

تولید کاتالیزگر ناهمگن اسیدی جدید با استفاده از بستر سلولزی میوه گیاه لیف

علی کاظمی تبریزی^۱، حبیب‌الله خادمی اسلام^{۲*}، امیرهومن حمصی^۳، بهزاد بازاریار^۴ و سید وحید اتقیاء^۵

۱- دانشجوی دکتری گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۲- نویسنده مسئول، استاد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
پست الکترونیک: hkhademieslam@gmail.com

۳- استاد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۴- استادیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۵- استاد مدعو، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ دریافت: شهریور ۱۳۹۹ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۹

چکیده

در این پژوهش با اسیدی کردن میوه گیاه لیف به روشی جدید، ترکیب آمونیوم هیدروژن سولفات شناورسازی شده بر روی لوفای نام اختصاری AHS@L به‌عنوان یک کاتالیزگر جامد اسیدی کارا و زیست‌تخریب‌پذیر سنتز گردید. کاتالیزگر سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، FESEM، TGA و FTIR شناسایی کامل شد. آنالیز FTIR اسیدی شدن بستر لوفای مورد استفاده توسط گروه‌های هیدروژن سولفات را به‌طور کامل به اثبات رساند. همچنین آنالیز XRD نمایانگر تغییرات مشخص در ساختار لوفای اسیدی شده نسبت به پودر لوفای اولیه بود. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی مشخص کرد که کاتالیزگر سنتز شده تا دمای ۲۴۵ درجه سانتی‌گراد مقاومت حرارتی دارد. همچنین تصاویر FESEM به وضوح تغییرات سطح کاتالیزگر را با اسیدی کردن لوفای نشان داد. کاتالیزگر سنتز شده برای تسریع واکنش محافظت از آمین‌ها با دی‌ترشیوبوتیل دی‌کاربامات تحت شرایط بدون حلال و در دمای اتاق مورد استفاده قرار گرفت و آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک مختلف به‌صورت کاربامات‌های مربوطه با بازده بالا و در زمان کوتاه تولید شدند. روش ارائه شده ملایم و گزینشی بود و مزایایی مانند طبیعت سبز کاتالیزگر، هزینه پایین سنتز، حمل‌ونقل آسان و قابلیت بازیابی کاتالیزگر را داشت.

واژه‌های کلیدی: لوفای، کاتالیزگر ناهمگن، سولفونیک اسید، *N*-ترشیوبوتیل دی‌کاربامات

مقدمه

شیمی سبز که شیمی پایدار نیز نامیده می‌شود، فلسفه تحقیقاتی شیمی و مهندسی شیمی است که هدف آن طراحی محصولات و فرایندهایی است که با محیط‌زیست سازگار باشند تا در نتیجه آن خطرات ناشی از مواد شیمیایی به حداقل برسد. در کنار علم «شیمی محیط‌زیست» که بر روی اثرهای آلاینده مواد شیمیایی در طبیعت تمرکز دارد، شیمی سبز تمرکز خود را بر روی روش‌های فناوریانه در کاهش آلاینده‌گی و

مصرف منابع تجدیدناپذیر قرار داده است.

شیمی سبز حاصل ایده‌های مختلف در زمینه‌های اقتصادی اتم و کاتالیست‌ها است که در دهه ۱۹۹۰ با افزایش توجه به مشکلات آلاینده‌های شیمیایی و کاهش منابع شکل گرفت. توسعه شیمی سبز در اروپا و آمریکا همراه با تغییر راهبرد در حل مسائل محیط‌زیستی بود. در حقیقت رویکرد جلوگیری فعال از انتشار آلودگی به کمک طراحی خلاقانه محصولات فناوریانه، جایگزین بهره‌گیری از دستورات و قوانین کنترل‌کننده

امتزاج با مواد واکنش‌دهنده را ندارد و با آنها مخلوط تشکیل می‌دهد. اگرچه کاتالیزگرهای همگن فعالیت شیمیایی بالایی دارند اما استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن به دلیل داشتن مزایایی مانند بی‌اثر بودن از نظر شیمیایی، استفاده همزمان از آنها به‌عنوان بستر واکنش، جداسازی و خالص‌سازی نهایی آسان محصولات، قابلیت بازیافت به‌دفعات قابل توجه، در دسترس بودن یا امکان تهیه آسان مواد اولیه برای ساخت آنها و کاهش تولید محصولات جانبی، ارجحیت یافته‌اند (Julian R.H. Ross, 2012).

ساختار اصلی بسیاری از کاتالیزگرهای ناهمگن را موادی تشکیل می‌دهند که در حلال‌های مورد استفاده در شیمی آلی حل نمی‌شوند و دارای مقاومت حرارتی بالا و ماندگاری طولانی هستند. در سال‌های اخیر، استفاده از ترکیبات طبیعی به‌ویژه استفاده از ترکیبات لیگنوسلولزی در تهیه کاتالیست‌های ناهمگن روند رو به رشدی به خود گرفته است، زیرا این ترکیبات علاوه بر اینکه در حلال‌های آلی حل نمی‌شوند، در سطح خود دارای گروه‌های عاملی مختلف می‌باشند که به طراحان علم سنتز کاتالیست اجازه تصحیح و عامل‌دار کردن سطوح آنها را می‌دهد، در نتیجه می‌توان انواع کاتالیست‌های ناهمگن را سنتز نمود. ترکیبات طبیعی مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌های ناهمگن بسیار ارزان و در دسترس می‌باشند و هیچ خطری برای محیط‌زیست ندارند و در واقع در دسته کاتالیست‌های سبز قرار می‌گیرند. در ادامه به برخی تحقیقات جدید در زمینه سنتز کاتالیزگرهای ناهمگن بر پایه مواد سلولزی و موارد استفاده از آنها اشاره می‌شود.

Mirjalili and Zare در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی با ساخت نانو ذرات خاکاره و اصلاح شیمیایی آن با بورتی‌فلوئورید کاتالیست جدیدی تهیه کردند که قابلیت تسریع سنتز مشتقات دی‌هیدرو-۲-اکسو پیرول را داشت. نتایج این پژوهش نشان داد که محصولات در حضور کاتالیزگر با درصد تبدیل و بازده بالایی به‌دست آمدند. ضمن اینکه سنتز ارزان و آسان کاتالیست و سادگی عملیات جداسازی آن، از ویژگی‌های دیگر استفاده از این کاتالیست بود (Mirjalili et al., 2015). همچنین در تحقیق مشابهی در

و لزوم کاهش آلاینده‌های صنعتی در انتهای فرایند شد. این مفاهیم باعث به وجود آمدن شیمی سبز در اواخر دهه ۹۰ گردید. شیمی سبز شامل دوازده اصل است که مفاهیم زیر را پوشش می‌دهند.

