

مقاله پژوهشی

سنتز نانوساختار چارچوب‌های آلی کووالانسی سولفون‌شده به عنوان کاتالیزور در تهیه مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن

راضیه فارسی^۱، محمد کاظم محمدی^{۱*} و سیدجعفر سقائزاد^۲

۱- گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

۲- گروه شیمی، پژوهشکده تکنولوژی تولید جهاد دانشگاهی خوزستان

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۸/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۱۰/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۱۰/۲۹

چکیده

در این پژوهش، نانوساختار چارچوب‌های آلی کووالانسی سولفون‌شده ($\text{COF-SO}_3\text{H}$) به عنوان یک کاتالیزگر نوین بسیار فعال برای تهیه مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تهیه نانوساختار $\text{COF-SO}_3\text{H}$ متخلخل غنی از آمین از طریق واکنش (Schiff base) در شرایط سالوترومال از ملامین (MA) و ترفتالالدهید (TA) استفاده شد. سپس با استفاده از آنالیزهای FT-IR، TGA، EDX، SEM و BET ساختار و خصوصیات کاتالیزور $\text{COF-SO}_3\text{H}$ شناسایی شد. نتایج آنالیز حرارتی وزن‌سنجی نشان داد که $\text{COF-SO}_3\text{H}$ تهیه شده دارای پایداری حرارتی بالا (294°C) می‌باشد. همچنین با استفاده از نمودار تخلخل سنجی جذب و واجذب نانوساختار $\text{COF-SO}_3\text{H}$ مشخص گردید که سطح فعال مطلوب $79/327 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ، حجم کلی حفرات معادل $0/4474 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ و قطر متوسط حفرات $22/562 \text{ nm}$ می‌باشد. اندازه ذرات کاتالیزگر با استفاده از آنالیز SEM در مقیاس نانو 10 nm بوده و بازیافت ساده کاتالیزگر (حداقل ۵ بار قابل استفاده مجدد) از مزایای این کاتالیزگر می‌باشد. استفاده از این نانوساختار منجر به تهیه ترکیبات متنوع از مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن با بهره بالا ۸۹٪ و بازه زمانی ۵-۱۰ min می‌شود. روش مورد استفاده در این تحقیق دارای مزایایی از جمله غیرسمی بودن کاتالیزور، قابلیت بازیافت کاتالیزور، زمان کوتاه واکنش، سنتز آسان و بازده بالا می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانومتخلخل، ملامین، ترفتالالدهید، کاتالیزور اسیدی، اسید کلروسولفونیک، مشتقات زانتن.

۱- مقدمه

کاتالیست کردن فرآیندهای شیمیایی در مصرف انرژی صرفه‌جویی کرد و همچنین توسط کاتالیزگرها می‌توان میزان تشکیل محصولات مورد نظر را افزایش داد و از ایجاد فرآورده‌های جانبی جلوگیری کرد. از این رو هست که کشف و استفاده از مواد نانومتخلخل برای ساخت کاتالیزورهای

در جوامع امروزی، یکی از مباحث اصلی در حفاظت از محیط زیست، طراحی کاتالیزگرهایی مطابق با استانداردهای زیست‌محیطی است چرا که به کمک آن‌ها می‌توان با

* عهده‌دار مکاتبات: محمد کاظم محمدی

نشانی: زاهدان، خیابان دانشگاه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تلفن: ۰۵۴-۳۱۱۳۶۳۳۹، دورنگار: ۰۵۴-۳۱۱۳۶۳۳۹، پست الکترونیکی: mohamadkazemmohamadi@gmail.com

واکنش جفت شدن سوزوکی-میورا ارائه گردید [۱۲،۱۳] و پس از آن COFهای متعددی به عنوان کاتالیزورهای شیمیایی برجسته مانند Pd/H₂P-Bph-COF [۱۴]، Salen-COFs [۱۵]، COF-Py-An [۱۶]، BF-COFs [۱۷]، COF-SQ [۱۸]، VO-TAPT-2,3-DHTA [۲۰]، به ترتیب برای کاتالیز کردن دامنه گسترده واکنش های شیمیایی از جمله واکنش های جفت شدن سوزوکی-میورا، هنری، دیلدز-آلدر، تراکم نووناگل، افزایشی مایکل، مانیک، بیگینلی گزارش شده است. از طرف دیگر یکی از روش های سنتز ایده آل استفاده از واکنش های چند جزئی تک ظرفی می باشد که در دهه های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. واکنش های چند جزئی به دسته ای از واکنش های شیمیایی گفته می شود که در آن بیش از دو ماده اولیه با یکدیگر واکنش داده و یک محصول واحد تولید می شود بطوری که در محصول نهایی قسمت های عمده ساختار مولکول های اولیه وجود دارد. واکنش های استریکر، هانش، بیگینلی، مانیک از نمونه های واکنش های چند جزئی می باشد. استفاده از COF به عنوان کاتالیزور قابل بازیافت در واکنش های چند جزئی به ندرت گزارش شده است و در این پژوهش ارائه شده برای اولین بار مشتقات زانتن با استفاده از واکنش های چند جزئی در حضور کاتالیزور جدید COF-SO₃H مورد بررسی قرار گرفت. زانتن ها جزء دسته مهمی از هتروسیکل های فعال از نظر زیستی بوده و به دلیل داشتن نقش های فراوان مانند کاربرد در صنایع رنگ، فناوری لیزر و خواص درمانی و بیولوژیکی توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است [۲۱-۲۳]. بنابراین، توسعه انتخاب یک کاتالیزور مناسب جهت سنتز آسان این هتروسیکل ها از اهمیت بسیاری برخوردار هستند. طی بررسی تحقیقات پیشین رایج ترین روش سنتز زانتن دیون ها شامل تراکم آلدهیدها با β-نفтол در حضور کاتالیزگرهای مانند: H₂SO₄ در آب، PMA-SiO₂، L-Pyrrolidine-2-carboxylic acid، Melamine trisulfonic acid sulfate (LPCAS) و Fe₃O₄@SiO₂-SO₃H و Cu_x-Cr_{100-x}-MOF (MTSA)،

