌ماند. این امر اثبات می‌کند که عامل دار شدن و نهش هتروپولی اسید در فاصله بین لایه‌های رخ نمی‌دهد بلکه بر روی سطح هالوسیت اتفاق می‌افتد.

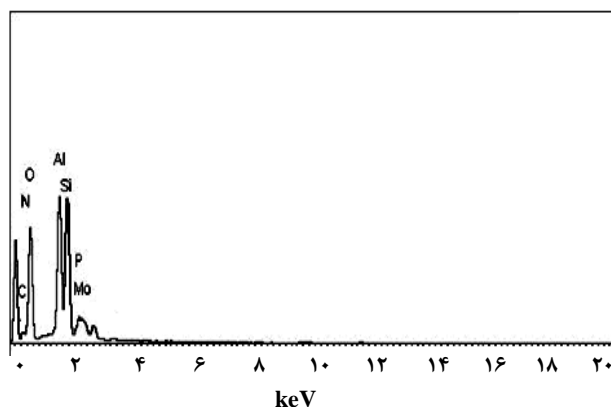
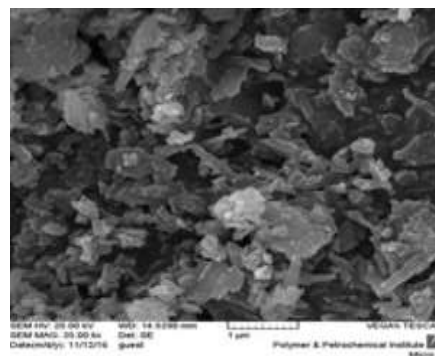
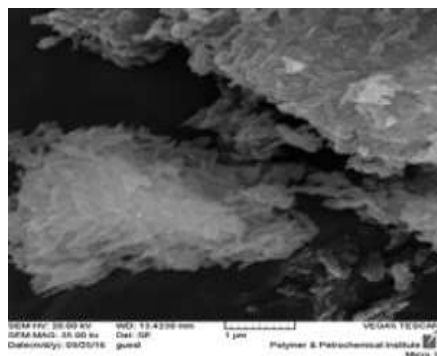


شکل ۲- طیف FT-IR کاتالیست.

برای آنالیز SEM/EDS از نوع Tescan بوده و نمونه‌ها پیش از آنالیز پوشش طلا داده شدند. دستگاه XRD از نوع Siemens, D5000 بوده و دارای لامپ مس بود. همچنین آنالیز در  $2\theta$  برابر با  $75$ – $10$  درجه آنالیز شد. برای آنالیز FT-IR از دستگاه PERKIN-ELMER- Spectrum 65 کمک گرفته شد.

### نتیجه‌های طیف سنجی FT-IR

در شکل ۲ طیف FT-IR کاتالیست به تصویر کشیده شده است. در این طیف، پیک‌های دیده شده در  $3694$   $\text{cm}^{-1}$  و  $3623$  نشان دهنده گروه‌های هیدروکسیل درونی و بیرونی نانولوله هالوسیت می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در  $1037$  و  $534$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب اثبات کننده گروه Si-O و Al-O-Si در ساختار هالوسیت می‌باشند. پیک دیده شده در ناحیه  $3444$   $\text{cm}^{-1}$  مشخصه ارتعاش‌های کششی گروه N-H است. همچنین پیک دیده شده در  $2923$  و  $1633$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب نشانگر ارتعاش‌های  $\text{C}=\text{N}$  و  $\text{CH}_2$  می‌باشد. دیدن این سه پیک اثبات کننده اتصال مایع یونی بر روی

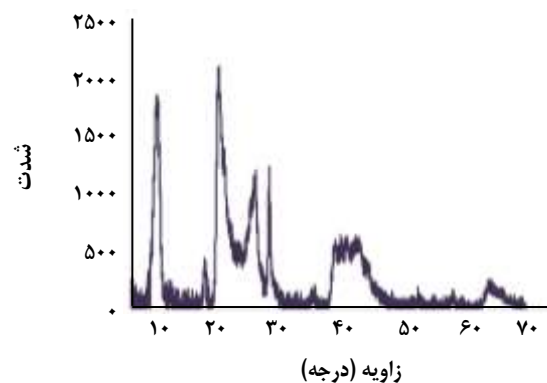


شکل ۳- تصویرهای SEM کاتالیست. بالا سمت راست: کاتالیست و بالا سمت چپ: هالوسیت خالص. پایین: نمودار EDX.