- طراحی فرایندهایی برای بیشترین بازده تولید از مواد خام

- بهره‌گیری از مواد و منابع انرژی تجدیدپذیر

- استفاده از مواد و حلال‌های بی‌خطر برای محیط‌زیست

- طراحی فرایندهایی با بهره‌وری انرژی بالا

- مباحث مربوط به مدیریت پسماند

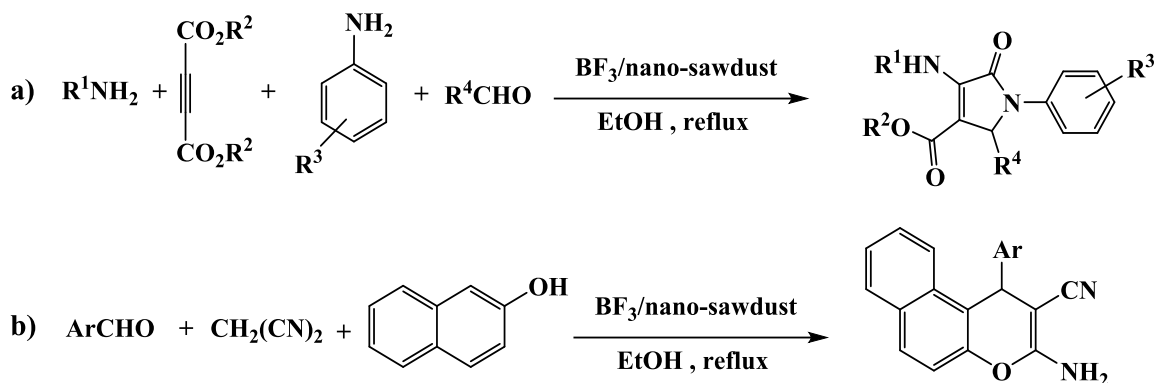
یکی از اصول شیمی سبز، استفاده از کاتالیزگرها به‌منظور افزایش زمان انجام فرایندهای شیمیایی و انجام آنها در دماهای پایین‌تر می‌باشد. انجام واکنش‌ها در دماهای پایین دارای دو مزیت عمده است: نخست، اینکه بسیاری از مواد شیمیایی در دماهای بالا تخریب می‌شوند، بنابراین نمی‌توان سرعت بسیاری از واکنش‌های شیمیایی را تنها با افزایش دما افزایش داد. درثانی، افزایش دما مستلزم استفاده از سوخت بیشتر است که خود منجر به آلودگی بیشتر محیط‌زیستی می‌شود. بنابراین استفاده از کاتالیزگرها روشی کارآمد و مؤثر در کاهش مصرف سوخت و همچنین افزایش زمان انجام فرایندهای شیمیایی است.

به‌طورکلی بسیاری از واکنش‌های شیمیایی با استفاده از کاتالیزگرهای مناسب در شرایط ملایم، با سرعت و بازده بالا به آسانی قابل انجام هستند، این در حالی است که کوشش برای انجام همان واکنش‌ها با خود واکنش‌دهنده‌ها به‌تنهایی بی‌نتیجه است و یا منجر به تولید مخلوطی از محصولات می‌شود. در واقع کاتالیزگر واکنش را از مسیر دارای انرژی فعال‌سازی کمتر پیش می‌برد و از این طریق سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.

با توجه به نوع مرحله کاتالیزگر و مواد واکنش‌دهنده، واکنش‌های کاتالیز شده به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. در سیستم کاتالیزوری همگن، کاتالیزگر و مواد واکنش‌دهنده به‌صورت محلول درمی‌آیند و یک مرحله تشکیل می‌دهند اما در سیستم ناهمگن کاتالیزگر قابلیت

به‌عنوان برتری‌های روش مورد استفاده نسبت به سایر روش‌های استفاده شده، نام برده شده است (Sadeghi *et al.*, 2015) (طرح ۱).

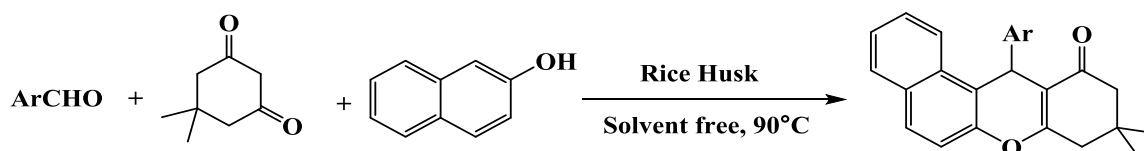
همان سال توسط صادقی و زارع‌پور از این کاتالیزگر در تهیه مشتقات کرومن استفاده شد. در نتایج این تحقیق نیز از زمان‌های کوتاه انجام واکنش، بازده بالا و جداسازی آسان محصولات و همچنین عدم استفاده از حلال‌های خطرناک



طرح ۱- سنتز مشتقات دی‌هیدرو-۲-اکسو پیرول (a) و مشتقات کرومن (b) در حضور کاتالیزگر BF_3 - نانو خاک اره

محصولات با بازده بالا و قابلیت بازیابی کاتالیست از مزیت‌های تحقیق آنها نسبت به سایر روش‌های ارائه شده در این زمینه بود (Shirini *et al.*, 2013) (طرح ۲).

شیرینی و همکاران در سال ۲۰۱۳ از پوسته برنج به‌عنوان یک ماده در دسترس، فراوان و ارزان بدون هیچ‌گونه فرایند اضافی به‌عنوان کاتالیست استفاده کردند. شرایط انجام واکنش آنان فاقد حلال بود و بی‌خطر بودن کاتالیست، تولید



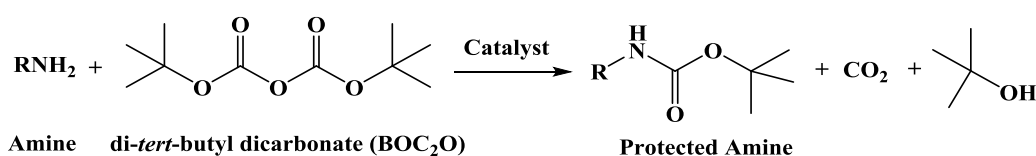
طرح ۲- سنتز مشتقات زانتن در حضور پوسته برنج

دای و همکاران در سال ۲۰۱۴ با اصلاح پوسته بادام زمینی با لیتیم کربنات، از آن به‌عنوان یک کاتالیزگر جامد در تهیه سوخت زیستی از روغن سویا استفاده کردند. آنان به این نتیجه رسیدند که ضایعات اصلاح شده پوسته بادام زمینی می‌تواند برای سنتز یک کاتالیست جامد اسیدی مورد استفاده قرار گیرد و این کاتالیزگر دارای فعالیت پایدار کاتالیستی در واکنش

کیاو و همکاران (۲۰۱۸) با آمین‌دار کردن سطوح تفاله نیشکر، کاتالیست جدیدی سنتز کردند و آن را در واکنش تراکم نوناگل مورد آزمایش قرار دادند. نتایج بررسی آنان نشان داد که کاتالیزگر سنتز شده دارای عملکرد بالایی در واکنش مورد نظر است و قابلیت استفاده در سیستم‌های صنعتی در مقیاس بالا نیز برای آن متصور است (Qiao *et al.*, 2018).

است.

