

سنتز و شناسایی کاتالیزگرهای نانوحفره MCM-41 و MCM-48 اصلاح شده و

کاربرد آن‌ها در واکنشهای تراکمی نووناگل در آب

مریم حجامی^{۱*}، فرشید قربانی^۲، زکيه يوسفوند^۱

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه ایلام، صندوق پستی ۶۹۳۱۵۵۱۶، ایلام، ایران

^۲ گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، صندوق پستی ۶۶۱۷۷-۱۵۱۷۷، سنندج، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۱۱

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۲/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۲۴

چکیده

سنتز، شناسایی و کاربرد مواد نانو متخلخل MCM-41 و MCM-48 اصلاح شده توسط زیرکونیوم (IV) مورد بررسی قرار گرفته است. مواد سنتز شده به وسیله تکنیک‌های تبدیل فوریه (FT-IR)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی نشر اتمی پلاسمایی کوپل شده القایی (ICP-AES)، آنالیز اندازه‌گیری جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. و با استفاده از کاتالیزگر ناهمگن واکنش نووناگل (Knoevenagel) در آب انجام شده و محصولات با بازده خوب تا بالا بدست آمده است. برای ساخت مواد نانو متخلخل MCM-41 و MCM-48 اصلاح شده ابتدا مواد نانو متخلخل MCM-41 و MCM-48 توسط گونه‌های آمینو سیلان عامل‌دار شده‌اند سپس در حضور ایزاتین باز- شیف مورد نظر سنتز شده‌است که در نهایت با زیرکونیوم (IV) تشکیل کمپلکس داده و کاتالیزگر ناهمگن مورد نظر ساخته می‌شود. این کاتالیزگر ناهمگن قادر به انجام واکنش نووناگل با شرایط بهینه‌ای همچون زمان کوتاه واکنش، خالص سازی آسان، بازده بالا و جداسازی و بازیافت آسان و استفاده مجدد از کاتالیزگر می‌باشد.

کلمات کلیدی: MCM-41، MCM-48، واکنش نووناگل، آریلیدین مالونونیتریل.

۱- مقدمه

M41S به‌عنوان یک خانواده بزرگ از نانومتخلخل‌های سیلیکایی شناخته شده‌است که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است. و مشهورترین مواد در این دسته شامل MCM-41 (با ساختار شش‌وجهی)، MCM-48 (با ساختار مکعبی) و MCM-50 (با ساختار لایه‌ای) از نانوحفره‌ها هستند [۱ و ۲]. در میان خانواده M41S، MCM-41 شش‌وجهی و MCM-48 مکعبی به دلیل کاربردهای زیادی که در صنایع مختلف مانند جذب، کروماتوگرافی، داروسازی، کاتالیزگر و ذخیره گاز دارند توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند. به آسانی می‌توان نوع ساختار نانو متخلخل مورد نظر MCM-41 یا MCM-48 (شش‌وجهی یا مکعب) را با کنترل نسبت آب به اتانول و یا به آلوکسی سیلان‌های آلی به کار رفته تعیین کرد [۳].

سطح این جامدات دارای شمار زیادی از گروه‌های سیلانول است که از واکنش این گروه‌های سیلانول با آلکوکسی سیلان‌های گوناگون از طریق برقراری پیوند کووالانسی، MCM-41 و MCM-48‌های عامل‌دار شده‌ی وسیعی بدست می‌آید [۴-۶]. در این کار کمپلکس‌های باز-شیف بر روی نانو مواد متخلخل MCM-41 و MCM-48 با استفاده از آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به عنوان اتصال دهنده به سطح قرار داده شده‌اند. باز-شیف‌ها با به دام اندازی یون‌های فلزی همچون Cu(II) ، Cr(VI) ، [۷] و به دلیل پایدار بودن کمپلکس‌هایی که با اکثر فلزات واسطه تشکیل می‌دهند نقش مهمی را در توسعه شیمی کئوردیناسیون دارند. به دلیل اینکه شمار زیادی از ترکیبات کربنیل‌دار و آمین‌ها به آسانی در دسترس قرار دارند لذا سنتز لیگاندهای ایمینی متنوع با خواص فضایی و الکترونی مختلف به آسانی قابل دستیابی است. کاتالیزگرهای قرار داده شده بر روی لیگاندهای واکنش‌های مختلفی همانند اکسیدشدن، اپوکسیدارشدن و پلیمری شدن آلکن‌ها را کاتالیز می‌کنند [۸]. واکنش نووناگل یکی از واکنش‌های شناخته شده است که به طور گسترده به عنوان روشی برا تشکیل باندهای کربن-کربن به کار می‌رود و کاربردهای زیادی در سنتز داروهای ضد فشار خون، ضد کلسیم، طعم دهنده‌ها، عطرها و حدواسط‌های شیمیایی دارد [۹ و ۱۰]. واکنش نووناگل که واکنشی بین آلدئیدها و ترکیبات دارای یک گروه متیلنی فعال است توسط اسید یا باز کاتالیز می‌شود. در سال‌های اخیر بیشترین کاتالیزگرهایی که برای واکنش نووناگل گزارش شده‌اند شامل ZnCl_2 [۱۱]، MgO [۱۲]، Ti(IV) تثبیت شده بر روی پلی کربوسیلان [۱۳]، MgO/HMCM-22 [۱۴]، $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ [۱۵]، آلومینوسیلیکات لایه ای KSF [۱۶]، MgF_2 [۱۷]، In/AlMCM-41 [۱۸]، TiCl_4 [۱۹]، مایعات یونی [۲۰]، گوانیدین [۲۱]، Fe-POP-1 [۲۲] و مایع یونی جدید ۲-هیدروکسی اتان-۱-آمونوم ۳-هیدروکسی پروپان-۱-سولفونات [۲۳]. در این مقاله از MCM-41 و MCM-48 اصلاح شده به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن برای انجام واکنش نووناگل استفاده شده است. شناسایی مواد تولید شده به وسیله‌ی تکنیک‌های XRD، FT-IR، BET، TGA انجام شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل

همه‌ی مواد استفاده‌شده از شرکت‌های سیگما-آلدریچ^۱ و مرک^۲ خریداری شده‌اند و بدون هیچگونه خالص سازی استفاده‌شده است. تمام نقطه‌ذوب‌هایی که اندازه‌گیری شده‌اند به صورت تصحیح‌نشده بوده و بر حسب درجه سانتیگراد می‌باشند. نقطه‌ذوب‌ها در لوله‌های موئین با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب Melting Point ENG.LTD تعیین شده‌اند. طیف IR در KBr توسط دستگاه FT-IR BOMEN Infra Red Spectrophotometer گرفته شده‌است. برای تعیین میزان لیگانداالی موجود در

¹ Sigma-Aldrich

² Merck

نمونه نانو حفره از دستگاه آنالیز حرارتی مدل UK,PL-Thermal Sciences PL-STA 1500 استفاده شد. در این آنالیز با استفاده از گاز نیتروژن (30 ml. min^{-1}) نمونه از دمای 25°C تا 840°C با میزان افزایش $10^\circ\text{C min}^{-1}$ حرارت داده شد. از روش پراش پرتو ایکس (XRD) و از دستگاه مدل (Germany)GBC-DifftechMMA استفاده گردید. الگوهای XRD با استفاده از تشعشع $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.54 \AA و در ولتاژ 35 kV و با شدت $34/2 \text{ mA}$ بدست آمد. که جهت تعیین الگوی ساختار نانو حفره سنتز شده از 1° تا 10° اسکن گردید. برای تعیین میزان سطح برخی از مواد همچون مواد نانو حفره و همچنین اندازه قطر حفرات از روش جذب و واجذب گاز نیتروژن استفاده می شود. اندازه گیری مقدار گاز جذب شده در دامنه ای از تغییرات فشار نسبی و در یک دمای ثابت به عنوان ایزوترم جذب شناخته می شود. دستگاه مورد استفاده BELsorp-mini II (volumetric adsorption analyzer, Japan) بوده است.