نتیجه‌ها نشان دادند که بهترین بهره فرآورده با استفاده از شرایط بدون حلال و با قدرت ۱۰۰ W فراصوت در دمای محیط به دست می‌آید. با در دست داشتن شرایط بهینه واکنش و برای اثبات تعمیم پذیری این پروتکل، مشتق‌های گوناگون پیرازولوپیرانوپیریمیدین تهیه شدند (جدول ۱ و شکل ۵). نتیجه‌ها نشان دهنده آن بودند که آلدئیدها با گروه‌های استخلافی و دانسیته الکترونی گوناگون می‌توانند با موفقیت استفاده شوند و به تولید فرآورده با بهره بالا بیانجامند.

#### بازیافت کاتالیست

در مرحله پایانی برای بررسی این که آیا کاتالیست تهیه شده قابلیت بازیافت و استفاده دوباره را دارد، واکنش مدل یکبار در حضور کاتالیست تازه انجام شد و در انتهای واکنش کاتالیست جداسازی شده و پس از شستشو و خشک کردن، کاتالیست برای دور بعدی واکنش مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های بازیافت کاتالیست برای ۴ دور پی در پی نشان دادند که کاتالیست قابل بازیافت بوده و تنها مقدار اندکی کاهش فعالیت کاتالیستی دیده شد (جدول ۲). همچنین برای بررسی میزان استخراج هتروپولی اسید از روش



شکل ۴- تصویر XRD کاتالیست.

#### بررسی فعالیت کاتالیستی

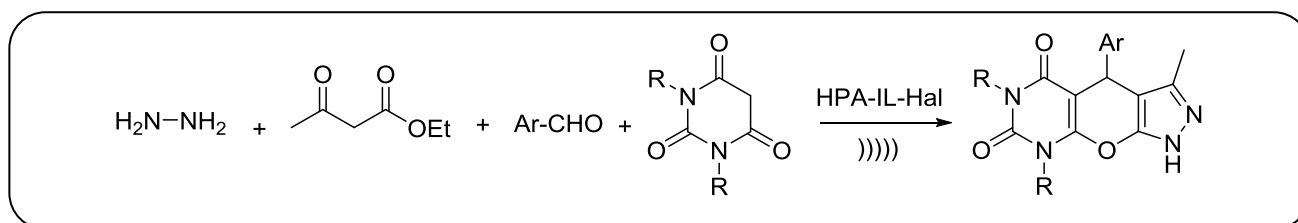
برای بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیست در تهیه مشتق‌های پیرازولوپیرانوپیریمیدین، ابتدا واکنش بنزالدئید، باربیتوریک اسید، اتیل استواسات و هیدرازین به عنوان واکنش مدل انتخاب شد. نخست این واکنش در غیاب کاتالیست انجام شد. نتیجه‌ها نشان دهنده ضرورت وجود کاتالیست برای پیشبرد واکنش بود. سپس متغیرهای واکنش مانند دما، قدرت موج فراصوت و اثر حلال بررسی شدند.

جدول ۱- نتیجه‌های فعالیت کاتالیستی برای سنتز مشتق‌های پیرازولوپیرانوپیرویمیدین [۱۰].

شماره	R	Ar	بهره (%)	زمان (دقیقه)	نقطه جوش مشاهده شده (°C)	نقطه جوش گزارش شده (°C)
۱	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۹۵	۳۵	۲۱۸	۲۱۷
۲	H	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۹۴	۳۵	۲۲۲	۲۲۳
۳	H	<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۹۰	۴۵	۲۰۱	۲۰۲
۴	H	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۹۵	۳۰	۲۳۱	۲۳۲
۵	H	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۹۵	۴۰	۲۶۷	۲۶۶
۶	H	<i>o</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۸۵	۳۵	-	-
۷	Me	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۸۰	۵۰	۱۹۰-۲	۱۹۲-۳
۸	Me	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۹۳	۴۰	۲۰۰-۱	۲۰۰
۹	Me	<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۹۰	۵۰	۱۷۳	۱۷۲-۳

جدول ۲- نتیجه‌های بازیافت کاتالیست.

ران واکنش	بهره (%)
۱	۹۵
۲	۹۳
۳	۹۱
۴	۹۰



شکل ۵ - سنتز مشتق‌های پیرازولوپیرانوپیرویمیدین.

فیلتراسیون داغ و تست ICP استفاده شد. نتیجه‌ها اثبات کننده استخراج قابل اغماض گونه کاتالیستی بود.

### نتیجه گیری

۱- یک ماده هیبریدی سه تایی با فعالیت کاتالیستی درخشان با نهش دادن هتروپولی اسید بر روی هالوسیت عامل‌دار شده با مایع یونی طراحی و تهیه شد.