مواد شیمیایی آلی همانند انواع داروها، رنگ‌ها، عطرها، مواد آرایشی و بهداشتی و ... دارای گروه‌های عاملی متعددی در ساختار خود می‌باشند. یکی از بخش‌های مهم در سنتزهای شیمیایی مواد آلی و یا تغییر در ساختار مواد آلی این است که برخی گروه‌های عاملی موجود در مواد اولیه بدون تغییر باقی بماند و تغییرات مورد نظر در گروه عاملی هدف انجام شود. به‌عنوان مثال ممکن است ترکیب آلی مورد نظر دارای گروه‌های عاملی الکیلی و آمینی باشد و آزمایش‌گر بخواهد گروه الکیلی را بدون هیچ‌گونه تغییری در گروه آمینی تغییر دهد، در اینجا او ناچار است تا گروه آمینی را به‌طور موقت محافظت کند و پس از اعمال تغییرات بر روی گروه عاملی الکیلی، گروه عاملی محافظت شده را محافظت‌زدایی نماید. یکی از روش‌های محافظت از گروه‌های عاملی آمینی، واکنش آنها با دی‌ترشیوبوتیل دی‌کربنات^۲ است که گروه آمینی مورد نظر به صورت کاربامات محافظت می‌شود (طرح ۳).



طرح ۳- محافظت از آمین‌ها توسط دی‌ترشیوبوتیل دی‌کربنات

مانند شرایط سخت سنتز کاتالیزگر، استفاده از مواد با سمیت بالا در ساخت آنها، عدم قابلیت بازیافت، عدم جداسازی آسان از محیط واکنش و تولید محصولات جانبی در این واکنش وجود دارد. بنابراین تلاش برای انجام این واکنش در شرایط سبز و با کارایی بالا هنوز مورد توجه بسیاری از دانشمندان است. همانطور که اشاره شده کاتالیزگر سنتز شده در این پژوهش، در فرایند محافظت آمین‌ها مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج آن در ادامه بررسی می‌شوند.

استری شدن است (Dai *et al.* 2014). سان و همکاران در سال ۲۰۱۵ از گیاه لیف به‌عنوان یک قالب طبیعی برای رشد روی اکسید (ZnO) استفاده کردند. آنان به‌منظور سنتز کاتالیزگر لوف را کربونیزه کرده و با نیتریک اسید فعال کردند و بعد با محلول روی نترات مجاور ساختند تا بدین ترتیب اکسید روی بر سطح لوفای کربونیزه شده قرار گیرد. کاتالیزگر حاصل از این فرایند برای تجزیه رنگ‌ها مورد استفاده قرار گرفت (Sun *et al.* 2015).

با توجه به گستردگی استفاده از مواد لیگنوسلولزی در سنتز کاتالیزگرهای ناهمگن، بر آن شدیم تا تمرکز خود را در استفاده از یکی از این مواد که چندان مورد توجه دانشمندان قرار نگرفته است معطوف کنیم. یکی از این بسترهای لیگنوسلولزی "لیف"^۱ می‌باشد که قبل از این پروژه هیچ گزارشی در استفاده مستقیم از نمونه خام آن به‌عنوان کاتالیزگر اسیدی ارائه نشده بود. از این‌رو در این پژوهش به بررسی امکان تولید کاتالیزگر ناهمگن اسیدی از گیاه لیف و استفاده از آن در تسریع واکنش محافظت از آمین‌ها پرداخته شده

واکنش محافظت از آمین‌ها در حضور کاتالیزگرهای اسیدی با سرعت خوبی انجام می‌شود، برخی از کاتالیزگرهای مورد استفاده در سنتز این مواد عبارتند از: Yttria-zirconia, Sulfonic acid [TMG][Ac], Zn(ClO₄)₂.6H₂O HClO₄-SiO₂ و Thiourea, functionalized silica Pandey *et al.*, 2002; Bartoli *et al.*, 2004; Akbari *et al.*, 2010; Das *et al.*, 2006; Khaksar *et al.*, 2008; Chakraborti *et al.*, 2006). با وجود کارآمدی کاتالیزگرهای استفاده شده در این فرایند، اما هنوز مشکلاتی

2-di-tert-butyl dicarbonate (BOC₂O)

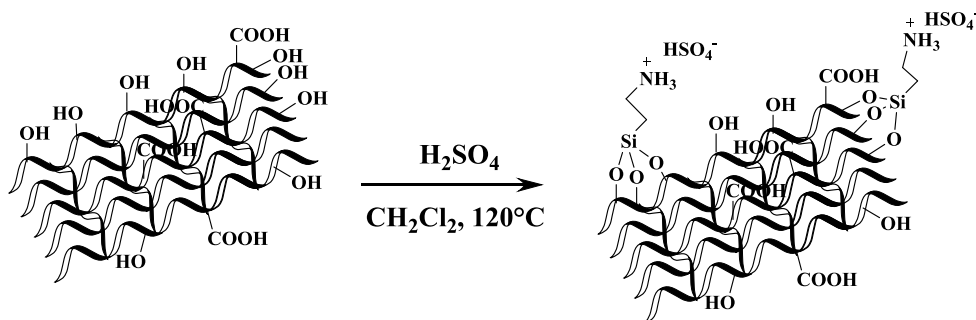
1-Luffa Cylindrica

مواد و روش‌ها

ابتدا میوه لوفای خشک شده در داخل آسیاب پره‌ای ریخته و به پودر تبدیل شد و پس از عبور دادن از مش ۲۰۰، پودر حاصل برای سنتز کاتالیزگر استفاده گردید. مقدار یک گرم پودر لوفای درون یک بالن ریخته شد و ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط آب-اتانول به نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد به آن اضافه گردید، سپس مقدار ۰/۳ گرم ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان نیز به این مجموعه اضافه شد. محتویات ذکر شده به مدت ۱۲ ساعت در حمام روغن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. بعد از اتمام مدت زمان مذکور، لوفای آمینه شده توسط کاغذ صافی جدا شد و با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد

قرار داده شد.

در مرحله بعد مقدار ۰/۶۵ گرم لوفای آمینه شده درون یک بالن ته‌گرد ریخته شد و مقدار ۵۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به‌عنوان حلال به آن اضافه شد. به‌منظور اسیدی کردن بخش‌های آمینه شده، مقدار ۰/۵ گرم سولفوریک اسید غلیظ به مخلوط اضافه شد و بالن در حمام روغن در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت در شرایط رفلکس قرار داده شد. پس از پایان این مرحله لوفای اسیدی شده توسط کاغذ صافی جدا شده و با آب مقطر شستشو داده شد. در پایان لوفای اسیدی شده درون آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا کاملاً خشک شود (Atghia *et al.*, 2013) (طرح ۴).



