

## کاتالیست نانوسریم اکسید به عنوان کاتالیست موثر در تهیه مواد رنگزای آزو

بیبا باقرنژاد\*

استادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

دریافت: مهر ۹۹ بازنگری: آبان ۹۹ پذیرش: دی ۹۹

### چکیده

رنگ‌های آزو دارای فعالیت‌های پادزیستی، پادقارچی و پادHIV هستند. همچنین، از ترکیب‌های آزو برای تشخیص قطعی بیماری آلزایمر با تصویربرداری از پلاک‌های آمیلوئیدی در مغز بیمار آلزایمری به کار گرفته شده است. در این پژوهش، نانوسریم اکسید به عنوان کاتالیست موثر در تهیه مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول‌ها، زانتن‌ها و هیدروکسی کومارین‌ها مورد استفاده قرار گرفت. شرایط ملایم، سرعت بالا و زمان کوتاه واکنش، سادگی روند جداسازی فرآورده‌ها، بازده و خلوص بالای مشتق‌های تهیه‌شده و قابل‌بازیابی بودن کاتالیست مورد استفاده از مزایای روش ارائه شده است. ساختار ترکیب‌های تهیه‌شده از مقایسه ویژگی فیزیکی آن‌ها با موارد گزارش شده پیشین و به کمک داده‌های طیف‌شناسی فرسوخ تبدیل فوریه و  $^1\text{HNMR}$  تعیین شد.

**واژه‌های کلیدی:** رنگزای آزو، نانوسریم اکسید، نفتول، مشتق‌های بنزالدهیدها

### مقدمه

محدودیت اصلی این کاتالیست‌ها، عدم سازگاری آن‌ها با محیط‌زیست است. از طرفی، امروزه جلوگیری از ایجاد آلودگی زیست‌محیطی به عنوان یک مسئله اصلی در جهان است [۴]. نمک‌های دیازونیوم آروماتیک واحدهای ساختاری مهمی در تهیه رنگ‌های آزو هستند که از دی‌آزودارشدن آریل آمین‌ها با استفاده از نیتروس اسید تهیه می‌شوند. روش بدون حلال با به کارگیری انواع متفاوت ترکیب‌های تثبیت‌شده بر اکسیدهای معدنی، مواد معدنی یا بسپارها، سبب تبدیل گروه‌های عاملی آلی به صورت انتخابی‌تر و کارآمدتر می‌شود [۵]. همچنین، می‌توان رنگ‌های آزو را در شرایط بدون

ترکیب‌های آزو به دلیل ویژگی فیزیکی، شیمیایی و زیستی ویژه، کاربرد گسترده‌ای در صنایع دارویی، آرایشی، غذایی، صنعت رنگرزی/ نساجی، نوری، زیست‌شیمی، زیست‌فیزیک و شیمی تجزیه دارند. در دهه‌های اخیر، شیمی رنگ‌های آلی پیشرفت زیادی کرده است که دلیل آن کاربرد رنگ‌ها در زمینه‌های متفاوت مانند دستگاه‌های الکترونیکی، اپتیک‌های خطی و غیرخطی، چاپ و تکثیر، حسگرها و زیست‌پزشکی [۱ تا ۳] است. کاتالیست‌های اسید-باز برای تشکیل کمی فرآورده‌های موردنظر، بسیار موثر هستند، ولی

حلال نیز تهیه کرد [۶ و ۷]. نمک‌های دیازونیم حدواسط-های بسیار مهمی در تهیه ترکیب‌های آروماتیک هستند [۸]. از این ترکیب‌ها به‌عنوان معرف‌های تجزیه‌ای، در صنعت رنگ، به‌عنوان داروهای شیمی درمانی [۹]، گیرنده‌های کایرال [۱۰]، بلورهای مایع [۱۱]، مواد شیشه‌ای جدید [۱۲] و ایجادکننده‌های کایرال در نورشیمی [۱۳] استفاده می‌شود. ترکیب‌های آزو به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی ویژه، کاربرد گسترده‌ای در صنایع دارویی، آرایشی، غذایی، صنعت رنگرزی/ نساجی، اپتیک، زیست‌شیمی، زیست‌فیزیک و شیمی تجزیه دارند [۱۴]. از آنجا که تهیه برخی از رنگ‌های آزو بر پایه ۱- یا ۲-نفتول به دمای پایین و اسیدهای مایع غلیظ نیاز دارد، افزون‌بر تحمیل هزینه بالا، سبب خوردگی واکنشگاه‌ها و تجهیزات نیز می‌شود. در سال‌های اخیر، اسیدهای جامد ناهمگن متفاوت برای تهیه رنگ‌های آزو به‌کارگرفته شده است [۱۵]. اگرچه به‌طور معمول بازده این فرآورده‌های تهیه‌شده رضایت بخش است، ولی به‌کارگیری نانومواد به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص در سال‌های اخیر بسیار موردتوجه قرار گرفته است. طی چند دهه گذشته، نانوذره‌های فلزی به‌دلیل کاربردهای نهانی به‌عنوان کاتالیست، توجه‌های زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۶]. نسبت سطح به حجم بالای نانوذره-ها فلزی، سبب فعالیت بالای آنان می‌شود [۱۷]. یکی از نانومواد موردتوجه بسیار در سال‌های اخیر، سریم اکسید است که کاربردهای گسترده‌ای در بخش‌های متفاوت مانند کاتالیست خودکار آگروز، کاتالیست واکنش تبدیل آب-گاز (WGS<sup>۱</sup>)، حسگرهای اکسیژن، حسگرهای غشایی نفوذ اکسیژن، سلول‌های سوختی، شیشه‌های پرداخت مواد، کاربرد الکتروکرومی نازک فیلم، زیست‌فناوری، شیمی محیط‌زیست و پزشکی داشته است [۱۸].