۲- کاتالیست تهیه شده می تواند با کارایی بالا واکنش چهار جزئی باریتوریک اسید، هیدرازین هیدرات، اتیل استواسات و بنزالدهید را در شرایط فراصوت کاتالیز نماید.

۳- کاتالیست طراحی شده قابلیت بازیافت و استفاده دوباره دارد.  
۴- از برتری‌های روش معرفی شده برای تهیه ترکیب‌های پیرازولوپیرانوپیرویمیدین می توان به بهره بالا، زمان واکنش اندک، قابلیت بازیافت کاتالیست و سبز بودن شرایط واکنش اشاره نمود.

### قدردانی

نویسنده مقاله از حمایت‌های پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و دانشگاه الزهرا تشکر می نماید.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۶

## مراجع

- [1] Eshghi H., Javid A., Khojastehnezhad A., Moeinpour F., Bamoharram F. F., Bakavoli M., Mirzaei M., [Preyssler Heteropolyacid Supported on Silica Coated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for the Catalytic Synthesis of bis\(dihydropyrimidinone\)benzene and 3,4-dihydropyrimidin-2\(1H\)-ones](#), *Chinese J. Catal.*, **36**: 299–307. (2015).
- [2] Sadjadi S., Heravi M.M., [Recent Advances in Applications of POMs and Their Hybrids in Catalysis](#), *Curr. Org. Chem.*, **20**: 1404-44. (2016).
- [3] Han Q., Sun X., Li J., Ma P., Niu J., [Novel Isopolyoxotungstate \[H<sub>2</sub>W<sub>11</sub>O<sub>38</sub>\]<sup>8-</sup> Based Metal Organic Framework: As Lewis Acid Catalyst for Cyanosilylation of Aromatic Aldehydes](#). *Inorg. Chem.*, **53**: 6107-12. (2014).
- [4] Escobar A., Sathicq A., Pizzio L., Blanco M., Romanelli G., [Biomass Valorization Derivatives: Clean Esterification of 2-Furoic Acid Using Tungstophosphoric Acid/Zirconia Composites as Recyclable Catalyst](#), *Process Saf. Environ. Prot.*, **98**: 176–86. (2015).
- [5] Zhang Y., Yang H. [Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles on the Surface of Halloysite Nanotubes](#), *Phys. Chem. Miner.*, **39**: 789-95. (2012).
- [6] Yuan P., Southon P.D., Liu Z., Green M.E.R., Hook J.M., Antill S.J., Kepert C.J., [Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with  \$\gamma\$ -Aminopropyltriethoxysilane](#), *J. Phys. Chem. C*, **112**: 15742–51. (2008).
- [7] Szczepanik B., Słomkiewicz P. [Photodegradation of Aniline in Water in the Presence of Chemically Activated Halloysite](#), *Appl. Clay Sci.*, **124-125**: 31–8 (2016).
- [8] Grabka D., Raczyńska-Żak M., Czech K., Słomkiewicz P. M., Józwiak M.A., [Modified Halloysite as an Adsorbent for Prometryn from Aqueous Solutions](#), *Appl. Clay Sci.*, **114**: 321–9. (2015).
- [9] Zhu H., Du M.L., Zou M.L., Xu C.S., Fu Y.Q., [Green Synthesis of Au Nanoparticles Immobilized on Halloysite Nanotubes for Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates](#), *Dalton Trans.*, **41**: 10465–71. (2012).
- [10] Heravi M.M., Saeedi M., Beheshtiha Y.S., Oskooie H.A., [One-pot Synthesis of Benzochromeno-Pyrazole Derivatives](#). *Mol. Divers.* **15**: 239–43. (2011).
- [11] Sadjadi S., Heravi M. M., Daraie M. [Cyclodextrin Nanosponges: a Potential Catalyst and Catalyst Support for Synthesis of Xanthenes](#), *Res. Chem. Intermed.*, **43**: 843–57. (2017).
- [12] Sadjadi S., Heravi M.M., Daraie M. [Heteropolyacid Supported on Amine-Functionalized Halloysite Nano Clay as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Pyrazolopyranopyrimidines via Four-component Domino Reaction](#). *Res. Chem. Intermed.*, **43**: 2201–14. (2017).

[۱۳] جورشعبانی، میلاد؛ بدیعی، علیرضا؛ لشگری، نگار؛ تهیه و شناسایی نانو متخلخل v-SBA-16 و کاربرد آن به عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۴: ۱۳ تا ۲۰ (۱۳۹۴).

[۱۴] کوشکی، عماد؛ روشن ضمیر، سوسن؛ بهینه‌سازی لایه کاتالیست کاتدی در پیل‌های سوختی غشای تبادل پرتون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۴: ۲۱ تا ۳۰ (۱۳۹۴).