۲-۲- سنتز ماده پیش زمینه MCM-41 با استفاده از روش هیدروترمال

ابتدا $1/2$ گرم از NaOH را در 10.8 گرم آب یون زدایی شده حل کرده و سپس $3/64$ گرم از ماده سوافاکتانت CTAB (ستیل تری متیل آمونیوم بروماید) به آن افزوده می شود و در دمای محیط با سرعت 300 rpm بهم زده می شود تا کاملاً حل شود. $20/41$ گرم از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) را به آرامی و قطره قطره به محلول بالا افزوده و به مدت یک ساعت در دمای محیط با سرعت 300 rpm بهم زده شد. ژل شیری رنگ بدست آمده به مدت 96 ساعت در دمای 100 درجه سانتیگراد در آون عمردهی می شود. پس از عمردهی با استفاده از کاغذ صافی $0/45$ میکرومتری ماده جامد سفید رنگ تولید شده صاف می شود و چندین مرتبه با آب یون زدایی شده شسته شد. سپس به مدت یک شب در آون در دمای 70 درجه سانتیگراد خشک می شود. ماده حاصل به مدت 72 ساعت با حلال اتانول و اسید کلردریک (به ازای هر گرم 20 MCM-41 میلی لیتر اتانول و $0/5$ میلی لیتر اسید کلردریک 37%) سوکسله می گردد. ماده حاصل به مدت 6 ساعت در دمای 70 درجه سانتیگراد خشک می شود. جهت کلسینه کردن ماده حاصل به مدت 5 ساعت در دمای 550 درجه سانتیگراد در داخل کوره قرار داده می شود. (دما باید به آرامی افزایش یابد، نرخ افزایش دمای کوره 2 درجه سانتیگراد در دقیقه باشد) [۲۴].

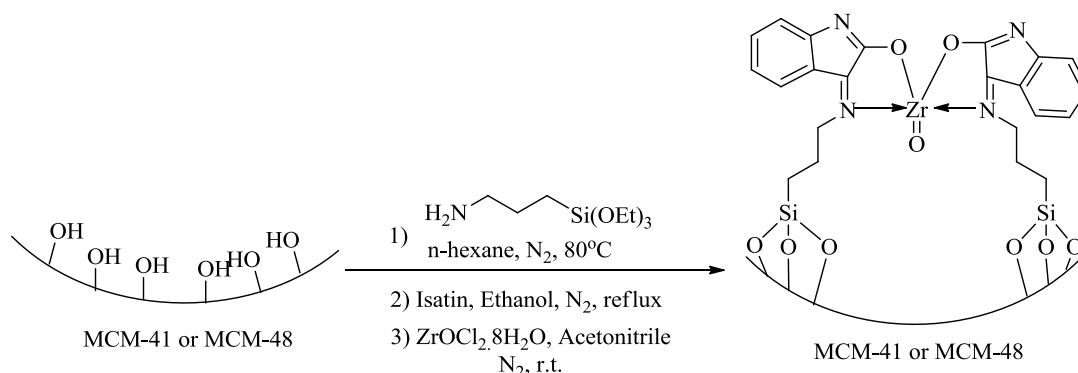
۲-۳- سنتز ماده پیش زمینه MCM-48 با استفاده از روش هیدروترمال

سنتز MCM-48 به وسیله روش اصلاح شده مطابق با منبع [۲۵] انجام شده است که شامل مراحل زیر می باشد. $2/6$ گرم ($0/71$ مول درصد) از CTAB به 120 میلی لیتر از آب یون زدایی شده و 50 میلی لیتر از اتانول تحت چرخش افزوده می شود. $3/6$ گرم از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به محلول بالا و تحت چرخش شدید اضافه می شود و به مدت 16 ساعت در دمای اتاق می چرخد. ماده حاصل را صاف کرده و به مدت یک شب در دمای اتاق خشک می کنیم. جهت کلسینه کردن ماده

حاصل به مدت ۹ ساعت در دمای ۵۴۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره قرار داده می‌شود. (نرخ افزایش دمای کوره ۲ درجه سانتیگراد در دقیقه باشد).

۲-۴- سنتز MCM-41 و MCM-48 اصلاح شده با زیرکونیوم (IV)

ابتدا مواد نانو متخلخل MCM-41 و MCM-48 را عامل‌دار می‌کنیم به این صورت که ۴/۸ گرم از ماده نانو متخلخل به داخل یک بالن دودخانه تحت اتمسفر نیتروژن انتقال داده می‌شود و ۹۶ میلی لیتر n-هگزان به آن افزوده می‌شود و سپس با استفاده از سرنگ ۴/۸ میلی لیتر از ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان به آن اضافه می‌شود سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد رفلکس می‌شود. سپس صاف شده و با ۴۰ میلی لیتر n-هگزان شستشو داده می‌شود. در اینجا MCM-41 آمین دار شده (MCM-41-nPr-NH₂) و یا MCM-48 آمین دار شده (MCM-48-nPr-NH₂) سنتز شده‌اند. سپس ایزاتین و هر یک از نانومتخلخل‌های آمین دار شده با نسبت (۰/۲۹۴۲ گرم) میلی مول ۱:۲ گرم در حضور ۰/۵ میلی لیتر از استیک اسید و در حلال اتانول تحت شرایط رفلکس و اتمسفر نیتروژن به مدت ۳ ساعت مخلوط می‌شوند. سپس رسوب حاصل را صاف کرده و با اتانول شستشو داده می‌شود و در دمای اتاق خشک می‌شود. رسوب حاصل زرد رنگ می‌باشد. سپس ZrOCl₂.8H₂O به رسوب زرد رنگ با نسبت (۰/۶۴۴۵ گرم) میلی مول ۱:۲ گرم در حلال استونیتریل به مدت ۶ ساعت و تحت اتمسفر نیتروژن افزوده می‌شود. سرانجام رسوب حاصل با آب شستشو داده می‌شود تا زیرکونیوم (IV) اضافی شسته شود و در نهایت MCM-41 و یا MCM-48 اصلاح شده با زیرکونیوم (IV) بدست آید. (تصویر ۱)



تصویر ۱: آماده سازی MCM-41 اصلاح شده با زیرکونیوم (IV) (کاتالیزگر A) یا MCM-48 اصلاح شده با زیرکونیوم (IV) (کاتالیزگر B).