طرح ۴- تهیه کاتالیزور آمونیوم هیدروژن سولفات-لوفای (AHS@L)

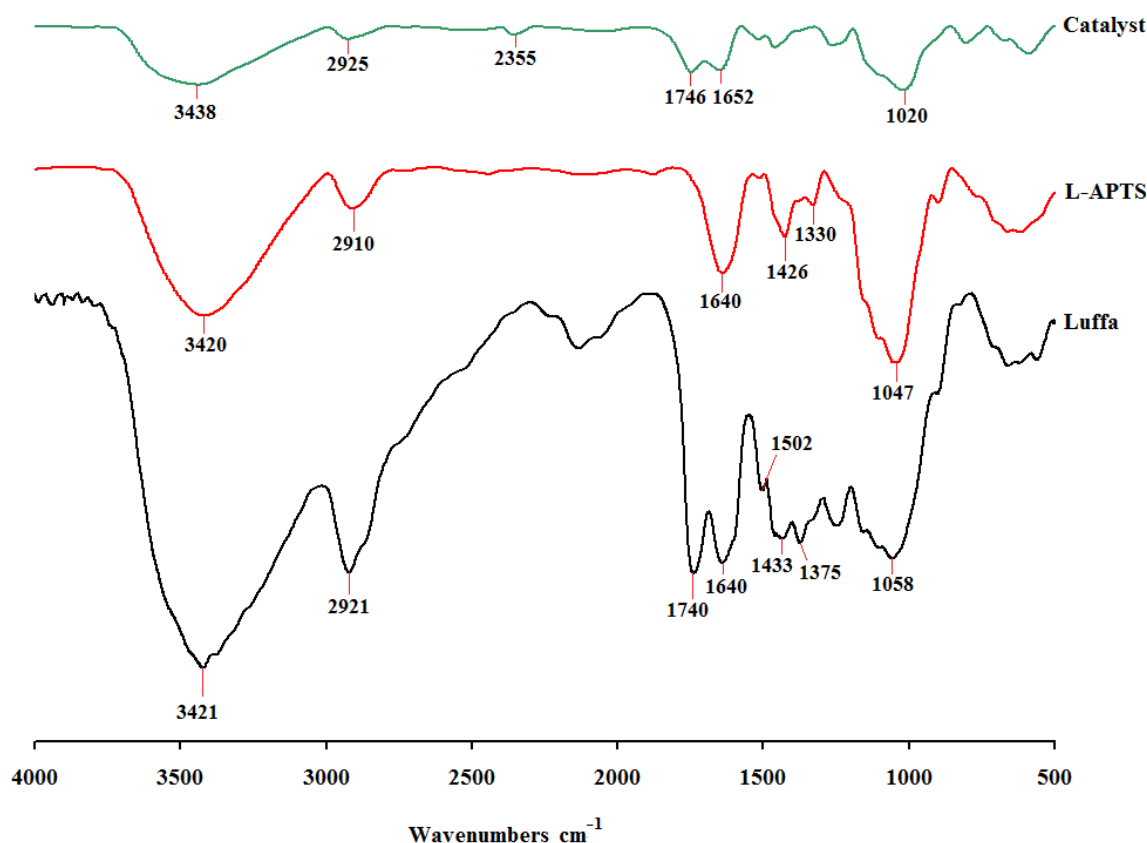
شده پیک‌های ۱۶۴۰ و ۳۴۲۰ مربوط به ارتعاشات گروه‌های NH_2 می‌باشند و پیک مربوط به گروه‌های CH آلیفاتیک در ۲۹۱۰ ظاهر شده است که مربوط به بخش پروپیل واحدهای ۳-آمینوپروپیل متصل شده به سطح لوفای است. در طیف مربوط به کاتالیزور، پیک پهن ظاهر شده در محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۶۰۰ با مرکزیت ۳۴۲۱ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل اسیدی واحدهای هیدروژن سولفات (HSO_4^-) می‌باشد، همچنین پیک ارتعاشی گروه‌های SO_4 در ۱۰۰۰ تا ۱۳۰۰ مشاهده شده که توسط ارتعاش کششی Si-O پوشیده شده و فقط یک پیک ضعیف در ۱۰۲۰ دیده می‌شود.

نتایج

شناسایی کاتالیزگر

آنالیز طیف‌های FT-IR

همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود، در طیف IR لوفای، پیک‌های ۱۶۴۰ و ۳۴۲۱ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل سطح سلولز و همی‌سلولز می‌باشند. دو پیک ۱۷۴۰ و ۲۹۲۱ نشانه ارتعاشات کششی گروه‌های H-C و C=O هستند و پیک‌های ۱۳۷۵، ۱۴۳۳ و ۱۵۰۲ به ترتیب مربوط به گروه‌های CH ، CH_2 و CH_3 و پیک ۱۰۵۸ مربوط به ارتعاشات کششی عامل C-O-C است. در طیف لوفای آمینه

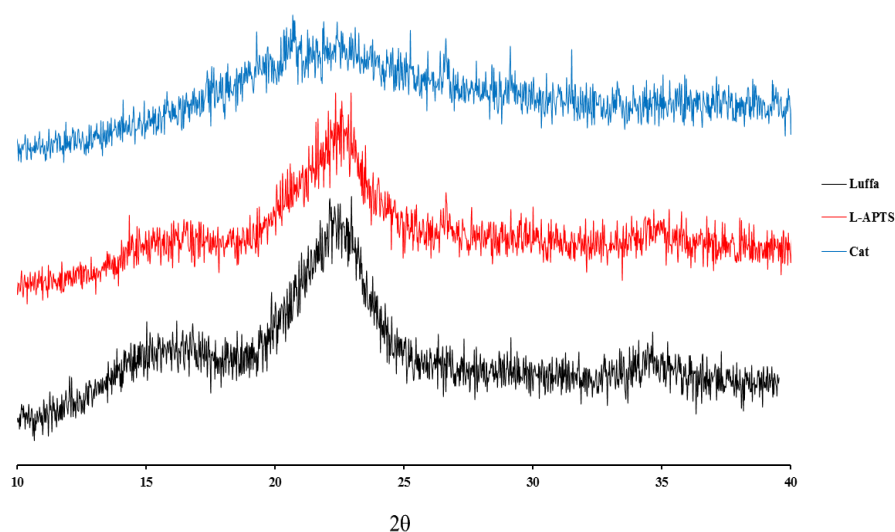


شکل ۱- طیف‌های FT-IR لوفای آمینه شده (L-APTS) و کاتالیست (AHS@L)

شدیدتر بوده و کمترین آن مربوط به کاتالیست است که نشان‌دهنده کاهش کریستالیت سلولز در کاتالیزور تهیه شده است. در واقع کاهش کریستالیت سلولز در کاتالیست سبب افزایش فاصله بین رشته‌های سلولز در آن و ورود گروه‌های آمونیوم دی‌هیدروژن سولفات به درون رشته‌های لوفای شده است. این افزایش فاصله امکان ورود واکنش‌دهنده را به درون رشته‌های کاتالیزگر میسر می‌سازد، در نتیجه منجر به افزایش کارایی کاتالیزگر می‌گردد.

