

## سنتر نانوذره‌های قلع (II) اکسید با عصاره گیاه پونه کوهی و کاربرد آن در استری کردن الکل‌های

### چرب

سارا محسنی توانا<sup>۱</sup>، کوثر امیرصادقی<sup>۲</sup>، رویا کیانی انبوهی<sup>۳</sup>، الهه بهلول‌بندی<sup>۴</sup> و محمدهادی قاسمی<sup>۴\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشگاه الزهراء، تهران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

۳. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین.

۴. استادیار گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران، تهران.

دریافت: مهر ۱۴۰۱ بازنگری: آذر ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱



10.30495/JARC.2022.1968100.2059



20.1001.1.17359937.1401.16.4.1.9

### چکیده

هدف از این پژوهش، استفاده از عصاره گیاه پونه به‌عنوان یک جایگزین سبز با صرفه اقتصادی و ایمنی بالا برای سنتز نانوذره‌های قلع (II) اکسید و کاربرد آن در استری کردن الکل‌های چرب بود. به‌همین منظور از عصاره گیاه پونه کوهی و قلع (II) کلرید برای سنتز نانوذره‌های قلع (II) اکسید استفاده شد. نانوذره‌های قلع (II) اکسید سنتز شده به‌عنوان نانوکاتالیست در استری کردن الکل‌های چرب به‌کار گرفته شدند. با به‌کارگیری مقادیر هم‌ارز از استیک انیدرید: لائوریل الکل (۱: ۱) در شرایط بدون حلال، در دمای ۸۰°C و در ۶۰ دقیقه، استر لائوریل استات با بازده ۸۳٪ به‌دست آمد. با استفاده از ستیل الکل و افزایش دما به ۹۰°C و در ۱۲۰ دقیقه، استر ستیل استات با بازده ۸۱٪ به‌دست آمد. لائوریل استات و ستیل استات در فرموله کردن بسیاری از فرمومون‌های جنسی حشرات وجود دارند و می‌توانند به‌عنوان جاذب در تله‌های فرومونی برای پایش و شکار آفات کشاورزی به‌کار روند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که قلع (II) اکسید بی‌آب سنتز شده از روش سبز، به‌عنوان کاتالیست واکنش استری کردن الکل‌های چرب بسیار مناسب است. بازده بالا، عدم استفاده از حلال‌های آمینی گران‌قیمت و سمی، سادگی روش سنتز و بازیافت کاتالیست، سادگی روش استری کردن با به‌کارگیری کاتالیست، و به‌کارگیری دوباره کاتالیست در واکنش‌های متوالی (۳ واکنش متوالی به ترتیب با بازده ۸۸، ۸۵ و ۸۱٪ با به‌کارگیری استیک انیدرید: لائوریل الکل (۱/۵: ۱))، از مزایای این روش است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره قلع (II) اکسید، پونه کوهی، استری کردن، الکل چرب، فرومون جنسی حشرات

## مقدمه

مخلوط کردن عصاره آبی با محلول آبی نمک فلز مربوط است. واکنش در دمای اتاق اتفاق می‌افتد و به‌طور کلی در مدت چند دقیقه کامل می‌شود [۵].

الکل‌های چرب الکل‌هایی آلیفاتیک با وزن مولکولی بالا هستند که ممکن است ۶ تا بیش از ۲۵ کربن داشته باشند. الکل‌های چرب مایعاتی روغنی شکل هستند که در حالت خالص بی‌رنگ‌اند و در حالت ناخالص زرد رنگ هستند و یا به صورت جامدهایی مومی شکل دیده می‌شوند. برخی از الکل‌های چرب سیر نشده و برخی شاخه‌دار هستند [۶]. الکل‌هایی با طول زنجیره کربنی بالاتر از  $C_{22}$  به‌عنوان الکل مومی نامیده می‌شوند. بسته به واکنش‌های مورد استفاده، الکل‌های چرب به دو گروه طبیعی و سنتزی طبقه‌بندی می‌شوند. الکل‌های چرب طبیعی بر پایه منابع تجدیدپذیر هستند. منابعی مانند چربی‌ها، روغن‌ها و موم‌های گیاهی منشأ حیوانی دارند، در حالی که الکل‌های چرب سنتزی از مواد پتروشیمی مانند اولفین‌ها و پارافین‌ها تولید می‌شوند. اهمیت صنعتی الکل‌های چرب به دلیل تعداد زیاد واکنش‌هایی است که گروه هیدروکسیل منجر به انجام آن‌ها می‌شود [۷]. استری شدن یک واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر تولیدکننده استر و آب از دو واکنش‌دهنده اسید و الکل است. به‌طور معمول واکنش‌های استری شدن بسیار آهسته هستند و رسیدن آن‌ها به تعادل بدون کاتالیست به چند روز زمان نیاز دارد. کاتالیست‌های همگن مانند سولفوریک اسید، هیدروفلوئوریک اسید و پارا تولوئن سولفونیک اسید سمی، خورنده و اغلب به سختی از فرآورده‌ها خارج می‌شوند. واکنش کاتالیستی ناهمگن نسبت به همگن به دلیل مزایایی مانند جداسازی آسان کاتالیست از مخلوط واکنش، خلوص فرآورده، جلوگیری از انجام واکنش جانبی و اجتناب از محیط خورنده ترجیح داده می‌شود [۸]. پرمصرف‌ترین کاتالیست‌های اسید جامد واکنش استری شدن، رزین‌های تبادل یونی، آمبرلیت ۱۵، ژئولیت‌ها، (HPA/silica) و  $ZrO_2$  هستند که هر یک از آن‌ها محدودیت‌هایی دارند [۹].