زانتن و آنالوگ‌های آن کاربرد وسیعی در صنایع پزشکی و دارویی به‌عنوان پاداکسنده [۱۹]، پادمالاریا، دافع حشرات و پادلوسمیک [۲۰ تا ۲۳]، پاددرد [۲۴]، پادباکتری و پادقارچ [۲۵]، پادویروس [۲۶]، پادالتهاب [۲۷] و پادسرطان [۲۸] دارند. همچنین، از این ترکیب‌ها در رنگ‌ها و رنگدانه‌ها و نیز به‌عنوان حسگرهای لومینسانس استفاده می‌شود. به‌طور کلی، رنگ‌های زانتن ویژگی‌های مناسبی از قبیل حلالیت زیاد در آب، پایداری نوری زیاد، بازده کوانتومی فلورسانس بالا، و ضریب خاموشی مولی بالا دارند و از آن‌ها به‌عنوان هسته فلورسانسی برای ردیاب‌های فلورسنت که در طول موج نشر به نسبت بزرگ کار می‌کنند، استفاده می‌شود [۲۹]. ۴-هیدروکسی کومارین یکی از اجزای مهم در بسیاری از فرآورده‌های طبیعی و سنتزی است که فعالیت‌های زیستی گسترده [۳۰] مانند پادانعقاد خون [۳۱]، پاداسپاسم [۳۲] و پادHIV دارد [۳۳]. همچنین، از این ماده به‌عنوان معرف تجزیه‌ای به‌طور گسترده استفاده می‌شود [۳۴]. فعالیت شیمیایی و دارویی مشتقات ۴-هیدروکسی کومارین نیز به‌دلیل فعالیت زیستی و کاربردهای دارویی متنوع موردتوجه شیمی دارویی قرار گرفته است. رنگ‌های حاوی اجزای دی آزوی هتروسیکل، به دلیل قدرت رنگرزی بالا و درخشندگی زیاد توجه‌های زیادی را به خود جلب کرده است. رنگ‌های هیدروکسی آزو به دلیل کاربرد گسترده در زمینه‌های متفاوت شیمی دارویی و صنایع رنگرزی، پرکاربردترین نوع از مواد رنگرزی هستند. از این ترکیب‌ها به‌طور عمده برای رنگ کردن بسترها در مطالعه‌های زیستی و پزشکی و همچنین در زمینه اپتیک غیرخطی و دستگاه‌های ذخیره‌سازی نوری استفاده می‌شود [۳۵ و ۳۶]. روش‌های متفاوتی برای تهیه رنگ‌های آزوی ارابه شده است [۳۷ تا ۴۲]. در پژوهش حاضر، تهیه مواد رنگزای آزو برپایه نفتول‌ها، زانتن‌ها و هیدروکسی کومارین‌ها در حضور کاتالیست نانوسریم اکسید بررسی شد. واکنش به‌راحتی در شرایط ملایم و دمای اتاق

## 1. Water-gas shift

سال پانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

یون زدوده حل و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. به این محلول آبی، محلول ۰/۵ مولار آمونیاک افزوده شد تا اینکه محلول در pH حدود ۸/۵ ژله‌ای شد. ژل تهیه‌شده با آب مقطر در دمای جوش شسته و در مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ °C خشک شد. ژل خشک‌شده به مدت دو ساعت در دمای ۷۰۰ °C در کوره کلسینه شد.

روش عمومی تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه نفتول در حضور نانوسریم اکسید

۱ میلی‌مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده شده تا یک مخلوط همگن به‌دست آید. سپس، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید به مخلوط افزوده و ده دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش با به‌کارگیری TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوطی از ۱ میلی‌مول ۱-نفتول یا ۲-نفتول که در ۲ میلی‌لیتر سود ده درصد حل شده بود به آن افزوده و ده دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش با به‌کارگیری TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۶:۱ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش با آب مقطر سه بار و هر بار ۱۰ میلی‌لیتر شسته و با استون نیز سه بار و هر بار ۵ میلی‌لیتر شسته شد (در حضور ۲-نفتول فقط یک فراورده ولی در حضور ۱-نفتول دو فراورده به‌دست آمد). فراورده به‌دست آمده از ۲-نفتول در اتانول نوبلور شد. دو فراورده به‌دست آمده از ۱-نفتول ابتدا با ستون سوانگاری جدا و سپس هر کدام در اتانول نوبلور شدند (شکل ۱).

صورت گرفت. برای چیرگی بر محدودیت‌های روش‌های معمول، از یک کاتالیست نانوی کارآمد به نام کاتالیست سریم اکسید و پایه‌های متفاوت استفاده شد. فراورده‌ها با بازده بالاتر و در زمان کوتاه‌تر نسبت به روش‌های پیشین تهیه شدند. با توجه به نتایج به‌دست آمده، روش انتخاب‌شده برای سنتز مشتق‌ها در حضور کاتالیست نانوسریم اکسید برای همه مشتق‌ها با گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده با بازده خوب قابل‌انجام بود.

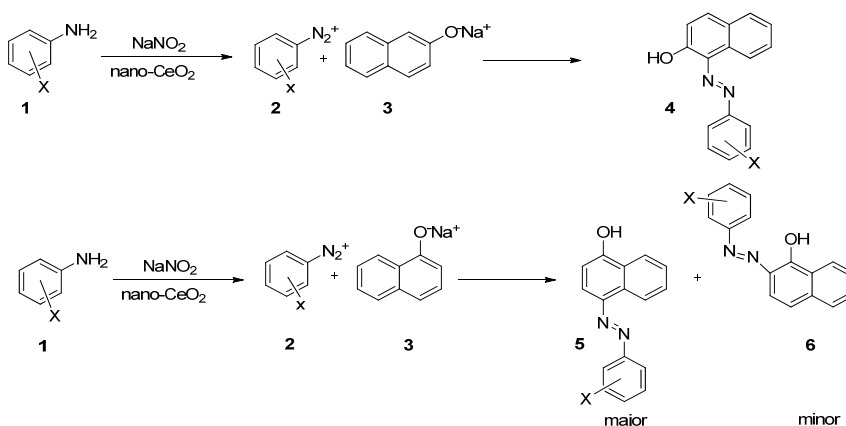
### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک تهیه شدند و بدون خالص‌سازی دوباره مورد استفاده قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری نقطه ذوب فراورده‌های تهیه‌شده، روش لوله موین و دستگاه الکتروترمال ۹۲۰۰ به‌کارگرفته شد. طیف‌های HNMR با دستگاه بروکر ۲۵۰ مگاهرتز و با استفاده از تترامیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی، ثبت شدند. طیف‌های FTIR با دستگاه ترموسابنتیفیک نیکولت ۱۰ و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گزارش شدند. برای بررسی چگونگی پیشرفت واکنش و زمان پایان آن، روش سوانگاری لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیمی و سیلیکاژل و لامپ فرابنفش به‌کارگرفته شد. اندازه و ریخت نانوذرات سریم اکسید با میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی و عبوری بررسی شد.