آنالیز پراش پرتو X

الگوهای پراش پرتو X لوفای خام، لوفای آمینه شده و کاتالیست در شکل ۲ آمده است. در تمامی موارد پیک‌ها در زوایای ۱۸، ۲۲/۵ و ۳۵ درجه ایجاد شده است که مختص سلولز موجود در ساختار لیف می‌باشد. در میان این پیک‌ها، پیک مربوط به قسمت کریستالی سلولز در زاویه ۲۲/۵ درجه و پیک مربوط به قسمت بی‌شکل سلولز در زاویه ۱۸ درجه ظاهر شده است. همانطور که مشخص است پیک مربوط به قسمت کریستالی سلولز در زاویه ۲۲/۵ درجه، در لوفای خام

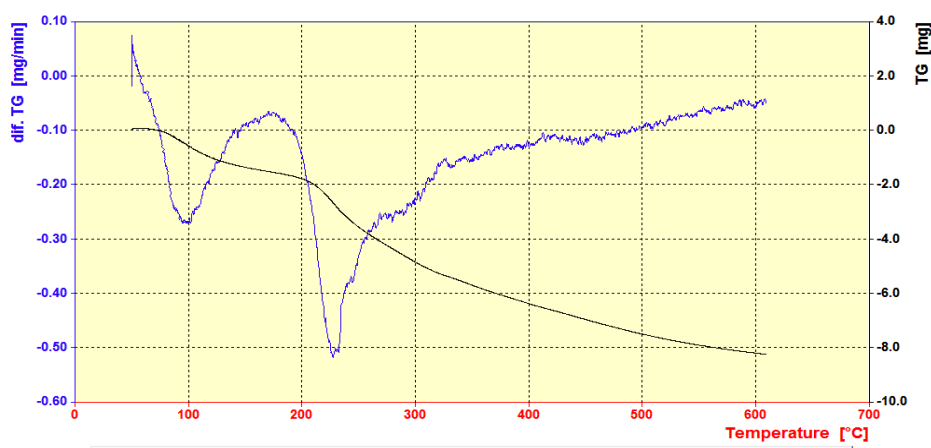


شکل ۲- دیاگرام‌های پرتو X آرد لوفاف، لوفای آمینه شده (L-APTS) و کاتالیست (L-AHS@L)

سانتیگراد بوده که این کاهش وزن در حدود ۶ درصد است، علت این افت وزن مربوط به شکستن زنجیره آلکیل در واحدهای ۳-آمینوپروپیل است. ضمن اینکه نمودار توزین حرارتی نشان می‌دهد که کاتالیزگر سنتز شده دارای پایداری حرارتی در حدود ۲۴۵ درجه سانتیگراد است.

آنالیز حرارتی^۱

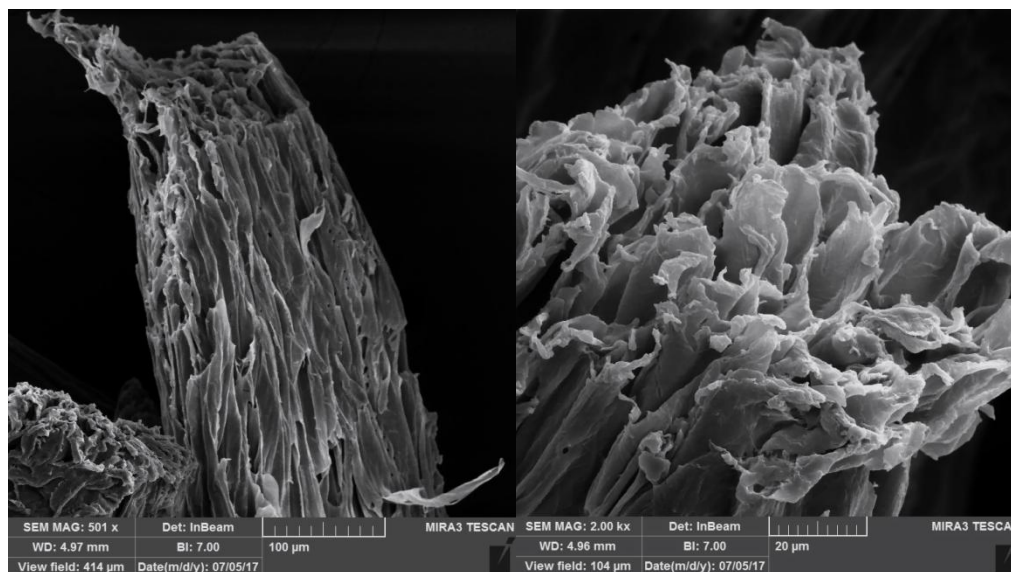
در شکل ۳ نتایج آنالیز حرارتی کاتالیزگر سنتز شده نشان می‌دهد که کاهش وزن اولیه در محدوده دمایی ۸۵ تا ۱۱۵ درجه سانتیگراد می‌باشد که مربوط به تبخیر آب از سطح کاتالیزور است که این کاهش وزن کمتر از ۸ درصد می‌باشد. کاهش وزن ثانویه در محدوده دمایی ۲۰۵ تا ۲۴۵ درجه



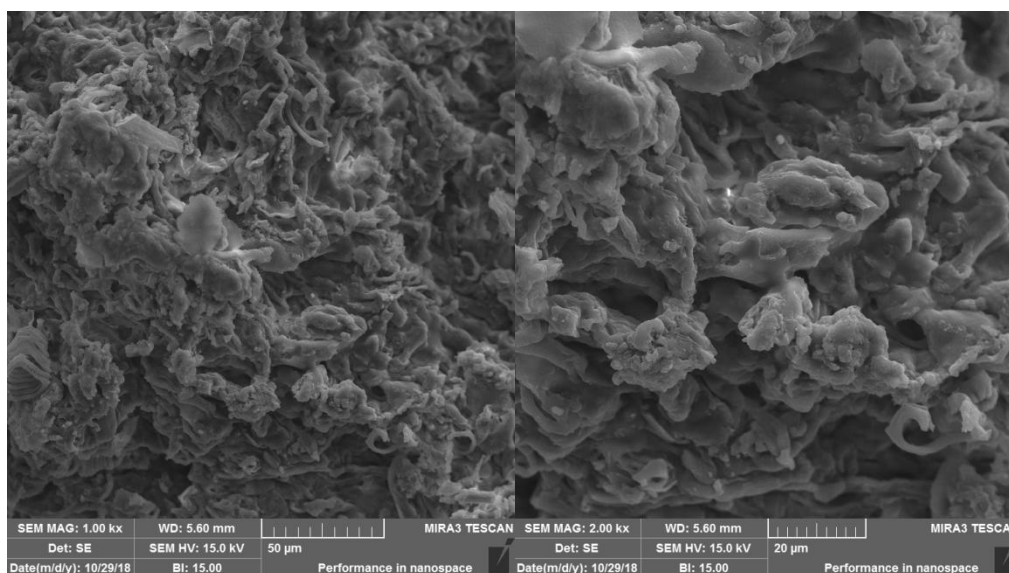
شکل ۳- آنالیز حرارتی کاتالیزگر

کاملاً دگرگون شده است بعلت اسیدی شدن سطح لوفّا می‌باشد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی کاتالیزگر سطوح آبکی و به هم چسبیده را نشان می‌دهد که این ویژگی با توجه به قابلیت آب‌دوستی عامل‌های اسیدی کاملاً قابل توجیه است (Shirini et al., 2013).