سنتز نانوذره‌ها برای استفاده در کاربردهای متفاوت، با روش‌های سبز و غیرسبز انجام می‌شود. در روش‌های غیرسبز شامل روش‌های شیمیایی و فیزیکی، مواد شیمیایی که برای ساخت و پایداری نانوذره‌ها استفاده می‌شوند، سمی هستند و به تولید فرآورده‌های جانبی منجر می‌شوند که با محیط زیست ناسازگارند. همچنین، ساخت شیمیایی، بیشتر منجر به حضور بعضی از مواد سمی جذب‌شده بر سطح نانوذره‌ها می‌شود که ممکن است به‌کارگیری آن‌ها را نامطلوب سازد. همچنین، روش‌های فیزیکی معایبی مانند نیاز به فضا، انرژی و زمان دارند. از مزایای استفاده از گیاهان در سنتز نانوذره‌ها می‌توان به غیرسمی بودن، آسانی، ارزانی و داشتن تنوع گسترده‌ای از متابولیت‌ها که در کاهش یون دخیل هستند را نام برد [۱]. روش‌های زیستی بی‌خطر را می‌توان به‌عنوان جایگزینی برای روش‌های شیمیایی متداول در تهیه نانوذره‌ها در نظر گرفت. استفاده از گیاهان سبز برای تهیه زیستی نانوذره‌ها یک امکان هیجان‌انگیز و تا حد زیادی ناشناخته است [۲]. توانایی عصاره‌های گیاهی برای کاهش یون‌های فلزی از اوایل دهه ۱۹۰۰ شناخته شده است، با این حال ماهیت عامل‌های کاهنده درگیر به‌خوبی شناخته نشده بود. استفاده از عصاره‌های گیاهی خالص نسبت به بافت‌های گیاهی برای ساخت نانوذره‌ها ساده‌تر است. از این‌رو، عصاره گیاهی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. فرایندهای ساخت نانوذره‌ها با عصاره‌های گیاهی به‌آسانی در مقیاس بالا هم امکان‌پذیر هستند و ممکن است در مقایسه با روش‌های به‌نسبت پرهزینه مبتنی بر فرایندهای میکروبی هزینه کمتری داشته باشند [۴]. عصاره‌های گیاهی ممکن است هم به‌عنوان عامل‌های کاهنده و هم به‌عنوان عامل‌های تثبیت‌کننده در سنتز نانوذره‌ها عمل کنند. عصاره گیاهی به‌عنوان منبع تأثیرگذار بر ویژگی‌های نانوذره‌ها شناخته شده است؛ چون عصاره‌های متفاوت حاوی غلظت‌ها و ترکیب‌های متفاوتی از عامل‌های کاهنده آلی هستند. به‌طور معمول، یک کاهش زیستی با عصاره گیاهی شامل

عصاره گیاهان برای تهیه نانوذره های فلزی مطرح شده است. عصاره گیاه پونه کوهی می تواند به عنوان یک جایگزین مناسب، دوستدار محیط زیست، ارزان قیمت با ایمنی بالا از نظر شیمی سبز به جای استفاده از مواد شیمیایی سمی و پرخطر معرفی شود. بررسی مطالعه ها نشان داده است که سنتز سبز نانوذره های قلع (II) اکسید با عصاره گیاه پونه کوهی کمتر شناخته شده است. از این رو، در این پژوهش سنتز نانوذره های قلع (II) اکسید با عصاره گیاه پونه کوهی بررسی و سپس، از نانوذره های سنتز شده به عنوان کاتالیست در واکنش استری کردن الکل ها استفاده شد.

### بخش تجربی

مواد و روش های مورد استفاده

قلع (II) کلرید دوآبه تجاری، حلال ها و برگ خشک گیاه پونه کوهی به صورت تجاری خریداری شد. مواد شیمیایی دیگر از شرکت های مرک و سیگما-آلد ریچ تهیه شدند. از همزن مغناطیسی برای هم زدن محلول واکنش استفاده شد. پس از سرد شدن محلول، از دستگاه گریزانه برای جدا کردن رسوب ها از محلول استفاده شد. پیشرفت واکنش با سوانگاری لایه نازک بر سیلیکاژل ۶۰ مش دنبال شد. از لامپ UV-Visible در طول موج های ۲۵۴ و ۳۶۵ نانومتر برای آشکار کردن لکه ها استفاده شد. دستگاه NMR مدل INOVA 500 MHz ساخت شرکت VARIAN برای شناسایی هیدروژن و کربن فرآورده و تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی به کار گرفته شد. برای بررسی طیف های فرسرخ از دستگاه طیف نورسنج انتقال فوریه مدل BRUKER EQUINOX و قرص پتاسیم برومید استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، با دستگاه پراش Philips X'Pert MPD به منبع پرتو دهی ایکس  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) در گستره  $2\theta$  از ۱۰ تا ۱۸ درجه با سرعت ۰/۰۵ درجه بر دقیقه گزارش شد. ریخت شناسی نانوذره های سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی

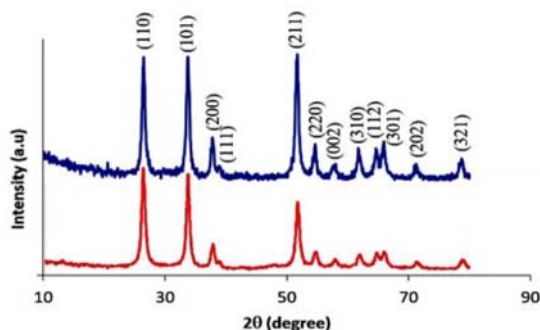
اسیدهای چرب در بسیاری از زمینه ها، مانند عامل چربی زا و نامیزه سازها در صنایع غذایی، سطح فعال های نرم کننده و مواد پایه برای عطرها در صنایع آرایشی و بهداشتی، حلال ها، روان کننده های پلاستیک، رنگ و مواد افزودنی و در سال های اخیر در فرمومون های جنسی حشرات استفاده می شوند. در بین استرهای متفاوت اسیدهای چرب، استرهای ستیل الکل و لائوریل الکل به طور معمول در صنایع آرایشی و بهداشتی و در سال های اخیر در فرمولاسیون های فرمومون های جنسی حشرات استفاده می شوند [۱۰]. در روش فیشر، استرهای اسیدهای چرب با استری کردن اسیدهای چرب و الکل ها در حضور کاتالیست اسیدی سنتز می شوند. واکنش استری شدن فیشر با حمله هسته دوستی الکل به گروه کربونیل پروتونه شده کربوکسیلیک اسید انجام می شود تا یک حدواسط چهار وجهی تشکیل شود [۱۱].

واکنش های استری شدن الکل ها با استفاده از قلع (II) اکسید در برخی از منابع گزارش شده است. برای مثال، واکنش استری کردن گلیسرول و اولئین در حضور مقادیر کاتالیستی قلع (II) اکسید به عنوان یک کاتالیست ناهمگن انجام شده است [۱۲]. همچنین، در یک پژوهش دیگر، واکنش استری کردن ناهمگن ریسینوئلیک اسید با پلی ال به منظور سنتز پلی ال ریسینوئلات ها صورت گرفت [۱۳]. واکنش استری کردن اولئیک اسید با گلیسرول در حضور اسیدهای فلزی متفاوت و از جمله قلع (II) اکسید انجام شده است [۱۴]. به دلیل عملکرد قلع (II) اکسید به عنوان کاتالیست در واکنش های استری کردن، از مقادیر کاتالیستی این ترکیب در واکنش استری کردن ترفتالیک اسید در حضور هتروپولی اسید استفاده شده است [۱۵]. همچنین، واکنش استری کردن کاتالیستی گلیسرول زیستی برای تولید فرآورده های با ارزش افزوده بالا در حضور قلع (II) اکسید انجام شده است [۱۶]. به دلیل کیفیت کاتالیستی خوب قلع (II) اکسید در واکنش های استری کردن، در موارد بسیاری از آن استفاده شده است [۱۷]. در سال های اخیر، پژوهش هایی برپایه استفاده از

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی نانوذره‌ها

در شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های سنتز شده با الگوی نانوذره‌های قلع (II) اکسید ارایه شده در مرجع [۱۸] مقایسه شده است. این مقایسه و نیز الگوی استاندارد گزارش شده (JCPDS<sup>۱</sup> No.: 78-1913) وجود نانوذره‌های قلع (II) اکسید را تایید کرد.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذره‌های قلع (II) اکسید سنتز شده با عصاره گیاه پونه کوهی (بالا-آبی) و نانوذره‌های قلع (II) اکسید نمونه مرجع [۱۸] (پایین - قرمز)

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر نانوذره‌های قلع (II) اکسید سنتز شده با عصاره گیاه پونه کوهی را نشان می‌دهد. ذره‌های قلع (II) اکسید به صورت مجموعه‌هایی بی‌شکل حول یکدیگر تجمع یافته‌اند. با توجه به ابعاد ذره‌ها، نانوذره‌بودن قلع (II) اکسید اثبات می‌شود.

روشی مدل AIS2300C SEI-SEM در ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۵ کیلوولت بررسی شد.

### جمع‌آوری و تهیه عصاره گیاه پونه کوهی

در ابتدا گیاه پونه کوهی خشک شده با هاون به خوبی پودر شدند. در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن و چگالنده، ۵۰ گرم پودر تهیه شده از گیاه پونه کوهی با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C بر همزن مغناطیسی قرار گرفت و پس از سرد شدن با کاغذ صافی صاف شد و عصاره آبی به دست آمده برای آزمایش‌های بعدی در یخچال (دمای ۴ °C) نگهداری شد.

### سنتز نانوذره‌ها

در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن و چگالنده، ۵۰ میلی‌لیتر از عصاره تهیه شده با ۵۰ میلی‌لیتر محلول قلع (II) کلرید ۰/۰۵ مولار مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از سرد شدن در دمای اتاق محلول گریزانه شد و رسوب‌های به دست آمده در دمای ۸۰ °C داخل آون در مدت ۶ ساعت خشک شد. رسوب سفید رنگ قلع (II) اکسید دوآبه به مدت ۲ ساعت داخل کوره در دمای ۴۰۰ °C قرار گرفت. در نهایت، فرآورده سیاه رنگ قلع (II) اکسید بی‌آب داخل هاون به خوبی ساییده شد.