۲-۵- روش کلی سنتز آریلیدین مالونیتریل‌ها

مخلوطی از مالونیتریل (۱ میلی مول)، آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول) و کاتالیزگر A (۰/۰۵ گرم) یا B (۰/۰۱ گرم) در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد در آب (۲ میلی لیتر) برای مدت معینی می‌چرخد. و پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی می‌شود. بعد از کامل شدن واکنش مخلوط واکنش در حلال دی‌کلرومتان دکانته شده و محصول واکنش جداسازی

می‌شود. بعد از تبخیر حلال دی کلرومتان محصول خالص با بازده بالا تولید می‌شود. و سپس محصول در اتانول مطلق نوبلوره می‌شود. همچنین کاتالیزگر که در فاز آبی قرار دارد با صاف کردن ساده جداسازی می‌شود.

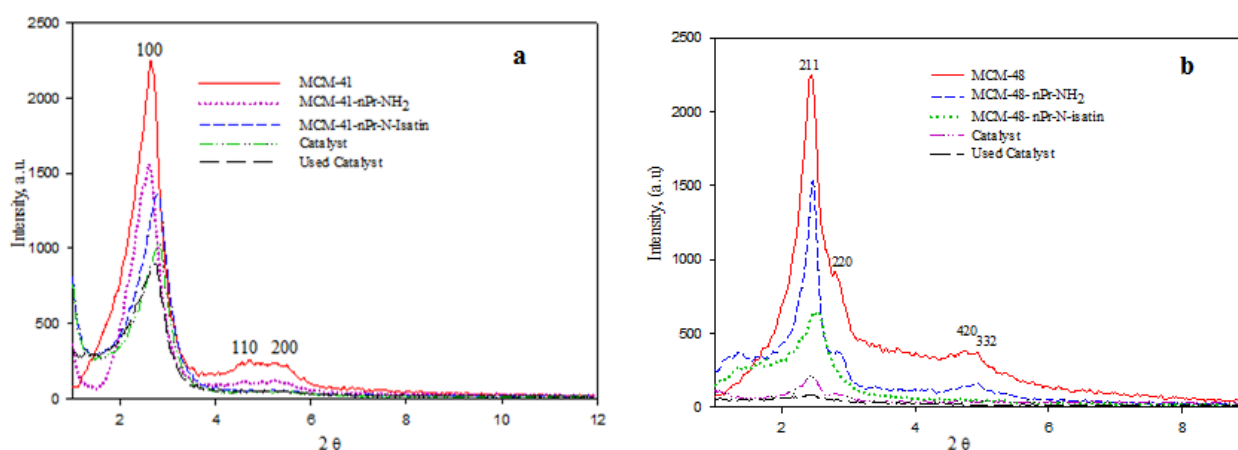
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مشخصه یابی کاتالیزگر

در ادامه تحقیقات بر روی سنتز کاتالیزگرهای ناهمگن جدید [۳۱-۲۷]، در این کار ما از MCM-41 و MCM-48 اصلاح شده با زیرکونیوم (IV) به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن برای انجام واکنش نووناگل در آب استفاده کرده‌ایم.

نمودار ۱ الگوی XRD را برای MCM-41، MCM-41-nPr-NH₂، MCM-41-nPr-N-isatin (Schiff base)، nPr-N-isatin-Zr(Catalyst) و کاتالیزگر یک بار استفاده شده (Used Catalyst) را نشان می‌دهد. این الگو نشان می‌دهد که ساختار نانوحفره MCM-41 به صورت شش وجهی 6 mm p با موفقیت سنتز شده است. الگوی نانو حفره MCM-41 یک پیک تیز و با شدت زیاد (مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحه کریستالی ۱۰۰) و دو پیک دیگر که نشان دهنده نظم بسیار بالای ماده سنتز شده است (مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحات کریستالی ۱۱۰ و ۲۰۰) با شدت کمتر مشاهده می‌شود. همان گونه که ملاحظه می‌شود پس از عامل دار کردن ماده MCM-41 با گروه ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان، ایزاتین و زیرکونیوم و همچنین بعد از استفاده مجدد از کاتالیزگر همچنان پیک‌های مربوط به صفحات کریستالی ۱۰۰، ۱۱۰ و ۲۰۰ با شدت کمتر قابل تشخیص می‌باشد. در واقع می‌توان این گونه اظهار کرد که کاهش در شدت پیک ۱۰۰ در ماده نانو حفره عامل دار شده بیانگر این است که عامل دار شدن در داخل حفرات اصلی ماده نانو حفره اتفاق افتاده است. همچنین، بیانگر حفظ نظم و ساختار حفرات شش وجهی پس از عامل دار شدن می‌باشد. بعلاوه، پارامتر اندازه واحد سلولی سازنده ساختار کریستالی MCM-41، a_0 با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید که برابر با ۴۴/۹۱ آنگستروم می‌باشد که در آن d_{100} فاصله صفحات 100 در شبکه شش وجهی بر حسب نانومتر می‌باشد:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$



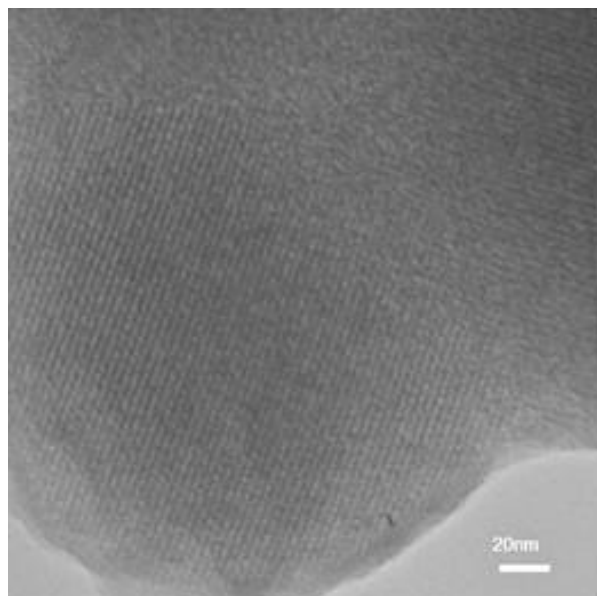
نمودار ۱: سمت چپ الگوی XRD را برای MCM-41، MCM-41-nPr-NH₂، MCM-41-nPr-N-isatin (Schiff base)، MCM-41-nPr-N-isatin-Zr(Catalyst) و کاتالیزگر یک بار استفاده شده (Used Catalyst) و سمت راست الگوی XRD را برای MCM-48، MCM-48-nPr-NH₂، MCM-48-nPr-N-isatin (Schiff base)، MCM-48-nPr-N-isatin-Zr(Catalyst) و کاتالیزگر یک بار استفاده شده (Used Catalyst) را نشان می‌دهد.