تجزیه و تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^۱ ریخت‌شناسی لوفّا و کاتالیزگر توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی بررسی شد (شکل‌های ۴ و ۵). تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به لوفّا، ساختار آوندی آن را به وضوح نشان می‌دهند، در حالی که این ساختار در کاتالیزگر



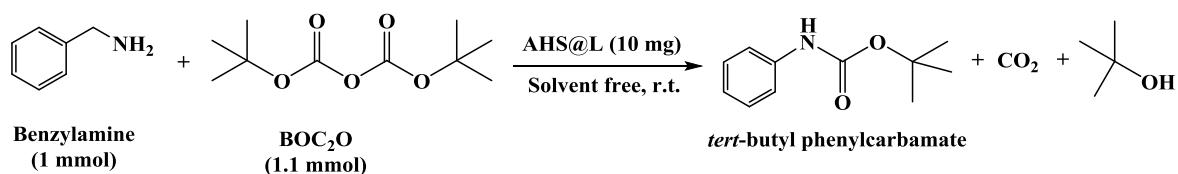
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح لوفّا



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح کاتالیزگر

در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق بررسی شد. واکنش به سرعت به پایان رسید و محصول جامد با بازده بالایی به دست آمد (طرح ۵).

بررسی کارایی کاتالیزگر در واکنش محافظت از آمین‌ها برای بررسی قابلیت تسریع واکنش محافظت از آمین‌ها، واکنش ۱ میلی‌مول بنزیل‌آمین با ۱/۱ میلی‌مول از دی‌ترشیوبوتیل دی‌کربنات در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزگر



طرح ۵- سنتز ترشیو بوتیل فنیل کاربامات در حضور AHS@L در شرایط بدون حلال و دمای اتاق

جدول ۱- سنتز N-ترشیو بوتیل کاربامات‌ها در حضور کاتالیزگر AHS@L

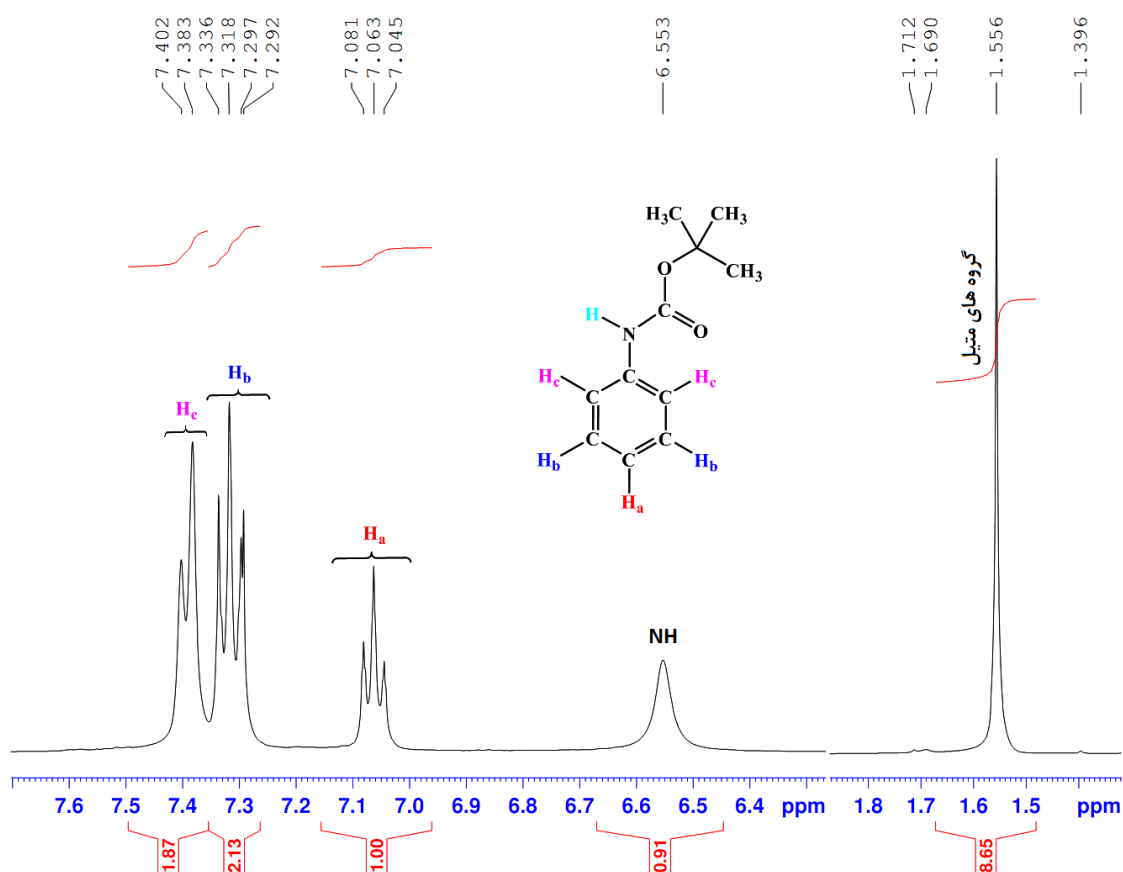
| ردیف | ماده اولیه | محصول | زمان (دقیقه) | بازده (%) |
|------|------------------------------|---|--------------|--------------|
| ۱ | <chem>c1ccc(cc1)CN</chem> | <chem>c1ccc(cc1)NC(=O)OC(C)(C)C</chem> | فوری | ۹۵ |
| ۲ | <chem>C1CCCCC1N</chem> | <chem>C1CCCCC1NC(=O)OC(C)(C)C</chem> | فوری | ۹۰ |
| ۳ | <chem>c1ccc(cc1)CNCCO</chem> | <chem>c1ccc(cc1)NC(=O)OC(C)(C)CCO</chem> | ۵ | ۹۱ |
| ۴ | <chem>OCCN</chem> | <chem>OCCNC(=O)OC(C)(C)C</chem> | فوری | ۹۵ |
| ۵ | <chem>c1ccc(cc1)N</chem> | <chem>c1ccc(cc1)NC(=O)OC(C)(C)C</chem> | ۵ (۵ و ۵) | ۹۰ (۸۹ و ۹۰) |
| ۶ | <chem>Brc1ccc(N)cc1</chem> | <chem>Brc1ccc(NC(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem> | ۱۵ | ۸۷ |
| ۷ | <chem>Nc1ccc(Cl)cc1</chem> | <chem>Nc1ccc(Cl)cc1NC(=O)OC(C)(C)C</chem> | ۶۰ | ۹۳ |
| ۸ | <chem>Cc1ccccc1N</chem> | <chem>Cc1ccccc1NC(=O)OC(C)(C)C</chem> | ۲۵ | ۹۷ |
| ۹ | <chem>CCc1ccc(N)cc1</chem> | <chem>CCc1ccc(NC(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem> | ۱۰ | ۹۵ |
| ۱۰ | <chem>COc1ccc(N)cc1</chem> | <chem>COc1ccc(NC(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem> | ۱۸ | ۹۴ |
| ۱۱ | <chem>Cc1ccc(N)cc1</chem> | <chem>Cc1ccc(NC(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem> | ۱۷ | ۹۲ |

نمودند (ردیف‌های ۱ تا ۴). آمین‌های آروماتیک حاوی شاخه‌های فرعی Br , Cl , Me , Et , OMe و N -ترشیو بوتیل کاربامات‌های مربوطه را در زمان‌های ۵ تا ۶۰ دقیقه و با بازده ۸۷ تا ۹۷ درصد به دست آوردند (ردیف‌های ۵ تا ۱۱). همچنین پس از انجام واکنش کاتالیزگر جداسازی شده دوباره شستشو داده شد و خشک گردید و برای بار دوم، واکنش در حضور آن تکرار شد و همین عمل برای بار سوم نیز تکرار گردید. نتایج نشان داد که کاتالیزگر سنتز شده قابلیت بازیافت و استفاده دوباره را برای ۳ واکنش متوالی داراست (جدول ۱ ردیف ۵).