### واکنش‌های سنتز/استر

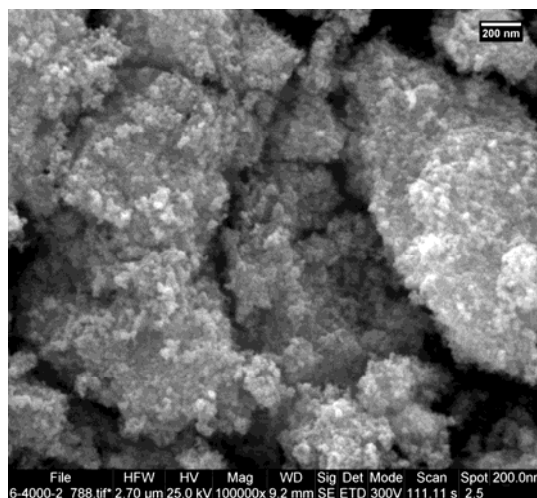
برای انجام آزمایش‌های استری کردن الکل‌های چرب لائوریل الکل و ستیل الکل، ابتدا به طور آزمایشی استری کردن بوتانول نرمال انجام شد. در مرحله بعد با نتیجه‌های بهینه واکنش استری کردن بوتانول، نسبت به سنتز لائوریل استات و ستیل استات با به کارگیری کاتالیست‌های قلع (II) اکسید دوآبه و قلع (II) اکسید بی‌آب اقدام شد.

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards

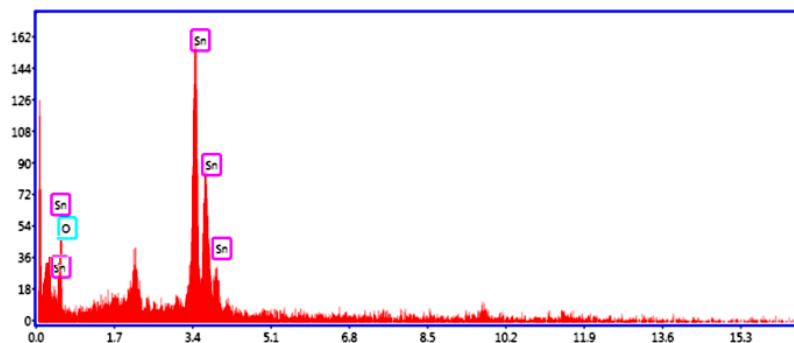
شکل ۳ طیف EDS نانوذره های قلع (II) اکسید سنتز شده را نشان می دهد. پیک های مربوط به قلع و اکسیژن در این طیف نشان داده شده است. همچنین، مقدار عناصر موجود در نمونه بر پایه درصد های وزنی و اتمی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ درصد های وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
Sn	۷۸٫۵۲	۴۰٫۴۹
O	۱۹٫۹۳	۵۷٫۶۶



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذره های قلع (II) اکسید سنتز شده با عصاره گیاه پونه کوهی



شکل ۳ طیف EDS نانوذره های قلع (II) اکسید سنتز شده با عصاره گیاه پونه کوهی

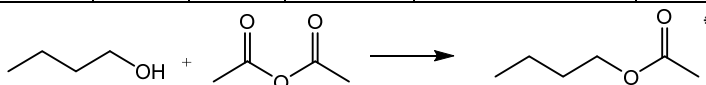
میلی لیتر محلول قلیایی سود ۰/۵ مولار افزوده شد تا سامانه دو فاز و خنثی شود. محلول دو فاز درون قیف جداکننده ریخته شد و در نهایت لایه آبی و آلی آن جدا شد. لایه آلی تحت خلأ تبخیر شد و ۹٫۸۷ گرم فراورده معطر با بازده ۸۵٪ به دست آمد. نتایج های دیگر واکنش های استری کردن بوتانول نرمال در شرایط متفاوت در جدول ۲ آمده است.

#### سنتز استر بوتیل استات

برای آزمایش های استری کردن، ابتدا بوتانول نرمال (۷٫۴ گرم، ۰/۱ مول) و استیک انیدرید (۱۰/۲ گرم، ۰/۱ مول) درون بالن قرار گرفت. سپس، هیدروکلریک اسید (۳۷٪، ۳ قطره) به محلول درون بالن افزوده شد. واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰ °C هم خورد. پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک واپایش شد. در پایان، برای جداسازی فراورده، ۱۰

جدول ۲ واکنش بوتانول و استیک انیدرید\* در شرایط عملیاتی متفاوت

ردیف	نسبت مولی مواد اولیه استیک انیدرید : بوتانول	کاتالیست	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۱ : ۱	-	۲۵	۶۰	-
۲	۱ : ۱	HCl (37%)	۲۵	۶۰	۳۵
۳	۱ : ۱	HCl (37%)	۵۰	۶۰	۵۴
۴	۱ : ۱	HCl (37%)	۶۰	۶۰	۸۵
۵	۱ : ۱	HCl (37%)	۷۰	۶۰	۸۱
۶	۱ : ۱	HCl (37%)	۶۰	۱۲۰	۷۵
۷	۱ : ۱٫۵	HCl (37%)	۶۰	۶۰	۸۶
۸	۱ : ۱	CH <sub>3</sub> COOH	۶۰	۶۰	۷۰
۹	۱ : ۱	SnO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	۶۰	۶۰	۶۲
۱۰	۱ : ۱	SnO	۶۰	۶۰	۸۵