نمودار ۱ سمت راست الگوی XRD را برای MCM-48، MCM-48-nPr-NH₂، MCM-48-nPr-N-isatin (Schiff base)، MCM-48-nPr-N-isatin-Zr(Catalyst) و کاتالیزگر یک بار استفاده شده (Used Catalyst) را نشان می‌دهد. این طیف‌ها چهار پیک مختلف (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۴۲۰) و (۳۳۲) را که منطبق با ساختار مکعبی Ia3d را نشان می‌دهد. بعلاوه، پارامتر اندازه واحد سلولی (a₀) سازنده ساختار کریستالی MCM-48 با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید که برابر با ۸۴ آنگستروم می‌باشد [۲۵]:

$$a_0 = d_{211}(6)^{1/2}(2)$$

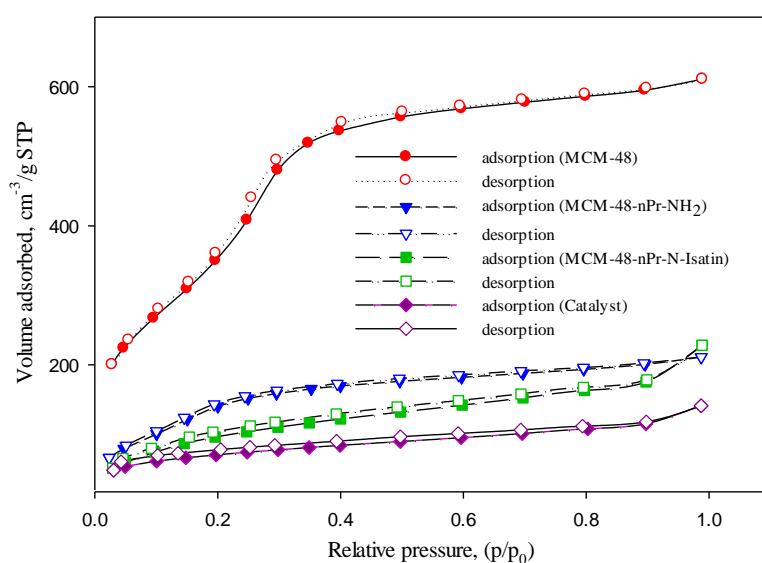
تفاوت آشکاری در شدت پیک‌های طیف XRD با عامل‌دار کردن MCM-48 در هر مرحله مشاهده می‌شود که بیانگر این است که عامل‌دار شدن در داخل حفرات اصلی ماده نانو حفره اتفاق افتاده است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از MCM-48-nPr-N-isatin-Zr در نمودار ۲ آورده شده است. این تصویر از کاتالیزگر نهایی نشان می‌دهد که کانال‌های مکعبی 3D دارای اندازه‌ی حفرات یکنواخت هستند. و ساختار کلی نانو حفره با تشکیل کمپلکس باز-شیف تغییر نکرده است.



نمودار ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از MCM-48-nPr-N-isatin-Zr.

آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن بر روی ماده نانوحفره سنتز شده MCM-48 در شرایط استاندارد دما و فشار انجام شد. همان گونه که در نمودار ۳ نشان داده شده است این ایزوترم منطبق بر ایزوترم نوع IV و حلقه پسماند H1 بر اساس طبقه‌بندی IUPAC (اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی) می‌باشد که مربوط به مواد متخلخل نانو حفره است. همچنین شیب مرحله تراکم در فشار نسبی (۱/۳-۰) نشان می‌دهد که کانال‌های MCM-48 متراکم شده‌اند و بیانگر یک نظم ساختاری خوب می‌باشد. این نتایج منطبق با گزارشات قبلی است که در مقالات آورده شده است [۲۵ و ۳۱].



نمودار ۳: ایزوترم‌های جذب و واجذب گاز نیتروژن برای مواد سنتز شده

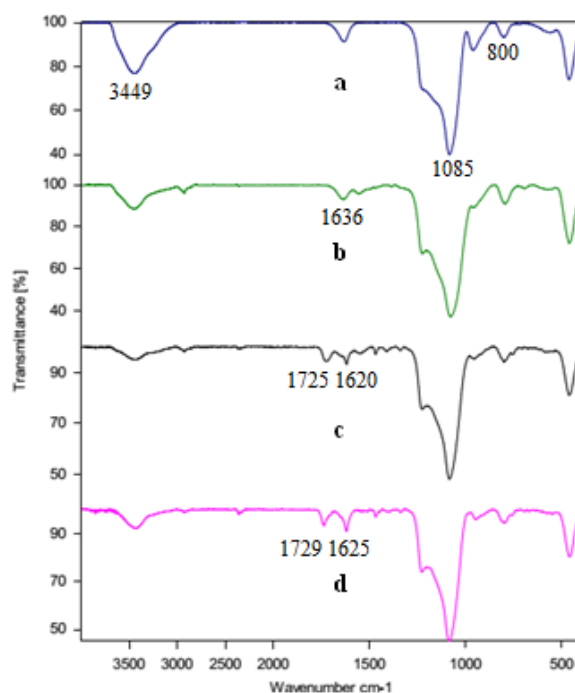
پارامترهای ساختاری و شیمی فیزیکی نمونه‌ها توسط ایزوترم‌های نیتروژن در جدول ۱ به دست آمده است. MCM-48 بزرگترین سطح ویژه و حجم حفرات را نشان می‌دهد پس از فرآیند عامل دار شدن MCM-48 و تبدیل آن به Imine-MCM-48, Amine-MCM-48 و MCM-48 و Zr-Imine-MCM-48 میزان سطح (S_{BET}) و قطر حفرات (D_{BJH}) کاهش می‌یابد و ضخامت دیواره حفرات افزایش یافته است که بیانگر قرارگیری گروه‌های عاملی در درون حفرات ماده نانو حفره می‌باشد. این رفتار در مطالعات قبلی نیز گزارش شده است [۳۰]. ضخامت دیواره‌ی MCM-48 ۴/۹۷ انگستروم بوده است که از معادله‌ی زیر بدست آمده است [۳۱]:

$$wall\ thickness = (a^0/3.092) - (D_{BJH}/2)$$

جدول ۱: پارامترهای ساختاری و شیمی فیزیکی بدست آمده برای نمونه‌های سنتز شده توسط آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن

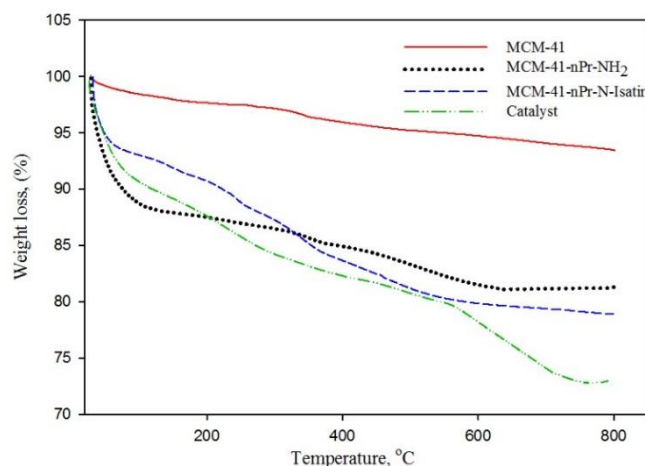
نام نمونه	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	D_{BJH} (nm)	V_{Total} ($cm^3.g^{-1}$)
MCM-48	۱۳۲۶/۱۱	۲/۴۴	۱/۱۲
MCM-48-nPr-NH ₂	۵۵۴/۰۰	۱/۷۰	۰/۴۰
MCM-48-nPr-N-Isatin	۳۶۹/۳۳	۱/۶۷	۰/۴۱
MCM-48-nPr-N-Isatin-Zr	۲۴۸/۶۰	۱/۲۱	۰/۲۱