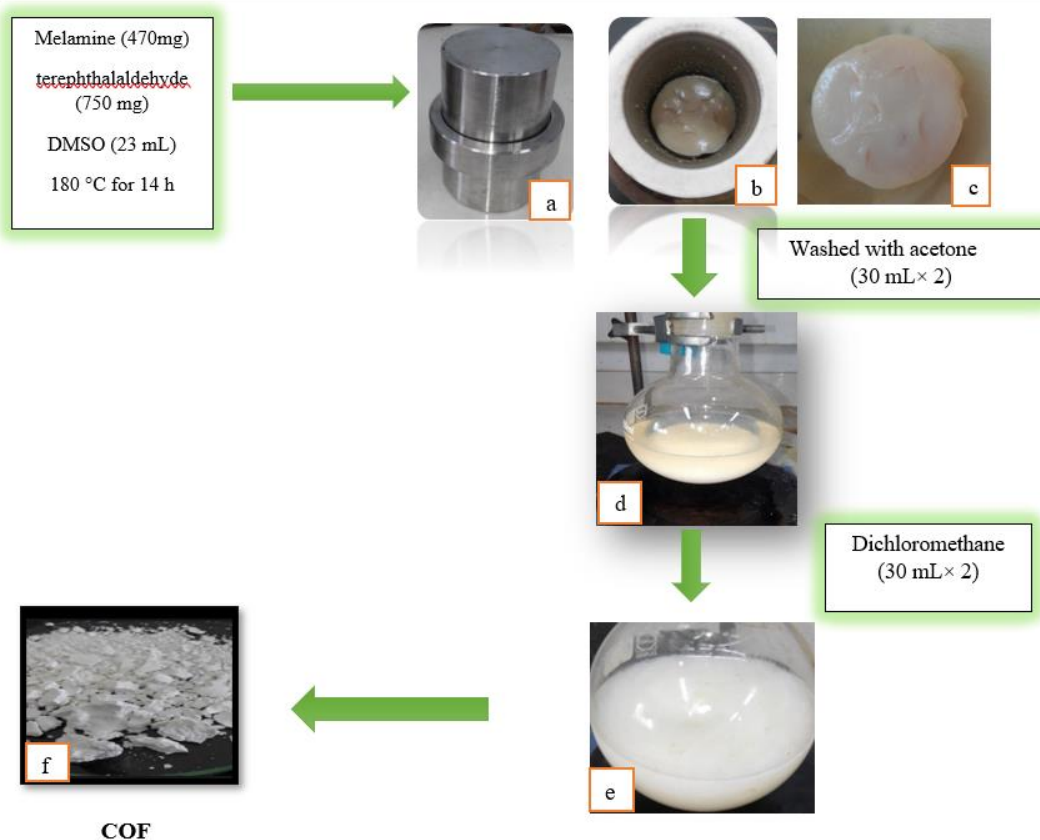
بسیار فعال و گزینش پذیر یکی از پیشرفت های بزرگ صنعت کاتالیزور طی دو دهه گذشته بوده، چرا که مواد نانومتخلخل به دلیل دارا بودن حفراتی در مقیاس نانو دارای سطح ویژه زیاد و ساختار گزینش پذیری هستند و برای این منظور ایده آل هستند [۱-۳]. Covalent Organic Frameworks (COF) به معنی چارچوب های آلی کووالانسی یکی دیگر از مواد نانومتخلخل نوظهوری است که بر مبنای اتصال زنجیره های آلی به یکدیگر استوار می باشند، ساختاری مشابه با MOFها دارد اما بر خلاف جاذب های MOF به جای استفاده از مواد معدنی، از اجزای سبکی همچون بور، نیتروژن، کربن و اکسیژن که دارای قابلیت ایجاد پیوندهای قوی کووالانسی هستند در ساختار اصلی آنها استفاده گردیده است. COFها اولین نمونه هایی با دارای توانایی قابلیت کنترل پیوند کووالانسی می باشد، که منجر به گسترش جامدات آلی کووالانسی و خواص آنها می شود. آنها اخیرا نمونه ای از یک پلت فرم مولکولی برای طراحی مواد آلی نویدبخش برای ذخیره گاز، کاتالیست و برنامه های کاربردی دیگر می باشند. بسته به ابعاد بلوک های ساختمانی، COFها می توانند به COFهای دو بعدی (2D) یا سه بعدی (3D) طبقه بندی شوند [۴-۷]. خواص جذاب آنها از جمله سطح آزاد بسیار بالا، تخلخل زیاد، چگالی پایین، قیمت کم مواد اولیه، روش سنتز آسان و داشتن ثبات حرارتی و شیمیایی بالا، COFها را قادر می سازد تا در زمینه ذخیره سازی انرژی، جذب گاز، دارورسانی و کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرد [۸-۱۰]. برگشت پذیری دینامیکی واکنش های آلی، تنوع بلوک های ساختمانی، حفظ هندسه، سه عامل کلیدی هستند که در ایجاد انگیزه برای طراحی رتیکولار و سنتز COFها نقش دارند. ساختار این نوع جاذب ها برای اولین بار در سال ۲۰۰۵ میلادی توسط یاقی و همکارانش ارائه گردید که از واکنش تراکمی بین دی برونیک اسید و هگزا هیدروکسی تری فنیل حاصل گردیده است [۱۱]. گزارش کاربرد کاتالیزوری COF برای اولین بار در سال ۲۰۱۱ توسط وانگ و همکارانش به نام Pd/COF-LZU₁ به عنوان کاتالیزور برای