عنوان یک کاتالیست همگن با ماهیت آلی برای مقایسه با هیدروکلریک اسید با ماهیت معدنی استفاده شد که در مقایسه با آن بازده کمتری داشت (جدول ۲، ردیف ۸). در پایان، از قلع (II) کلرید دوآبه و قلع (II) کلرید بی‌آب سنتز شده در قسمت اول این پژوهش، به‌عنوان کاتالیست ناهمگن با ماهیت اسید لوئیس استفاده شد. استفاده از مقادیر کاتالیستی قلع (II) کلرید بی‌آب (۰٫۰۵ گرم) با نتیجه‌های بهتری در مقایسه با قلع (II) کلرید دوآبه همراه بود (جدول ۲، ردیف‌های ۹ و ۱۰).

#### سنتز استر لائوریل استات

با بهره‌گیری از شرایط بهینه واکنش‌های استری کردن بوتانول نرمال، نسبت به استری کردن الکل چرب لائوریل الکل با استیک انیدرید اقدام شد. بدین منظور، لائوریل الکل به‌عنوان یک الکل چرب (۹۳۲/۹۹ گرم، ۰٫۰۵ مول) و استیک انیدرید (۵۱۰۴/۵ گرم، ۰٫۰۵ مول) درون بالن ریخته شد. سپس، هیدروکلریک اسید (۳۷٪، ۳ قطره) به محلول درون بالن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای °C ۶۰ هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک کنترل شد.

با توجه به جدول ۲، واکنش بوتانول و استیک انیدرید در غیاب کاتالیست نتیجه خاصی نداشت و پس از گذشت ۱ ساعت، واکنشی انجام نشد (جدول ۲، ردیف ۱). نسبت مولی واکنشگرهای استیک انیدرید و بوتانول، کاتالیست، و دما از متغیرهای این واکنش بودند و پیشرفت واکنش‌ها با روش سوانگاری لایه نازک واپایش شد. واکنش در دماهای متفاوت در حضور هیدروکلریک اسید (۳۷٪، ۳ قطره) انجام شد که بهترین نتیجه در دمای °C ۶۰ به‌دست آمد (جدول ۲، ردیف‌های ۲ تا ۵). افزایش زمان از ۶۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه موجب افزایش بازده نشد (جدول ۲، ردیف ۶). به‌دلیل ماهیت تعادلی بودن سازوکار واکنش استری‌شدن، افزایش زمان واکنش می‌تواند منجر به افزایش واکنش برگشت کمک کند. بنابراین، زمان ۶۰ دقیقه زمان بهینه در نظر گرفته شد. افزایش مقدار مولی استیک انیدرید از ۱ به ۱٫۵ نیز با افزایش چشمگیر در بازده همراه نبود (جدول ۲، ردیف ۷). بنابراین، از دید اقتصادی و زیست‌محیطی، نسبت مولی برابر از واکنش‌دهنده‌ها به‌عنوان نسبت مولی بهینه در نظر گرفته شد. از استیک اسید نیز به-

محلول دوفازی درون قیف جداکننده ریخته شد و در نهایت لایه آبی و آلی آن جدا شد. لایه آلی تحت خلأ تبخیر شد تا ۰/۹۵ گرم فراورده لائوریل استات با بازده ۸۳٪ به دست آید.

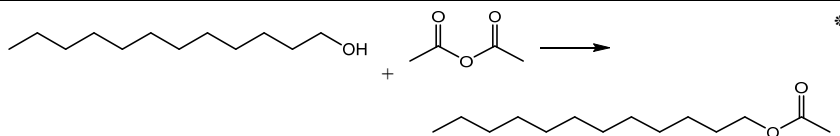
برای مقایسه، کاتالیست همگن هیدروکلریک اسید غلیظ نیز استفاده شد. بازده واکنش با قلع (II) اکسید دوآبه در مقایسه با هیدروکلریک اسید پایین تر است که به احتمال به دلیل قدرت اسیدی بالاتر و همگن بودن کاتالیست در شرایط واکنش است (جدول ۳، ردیف های ۲ و ۳). با توجه به گرانروی بالای لائوریل الکل، واکنش در دمای ۸۰ °C با بازده کلی بیشتری همراه شده است (جدول ۳، ردیف های ۳-۵). استفاده از قلع (II) اکسید بی آب (۰/۰۵ گرم) در دمای ۸۰ °C موجب افزایش چشمگیری در بازده حتی بیشتر از هیدروکلریک اسید شده است (جدول ۳، ردیف ۴). تغییر نسبت مولی واکنش دهنده ها با افزایش مقدار استیک انیدرید تغییر چندانی در بازده ایجاد نکرد (جدول ۳، ردیف ۵).

در پایان، برای جداسازی فراورده در یک سامانه دو فازی، ۱۰ میلی لیتر محلول قلیایی سود ۰/۵ مولار افزوده شد تا خنثی شود. محلول دو فازی درون قیف جداکننده ریخته شد و در نهایت لایه آبی و آلی آن جدا شد. لایه آلی تحت خلأ تبخیر شد و ۰/۸۶ گرم فراورده با بازده ۷۵٪ به دست آمد.