طیف IR-FT مربوط به مراحل ساخت کاتالیزگر MCM-48 به صورت مقایسه‌ای در نمودار ۴ آورده شده است. در همه‌ی طیفها پیک‌های شاخص در ۳۴۴۵ و ۷۵۶ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-H و Si-O گروه‌های سیلانول در سطح MCM-48 می‌باشد. پیک تیز در ۱۰۸۵ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند Si-O-Si و پیک موجود در ۸۰۱ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند Si-O می‌باشد. در طیف مربوط به ماده MCM-48-NH₂ پیک‌های مربوط به ارتعاش خمشی NH₂ در ناحیه ۱۵۲۴ و ۱۶۳۶ cm^{-1} ظاهر گشته است و نشان می‌دهد که عامل دار شدن ماده MCM-48 با موفقیت انجام شده است. در طیف مربوط به ماده MCM-48-nPr-N-isatin یک پیک مشخص در ۱۶۲۰ cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به پیوند C=N (پیک ناحیه ایمینی) است. پیک در ۱۷۲۵ cm^{-1} مربوط به گروه C=O در ایزاتین است. در طیف MCM-48-nPr-N-isatin-Zr پیوند C=N در ۱۶۲۵ cm^{-1} دیده می‌شود. در طیف IR-FT یک جابجایی برای پیوند ایمینی (۱۶۲۰ به ۱۶۲۵ cm^{-1}) مشاهده شده است که نشان دهنده‌ی تشکیل کمپلکس می‌باشد.



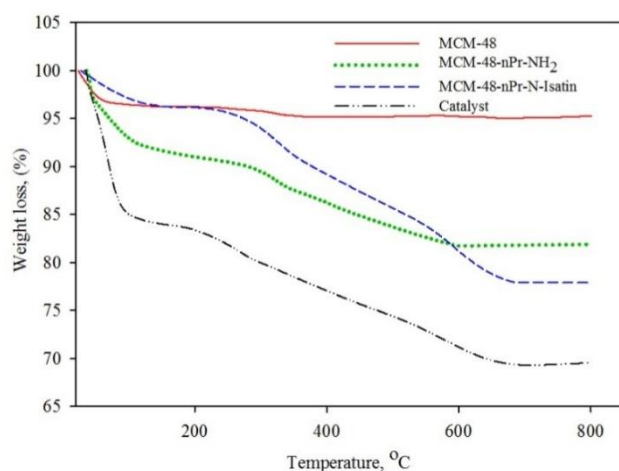
نمودار ۴: طیف FT-IR مربوط به (a) MCM-48, (b) MCM-48- nPr-NH₂, (c) MCM-48- nPr-N-isatin (Schiff base), (d) MCM-48-nPr-N-isatin-Zr (Schiff base Complex).

نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) برای MCM-41، MCM-41-nPr-NH₂، MCM-41-nPr-N-isatin (Schiff base) and MCM-41-nPr-N-isatin-Zr (Schiff base Complex) را با تجزیه شدن در اثر افزایش دما نشان می‌دهد (نمودار ۵). در تصویر حرارتی مربوط به ماده MCM-41 دو مرحله کاهش وزن مشاهده می‌شود. مرحله I که از دمای ۲۵°C تا ۱۲۰°C می‌باشد و مربوط به تبخیر آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد. در این مرحله ۱/۷۳٪ کاهش وزن مشاهده شده است. مرحله II که از دمای ۱۲۰°C تا ۸۰۰°C است و مربوط به بهم فشردن شدن شبکه سیلیکاتی و از دست دادن آب شیمیایی می‌باشد. کاهش وزن در این مرحله ۴/۸۴٪ می‌باشد. همچنین در تصویر حرارتی مربوط به ماده MCM-41-nPr-NH₂ نیز چهار مرحله کاهش وزن دیده می‌شود و وزن کاهش یافته حدود ۷/۰۶٪ در دمای ۱۱۰ تا ۶۱۲°C بوده است و مربوط به تجزیه حرارتی گروه‌های عاملی ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان بوده است (۳۱۹/۰ میلی مول بر گرم MCM-41-nPr-NH₂). برای MCM-41-nPr-N-isatin وزن کاهش یافته ۱۲/۷۶٪ بین ۱۱۰ تا ۵۷۰°C بوده است که مربوط به تجزیه ایزاتین می‌باشد. وزن کاهش یافته برای کاتالیزگر نهایی ۱۷/۰۶٪ بین ۱۱۰ تا ۷۳۰°C بوده است.



نمودار ۵: آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) برای MCM-41, MCM-41-nPr-NH₂, MCM-41-nPr-N-isatin(Schiff base) and MCM-41-nPr-N-isatin-Zr(Schiff base Complex).

تصویر حرارتی مواد سنتز شده از MCM-48 در نمودار ۶ آمده است. تصویر حرارتی MCM-48 سه مرحله کاهش وزن نشان می‌دهد. مرحله I که از دمای ۲۵°C تا ۱۰۰°C می‌باشد و مربوط به تبخیر آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد. در این مرحله ۳/۵۴٪ کاهش وزن مشاهده شده است کاهش وزن ۱/۲۰٪ که از دمای ۱۰۰°C تا ۸۰۰°C است و مربوط به بهم فشردن شدن شبکه سیلیکاتی و از دست دادن آب شیمیایی می‌باشد. همچنین در تصویر حرارتی مربوط به ماده MCM-48-nPr-NH₂ نیز چهار مرحله کاهش وزن دیده می‌شود. و وزن کاهش یافته حدود ۱۰/۳۲٪ در دمای ۱۰۷°C تا ۵۷۲°C بوده است و مربوط به تجزیه حرارتی گروه‌های عاملی ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان بوده است (۰/۴۶۶ میلی مول بر گرم-MCM-48-nPr-NH₂). برای کاتالیزگر نهایی وزن کاهش یافته ۱۶٪ بین ۱۵ تا ۶۸۴°C بوده است که مربوط به تجزیه ایزاتین می‌باشد.

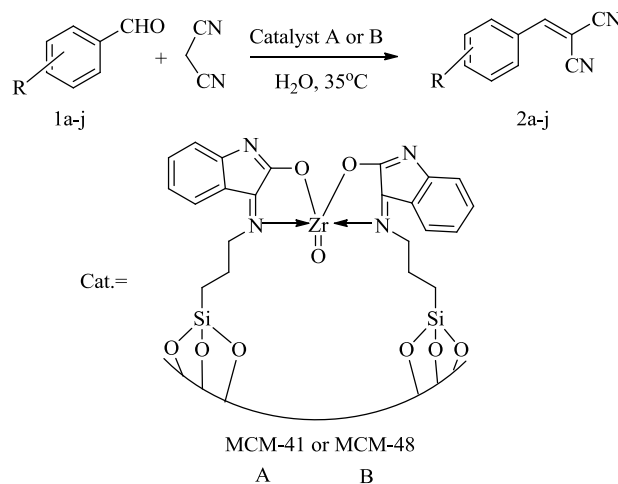


نمودار ۶: آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) برای MCM-48, MCM-48-nPr-NH₂, MCM-48-nPr-N-isatin(Schiff base) and MCM-48-nPr-N-isatin-Zr(Schiff base Complex).