(EDS) بوسیله همین دستگاه که مجهز به میکروآنالیز EDS نسل دوم مدل SAMX، ساخت فرانسه، می‌باشد انجام گردید. برای تعیین اندازه سطح، قطر و حجم حفرات کاتالیزور از دستگاه ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن مدل BELSORP MINI II ساخت شرکت Bel ژاپن، استفاده شد. در این مطالعه، تجزیه گرمائزنی نمونه‌های سنتز شده با مدل U.K PL-ThermalSciences PL-STA 1500 بدست آمد. تمام نقطه ذوب‌هایی که در این پروژه اندازه‌گیری شده‌اند به صورت تصحیح نشده بوده و برحسب درجه سانتیگراد می‌باشند. نقطه ذوب‌ها در لوله‌های موئین سرباز با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب Elecrtorhrmal.9100 تعیین شده‌اند. برای تعیین زمان انجام واکنش، اطمینان از خلوص محصولات واکنش و همچنین ماده اولیه از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) استفاده شد که از شرکت مرک خریداری شده بود. لامپ UV مورد استفاده دارای طول موج 264 و 955 nm ساخت شرکت فیلیپ بود. در ابتدا ملامین (۴۷ mg، ۳/۷۳ mmol) و ترفتالالددئید (۷۵۰ mg، ۵/۵۹۹ mmol) از طریق یک روش سالووترمال در حلال DMSO (۲۳ ml) حل شده و سپس در اتوکلاو آزمایشگاهی (شکل a) با پوشش تفلون در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۱۴ h قرار داده شد. در مرحله بعد محصول جامد بدست آمده (شکل b,c) با استون اضافی (۳۰ میلی‌لیتر، ۲ بار (شکل d)) و دی‌کلرومتان (۳۰ ml، ۲ بار (شکل e)) شسته شد. در نهایت، پودر سفیدی بدست آمده (شکل f) به مدت ۶ h در آون در دمای ۶۰ °C خشک شد (شکل ۱) [۳۰]. سولفوناسیون COF با استفاده از اسید کلروسولفونیک انجام شد. در این مرحله از سنتز، ۵/۵ g COF را در ۲۰ ml کلروفرم در یک ارلن ۲۵ ml ته‌گرد در روی استیرر بدون دما به مدت ۱ h قرار داده و سپس ۵ ml کلروسولفونیک اسید را در CH₂Cl₂ (۱۰ ml) اضافه کرده و به صورت قطره‌ای در مدت زمان ۲ h در دمای اتاق به ظرف واکنش اضافه شد. در نهایت، کاتالیزور تهیه شده چندین بار با کلروفرم شسته و در آون به مدت ۶ h در دمای ۶۰ °C قرار داده شد.

[۲۹-۲۴] و غیره می‌باشد. با این وجود در برخی از روش‌های موجود اشکالاتی از قبیل آلودگی‌های محیطی ناشی از استفاده حلال‌های آلی، زمان طولانی واکنش، سمی بودن شرایط واکنش، راندمان‌های غیر رضایت‌بخش و روش کار پیچیده، وجود دارد. با توجه به اهمیت ترکیبات زانتن‌ها، در این پژوهش ما روشی سبز و کارآمد را برای سنتز مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن با بازده بالا و در زمان کوتاه از تراکم آلدئیدهای مختلف و بتانفتول با استفاده از کاتالیزور جدید COF-SO₃H تحت شرایط دمای ۹۰ °C و عاری از حلال گزارش کردیم.

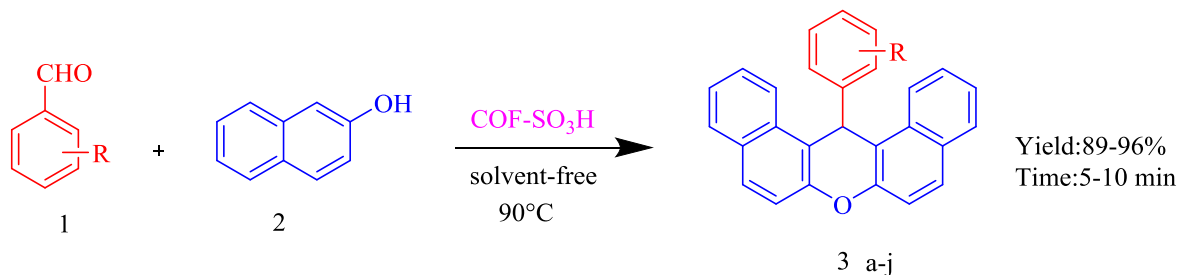
۲- فعالیت‌های تجربی

بررسی گروه‌های عاملی و طیف‌های IR توسط دستگاه PERKIN ELMER SPECTRUN RX1 در محدوده عدد موج 400-4000 cm⁻¹ با استفاده از قرص پتاسیم برماید گزارش شده است. طیف‌های ¹H NMR (۲۵۰-۵۰۰ MHz) و ¹³C NMR (۶۲/۵-۱۲۵ MHz) با دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه تشدید مغناطیس هسته‌ای FT-NMR مدل Bruker Avance DPX ساخت آلمان، با استفاده از تترامتیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی در حلال‌های (DMSO یا CHCl₃) ثبت شده‌اند. جابجایی شیمیایی (δ) برحسب قسمت در میلیون (ppm) و ثابت کوپلاژ (J) برحسب هرتز (Hz) گزارش شده‌اند. پیک‌ها با نمادهای یکتایی (s)، دوتایی (d)، سه‌تایی (t)، چهارتایی (q)، پیک پهن (br)، دوتایی دوشاخه شده (dd)، سه‌تایی دوشاخه شده (td) و چندتایی (m) گزارش شده‌اند. جهت تعیین الگوی ساختاری ماده نانوحفره سنتز شده، از دستگاه الگوهای XRD مدل Philips ساخت شرکت Philips کشور هلند (Time Per Step=1 s، step size=0.02 deg، ولتاژ ۴۰ kV، جریان ۳۰ mA) استفاده شد. طیف SEM با دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM با مدل MIRA III ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک گزارش شد. همچنین طیف‌سنجی تفکیک انرژی ایکس



COF

شکل ۱: سنتز COF.



شکل ۲: سنتز مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a-j) زانتن.

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصله تایید کرد که نانوساختار ساخته شده در نسبت مولی ۳:۲ برای ملامین (دو مول) به ترفتالدهید (سه مول) در مقایسه با نسبت‌های مولی سنتز شده، تشکیل یک ساختار متخلخل با سطح بالا را سبب می‌شود، و این مقدار انتخاب شد، چرا که مواد نانومتخلخل با سطح ویژه زیاد برای کاربرد کاتالیزوری و جاذب ایده آل هستند. بنابراین پیرو این مقاله انتخاب مقادیر مونومر ملامین و ترفتالدهید به نسبت دو به سه تهیه گردید و نانوساختار COF-SO₃H به راحتی در دو

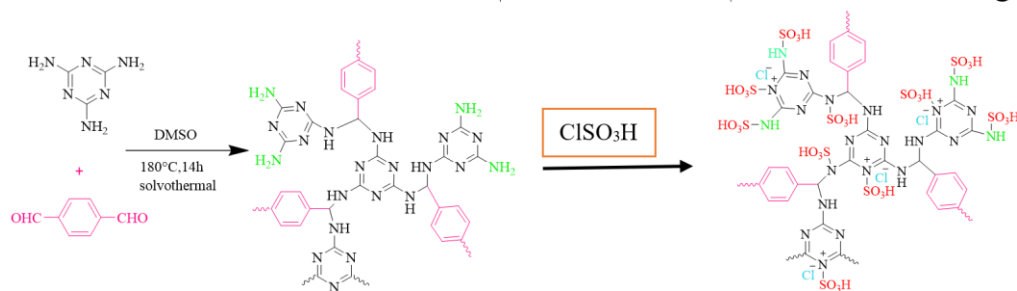
با استناد به مقاله (ژائو و همکارانش در سال ۲۰۱۵) برای بررسی ساختار پلیمر، نسبت مولی ملامین به ترفتالآلدئید تحت شرایط سالووترمال و دمای ۱۸۰ °C در مدت زمان ۱۰ h در سطح‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نسبت‌های تعیین شده شامل ۱:۳، ۲:۳، ۳:۳، ۴:۳، ۵:۳ می‌باشد، که در آن مقدار ملامین با نسبت مولی مختلف افزایش یافته است.