همچنین، این واکنش در حضور کاتالیست قلع (II) اکسید دوآبه و قلع (II) اکسید بی آب انجام شد که نتیجه های آن نیز در جدول ۳ آمده است. به طور خلاصه، لائوریل الکل به عنوان یک الکل چرب (۰/۹۳ گرم، ۰/۰۰۵ مول) و استیک انیدرید (۰/۵۱ گرم، ۰/۰۰۵ مول) درون بالن ریخته شد. سپس، نانوذره های قلع (II) اکسید بی آب (۰/۰۵ گرم) به محلول درون بالن افزوده شد. واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ °C انجام شد. پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک کنترل شد. کاتالیست با صافش جدا شد. در پایان، برای جداسازی فراورده و تشکیل سامانه دوفازی برای استخراج فراورده، محلول قلیایی سود ۱ مولار افزوده شد.

جدول ۳ واکنش لائوریل الکل و استیک انیدرید\*

بازده (%)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	کاتالیست	نسبت مولی مواد اولیه استیک انیدرید : لائوریل الکل	ردیف
۷۵	۶۰	۶۰	HCl (37%)	۱ : ۱	۱
۴۶	۶۰	۶۰	SnO.2H <sub>2</sub> O	۱ : ۱	۲
۶۷	۶۰	۸۰	SnO.2H <sub>2</sub> O	۱ : ۱	۳
۸۳	۶۰	۸۰	SnO	۱ : ۱	۴
۸۵	۶۰	۸۰	SnO	۱ : ۱/۵	۵



انیدرید (۱/۰۲ گرم، ۰/۰۱ مول) درون بالن ریخته شدند. سپس، از نانوذره های قلع (II) اکسید بی آب (۰/۰۵ گرم) به محلول درون بالن افزوده شد. واکنش به مدت ۱ ساعت تحت شرایط متفاوت انجام شد که نتیجه های مربوط در جدول ۴ آمده است.

سنتر استر ستیل استات

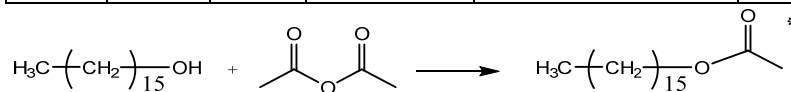
در یک فعالیت جداگانه، استری کردن الکل چرب ستیل الکل با استیک انیدرید نیز انجام شد. بدین منظور، ستیل الکل به عنوان یک الکل چرب (۲/۴۲ گرم، ۰/۰۱ مول) و استیک

جدانکنده ریخته شد و لایه آبی و آلی آن جدا شد. لایه آلی پس از آب‌گیری روی سدیم سولفات، تحت خلأ تبخیر شد و فرآورده ستیل استات به دست آمد.

پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک واپایش شد. در پایان، پس از صافش و جداسازی کاتالیست جامد، محلول قلیایی سود ۰/۵ مولار افزوده شد. محلول دوفازی درون قیف

جدول ۴ واکنش ستیل الکل و استیک انیدرید\*

ردیف	نسبت مولی مواد اولیه استیک انیدرید : ستیل الکل	کاتالیست	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۱ : ۱	HCl (37%)	۸۰	۶۰	۴۵
۲	۱ : ۱	SnO	۸۰	۶۰	۵۱
۳	۱ : ۱	SnO	۸۰	۱۲۰	۷۸
۴	۱ : ۱	SnO	۹۰	۱۲۰	۸۱
۵	۱ : ۱/۵	SnO	۹۰	۱۲۰	۸۸
۶	۱ : ۲	SnO	۹۰	۱۸۰	۸۱
۷	۱ : ۱/۵	SnO (بازیافت ۱)	۹۰	۱۲۰	۸۵
۸	۱ : ۱/۵	SnO (بازیافت ۲)	۹۰	۱۲۰	۸۴



کاتالیست بازیافت‌شده انجام شد (جدول ۴، ردیف‌های ۷ و ۸). این نتیجه‌ها نشان داد که قلع (II) اکسید بی‌آب بازیافت‌شده، همچنان قدرت کاتالیستی بالایی داشت و فرآورده، بدون کاهش چشمگیری در بازده به دست آمد. قلع (II) اکسید دی‌استات قهوه‌ای‌رنگ تولیدشده در پایان واکنش، با صافش ساده از مخلوط واکنش جدا شد و پس از شست‌وشو با آب (۲×۱۰ میلی‌لیتر) و استون (۲×۱۰ میلی‌لیتر)، در آون ۷۰ به مدت ۲ ساعت قرار داده شد تا رسوب قلع (II) اکسید دی‌استات قهوه‌ای رنگ به دست آید. سپس رسوب به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰ قرار داده شد تا رسوب قلع (II) اکسید بی‌آب خشک و سفیدرنگ به دست آید. این جامد در هاون به خوبی ساییده شد تا به حالت پودری شکل همگن درآید. سپس برای استفاده در واکنش‌های بعدی در یک ظرف دربسته به دور از رطوبت نگهداری شد.