براساس طیف سنجی نشر اتمی پلاسمایی کوپل شده القایی (ICP-AES) مقدار Zr (IV) در کمپلکس باز-شیف MCM-41 حدود ۰/۱۱۰ میلی مول بر گرم و در کمپلکس باز-شیف MCM-48 حدود ۰/۶۹۵ میلی مول بر گرم است.

۳-۲- مطالعات کاتالیزگری

در اینجا کاتالیزگر A و B به عنوان کاتالیزگر های موثر برای انجام واکنش نووناگل در نظر گرفته شده اند و واکنش تولید آریلیدین مالونیتریل را به عنوان محصول اصلی از آلدهید و مالونیتریل را کاتالیز می کنند (تصویر ۲).



تصویر ۲: واکنش نووناگل بین آلدهید و مالونیتریل

مقدار کاتالیزگر یک فاکتور اساسی در واکنش نووناگل است. بنابراین بعد از آزمایش کردن مقادیر مختلف از کاتالیزگرهای سنتز شده (جدول ۲ و ۳) نتایج نشان داد که ۰/۰۵ گرم از کاتالیزگر A و یا ۰/۰۱ گرم از کاتالیزگر B به عنوان بهترین مقدار کاتالیزگری بدست آمده اند (جدول ۲، ردیف ۲ و جدول ۳، ردیف ۲).

جدول ۲: نتایج مقدارهای مختلف کاتالیزگر A در واکنش نووناگل ۴-کلروبنزآلدهید و مالونیتریل در حلال آب و دمای ۳۵ درجه سانتیگراد^a

ردیف	مقدار کاتالیزگر (گرم)	زمان (دقیقه)	(%) بازده ^b
۱	۰/۰۴	۱۸۰	۷۱
۲	۰/۰۵	۸۰	۸۶
۳	۰/۰۸	۹۰	۶۴
۴	۰/۱	۹۰	۶۲
۵	۰/۱۲	۹۰	۴۸

^a شرایط واکنش: ۴-کلروبنزآلدهید (۱ میلی مول، ۰/۱۴۰۵ گرم)، مالونیتریل (۱ میلی مول، ۰/۰۶۶۰ گرم)، حلال آب (۲ میلی لیتر) و دمای ۳۵

درجه سانتیگراد. ^b محصولات بعد از خالص سازی

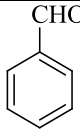
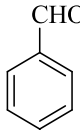
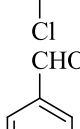
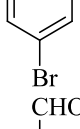
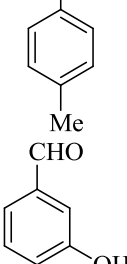
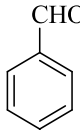
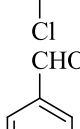
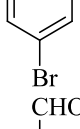
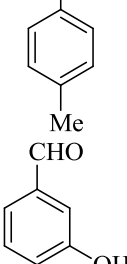
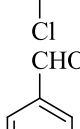
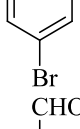
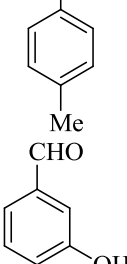
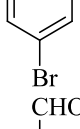
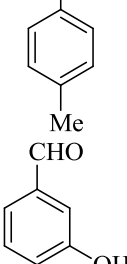
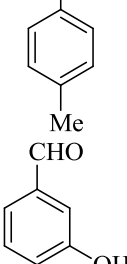
جدول ۳: نتایج مقادیرهای مختلف کاتالیزگر B در واکنش نووناگل ۲-نیتروبنزآلدهید و مالونیتریل در حلال آب و دمای ۳۵ درجه سانتیگراد^a

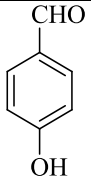
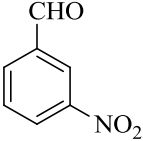
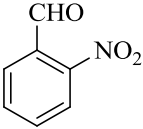
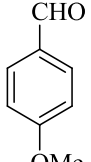
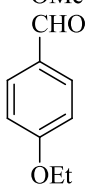
ردیف	مقدار کاتالیزگر (گرم)	زمان (دقیقه)	(%) بازده ^b
۱	۰	۲۰۰	۹۸
۲	۰/۰۱	۲۰	۹۷
۳	۰/۰۲۵	۵۵	۹۵
۴	۰/۰۵	۳۰	۷۹

^aشرایط واکنش ۲-نیتروبنزآلدهید (۱ میلی مول، ۰/۱۵۱۱ گرم)، مالونیتریل (۱ میلی مول، ۰/۰۶۶۰ گرم)، حلال آب (۲ میلی لیتر) و دمای ۳۵ درجه سانتیگراد. ^bمحصولات بعد از خالص سازی

به منظور تشخیص اثر کاتالیزگرهای سنتز شده، واکنش نووناگل تحت شرایط بهینه انجام شد. همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده است این واکنش می تواند به طور موفقیت آمیزی در سنتز محصولات با راندمان بالا و زمان اندک واکنش بکار رود. مشتقات گوناگون از بنزآلدهید که دارای گروه های الکترون دهنده و یا الکترون کشنده هستند برای تولید آریلیدین های مختلف با بازده بالا بکار برده شده اند. در حقیقت سطح ویژه بزرگ MCM-41 و MCM-48 این مواد را به عنوان یک پایه برای تثبیت کمپلکس زیرکونیوم به عنوان یک کاتالیزگر اسید لوویس برای واکنش نووناگل را امکان پذیر کرده است. فرکانس تبدیل (TOFs) محاسبه شده و نتایج خلاصه شده در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴: واکنش نووناگل با آلدهیدهای آروماتیک مختلف^a