#### سنتز نانوسریم اکسید ( $CeO_2$ )

پودر نانوسریم اکسید با استفاده از سریم (III) کلرید هفت آبه و محلول آمونیاک و به‌کارگیری یک روش رسوب‌سازی منتشرشده، تهیه شد [۴۳]. ابتدا سریم (III) کلرید در آب

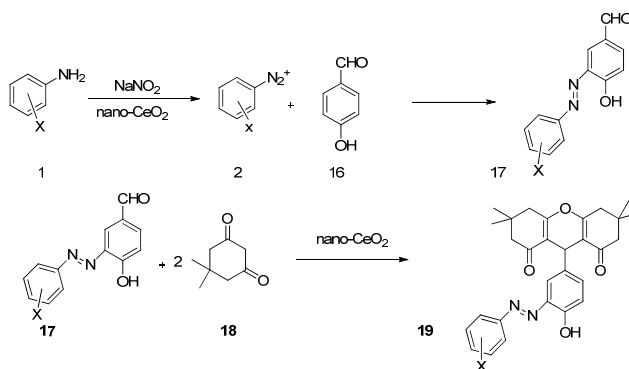


شکل ۱ تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه نفتول در حضور نانوسریم اکسید

TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط آب افزوده و رسوب به‌دست آمده صاف و در اتانول نوبلور شد. به فرآورده ۲ میلی‌مول دیمدون، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید افزوده و در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  هم‌زده شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط ۱۰ میلی لیتر اتانول داغ افزوده و صاف شد. به حلال زیرصافی آب مقطر افزوده و رسوب به‌دست آمده صاف شد. رسوب در اتانول نوبلور شد (شکل ۲).

روش عمومی تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه زانتن در حضور نانوسریم اکسید

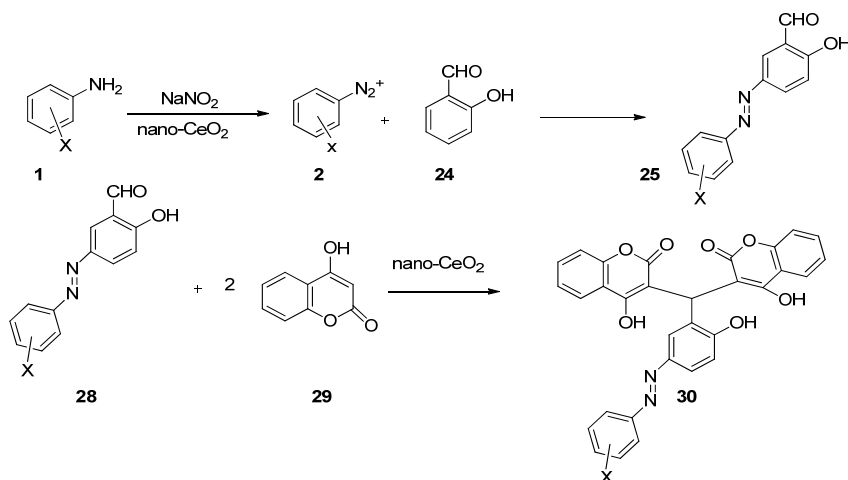
۱ مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده شد تا یک مخلوط همگن به‌دست آید. سپس، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید به مخلوط افزوده و ده دقیقه هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، ۱ میلی‌مول ۴-هیدروکسی بنزالدهید به آن افزوده و در ۵ میلی‌لیتر اتانول بازروانی شد. پیشرفت واکنش با



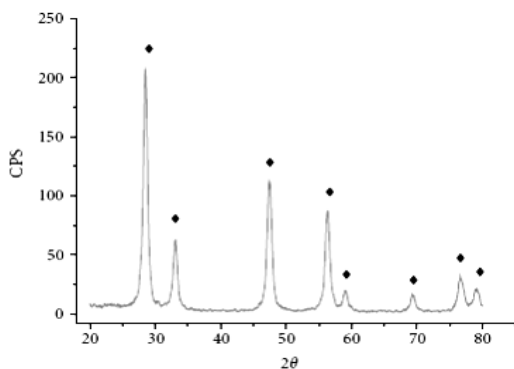
شکل ۲ تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه زانتن در حضور نانوسریم اکسید

شد. میزان پیشرفت واکنش با TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۱:۶ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط آب افزوده و رسوب به دست آمده صاف و در اتانول نوبلور شد. به فرآورده ۲ میلی‌مول از ۴-هیدروکسی کومارین و ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید افزوده و در دمای ۱۱۰ °C هم‌زده شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط ۱۰ میلی‌لیتر اتانول داغ افزوده و صاف شد. به حلال زیرصافی آب مقطر افزوده و رسوب به دست آمده صاف و در اتانول نوبلور شد (شکل ۳).

روش عمومی تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه هیدروکسی کومارین در حضور نانوسریم اکسید  
۱ میلی‌مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده شد تا یک مخلوط همگن به دست آید. سپس ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید به مخلوط افزوده و ده دقیقه هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۱:۳ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، یک میلی‌مول سالیسیل آلدهید به آن افزوده و در ۵ میلی‌لیتر اتانول بازروانی



شکل ۳ تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه هیدروکسی متان در حضور نانوسریم اکسید



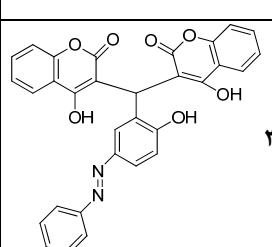
شکل ۴ الگوی XRD نانوسریم اکسید

## نتیجه‌ها و بحث

ساختار نانوی کاتالیست با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، تصویرهای میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی و عبوری تایید شد. اندازه ذره‌ها در حدود ۲۰ نانومتر بود (شکل‌های ۴ تا ۶).