طیف $^1\text{HNMR}$ ترشری بوتیل‌فنیل‌کاربامات (جدول ۱، ردیف ۵) به عنوان نمونه انتخابی از مواد سنتز شده در شکل ۶ آمده است.

با توجه به شرایط بدون حلال و دمای اتاق نیازی به بهینه‌سازی شرایط حلال و دمای واکنش دیده نشد. اما بررسی مقدار کاتالیزگر استفاده شده نشان داد که کاهش مقدار آن به کمتر از ۱۰ میلی‌گرم منجر به طولانی شدن زمان انجام واکنش گردید، بنابراین مقدار بهینه برای کاتالیزگر نیز در سایر واکنش‌ها ۱۰ میلی‌گرم در نظر گرفته شد. با توجه به شرایط بهینه بدست آمده واکنش محافظت از آمین‌های آروماتیک و آلیفاتیک مختلف بررسی شد که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

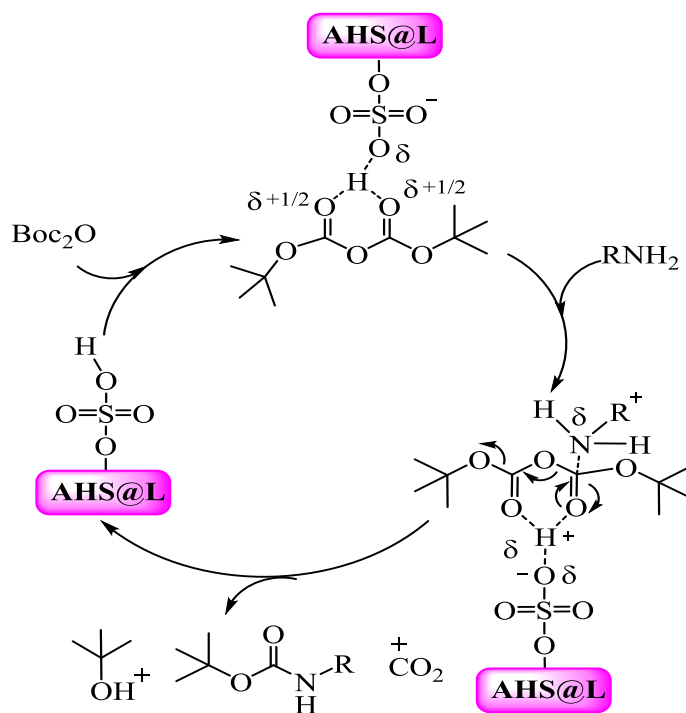
نتایج نشان داد که آمین‌های مختلف در حضور کاتالیزگر در زمان‌های کوتاه و با بازده مناسبی کاربامات‌های مربوطه را تولید کردند. آمین‌های آلیفاتیک محصولات محافظت شده را در مدت زمان ۱ تا ۵ دقیقه با بازده ۹۰ تا ۹۵ درصد فراهم



شکل ۶- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ترشری بوتیل - ۴ - کلرو فنیل‌کاربامات

فعال‌سازی الکترون دوستی دی‌ترشیوبوتیل‌دی‌کربنات زمینه را برای حمله هسته دوستی آمین به گروه‌های کربونیل فراهم می‌سازد و در ادامه با خروج کربن‌دی‌اکسید و ترشیوبوتیل‌الکل، کاربامات مورد نظر به دست می‌آید.

سازوکار تهیه N-ترشیو بوتیل‌کاربامات‌ها در حضور AHS@L با توجه به سازوکارهای گزارش شده با کاتالیزگرهای اسیدی مشابه، می‌توان سازوکار ارائه شده در طرح ۶ را برای این واکنش پیشنهاد نمود. بر اساس این سازوکار، AHS@L از طریق



طرح ۶- سازوکار سنتز کاربامات‌ها در حضور AHS@L

جدول ۲- مقایسه نتایج حاصل از تهیه ترشری بوتیل‌فنیل‌کاربامات در حضور AHS@L با سایر کاتالیزگرها

| ردیف | کاتالیزگر (رفرنس) | مقدار کاتالیزگر (میلی‌گرم) | زمان (دقیقه) | حلال | بازده (%) |
|------|--|----------------------------|--------------|--------------------------|-----------|
| ۱ | AHS@L (کار حاضر) | ۱۰ | ۵ | — | ۹۰ |
| ۲ | Yttria-zirconia (Pandey <i>et al.</i> , 2002) | ۱۸۶۰۰ | ۸۴۰ | CH_3CN | ۹۰ |
| ۳ | $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Bartoli <i>et al.</i> , 2004) | ۲۸ | ۷۲۰ | CH_2Cl_2 | ۹۲ |
| ۴ | [TMG][Ac] (Akbari <i>et al.</i> , 2010) | ۱۸ | ۵ | — | ۹۸ |
| ۵ | Sulfonic acid functionalized silica (Das <i>et al.</i> , 2006) | ۲۰ | ۴۵ | CH_2Cl_2 | ۸۳ |
| ۶ | Thiourea (Khaksar <i>et al.</i> , 2008) | ۷/۶ | ۴۰ | Toluene | ۹۵ |
| ۷ | $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ (Chakraborti <i>et al.</i> , 2006) | ۵۰ | ۵ | — | ۱۰۰ |

بحث

با توجه به مطالب ارائه گردیده و آزمایش‌های انجام شده، می‌توان به موارد زیر به‌عنوان مهمترین نتایج به‌دست آمده از مطالعات انجام شده اشاره نمود.

۱- آمونیوم هیدروژن سولفات شناورسازی شده بر روی لופا، به‌عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن جامد اسیدی جدید و مؤثر از واکنش لופا و ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و بعد اسیدی کردن آن با سولفوریک اسید تهیه شد.

۲- کاتالیزور سنتز شده توسط آنالیزهای XRD, SEM, FTIR و TGA مورد بررسی کامل قرار گرفت. بیک پهن ناحیه ۳۴۰۰ در طیف مادون قرمز حکایت از آن داشت که بستر لوفای مورد استفاده توسط گروه‌های هیدروژن سولفات به‌طور کامل اسیدی شده است. همچنین آنالیز توسط پراش پرتو X نمایانگر تغییرات مشخصی در ساختار لوفای اسیدی شده نسبت به لوفای اولیه بود. آنالیز توزین حرارتی مشخص کرد که کاتالیزگر سنتز شده تا دمای ۲۴۵ درجه سانتیگراد مقاومت حرارتی دارد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌وضوح تغییرات سطح لופا را در تبدیل فرایند اصلاح شیمیایی نشان داد که در آن ساختار آوندی لופا به‌طور کامل از بین رفته و در هم پیچیده شده و ساختاری با سطوح آبکی و به هم چسبیده در کاتالیست به‌وجود آمده است.