واکنش ستیل الکل و استیک انیدرید، به دلیل ماهیت جامد ستیل الکل نیاز به شرایط عملیاتی سخت‌تر نسبت به واکنش‌های پیشین است (جدول ۴). افزایش زمان واکنش از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه موجب افزایش بازده شد (جدول ۴، ردیف ۳). همچنین افزایش دما از ۸۰ °C به ۹۰ °C موجب افزایش بازده شد (جدول ۴، ردیف ۴). از طرفی افزایش نسبت مولی استیک انیدرید تحت شرایط پهنه دما و زمان، با افزایش بازده همراه بود (جدول ۴، ردیف ۵)، ولی افزایش نسبت مولی استیک انیدرید تا دو برابر و همچنین، افزایش زمان واکنش تا ۱۸۰ دقیقه، موجب افزایش بازده نشد که می‌تواند به دلیل ماهیت تعادلی واکنش استری کردن باشد.

بررسی امکان بازیافت و به‌کارگیری دوباره کاتالیست

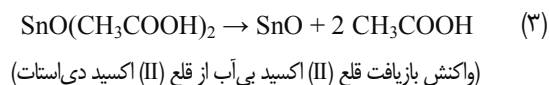
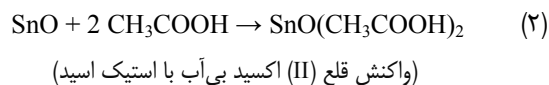
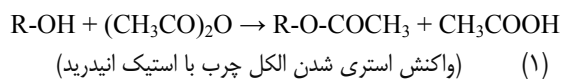
برای بررسی بازیافت کاتالیست ناهمگن جامد و امکان به‌کارگیری آن در چرخه‌های بعدی، دو واکنش متوالی با



بررسی سازوکار واکنش

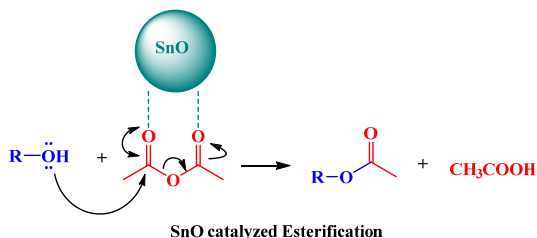
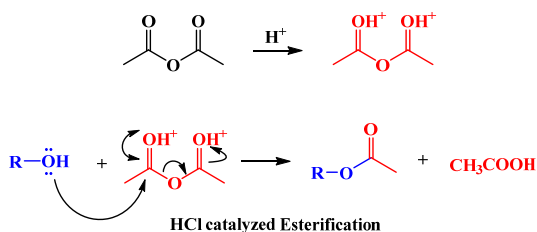
استفاده از قلع (II) اکسید بی آب به عنوان اسید لوییس، بازده واکنش استری کردن الکل های چرب را به گونه چشمگیری افزایش می دهد. تسهیل واکنش استری کردن الکل های چرب با قلع (II) اکسید بی آب می تواند به دلیل نقش دوگانه و همزمان اسید لوییس باشد. ابتدا اوربیتال های d خالی از الکترون قلع در قلع (II) اکسید بی آب، با پذیرش جفت الکترون غیرپیوندی اکسیژن ها در استیک انیدرید، گروه کربونیل را آماده حمله نوکلئوفیلی گروه هیدروکسیل در الکل چرب می کنند (شکل ۴).

بازیافت قلع (II) اکسید دی استات به عنوان یک جامد قهوه ای رنگ، می توان این ترکیب را با گرمادهی در  $110^{\circ}\text{C}$  دوباره به قلع (II) اکسید بی آب سیاه رنگ تبدیل کرد (واکنش ۳) که قابلیت به کارگیری به عنوان کاتالیست در واکنش های مشابه متوالی را دارد.



نتیجه گیری

استفاده از گیاهان به عنوان منابع تجدیدپذیر، دوستدار محیط زیست، در دسترس و ارزان برای تهیه نانومواد مورد توجه ویژه ای قرار گرفته است. با توجه به نتیجه های به دست آمده در این پژوهش می توان گفت استفاده از عصاره گیاه پونه کوهی برای سنتز سبز نانوذره های قلع (II) اکسید مناسب است. این نتیجه با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) تایید شد. همچنین، نتیجه های این پژوهش نشان داد که قلع (II) اکسید بی آب سنتز شده از روش سبز، به عنوان کاتالیست برای واکنش استری کردن الکل های چرب بسیار مناسب است. بازده بالا، عدم استفاده از حلال های آمینی گران قیمت و سمی، سادگی روش سنتز کاتالیست، سادگی روش استری کردن با به کارگیری کاتالیست، سادگی بازیافت کاتالیست، و به کارگیری دوباره کاتالیست در واکنش های متوالی، از مزایای این کاتالیست است.



شکل ۴ سازوکار واکنش استری شدن الکل در حضور کاتالیست برونشتد اسید همگن (بالا)، و در حضور کاتالیست اسید لوییس ناهمگن (پایین)

از طرفی، قلع (II) اکسید بی آب با واکنش با استیک اسید آزاد شده در واکنش استری شدن (واکنش ۱)، این ترکیب را از محیط واکنش خارج می کند و موجب پیشرفت واکنش به سمت راست معادله می شود (واکنش ۲). در خلال پیشرفت واکنش رنگ تیره قلع (II) اکسید بی آب به رنگ قهوه ای قلع (II) اکسید دی استات تبدیل می شود. جالب آنکه پس از جداسازی و

تهران که ما را در اجرای هر چه بهتر این پژوهش یاری کردند  
صمیمانه کمال سپاسگزاری و قدردانی را داریم.