توضیح می‌دهند، ولی در این پژوهش، روش تهیه مواد رنگ‌زا با سه پایه نفتول‌ها، زانتین‌ها و هیدروکسی‌کومارین‌ها در حضور کاتالیست نانوسریم اکسید بیان شده است. نتیجه‌های مربوط به آزمایش‌های انجام‌شده برای تهیه مواد رنگ‌زای آزو در حضور نانوسریم اکسید برپایه نفتول در جدول ۳، برپایه زانتن در جدول ۴ و بر پایه هیدروکسی‌کومارین‌ها در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، روش انتخاب‌شده برای تهیه مشتق‌ها در حضور کاتالیست نانوسریم اکسید برای همه مشتق‌های آلدهید آروماتیک با گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده و در شرایط بدون حلال بازده خوب قابل انجام است.

جدول ۱ مقدار بهینه‌سازی کاتالیست نانوسریم اکسید

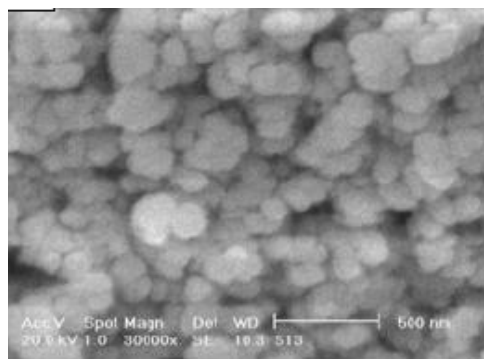
ردیف	فراورده	بازده* (%)	مقدار کاتالیست (گرم)
۱		۷۷	۰/۰۲
۲		۸۱	۰/۰۳
۳		۹۰	۰/۰۵
۴		۹۰	۰/۱

\* بازده‌ها با اندازه‌گیری وزنی به‌دست آمده‌اند.

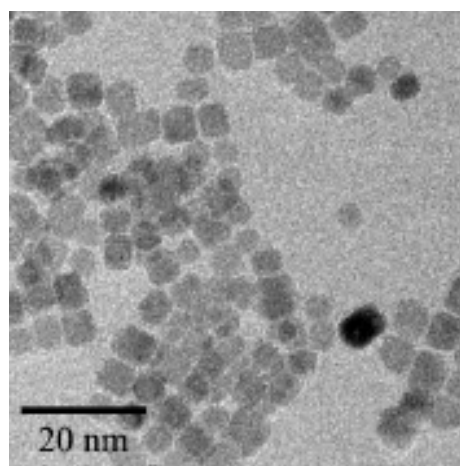
جدول ۲ واکنش انتخاب حلال مناسب در حضور نانوسریم اکسید با حلال‌های متفاوت

ردیف	حلال	بازده* (%)	زمان (دقیقه)
۱	آب	۸۷	۱
۲	استونیتریل	۸۸	۱
۳	متیلن کلراید	۷۰	۱
۴	متانول	۸۷	۱
۵	اتانول	۹۰	۱
۶	بدون حلال	۸۷	۱

\* بازده‌ها با اندازه‌گیری وزنی به‌دست آمده‌اند.



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نانوسریم اکسید



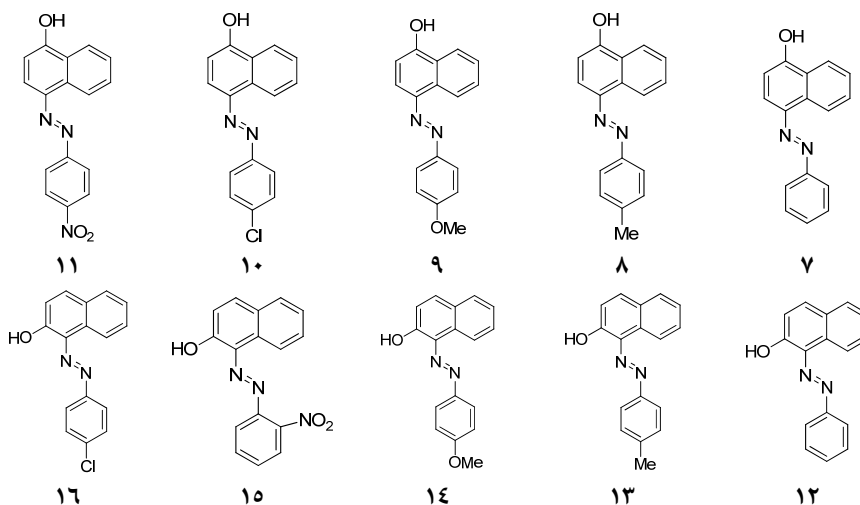
شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوسریم اکسید

در این پژوهش، با کاتالیست نانوسریم اکسید گروهی از رنگ‌زاهای آزو با بازده و خلوص بالا تهیه شدند. برای بهینه‌سازی مقدار کاتالیست، واکنش تهیه ترکیب ۳۱ (جدول ۵) به‌عنوان نمونه انتخاب شد. نتیجه‌های آرایه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که مقدار ۰/۰۵ گرم از کاتالیست نانوسریم اکسید، بهترین عملکرد را از نظر بازده داشته است. برای انتخاب حلال، واکنش تهیه ترکیب ۳۱ با حلال‌های متفاوتی انجام شد که نتیجه‌ها در جدول ۲ درج شده است. در این آزمایش‌ها، نتیجه بهتر در حلال اتانول به‌دست آمد. به طور معمول همه پژوهش‌ها، تهیه مواد رنگ‌زا را بر یک پایه