۳- واکنش تهیه N-ترشیو بوتیل کاربامات‌ها به‌عنوان محصولات محافظت‌شده آمین‌ها از واکنش آمین‌ها با دی‌ترشری بوتیل دی‌کربنات در حضور AHS@L انجام شد و محصولات مورد نظر در زمان‌های کوتاه و با بازده بالا سنتز شدند.

۴- نتایج استفاده دوباره از کاتالیزگر نشان داد که کاتالیزگر سنتز شده دارای قابلیت بازیافت و استفاد دوباره حداقل به تعداد ۳ واکنش متوالی بدون تغییر محسوسی در زمان و بازده واکنش است.

۵- مقایسه نتایج حاصل از این بررسی با نتایج حاصل از سایر کاتالیزگرها در سنتز کاربامات‌ها، برتری نسبی این روش را در واکنش‌های انجام شده نشان داد. همانطور که در جدول

۲ آمده است واکنش سنتز ترشری بوتیل فنیل کاربامات در این کار در شرایط بدون حلال انجام شد، در حالی که این واکنش در حضور $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Yttria-zirconia, acid functionalized silica و Thiourea در حضور حلال‌های استونیتریل، دی‌کلرومتان و تولوئن انجام می‌شود که خود تخطی از اصول شیمی سبز محسوب می‌گردد. همچنین مقادیر کاتالیزگر مورد استفاده و زمان انجام واکنش در این کار برتری قابل توجهی نسبت به کاتالیزگرهای ردیف‌های ۲، ۳ و ۵ از خود نشان می‌دهد. ضمن اینکه طبیعت سبز کاتالیزگر در مقایسه با کاتالیزگرهای اسیدی بسیار خورنده مانند $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ از برتری‌های این روش نسبت به روش‌های موجود می‌باشد.

منابع مورد استفاده

- Atghia, V. and Beigbaghlou, S., 2013. Nanocrystalline titania-based sulfonic acid (TiO₂-Pr-SO₃H) as a new, highly efficient and recyclable solid acid catalyst for the N-Boc protection of amines at room temperature. *Journal of Organometallic Chemistry*, 745-746, 42-49.
- Akbari, J., Heydari, A., Ma'mani, L. and Hosseini, S., 2010. Protic ionic liquid [Tmg][Ac] as an efficient, homogeneous and recyclable catalyst for boc protection of amines. *H. C. R. Chim.* 13, 544-547.
- Bartoli, G., Bosco, M., Locatelli, M., Marcantoni, E., Massaccesi, M., Melchiorre, P., Sambri, L., 2004. A Lewis Acid-Mediated Protocol for the Protection of Aryl Amines as their Boc-Derivatives. *Synlett* 2004(10): 1794-1798.
- Chakraborti, A. K. and Chankeshwara, S.V., 2006. HClO₄-SiO₂ as a new, highly efficient, inexpensive and reusable catalyst for N-tert-butoxycarbonylation of amines. *Org. Biomol. Chem.* 2006(4): 2769-2771.
- Dai, Y., Chen, K., Wang, Y. and Chen, C., 2014. Application of Peanut Husk Ash as a Low-Cost Solid Catalyst for Biodiesel Production. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 5(3): 276-280.
- Das, B., Venkateswarlu, K., Krishnaiah, M. and Holla, H., 2006. An efficient, rapid and regioselective nuclear bromination of aromatics and heteroaromatics with NBS using sulfonic-acid-functionalized silica as a heterogeneous recyclable catalyst. *Tetrahedron Lett.*, 47(49): 8693-8697.
- Julian R.H., 2011. Ross, *Heterogeneous Catalysis:*

- yttria-zirconia based strong Lewis acid catalyst (SK-388EP). *Arkivoc* 2002.VII, 28-33.
- Qiao, Y., Teng, J., Wang, S. and Ma, H., 2018. Amine-Functionalized Sugarcane Bagasse: A Renewable Catalyst for Efficient Continuous Flow Knoevenagel Condensation Reaction at Room Temperature. *Molecules*, 23(1): 1-13.
- Sadeghi, B. and Zarepour, I. 2015. Nano-sawdust-BF₃ as a new, cheap, and effective nano catalyst for one-pot synthesis of 2-amino benzo[h]chromene derivatives. *J Nanostruct Chem.*, 5, 305-311.
- Shirini, F., Akbari-Dadamahaleh, S., Mohammad-Khah, A., Aliakbar, A., 2013. Rice husk: a mild, efficient, green and recyclable catalyst for the synthesis of 12-Aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydro [a] xanthene-11-ones and quinoxaline derivatives. *Comptes Rendus Chimie*, 16(3): 207-216.
- Fundamentals and Applications 1st Edition, Kindle Edition, Elsevier, p. 232.
- Khaksar, S., Heydari, A., Tajbakhsh, M. and Vahdat, S.M., 2008. Hydrogen bond catalyzed chemoselective N-tert-butoxycarbonylation of amines. *Tetrahedron Lett.*, 49(21): 3527-3529.
- Sun, M., Li, T., Zhang, Z., Wang, N., Xie, A., Lv, X., Wang, Y., Wu, F. and Wang, M., 2015. Natural biological template for ZnO nanoparticle growth and photocatalytic dye degradation under visible light. *RSC Adv.* 2015(5): 84406-84409.
- Mirjalili, B.F. and Zare, R. 2015. BF₃/nano-sawdust as a green, biodegradable and inexpensive catalyst for the synthesis of highly substituted dihydro-2-oxopyrroles. *RSC Advances*, 2015(5): 15571-15566.
- Pandey, R.K., Ragade, S.P., Upadhyay, R.K., Dongare, M.K. and Kumar, P., 2002. A facile procedure for tert-butoxycarbonylation of amines promoted by

Synthesis of a new heterogeneous acidic catalyst from Luffa fruit bed

A. Kazemi Tabrizi¹, H. Khademieslam^{2*}, A.H. Hemasi³, B. Bazyar⁴ and V. Atghia⁵

1- Phd student, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Iran

2*-Corresponding author, - Assistant Prof., Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Tehran Iran, Email: hkhademieslam@gmail.com

3-Prof., Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Tehran, Iran

4-Assistant Prof., Science and Research branch, Islamic Azad University Tehran Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources and Environment, Iran;

5-Visiting Professor, Department of Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

Received: Sep., 2020

Accepted: March, 2021

Abstract

In this study, ammonium hydrogen sulfate immobilized on Luffa fruit (AHS@L) as an effective and biodegradable solid acid catalyst was synthesized by acidification of Luffa fruit *via* a new method. The synthesized catalyst was characterized by TGA, SEM, XRD and FTIR. The FT-IR analyze approved the acidification of the Luffa surface by hydrogen sulfate moieties. Also the XRD analyze clearly show the change in the morphology of Luffa after acidification. The TGA analyze show the heat resistance of the catalyst up to 245 °C and the FESEM images clearly showed that the catalyst surface was hydrated as a result of acidification. The synthesized catalyst was used to protect the amines in the *N*-tert butyl carbamate reaction under solvent-free conditions at room temperature. Different types of aliphatic and aromatic amines have been produced as related monocarbamates with excellent yields and short reaction times. This method was mild and selective and has advantages such as heterogeneous catalysis, low cost and catalyst recovery capability.

Keywords: Luffa, heterogeneous catalyst, sulfonic acid, *N*-tert butyl carbamate.