## سپاسگزاری

بدین وسیله از معاونت پژوهشی سازمان جهاد دانشگاهی

## مراجع

- [1] Jadoun, S.; Arif, R.; Jangid, N.K.; Meena, R.K.; Environ. Chem. Lett. 19(1), 355-374, 2021.
- [2] El Shafey; A.M.; Green Process. Synth. 9(1), 304-339, 2021.
- [3] Mittal, A.K.; Chisti, Y.; Banerjee, U.C.; Biotechnol. Adv. 31(2), 346-356, 2013.
- [4] Soni, V.; Raizada, P.; Singh, P.; Cuong, H.N.; Rangabhashiyam, S.; Saini, A.; Saini, R.V.; Van Le, Q.; Nadda, A.K.; Le, T.T.; Nguyen, V.H.; Environ. Res. 202, 111622, 2021.
- [5] Virkutyte, J.; Varma, R.S.; Chem. Sci. 2(5), 837-846, 2011.
- [6] Borodina, I.; Holkenbrink, C.; Dam, M.I.; Löfstedt, C.; DTU DTU Library 2018.
- [7] Zhang, W.; Lee, J.H.; Younes, S.H.; Tonin, F.; Hagedoorn, P.L.; Pichler, H.; Baeg, Y.; Park, J.B.; Kourist, R.; Hollmann, F.; Nat. Commun. 11(1), 1-8, 2020.
- [8] Sert, E.; Buluklu, A.D.; Karakuş, S.; Atalay, F.S.; Chem. Eng. Process. 73, 23-28, 2013.
- [9] Kolah, A.K.; Asthana, N.S.; Vu, D.T.; Lira, C.T.; Miller, D.J.; Ind. Eng. Chem. Res. 47(15), 5313-5317, 2008.
- [10] Rizvi, S.A.H.; George, J.; Reddy, G.V.; Zeng, X.; Guerrero, A.; Insects 12(484), 1-26, 2021.
- [11] Mutlu, V.N.; Yilmaz, S.; Appl. Catal. 522, 194-200. 2016.
- [12] Bombos, D.; Bombos, M.; Bolocan, I.; Vasilievici, G.; Zaharia, E.; Rev. Chim. 61, 784-787, 2010.
- [13] Gao, S.; Ren, F.Y.; Xie, W.H.; He, L.N.; Li, H.R.; J. Am. Oil Chem. Soc. 99(1), 91-99, 2022.
- [14] Singh, D.; Patidar, P.; Ganesh, A.; Mahajani, S.; Ind. Eng. Chem. Res. 52(42), 14776-14786, 2013.
- [15] Tan, J.; Lu, T.; Zhang, J.; Xie, B.; Chen, M.; Zhu, X.J.; Taiwan Inst. Chem. Eng. 86, 18-24, 2018.
- [16] San Kong, P.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W.; Rev. Chem. Eng. 31(5), 437-451, 2015.
- [17] Oprescu, E.E.; Bombos, D.; Dragomir, R.E.; Stepan, E.; Bolocan, I.; Rev. Chim, 66(6), 864-867, 2015.
- [18] Bhande, S.S.; Gaikwad, S.L.; Pawar, B.G.; Shaikh, A.; Kolekar, S.S.; Joo, O.S.; Han, S.H.; J. Nanoeng. Nanomanuf 3(3), 237-242, 2013.

## Synthesis of tin (II) oxide nanoparticles using oregano plant extract and its application in fatty alcohols esterification

S. Mohseni Tavana<sup>1</sup>, K. Amirsadeqi<sup>2</sup>, R. Kiani-Anboui<sup>3</sup>, E. Bohloulbandi<sup>4</sup>  
and M. H. Ghasemi<sup>4,\*</sup>

1. M.Sc. Student of Organic Chemistry, Al-Zahra University, Tehran, Iran.

2. M.Sc. Student of Analytical Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

3. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

4. Assistant Prof. of Applied Chemistry Research Group, ACECR-Tehran Organization, Tehran, Iran.

**Abstract:** The aim of this research is to use oregano plant extract as an economical and safe green alternative for the synthesis of tin (II) oxide nanoparticles and its application in the esterification of fatty alcohols. Thus, for the synthesis of tin (II) oxide nanoparticles, oregano plant extract and tin (II) chloride were used. The obtained tin (II) oxide nanoparticles were used as nanocatalysts in the esterification of fatty alcohols. Using equivalent amounts of acetic anhydride: lauryl alcohol (1:1) in solvent-free conditions, at 80°C for 60 minutes, lauryl acetate ester was synthesized (Ra=83%). By using cetyl alcohol and increasing temperature to 90°C for 120 minutes, cetyl acetate ester was synthesized (Ra=81%). Lauryl acetate and cetyl acetate are in the formulation of many insect sex pheromones and can be used as attractants in traps for monitoring and trapping agricultural pests. The results of this research showed that anhydrous tin (II) oxide synthesized by the green method was suitable for catalyzing the esterification reaction of fatty alcohols. High efficiency, no use of expensive and toxic amine solvents, simplicity of the catalyst synthesis and recycling, simplicity of the esterification method using the catalyst, and reuse of the catalyst in consecutive reactions (3 consecutive reactions with 88, 85 and 81% efficiency, using acetic anhydride: lauryl alcohol 1.5:1) is one of the advantages of the method.

**Keywords:** Tin (II) oxide nanoparticle, Oregano, Esterification, Fatty alcohol, Insect sex pheromone.