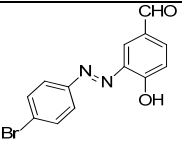
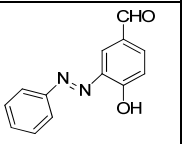
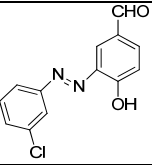
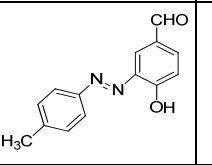
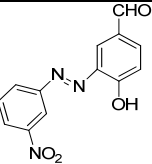
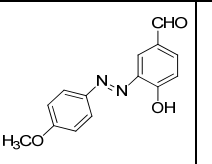
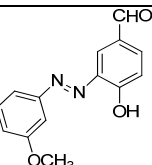
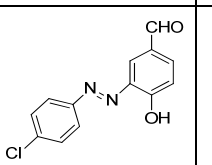
جدول ۳ نتیجه‌های مربوط به تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه نفتول در حضور نانوسریم اکسید

ردیف	ماده اولیه	استخلاف X	شماره فراورده*	بازده (%)	نقطه ذوب تجربی (°C)	نقطه ذوب نظری (°C)
۱	۱-نفتول	H	۷	۹۰	۲۰۸-۲۱۰	[۴۳]۲۰۹-۲۰۷
۲	۱-نفتول	4-methyl	۸	۹۶	۲۱۲-۲۱۳	[۴۳]۲۱۱-۲۱۳
۳	۱-نفتول	4-methoxy	۹	۹۴	۱۷۲-۱۷۳	[۴۳]۱۷۳-۱۷۵
۴	۱-نفتول	4-chloro	۱۰	۹۶	۲۳۰-۲۳۲	[۴۳]۲۲۹-۲۳۱
۵	۱-نفتول	4-nitro	۱۱	۹۳	۱۹۰-۱۹۱	[۴۳]۱۸۸-۱۹۰
۶	۲-نفتول	H	۱۲	۹۰	۱۲۴-۱۳۶	[۴۴]۱۳۳-۱۳۴
۷	۲-نفتول	4-met	۱۳	۹۲	۱۳۶-۱۳۴	[۴۴]۱۳۲-۱۳۴
۸	۲-نفتول	4-methoxy	۱۴	۹۳	۱۴۲-۱۴۱	[۴۴]۱۳۹-۱۴۱
۹	۲-نفتول	2-nitro	۱۵	۹۴	۲۰۶-۲۰۴	[۴۴]۲۰۳-۲۰۵
۱۰	۲-نفتول	4-Chloro	۱۶	۹۲	۱۷۶-۱۶۶	[۴۵]۱۶۵-۱۶۶

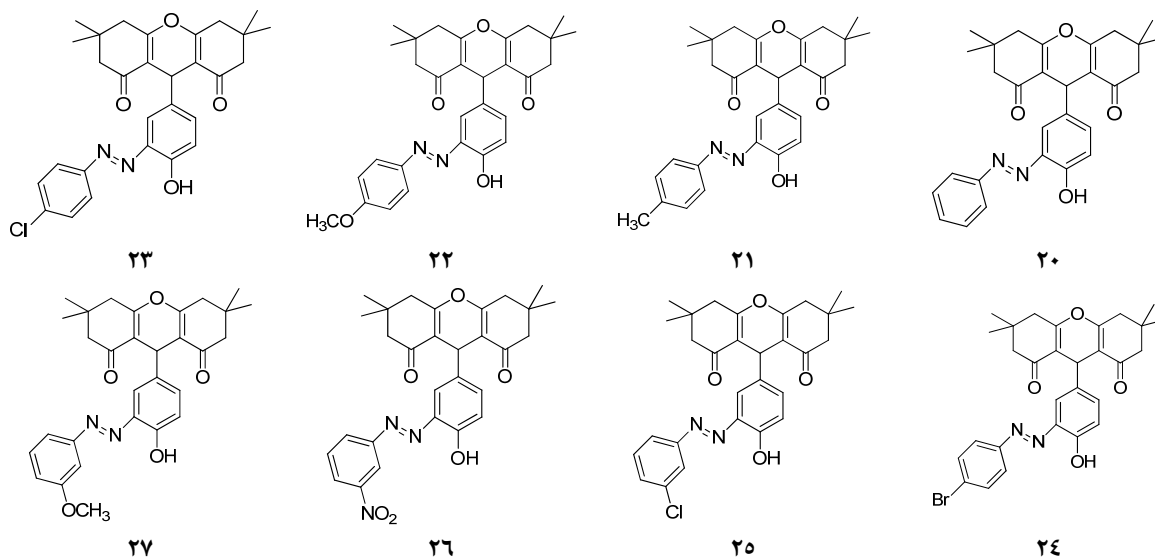
\*



جدول ۴ نتیجه‌های مربوط به تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه زانتن در حضور نانوسریم اکسید در مدت یک ساعت

نقطه ذوب (°C)	بازده (%)	فرآورده*	ماده اولیه	ردیف	نقطه ذوب (°C)		بازده (%)	فرآورده*	ماده اولیه	ردیف	
					نظری	تجربی					
۲۸۷-۲۸۹ [۴۶]	۲۸۹-۲۹۱	۹۳	۲۴		۵	۱۸۶-۱۸۸ [۴۶]	۱۸۸-۱۹۰	۹۱	۲۰		۱
۲۷۳-۲۷۵ [۴۶]	۲۷۴-۲۷۶	۹۲	۲۵		۶	۱۷۱-۱۷۲ [۴۶]	۱۷۲-۱۷۴	۹۰	۲۱		۲
۲۶۵-۲۶۷ [۴۶]	۲۶۶-۲۶۴	۹۴	۲۶		۷	۲۶۲-۲۶۴ [۴۶]	۲۶۳-۲۶۴	۹۱	۲۲		۳
۲۵۳-۲۵۵ [۴۶]	۲۵۸-۲۵۶	۹۰	۲۷		۸	۲۸۵-۲۸۷ [۴۶]	۲۸۷-۲۸۹	۹۲	۲۳		۴

\*





جدول ۵ نتیجه‌های مربوط به تهیه مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی متان در حضور نانوسریم اکسید در مدت یک ساعت

بازده (%)	فرآورده	ماده اولیه	بازده (%)	فرآورده	ماده اولیه	ردیف
۹۲	 ۳۵		۹۰			۱
۹۳			۸۶			۲
۸۷			۹۳			۳
۹۳			۸۷			۴

اطلاعات طیفی دو ترکیب تهیه شده منتخب برپایه هیدروکسی کومارین

ترکیب شماره ۳۳

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3422 (N-H), 1675 (C=O), 1473 (N=N), 1227 (C-O);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.24 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 8.05-7.99 (m, 2H), 7.88 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.84 (dd, 1H,  $J = 8.7, 2.1$  Hz), 7.79 (s, 1H), 7.53 (t, 1H,  $J = 7.5$  Hz), 7.38 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz), 7.31-7.34 (m, 2H), 7.38 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 7.23 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz), 7.11 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 5.75 (s, 1H, CH) ppm. Anal. Calc. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_9$ : C, 64.47; H, 3.32; N, 7.28. Found: C, 64.53; H, 3.27; N, 7.33.