ردیف	آلدهید	کاتالیزگر	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%) ^b	TOF (دقیقه ^{-۱})	نقطه ذوب گزارش شده																																												
۱		A	۲a	۶۰	۹۸	۲/۴۷	۸۰-۸۳ [۳۳]																																												
		B		۱۵	۹۳	۷/۳۸		۲		A	۲b	۸۰	۸۶	۱/۶۳	۱۵۶-۱۶۰ [۳۳]	B	۶۰	۹۹	۱/۹۶	۳		A	۲c	۷۰	۹۰	۱/۹۵	۱۵۲-۱۵۳ [۳۳]	B	۱۰	۹۸	۱۱/۶۷	۴		A	۲d	۱۴۵	۹۹	۱/۰۳	۱۳۰-۱۳۳ [۳۴]	B	۴۰	۹۹	۲/۹۵	۵		A	۲e	۲۵	۹۶	۵/۸۲	۱۴۹-۱۵۱ [۳۴]
۲		A	۲b	۸۰	۸۶	۱/۶۳	۱۵۶-۱۶۰ [۳۳]																																												
		B		۶۰	۹۹	۱/۹۶		۳		A	۲c	۷۰	۹۰	۱/۹۵	۱۵۲-۱۵۳ [۳۳]	B	۱۰	۹۸	۱۱/۶۷	۴		A	۲d	۱۴۵	۹۹	۱/۰۳	۱۳۰-۱۳۳ [۳۴]	B	۴۰	۹۹	۲/۹۵	۵		A	۲e	۲۵	۹۶	۵/۸۲	۱۴۹-۱۵۱ [۳۴]	B	۹۰	۹۵	۱/۲۶								
۳		A	۲c	۷۰	۹۰	۱/۹۵	۱۵۲-۱۵۳ [۳۳]																																												
		B		۱۰	۹۸	۱۱/۶۷		۴		A	۲d	۱۴۵	۹۹	۱/۰۳	۱۳۰-۱۳۳ [۳۴]	B	۴۰	۹۹	۲/۹۵	۵		A	۲e	۲۵	۹۶	۵/۸۲	۱۴۹-۱۵۱ [۳۴]	B	۹۰	۹۵	۱/۲۶																				
۴		A	۲d	۱۴۵	۹۹	۱/۰۳	۱۳۰-۱۳۳ [۳۴]																																												
		B		۴۰	۹۹	۲/۹۵		۵		A	۲e	۲۵	۹۶	۵/۸۲	۱۴۹-۱۵۱ [۳۴]	B	۹۰	۹۵	۱/۲۶																																
۵		A	۲e	۲۵	۹۶	۵/۸۲	۱۴۹-۱۵۱ [۳۴]																																												
		B		۹۰	۹۵	۱/۲۶																																													

۶		A	۲f	۴۰	۹۷	۳/۶۷	۱۸۳-۱۸۶
		B		۹۰	۹۸	۱/۳۹	[۳۵]
۷		A	۲g	۶۰	۹۹	۲/۵	۱۰۰-۱۰۳
		B		۱۰	۹۹	۱۱/۷۹	[۳۶]
۸		A	۲h	۴۵	۹۷	۳/۲۷	۱۳۶-۱۴۰
		B		۲۰	۹۷	۵/۷۷	[۳۳]
۹		A	۲i	۶۰	۹۷	۲/۴۵	۱۰۷-۱۱۰
		B		۱۰	۹۹	۱۱/۷۹	[۳۳]
۱۰		A	۲j	۷۵	۹۹	۲	۱۲۷-۱۲۸
		B		۱۰	۹۸	۱۱/۶۷	[۳۳]

^a شرایط واکنش آلدهید (۱ میلی مول)، مالونیتریل (۱ میلی مول، ۰/۰۶۶۰ گرم)، کاتالیزگر A ۰/۰۵ گرم، کاتالیزگر B ۰/۰۱ گرم، حلال آب (۲ میلی لیتر) و دمای ۳۵ درجه سانتیگراد. ^b محصولات بعد از خالص سازی.

در جدول ۵ خلاصه‌ای از مقایسه کاتالیزگرهای MCM-41-nPr-N-isatin-Zr و MCM-48-nPr-N-isatin-Zr با دیگر کاتالیزگرهای گزارش شده آورده شده است. همانطور که مشخص است کاتالیزگرهای MCM-41-nPr-N-isatin-Zr و MCM-48-nPr-N-isatin-Zr واکنشی با بازده بالا و زمان خوب نسبت به دیگر کاتالیزگرها انجام داده‌اند.

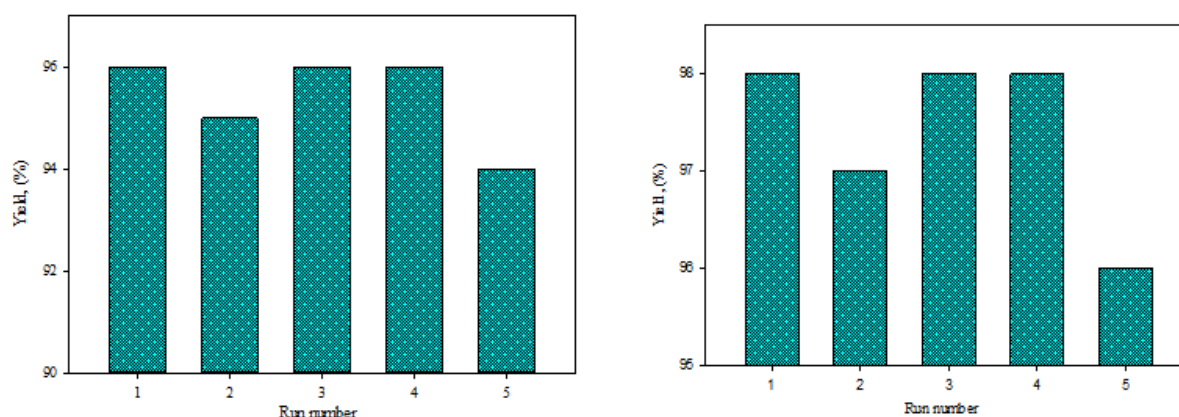
جدول ۵: مقایسه فعالیت کاتالیزگری کاتالیزگرهای MCM-41-nPr-N-isatin-Zr و MCM-48-nPr-N-isatin-Zr با دیگر کاتالیزگرهای گزارش شده در واکنش نووناگل.

ردیف	کاتالیزگر	شرایط واکنش	زمان (دقیقه)	(%) بازده	منبع
۱	Ce _x Zr _{1-x} O ₂	1 mmol benzaldehyde, 1.1 mmol malononitrile, 10 wt% catalyst, Ethanol/reflux	۵۰	۸۲	۱۵
۲	In/AlMCM-41	1 mmol benzaldehyde, 1.2 mmol malononitrile, 0.01 g catalyst, Ethanol/reflux	۲۵	۹۵	۱۸
۳	Fe-POP-1	1 mmol benzaldehyde, 1.2 mmol malononitrile, 0.01 g catalyst, Water/Ethanol (1:1), r.t	۳۶۰	۹۹	۲۲
۴	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	1 mmol benzaldehyde, 1.2 mmol malononitrile, 0.1 g catalyst, Solvent-free, N ₂ , r.t	۱۸۰	۸۹	۳۷

۵	Porous hydroxyapatite	1 mmol benzaldehyde, 1.2 mmol malononitrile, 0.1 g catalyst, CH ₂ Cl ₂ , M.W, 81°C	۵	۸۷	۳۸
۶	MCM-41-nPr-N-isatin-Zr	1 mmol benzaldehyde, 1 mmol malononitrile, 0.05 g catalyst, Water, 35°C	۶۰	۹۸	این کار
۷	MCM-48-nPr-N-isatin-Zr	1 mmol benzaldehyde, 1 mmol malononitrile, 0.01 g catalyst, Water, 35°C	۱۵	۹۳	این کار

بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگرهای MCM-41-nPr-N-isatin-Zr (کاتالیزگر A) و MCM-48-nPr-N-isatin-Zr (کاتالیزگر B)