مرحله از طریق واکنش تشکیل ایمین بین ملامین و ترفتالالدئید و سپس سولفون شدن سنتز شد، که خواص برجسته ای مانند سطح بالا، ثبات حرارتی خوب، تراکم پایین و اسیدی شدن را فراهم می کند (شکل ۳). طیف سنجی تبدیل فوریه یک تکنیک اندازه گیری است که بوسیله آن، بر اساس اندازه گیری هم دوسی منبع تابشی، طیف بدست می آید. که در این عمل از اندازه گیری های قلمروی زمانی و فضایی تابش های الکترومغناطیسی استفاده می شود.

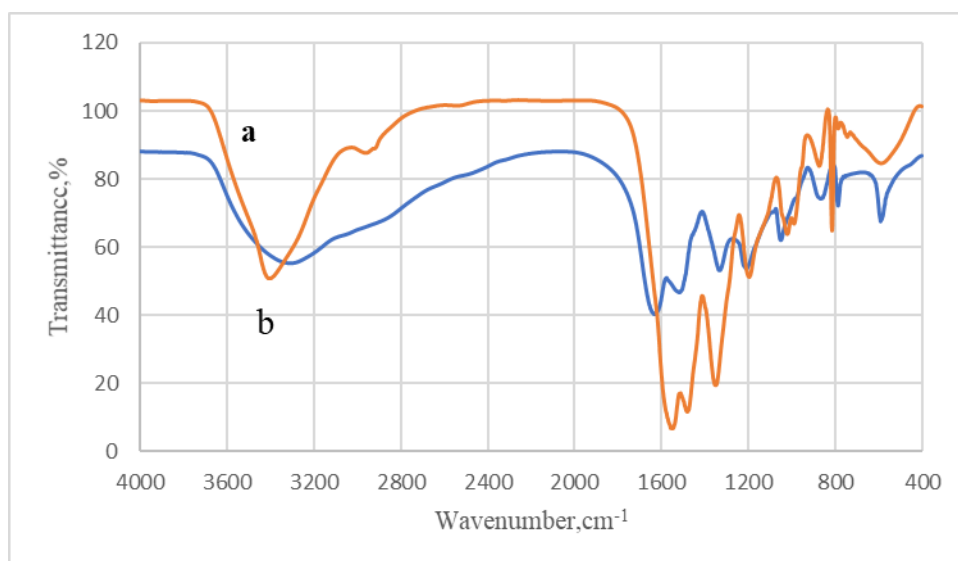
طیف مادون قرمز تبدیل شده فوریه (FTIR) COF سنتز شده و COF-SO₃H در شکل ۴ نشان داده شده است. در طیف IR، COF (شکل a)، ارتعاش کششی پیوند NH در ۳۴۰۸ cm⁻¹ که به صورت گسترده مشاهده می شود، به دلیل وجود پیوندهای NH متعدد در COF می باشد. حلقه های آروماتیک در پیک های ۱۵۴۸ و ۱۴۷۴ سانتی متر مشاهده می شوند. (ارتعاش (C=C) و (C=N)) در طیف (COF-SO₃H) شکل (b) می توان نوارهای حدود ۱۰۱۸-۱۲۰۰ cm⁻¹ را به ارتعاشات کششی SO₃H نسبت داد. این نتایج معرفی موفقیت آمیز گروه های SO₃H به چارچوب اصلی پلیمری COF را نشان می دهد. همچنین عملکرد موفقیت آمیز COF با گروه های SO₃H می تواند از طریق تجزیه و تحلیل EDX تایید شود. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX) یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه بکار می رود. در آنالیز EDX امکان شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه به شکل نیمه کمی وجود خواهد داشت. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است وجود گونه های O، N، C و S در COF-SO₃H بدست آمده تایید می شود. محتوای بارگیری گوگرد ۵/۵۶ درصد وزنی است و می توان از آن به عنوان معیار تایید عملکرد موفق سولفونیک اسید بر نانو ساختار COF دانست.

آنالیز وزن سنجی حرارتی، تکنیکی است که در آن مقدار مشخصی از ماده به عنوان تابعی از دما یا زمان تحت یک برنامه دما و اتمسفر کنترل شده، بررسی می شود. پایداری

حرارتی برای پلیمرهای COF سنتز شده و مواد سولفون شده COF-SO₃H با اندازه گیری TGA در محدوده دمای ۰ تا ۱۰۰۰ °C تعیین شده است. نمودارهای TG نمونه ها در شکل ۶ نشان داده شده است. برای COF شکل (a)، هیچ تجزیه ساختاری تا دمای ۴۳۲ °C وجود ندارد، که نشان دهنده پایداری دمایی این نانو ساختار می باشد، اما پس از آن، شکاف های چارچوب پلیمری COF شروع می شود که می تواند مربوط به خارج شدن گاز دی اکسید کربن، رطوبت و حلال محبوس در داخل پلیمر باشد. در نمودار حرارتی سنجی COF-SO₃H شکل (b) زیر ۲۰۰ °C کاهش وزن ۲۰ درصدی مشاهده می شود که به مولکول های آب جذب شده در نمونه نسبت داده می شود. پس از آن ساختار COF-SO₃H تا دمای ۲۹۴ °C پایدار بوده است که کاهش وزن در ابتدا به تدریج به دلیل شکستن گروه اسید سولفونیک و در نهایت برای تجزیه ساختار آلی COF ایجاد می شود. آنالیز BET یکی از روش های اندازه گیری و بررسی تخلخل های سطحی می باشد. از بین روش های مختلف مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET مبتنی بر جذب گاز می باشد. در این روش یک لایه کامل از مولکول های ماده جذب شونده روی سطح قرار می گیرند. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می توان سطحی که یک مولکول اشغال می کند را محاسبه نمود و بر اساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه گیری کرد. همان طور که در جدول ۱ مشخص است، مساحت سطح m²g⁻¹ COF ۱۶۶/۱۱^۱ و حجم منافذ کل حدود ۰/۴۳۵۲ cm³g⁻¹ بدست آمد. مساحت سطح قابل توجه COF نشان دهنده نانو ساختار بودن ترکیب بر اثر دارا بودن حفرات با سطح درونی بالا می باشد، و به دلیل داشتن مساحت سطح خوب به عنوان یک کاتالیزور نانومتخلخل مورد استفاده قرار می گیرد. اندازه قطر حفرات در ساختار COF ۱۰/۴۸ nm می باشد که با توجه به دسته بندی نانومتخلخل ها در تعریف آیوپاک، این مقدار در محدوده ۲-۵۰ nm می باشد و مزومتخلخل می باشد.