ترکیب شماره ۳۶

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3418 (N-H), 1683 (C=O), 1465 (N=N), 1219 (C-O);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.12 (dd, 1H,  $J = 8.0, 1.6$  Hz), 7.83 (dd, 2H,  $J = 8.4, 2.0$  Hz), 7.79 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz), 7.74-7.61 (m, 5H), 7.58 (s, 1H), 7.41-7.53 (m, 4H), 7.33 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz), 5.89 (s, 1H, CH) ppm. Anal. Calc. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_7$ : C, 65.67; H, 3.38; N, 4.94. Found: C, 65.59; H, 3.25; N, 5.02.

اطلاعات طیفی دو ترکیب تهیه شده منتخب برپایه نفتول

ترکیب شماره ۷

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3295 (O-H), 1621 (C=C), 1583 ( $\text{NO}_2$ ), 1476 (N=N), 1322 ( $\text{NO}_2$ ), 1217 (C-O);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.69 (s, 1H), 8.19 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 8.13 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H), 7.52 (m, 1H), 7.49 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.45 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2H), 7.34 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 6.83 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H) ppm; Mass spectrum: 249 ( $\text{M}^+ + 1$ , 22), 248 ( $\text{M}^+$ , 95), 171 (25), 144 (14), 145 (88), 115 (59), 77 (31), 51 (10) m/z.

ترکیب شماره ۱۱

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3325 (O-H), 1622 (C=C), 1465 (N=N), 1235 (C-O);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.53 (s, 1H), 8.4 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 8.33 (d,  $J = 8.41$  Hz, 2H), 8.09 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 7.77 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.58 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 7.42 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 7 (d,  $J = 8.41$  Hz, 2H), 6.7 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H) ppm; Mass spectrum: 294 ( $\text{M}^+ + 1$ , 10), 293 ( $\text{M}^+$ , 48), 263 (12), 171 (10), 143 (92), 115 (61), 92 (17), 76 (9), 65 (12) m/z.

اطلاعات طیفی دو ترکیب تهیه شده منتخب برپایه زاتن

ترکیب شماره ۲۳

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3433 (O-H), 1711 (C=O), 1581 (C=N), 1441 (N=N), 1222 (C-O);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.96 (s, 6H), 1.04 (s, 6H), 2.07 (dd,  $J = 16.0$  and 4.0 Hz, 2H), 2.29 (dd,  $J = 16.0$  and 4.0 Hz, 4H), 2.52 (d,  $J = 12.0$  Hz, 4H), 4.67 (s, 1H), 6.82 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.53 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.63 (dd,  $J = 7.6$  and 1.6 Hz, 1H), 7.79-7.85 (m, 4H), 10.67 (s, 1H) ppm; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_4$ : C, 68.97; H, 5.79; N, 5.55; Found: C, 68.94; H, 5.74; N, 5.53.

ترکیب شماره ۲۴

FTIR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3441 (O-H), 1722 (C=O), 1587 (C=N), 1449 (N=N), 1218 (C-O);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.86 (s, 6H), 1.09 (s, 6H), 2.07-2.53 (m, 8H), 5.15 (s, 1H), 7.19 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.35 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.67 (dd,  $J = 8.4$  and 2.2 Hz, 1H), 7.78 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.84 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 10.87 (s, 1H) ppm; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_4$ : C, 63.39; H, 5.32; N, 5.10; Found: C, 63.35; H, 5.29; N, 5.03.

از نقاط قوت این پژوهش قابلیت بازیابی کاتالیست نانوسریم اکسید است. پس از اتمام واکنش، نانوسریم اکسید با صاف کردن از مخلوط واکنش جدا و با حلال دی‌اتیل اتر شسته و با گذشت ۲ ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$ ، خشک شد. برای بررسی توان کاتالیستی نانوسریم اکسید بازیابی شده، واکنش مذکور با حضور کاتالیست بازیابی شده پنج مرتبه دیگر انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده نبود تغییر قابل توجه در توان کاتالیستی سریم اکسید را نشان داد.

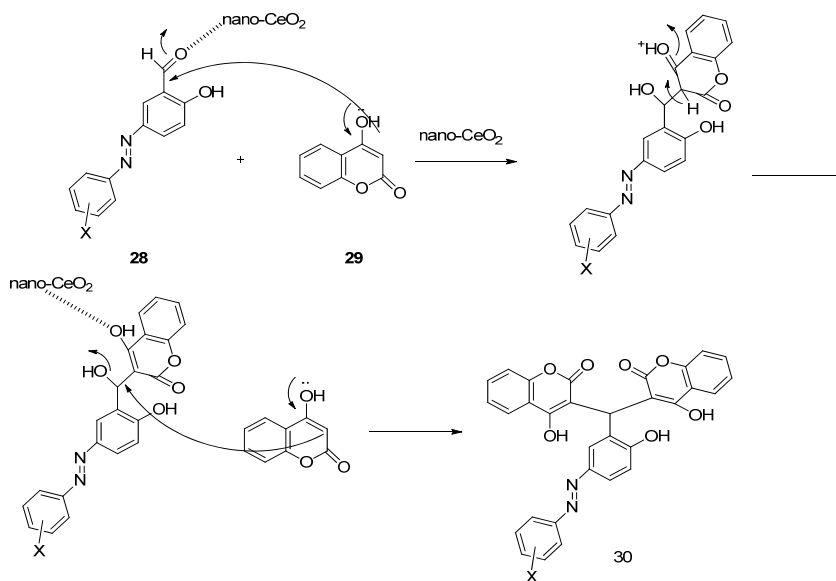
#### سازوکار واکنش

کاتالیست نانوسریم اکسید به خاطر داشتن اوربیتال خالی نقش اسید لوویس را داشته و گروه کربونیل آلدهید را فعال کرده تا حمله هسته دوستی ۴-هیدروکسی کومارین با سرعت بیشتری پیش رود. حدواسط به دست آمده پس از سیگماتروپی (۱ و ۳) هیدروژن و حمله مجدد ۴-هیدروکسی کومارین دوم، فراورده مورد نظر را به وجود می‌آورد (شکل ۷).