کاتالیزگر A را می‌توان در پایان هر واکنش به راحتی و با یک صاف کردن ساده از مخلوط واکنش جدا کرد. از این کاتالیزگر جدا شده می‌توان چندین بار استفاده کرد. بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگر A با به کار بردن واکنش ۳- هیدروکسی بنزآلدهید (۱ میلی‌مول، ۰/۱۲۲۱ گرم) و مالونیتریل (۱ میلی‌مول، ۰/۰۶۶۰ گرم)، و کاتالیزگر B توسط واکنش تراکم ۴- برموبنزآلدهید (۱ میلی‌مول، ۰/۱۸۵۰ گرم) و مالونیتریل (۱ میلی‌مول، ۰/۰۶۶۰ گرم)، در حلال آب و دمای ۳۵ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. بعد از هر بار کامل شدن واکنش مخلوط واکنش توسط حلال دی‌کلرومتان دکانته شد و پس از جداسازی کاتالیزگر آن را چندین بار با دی‌کلرومتان شسته و برای استفاده مجدد در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شد. این روند چندین بار انجام شد و کاتالیزگر ۵ بار بازیافت شد بدون اینکه کاهش چشمگیری در بازده محصولات ایجاد شود. بازده محصولات ایجاد شده از مرحله اول تا مرحله پنجم برای کاتالیزگر A به ترتیب برابر است با ۹۶، ۹۵، ۹۶، ۹۶ و ۹۴ درصد و همچنین کاتالیزگر B به ترتیب برابر است با ۹۸، ۹۷، ۹۸، ۹۸ و ۹۶ درصد (نمودار ۷).



نمودار ۷: بررسی بازیابی و استفاده مجدد برای کاتالیزور A در واکنش نووناگل ۳- هیدروکسی بنزآلدهید و مالونیتریل (سمت چپ) و برای کاتالیزور B در واکنش ۴- برموبنزآلدهید و مالونیتریل (سمت راست)

۴- نتیجه گیری

در این کار کاتالیزگرهای تغییر شکل یافته MCM-41 و MCM-48 به عنوان کاتالیزگرهای موثر برای واکنش تراکم نووناگل شناخته شدند. این روش چندین مزیت داشته که شامل: پایداری حرارتی کاتالیزگرهای ناهمگن، تطابق با اصول شیمی سبز، جداسازی آسان محصول، بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزگر، زمان کوتاه واکنش، بازده بالا و استفاده از آب به عنوان حلال واکنش است.

۵- تشکر و قدردانی

از دانشگاه ایلام بخاطر فراهم نمودن امکانات لازم قدردانی می‌کنیم.

۶- منابع

- [1] A. Taguchi and F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **77**(2005)1.
- [2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M. E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992)10834.
- [3] P. Selvam, S.K. Bhatia and C.G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40** (2001)3237.
- [4] D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula and F. Drenzo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97** (1995)173.
- [5] Q. Wang and D. F. Shantz, *J. Solid State Chem.*, **181**(2008)1659.
- [6] J.F. Diaz, K.J. Balkus, F. Bedioui, V. Kurshev and L. Kevan, *Chem. Mater.*, **9** (1997)61.
- [7] F. Boorboor Ajdari, M. Behzad, *J. Appl. Chem.*, **10** (2016)101.
- [8] A. Khandar, S.A. Hosseini-Yazdi and S.A. Zarei, *Inorg. Chim. Acta.*, **358** (2005)3211.
- [9] G. Marciniak, A. Delgado, G. Leclerc, J. Velly, N. Decker and J. Schwartz, *J. Med. Chem.*, **32** (1989)1402.
- [10] J.N. Modranka, E. Nawrot and J. Graczyk, *Eur. J. Med. Chem.*, **41** (2006)1301.
- [11] P.S. Rao and R.V. Venkataratnam, *Tetrahedron Lett.*, **32** (1991)5821.
- [12] R. Vidruk, M.V. Landaua, M. Herskowitz, M. Talianker, N. Frage, V. Ezersky and N. Froumin, *J. Catal.*, **263** (2009)196.
- [13] K. Mangala and K. Sreekumar, *Appl. Organometal. Chem.*, **27** (2013)73.
- [14] W. Zhang, J. Liang, Y. Liu, S. Sun, X. Ren and M. Jiang, *Chin. J. Catal.* **34** (2013)559.
- [15] G. Postole, B. Chowdhury, B. Karmakar, K. Pinki, J. Banerji and A. Auroux, *J. Catal.*, **269** (2010)110.
- [16] F. Bigi, L. Chesini, R. Maggi and G. Sartori, *J. Org. Chem.*, **64** (1999)1033.
- [17] R.M. Kumbhare and M. Sridhar, *Catal. Commun.*, **9** (2008)403.
- [18] S.S. Katkar, M.K. Lande, B.R. Arbad and S.B. Rathod, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31** (2010)1301.

- [19] B. Green, R.I. Crane, I.S. Khaidem, R.S. Leighton, S.S. Newaz and T.E. Smyser, *J. Org. Chem.*, **50** (1985)640.
- [20] A. Zicmanis and L. Anteina, *Tetrahedron Lett.*, **55** (2014)2027.
- [21] J. Han, Y. Xu, Y. Su, X. She and X. Pan, *Catal. Commun.*, **9** (2008)2077.
- [22] A. Modak, J. Mondal and A. Bhaumik, *Appl. Catal. A: Gen.*, **459** (2013)41.
- [۲۳] هنرمند، مونس؛ دانشگاه صنعتی بیرجند، مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۷ (۱۳۹۵) ص ۴۱.
- [24] H. Chen and Y. Wang, *Ceram. Int.*, **28** (2002)541.
- [25] H.I. Meléndez-Ortiz, Y.A. Perera-Mercado, L.A. García-Cerda, J.A. Mercado-Silva and G. Castruita, *Ceram. Int.*, **40** (2014)4155.
- [26] M. Hajjami and B. Tahmasbi, *RSC Adv.*, **5** (2015)59194.
- [27] M. Hajjami and S. Rahmani, *J. Porous. Mater.*, **22** (2015)1265.
- [28] M. Hajjami and Z. Yousofvand, *Catal. Lett.*, **145** (2015)1733.
- [29] M. Hajjami, F. Ghorbani, S. Rahimipannah, S. Roshani, *Chin. J. Catal.*, **36** (2015)1852.
- [30] M. Hajjami, F. Ghorbani and F. Bakhti, *Appl. Catal. A: Gen.*, **470** (2014)303.
- [31] J. W. Lee, D. L. Cho, W. G. Shim and H. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, **21** (2004)246.
- [32] K. Wang, Y. Lin, M.A. Morris and J.D. Holmes, *J. Mater. Chem.*, **16** (2006)4051.
- [33] A. Rostami, B. Atashkar and H. Gholami, *Catal. Commun.*, **37** (2013)69.
- [34] C. Yue, A. Mao, Y. Wei and M. Lu, *Catal. Commun.*, **9** (2008)1571.
- [35] B.M. Choudary, M.L. Kantam, B. Kavita, C.V. Reddy and F. Figueras, *Tetrahedron*, **56**(2000)9357.
- [36] S.M. Islam, A.S. Roy, R.C. Dey and S. Paul, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **394** (2014)66.
- [37] B.M. Reddy, M.K. Patil, K.N. Rao and G.K. Reddy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **258** (2006)302.
- [38] S. Mallouk, K. Bougrin, A. Laghizil and R. Benhida, *Molecules*, **15** (2010)813.