شکل ۳: سنتز COF-SO₃H.



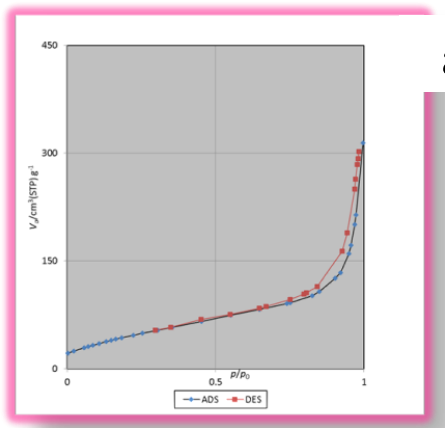
شکل ۴: (a) طیف IR مربوط به COF و (b) COF-SO₃H.



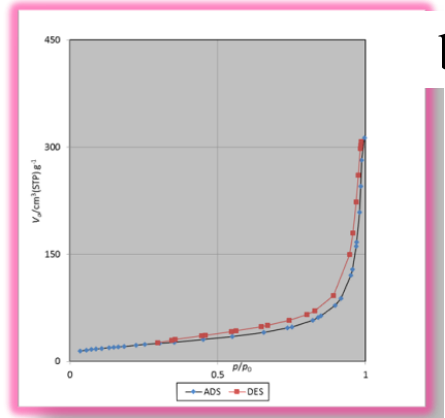
شکل ۵: نمودار طیف EDX ترکیب COF-SO₃H.

جدول ۱: مقایسه ویژگی‌های ساختاری حاصل از آنالیز COF BET و

.COF-SO ₃ H			
نمونه	مساحت سطح (m ² g ⁻¹)	حجم حفرات کل (cm ³ g ⁻¹)	قطر حفرات (nm)
COF	۱۶۶/۱۱	۰/۴۳۵۲	۱۰/۴۸
COF-SO ₃ H	۷۹/۳۲۷	۰/۴۴۷۴	۲۲/۵۶۲



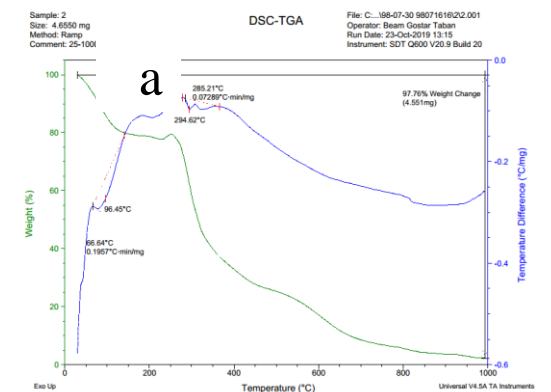
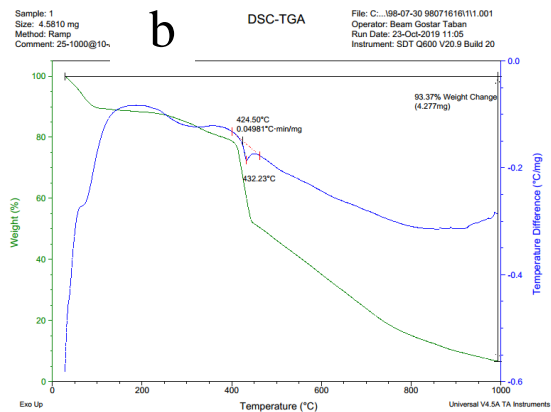
a



b

شکل ۵: نمودار آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن COF (a) و COF-SO₃H (b) (BET)

جهت تعیین مورفولوژی سطح ماده سنتز شده تکنیک SEM مورد استفاده قرار گرفت. تکنیک میکروسکوپ الکترونی روشی SEM تصاویری از سطح نمونه با بزرگنمایی بالا را به نمایش می‌گذارد. خصوصیات ریخت‌شناسی و ساختاری مواد COF و COF-SO₃H، با استفاده از آنالیز SEM انجام شد (شکل ۸). نتایج نشان داد که COF و COF-SO₃H دارای ساختار نانو با اندازه متوسط حدود ۱۰ نانومتر هستند.



شکل ۶: نمودارهای آنالیز وزن‌سنجی حرارتی TGA، COF (a) و COF-SO₃H (b)

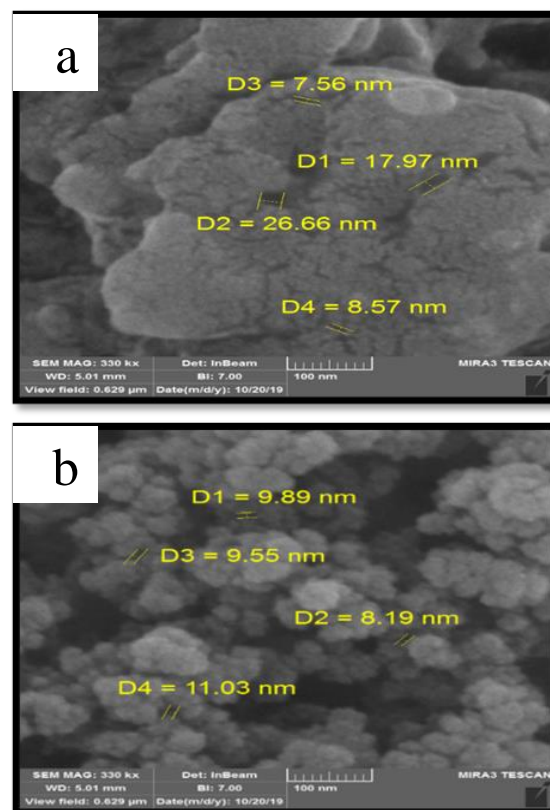
پس از سولفوناسیون مساحت COF سولوفونه شده به $166.11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ با حجم منافذ کل $0.4352 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ کاهش می‌یابد (جدول ۱). کاهش مساحت سطح پس از سولفوناسیون نشان دهنده قرار گرفتن گروه‌های SO₃H در حفرات نانوساختار COF می‌باشد که موجب کاهش تخلخل و در نتیجه کاهش سطح نانوساختار می‌گردد. اندازه قطر حفرات در ساختار COF-SO₃H ۲۲/۵۶۲ nm می‌باشد، اگر چه سطح کاهش یافته است اما حجم و اندازه منافذ افزایش یافته است، علت این است که ساختار COF انعطاف‌پذیر هست، در واقع اندازه حفرات بر اثر انعطاف‌پذیری پیوندهای ایمنی که در محیط اسیدی شکسته و اصلاح می‌شوند افزایش پیدا کرده است. COF سولوفونه شده نیز با اندازه قطر حفرات حدوداً ۲۳ در دسته مزو تخلخل قرار می‌گیرند (شکل ۷).