برای بررسی برتری این روش، به صورت نمونه نتیجه‌های به دست آمده از تهیه مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی متان با نتیجه مقاله‌های گزارش شده، مقایسه شد و بهترین بازده و کمترین زمان در حضور نانوسریم اکسید به دست آمد (جدول ۶).

جدول ۶ مقایسه تهیه مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی متان در حضور کاتالیست‌های متفاوت

ردیف	کاتالیست	درصد بازده	زمان (دقیقه)
۱	Silica/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [48]	۸۳	۱۲۰
۲	Nano SiO <sub>2</sub> -CrO <sub>3</sub> H [49]	۸۰	۱۲۰
۳	HCl/NaNO <sub>2</sub> [50]	۶۷	۹۰
۴	[H-NMP]HSO <sub>4</sub> [51]	۸۸	۹۰
۵	Nano-SCA [52]	۹۰	۶۰
۶	Nano-SPA [53]	۸۵	۳۰
۷	Nano CeO <sub>2</sub>	۹۶	۳۰



شکل ۷ سازوکار واکنش کاتالیست نانوسریم اکسید

## نتیجه گیری

انجام ساده واکنش، جداسازی آسان، تشکیل نمک دی آزونیم پایدار، امکان تهیه رنگینه‌های آزو در دمای محیط، استفاده از مقدار کم کاتالیست و قابلیت بازیابی آن، زمان کوتاه واکنش و بهره بالای فرآورده از مزایای این روش تهیه دوستدار محیط زیست بود.

در این پژوهش برای نخستین بار روش موثر برای تهیه مواد رنگ‌زا بر سه پایه نفتول، زانتن و هیدروکسی کومارین با کاتالیست نانوسریم اکسید ارایه شده است. با مقایسه با سایر پژوهش‌ها، واکنش در زمان کوتاه‌تر و بازده بیشتری صورت گرفت. کاتالیست قابل بازیافت و تا پنج بار قابل استفاده بود.

## مراجع

- [1] Zollinger, H.; "Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments", Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] Gregory, P.; "High-Technology Applications of Organic Colorants", Plenum Press, New York, 1991.
- [3] Viscardi, G.; Quagliotto, P.; Barolo, C.; Caputo, G.; Digilio, G.; Degani, I.; Barni, E. Dye; Pigment. 57, 8-92, 2003.
- [4] Clark, J.H.; "Chemistry of Waste Minimization", Chapman and Hall, London, 1995.
- [5] Tanaka, K.; "Solvent-free Organic Synthesis", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.
- [6] Morsy, A.; El-Asasery, M.; J. Appl. Polym. Scienc. 109, 695-699, 2008.
- [7] Noroozi-Pesyan, N.; Khalafy, J.; Malekpoor, Z. Color. Colorant. Coat. 2, 61-68, 2009.
- [8] Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Manas, M.; Chem. Rev. 106, 4622-4643, 2006.
- [9] Mandic, Z.; Nigovic, B.; Simunic, B.; Electro. Acta. 49, 607-615, 2004.
- [10] Kubo, Y.; Maeda, S.; Tokita, S.; Kubo, M.; Nature 382, 522-524, 1996.
- [11] Steinstrasser, R.; Pohl, L.; Angew. Chem. Int. Ed. 12, 617-630, 1973.
- [12] He, Y.; Gu, X.; Guo, M.; Wang, X.; Optic. Material. 31, 18-27, 2008.
- [13] Pieraccini, S.; Masiero, S.; Spada, G.; Gottarelli, G.; Chem. Commun. 9, 598-599, 2003.
- [14] Merino, E.; Chem. Soc. Rev. 40, 3835-3853, 2011.
- [15] Mirjalili, B.F.; Bamoniri, A.; Akbari, A.; Curr. Chem. Lett. 1, 109-114, 2012.
- [16] Bokare, A.D.; Chikate, R.C.; Rode, C.V.; Paknikar, K.M.; Appl. Catal. B. 79, 270-278, 2008.
- [17] Qian, H.; Jiang, D.E.; Li, G.; Gayathri, C.; Das, A.; Gil, R.R.; Jin, R.; J. Am. Chem. Soc. 134, 16159-62, 2012.
- [18] Hosseini-Sarvari, M. J. Rapid. Commun. Synth. Org. Chem. 38, 832-841, 2008.
- [19] Hay, A.E.; Aumond, M.C.; Mallet, S.; Dumontet, V.; Litaudon, M.; Rondeau, D.; Richomme, P.; J. Natur. Prod. 67, 707-709, 2004.
- [20] Zeleffack, F.; Guilet, D.; Fabre, N.; Bayet, C.; Chevalley, S.V.; Ngouela, S.R.; Lenta, B.N.; Valentin, S.; Tsamo, E.; Dijoux-Franca, M.V.; J. Natur. Prod. 72, 954-957, 2009.
- [21] Khurana, J.M.; Magoo, D.; Aggarwal, K.; Aggarwal, N.; Kumar, R.; Srivastava, C.; Europ. J. Med. Chem. 58, 470-477, 2012.
- [22] Niu, S.L.; Li, Z.L.; Ji, F.; Liu, G.Y.; Zhao, N.; Liu, X.O.; Jing, Y.K.; Hua, H.M.; Phytochem. 77, 280-286, 2012.
- [23] Laphookhieo, S.; Syers, J.K.; Kiattansakul, R.; Chantrapromma, K.; Chem. Pharm. Bull. 54, 745-747, 2006.
- [24] Llama, E.F.; del Campo, C.; Capo, M.; Anadon, M.; Europ. J. Med. Chem. 24(4), 391-396, 1989.