بخش و روش کار پیچیده، وجود دارد. بنابراین ارائه روشی کارآمد و آسان برای غلبه بر این مشکلات امری ضروری می‌باشد. در این پژوهش روشی سبز و کارآمد برای سنتز مشتقات زانتن‌ها با راندمان‌های بالا از تراکم آلدهیدهای گوناگون و بتانفتول که توسط کاتالیزگر مذکور تحت شرایط بدون حلال انجام می‌شود، گزارش کردیم. مزیت‌های عمده روش حاضر عبارتند از: شرایط واکنش بدون حلال، راندمان خوب تا عالی و سنتز آسان (شکل ۹).

برای بررسی کارایی کاتالیزور $\text{COF-SO}_3\text{H}$ ، در تهیه مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن، واکنش بین ۱ میلی مول بنزالدهید و ۲ میلی مول بتانفتول در شرایط بدون حلال انتخاب شد. به عنوان یک بستر مدل ساده در ابتدا ما تلاش خود را برای شناسایی مناسب‌ترین شرایط واکنش برای سنتز مشتقات ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن ادامه دادیم. اثر پارامترهای مختلف واکنش مانند دمای واکنش، مقدار کاتالیزور و زمان واکنش در واکنش مدل بررسی شد. همانطور که مطالعات بهینه‌سازی در جدول ۲ نشان داده شده است، هنگامی که واکنش در دمای 90°C با حضور کوتاهی بدست آمد (جدول ۲، ورودی ۶).

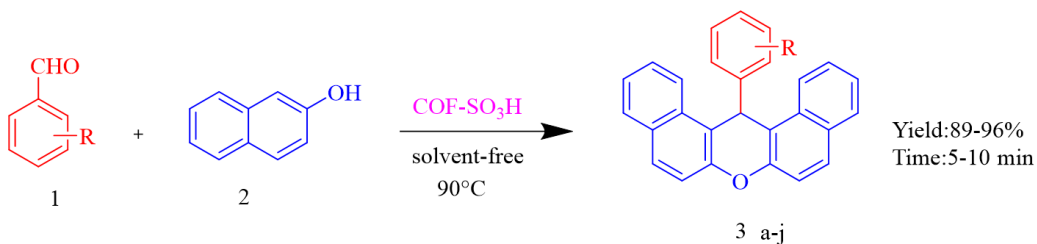
جدول ۲: بهینه‌سازی شرایط واکنش ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزور و در دماهای مختلف.

ردیف	کاتالیست (g)	دما ($^\circ\text{C}$)	زمان (min)	بازده (%)
۱	۰	۱۰۰	۳۶۰	۹
۲	۰/۰۱	۹۰	۳۰	۷۹
۳	۰/۰۱	۱۰۰	۲۵	۸۲
۴	۰/۰۲	۱۰۰	۵	۹۲
۵	۰/۰۲	۹۰	۵	۹۴
۶	۰/۰۲	۸۰	۱۵	۸۶
۷	۰/۰۳	۸۰	۱۵	۹۰
۸	۰/۰۳	۹۰	۵	۹۰
۹	۰/۰۳	۱۰۰	۵	۹۵



شکل ۸: تصویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، COF (a) و $\text{COF-SO}_3\text{H}$ (b).

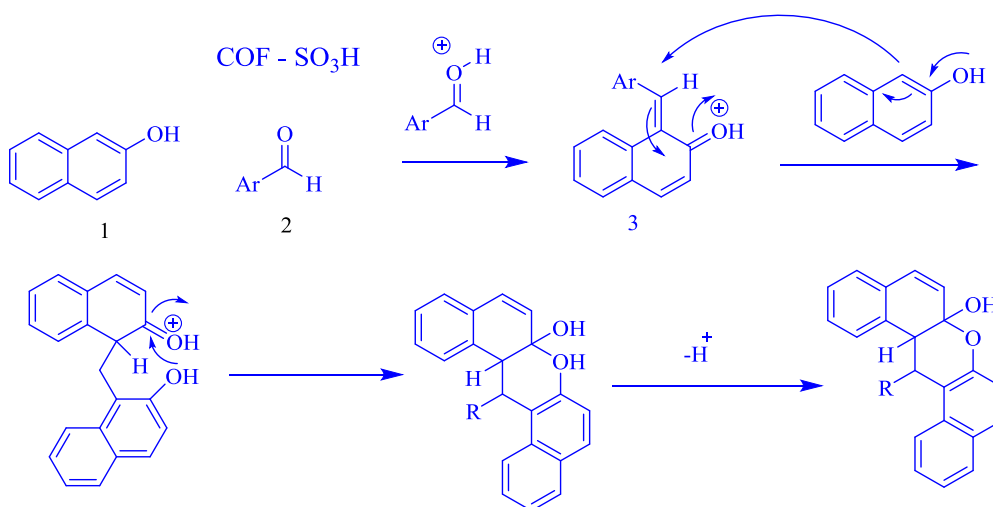
زانتن‌ها جزء دسته مهمی از هتروسیکل‌های فعال از نظر زیستی بوده و به دلیل داشتن نقش‌های فراوان مانند کاربرد در صنایع رنگ، فناوری لیزر و خواص درمانی و بیولوژیکی توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. بنابراین، توسعه روش‌های سنتز آسان برای تهیه این هتروسیکل‌ها از اهمیت بسیاری برخوردار هستند. رایج‌ترین روش سنتز زانتن دیون‌ها شامل تراکم آلدهیدها بابتانفتول در حضور کاتالیزگرهای ترابوتیل آمونیوم هیدروژن سولفات، PMA-SiO_2 ، $\text{MCM-41-SO}_3\text{H}$ در آب و غیره می‌باشد. با این وجود در برخی از روش‌های موجود اشکالاتی از قبیل آلودگی‌های محیطی ناشی از استفاده حلال‌های آلی، زمان طولانی واکنش، سمی بودن شرایط واکنش، راندمان‌های غیر رضایت



شکل ۹: ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن.

جدول ۳: سنتز مشتقات ۱۴ آریل-۱۴H-دی بنزو (a,j) زانتن‌ها در حضور کاتالیزور COF-SO₃H در شرایط عاری از حلال و دمای ۹۰ °C.

ردیف	R	محصول	زمان (min)	بازده (%)	نقطه ذوب °C	نقطه ذوب مرجع °C
۱			۵	۹۴	۱۹۱-۱۹۳	۱۹۰-۱۹۱ ^{۱۸}
۲			۱۰	۹۴	۲۲۵-۲۲۷	۲۲۷-۲۲۸ ^{۱۸}
۳			۵	۹۶	۳۱۲-۳۱۴	۳۱۰-۳۱۲ ^{۱۸}
۴			۵	۹۶	۲۸۹-۲۹۱	۲۸۵-۲۸۷ ^{۱۸}
۵			۵	۹۵	۲۹۸-۳۰۰	۲۹۶-۲۹۷ ^{۱۸}
۶			۵	۹۵	۲۴۱-۲۴۳	۲۳۹-۲۴۰ ^{۱۸}
۷			۱۰	۸۹	۱۹۷-۱۹۸	۱۹۸-۲۰۰ ^{۱۹}
۸			۱۰	۹۰	۲۱۶-۲۱۸	۲۱۴-۲۱۶ ^{۱۹}
۹			۵	۹۰	۲۵۰-۲۵۲	۲۵۳-۲۵۳ ^{۱۹}
۱۰			۵	۹۲	۲۱۲-۲۱۳	۲۱۱-۲۱۳ ^{۱۹}



شکل ۱۰: مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ۱۴-آریل-۱۴H-دی بنزو (a,z) زانتن.

جدول ۴: مقایسه کاتالیزور نانو ساختار COF-SO₃H با دیگر کاتالیست‌ها در سنتز زانتن‌ها.

ردیف	کاتالیست	شرایط		زمان (min)	بازده (%)	کاتالیست بارگذاری شده /% mol g	مرجع
		حلال	T/°C				
۱	Cyanuric chloride	بدون حلال	۱۱۰	۴۲	۹۴	۲۰ mo %	[۳۱]
۲	AcOH-H ₂ SO ₄	متانول	۸۰	۴۳۸۰	۶۰	۱۰۰ mol%	[۳۲]
۳	NbCl ₅	دی کلرومتان	۲۵	۲۸۸۰	۹۰	۲۵ mol%	[۳۳]
۴	Sulfamic acid	بدون حلال	۱۲۵	۴۸۰	۹۳	۱۰ mol%	[۳۴]
۵	[Msim]Cl	بدون حلال	۱۲۰	۳۰	۹۳	۱۵ mol%	[۳۵]
۶	PVPP-BF ₃	بدون حلال	۱۲۰	۹۰	۹۴	۰/۰۵ g	[۳۶]
۷	[Et ₃ N-SO ₃ H][MeSO ₃]	بدون حلال	۱۱۰	۳۵	۹۶	۰/۰۲۵ g	[۳۷]
۸	COF-SO ₃ H	بدون حلال	۹۰	۵-۱۰	۸۸-۹۶	۸/۲ mol%	پژوهش ارائه شده

(۱،۲) تحت شرایط عاری از حلال در دمای ۹۰ °C مورد بررسی قرار گرفتند. قابل ذکر است که تنوع ساختاری مربوط به آلدئید بر روی حلقه آروماتیک تاثیر قابل توجهی در این

با استفاده از این شرایط بهینه شده، جهت گسترش دامنه کاربرد این کاتالیزور در سنتز مشتقات زانتن عمومیت این روش در طیف وسیعی از آلدئیدهای آروماتیک و بتا نفتول



شکل ۱۱: نمودار باز یافت و استفاده مجدد از نانوکاتالیزور COF-SO₃H.

۴- نتیجه گیری

در نتیجه، ما یک کاتالیست کارآمد اسیدی جامد آلی نانوساختار از طریق سولفونه شدن COF طراحی کردیم که با واکنش ملامین و ترفتالالدهید در حلال DMSO تهیه شده است. COF-SO₃H متخلخل با مساحت $79,327 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ نشان داده شد. پس از بررسی خصوصیات کاتالیزور با آنالیزهای لازم، از آن به عنوان یک کاتالیزور اسید جامد موثر برای سنتز تهیه مشتقات ۱۴- آریل-۱۴H- دی بنزو (a,j) زانتن استفاده شد. نتایج استفاده از این کاتالیزور، مزایای مختلفی از جمله بازده بالا، زمان واکنش کوتاه، روش کار ساده، شرایط بدون حلال، سهولت جداسازی و قابلیت باز یافت را ارائه می‌دهد.

سپاسگزاری

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز به خاطر حمایت از این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

تغییر نداشت، زیرا مشتقات ۱۴ آریل-۱۴H- دی بنزو (a,j) زانتن در راندمان بالا تا عالی با زمان واکنش کوتاه بدست آمدند (جدول ۳، ورودی ۱-۱۰).

مکانیسم قابل قبولی در شکل ۱۰ نقش ۱۴-آریل-۱۴H- دی بنزو (a,j) زانتن نشان می‌دهد. در ابتدا، آلدهید توسط پروتون حاصل از COF-SO₃H فعال می‌شود و در مرحله بعد، آلدهید گروه کربونیل توسط نوکلئوفیل بتانفتول (۱) مورد حمله قرار می‌گیرد تا محصول واسطه (۳) ایجاد شود. افزودن ترکیب (۱) به این واسطه، محصول اضافی حلقوی را می‌دهد، که با حذف یک مولکول H₂O تحت چرخش درون مولکولی قرار می‌گیرد تا مشتقات زانتن مورد نظر را تامین کند.