- [25] Omolo, J.J.; Johnson, M.M.; Van Vuuren, N.S.F.; De Koning, C.B.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 21, 7085–7088, 2011. [26] Jamison, J.M.; Krabill, K.; Hatwalkar, A.; Jamison, E.; Tsai, C.C.; *Cell Biology. Int. Report.* 14, 1075–1084, 1990.
- [27] Hafez, H.N.; Hegab, M.I.; Ahmed-Farag, I.S.; El-Gazzar, A.B.A.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18, 4538–4543, 2008.
- [28] Giri, R.; Goodell, J.R.; Xing, C.; Benoit, A.; Kaur, H.; Hiasa, H.; Ferguson, D.M.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18, 1456–1463, 2010.
- [29] Chen, X.; Pradhan, T.; Wang, F.; Kim, J.S.; Yoon, S.; *Chem. Rev.* 112, 1910–1956, 2011.
- [30] Li, M.; Li, J.; Liu, B.; Zhou, Y.; Li, X.; Xue, X.; Hou, Z.; Luo, X.; *Europ. J. Pharmacol.* 721, 151–155, 2013.
- [31] O'Reilly, R.; Ohms, J.; Motley, C.; *J. Biology. Chem.* 244, 1303–1338, 1969.
- [32] Zhao, H.; Neamati, N.; Hong, H.; Mazumder, A.; Wang, S.; Sunder, S.; Milne, G.W.A.; Pommier, T.R.; Burke, Jr.; *J. Med. Chem.* 40, 242–246, 1997.
- [33] Manolov, I.; Dimitrov, I.; Danchev, N.; Kostadinova, I.; *World. J. Research. Rev.* 3, 50–62, 2016.
- [34] Sen, K.; Bagchi, P.; *J. Org. Chem.* 24, 316–320, 1959.
- [35] Węglarz-Tomczak, E.; Górecki, L.; *Chemik.* 66, 1298–307, 2012.
- [36] Zhen, W.; Han, H.; Anguiano, M.; Lemere, C.; Cho, C.G.; Lansbury, P.T.; *J. Med. Chem.* 42, 2805–2815, 1999.
- [37] Benkhaya, S.; M'rabet, S.; *Heliyon* 6, e03271, 2020.
- [38] Kwasi Adu, J.; Amengor, C.D.K.; Mohammed, N.; *J. Tropical. Medicine.* 2, 1–8, 2020.
- [39] Davasaz Rabbani, M.A.; Khalili, B.; Saeidian, H.; *RSC Adv.* 10, 35729–35739, 2020.
- [40] Badrey, M.G.; Gomha, S.M.; Mashaly, H.M.; *Eur. J. Chem.* 7, 146–151, 2016.
- [41] Gur, M. J. *Het. Chem.* 56, 980–987, 2019.
- [42] Noroozi Pesyana, N.; Gholsanamlooa, V.; Moradi Parb, M.; *Iran. Chem. Commun.* 7, 1–9, 2019.
- [43] Muthuchudarkodi, R.R.; Kalaiarasi, S.; *J. Sci. Research.* 5, 543–547, 2013.
- [44] Bamoniri, A.; Moshtael-Arani, N.; *RSC Advanc.* 5, 16911–16920, 2015.
- [45] Bamonori, A.; Mirjalili, B.B.; *National. Academ. Sci. Lett.* 39, 25–28, 2016.
- [46] Rahimizadeh, M.; Eshghi, H.; Shiri, A.; Ghadamyari, Z.; Matin, M.M.; Oroojalian, F.; Pordeli, P.; *J. Korean. Chem. Soc.* 56, 716–719, 2012.
- [47] Ghaffari, N.; Abd Hamid, Sh.; Hazarkhanic, H.; *Inorg. Nano. Metal. Chem.* 47, 1–26, 2017.
- [48] Zarei, A.; Hajipour, A.R.; Khazdooz, L.; Mirjalili, B.F.; Najafi, Dye. *Pigment.* 81, 240–244, 2009.
- [49] Bamoniri, A.; Mirjalili, B. B. F.; Ghorbani-Choghamarani, A.; Yazdanshenas, M. E.; Shayanfar, A.; Akbari, A. *Iran. J. Org. Chem.* 3, 603–606, 2011.
- [50] Ginni, S.; Karnawat, R.; Sharma, I. K.; Verma P.S. *Int. J. A. Bio. Pharm. Technol.* 2, 332–338, 2011.
- [51] Bamoniri, A.; Pournali, A.R.; Nazifi, S. M.R. *Iran. J. Catal.* 4, 185–189, 2012.
- [52] Bamoniri, A.; Mirjalili, B.B.F.; Ghorbani-Choghamarani A.; Yazdanshenas M.E.; Shayanfar A.; Akbari A. *Iran. J. Catal.* 1, 51–54, 2011.
- [53] Bamoniri A.; Mirjalili B.B.F.; Fouladgari S.; Moshtael-Arani N.; *Natl. Acad. Sci. Lett.* 39, 25–28, 2016.

## Nano-cerium (IV) oxide as an efficient catalyst for the synthesis of azo dyes

Bitá Baghernejad\*

Assistant Prof. of Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

**Abstract:** Azo dyes have antibiotic, antifungal, and anti-HIV activities. Azo compounds have also been used to definitively diagnose Alzheimer's disease by imaging amyloid plaques in the brain of an Alzheimer's patient. In the present study, the synthesis of azo dyes based on naphthols, xanthenes, and hydroxy coumarins in the presence of nano-cerium (IV) oxide catalyst was investigated. Avoiding harmful solvents for the environment, mild conditions, high speed and short reaction time, simplicity of working up process, high efficiency and purity of the synthesized derivatives, and recoverable catalyst utilization were the advantages of the proposed method. The structure of the synthesized compounds was determined by comparing their physical properties with previously reported data and by using FTIR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy techniques.

**Keywords:** Azo dye, Nano-cerium (IV) oxides, Naphthol, Xanthen, Benzaldehyde derivatives