با توجه به اصول شیمی سبز و همچنین اظهارات شیمی پایدار، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور در واکنش بتانفتول و بنزالدهید ارزیابی شد. در این حالت، پس از اتمام واکنش کاتالیزور پس از جداسازی توسط اتانول ۳ الی ۴ مرتبه شسته شد و پس از آن در دمای ۶۰ °C به مدت ۵ h در آون خشک شد و سپس کاتالیزور بازیابی شده جهت واکنش‌های مشابه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که کاتالیزور می‌تواند حداقل برای پنج دوره فقط با کاهش جزئی فعالیت کاتالیزوری مورد استفاده قرار گیرد. در نهایت برای نشان دادن شایستگی این روش، کاتالیزور خود را با برخی دیگر از کاتالیزورهای بکار رفته در واکنش مشابه گزارش شده مقایسه کردیم. از جدول ۴ مشخص است که نتایج روش ما در این مقاله از نظر مقدار کاتالیزور در مقایسه با (ورودی‌های ۱، ۳، ۵، ۲)، دمای واکنش از (ورودی ۷، ۶، ۵، ۴، ۱) و زمان واکنش از (ورودی ۴، ۳، ۲، ۱، ۵، ۶، ۷) عملکرد بهتری نسبت به روش‌های گزارش شده دارد.

مراجع

- [18] X. Li, Z. Wang, J. Sun, J. Gao, Y. Zhao, P. Cheng, *Chemical Communications*, **55**, 2019, 5423.
- [19] B.J. Yao, W.X. Wu, L.G. Ding, Y.B. Dong, *Journal of Organic Chemistry*, **86**, 2021, 3024.
- [20] H. Vardhan, L. Hou, E. Yee, A. Nafady, M.A. Al-Abdrabnabi, A.M. Al-Enizi, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 2019, 4878.
- [21] R.S. Salama, S. El-Hakam, S. Samra, M. El-Dafrawy Sh, A. Ahmed, *Intern J of Nano and Mater Scien*, **7**, 2018, 31.
- [22] A. Kumar, L. Rout, L.S.K. Achary, R.S. Dhaka, P. Dash, *Scientific Reports*, **7**, 2017, 1.
- [23] U. Kusampally, R. Soma, C.R. Kamatala, *Rasayan J Chem*, **12**, 2019, 152.
- [24] R.J. Sarma, J.B. Baruah, *Dyes and Pigments*, **64**, 2005, 91.
- [25] M. Esmailpour, J. Javidi, F. Dehghani, F.N. Dodeji, *New Journal of Chemistry*, **38**, 2014, 5453.
- [26] V.W. Godse, S.S. Rindhe, L. Kotai, P.S. Kendrekar, R.P. Pawa, *International Journal of Organic Chemistry*, **7**, 2017, 99.
- [27] A. Zare, F. Monfared, *Quarterly Journal of Iranian Chemical Communication*, **2**, 2014, 1.
- [28] S.M. El-Dafrawy, R.S. Salama, S.A. El-Hakam, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, 2020, 1998.
- [29] M.A. Ashraf, Z. Liu, D. Zhang, *Synthetic Communications*, **50**, 2020, 3777.
- [30] X. Zhao, N. Yan, *RSC advances*, **5**, 2015, 69955.
- [31] M. Ahmad, T.A. King, D.K. Ko, B.H. Cha, J. Lee, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **35**, 2002, 1473.
- [32] H. Moghanian, A. Mobinikhaledi, M. Deinavizadeh, *Research on Chemical Intermediates*, **41**, 2015, 4387.
- [33] Z.A. Piralghar, M.M. Hashemi, A. Ezabadi, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **34**, 2019, 115.
- [34] M.M. Amini, M. Seyyedhamzeh, A. Bazgir, *Applied Catalysis A: General*, **323**, 2007, 242.
- [35] B. Rajitha, B.S. Kumar, Y.T. Reddy, P.N. Reddy, N. Sreenivasulu, *Tetrahedron Letters*, **46**, 2005, 8691.
- [36] M. Mokhtary, S. Refahati, *Dyes and Pigments*, **99**, 2013, 378.
- [37] M. Takallo, A. Zare, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **33**, 2019, 69.
- [1] J.B. Zimmerman, P.T. Anastas, H.C. Erythropel, W. Leitner, *Science*, **367**, 2020, 397.
- [2] Z.A. Ratan, M.F. Haidere, M. Nurunnabi, S.M. Shahriar, A. Ahammad, Y.Y. Shim, *Cancers*, **12**, 2020, 855.
- [3] M. Lancaster, *Green chemistry: an introductory text*: Royal society of chemistry, 2020.
- [4] B. Diaz de Grenu, J. Torres, J. Garcia-Gonzalez, S. Muñoz-Pina, R. de los Reyes, A.M. Costero, *ChemSusChem*, **14**, 2021, 208.
- [5] H.Y. Cheng, T. Wang, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **363**, 2021, 144.
- [6] X. Li, C. Yang, B. Sun, S. Cai, Z. Chen, Y. Lv, *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 2020, 16045.
- [7] X. Guan, F. Chen, Q. Fang, S. Qiu, *Chemical Society Reviews*, **49**, 2020, 1357.
- [8] S.M. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A.I. Olivos-Suarez, A. Sepulveda-Escribano, *Chemical Society Reviews*, **46**, 2017, 3134.
- [9] J. Zhang, X. Han, X. Wu, Y. Liu, Y. Cui, *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 2017, 8277.
- [10] H. Hu, Q. Yan, R. Ge, Y. Gao, *Chinese Journal of Catalysis*, **39**, 2018, 1167.
- [11] A.P. Cote, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *Science*, **310**, 2005, 1166.
- [12] Y. Yusran, H. Li, X. Guan, Q. Fang, S. Qiu, *EnergyChem*, **2**, 2020, 100035.
- [13] J. Wang, S. Zhuang, *Coordination Chemistry Reviews*, **400**, 2019, 213046.
- [14] Y. Hou, X. Zhang, J. Sun, S. Lin, D. Qi, R. Hong, *Microporous and Mesoporous Materials*, **214**, 2015, 108.
- [15] L.H. Li, X.L. Feng, X.H. Cui, Y.X. Ma, S.Y. Ding, W. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 2017, 6042.
- [16] Y. Wu, H. Xu, X. Chen, J. Gao, D. Jiang, *Chemical Communications*, **51**, 2015, 10096.
- [17] Q. Fang, S. Gu, J. Zheng, Z. Zhuang, S. Qiu, Y. Yan, *Angewandte Chemie*, **126**, 2014, 2922.