

## تهیه و مشخصه یابی اکسید مخلوط باریوم و منیزیم (BaO/MgO) به عنوان نانوکاتالیست بازی کارآمد برای واکنش تراکم نووناگل در فاز مایع

محیا علی بخشی، وحید مهدوی\*، زهرا نظری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک

### چکیده

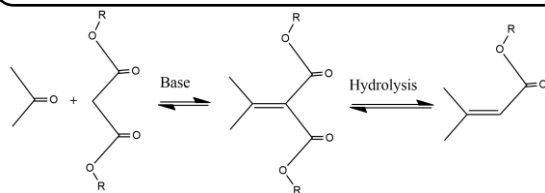
واکنش تراکم نووناگل یکی از مهمترین واکنش های صنعتی است که محصولات به دست آمده از آن به طور گسترده در سنتز مواد شیمیایی، دارو ها و ترکیبات بیولوژیکی مهم استفاده می شود. هدف از این مقاله ارائه یک سیستم کاتالیزوری جدید و کارآمد برای انجام واکنش تراکم نووناگل میباشد. در این پژوهش کاتالیزورهای بازی جامد حاوی مخلوط اکسیدهای باریوم-منیزیم با نسبت های مولی مختلف تهیه و سپس کلسینه شدند. کاتالیزورهای تهیه شده با تکنیک های مختلف مشخصه یابی شدند. نتایج نشان داد که مخلوط اکسیدهای BaO/MgO به خوبی تشکیل شده اند، واکنش تراکم بنزآلدئید و اتیل استواسات در حضور کاتالیزورهای سنتز شده و حلال متانول مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف در سنتز کاتالیزور نظیر نسبت مولی Ba/Mg و دمای کلسینه شدن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه کاتالیزور BaO/MgO با نسبت مولی ۴:۶ و دمای کلسینه ۱۰۵۰ °C فعالیت کاتالیزوری بیشتری نشان میدهد. علاوه بر این، اثر عوامل مختلف بر واکنش از قبیل اثر دما، مقدار کاتالیزور، زمان واکنش، حلال، نسبت اتیل استواسات به بنزآلدئید و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور مورد مطالعه قرار گرفت. مطابق نتایج به دست آمده در حضور ۰/۱ گرم کاتالیزور، با نسبت مولی اتیل استواسات به بنزآلدئید ۱:۱، مدت زمان ۱۰ ساعت، دمای ۸۰ °C و در حلال متانول، درصد تبدیل بنزآلدئید و درصد گزینش پذیری محصول اصلی به ترتیب ۹۴٪ و ۸۰٪ بوده است.

**کلمات کلیدی:** باز جامد، نانوکاتالیست، BaO/MgO، واکنش نووناگل

ایمیل نویسنده مسئول: [v-mahdavi@araku.ac.ir](mailto:v-mahdavi@araku.ac.ir)

### ۱- مقدمه

تراکم نووناگل یک روش قدرتمند، عمومی و پرکاربرد برای تشکیل پیوند کربن-کربن و سنتز محصولات  $\alpha$  و  $\beta$  غیر اشباع می باشد [۱]. این تراکم حاوی افزایش نوکلئوفیلی بین ترکیبات متیلن فعال و کربونیل است. مطابق با شکل ۱ ترکیب دارای هیدروژن فعال در حضور کاتالیزور بازی به گروه کربانیون تثبیت شده تبدیل می شود و سپس با حذف آب یک پیوند آلکنی به وجود می آید [۲، ۳].



شکل ۱. شمای اولیه واکنش نووناگل [۴]

تراکم نووناگل از جمله فرآیندهای ضروری و مهم در سنتز شیمی آلی است به طوری که در سنتز مواد شیمیایی ویژه، ترکیبات کربوسیکلیک، آلکن های جایگزین، ترکیبات فعال بیولوژیکی، دارو ها، آنتاگونیست های کلسیم، ترکیبات طبیعی، پلیمر های کاربردی، مشتقات کومارین، طعم-دهنده ها و **دنیای نانو** عطرها به کار می رود [۵-۷]. سنتز ترکیبات طبیعی با ساختارهای پیچیده و خواص بیولوژیکی ویژه در واکنش تراکم نووناگل توجه بسیاری از

روی به عنوان کاتالیزور بازی در واکنش تبادل استری روغن هسته خرما استفاده شده است [۲۰]. همچنین کاتالیزورهای مخلوط اکسیدهای Ce/Mn و Ca/Mn به ترتیب برای احیای انتخابی گاز NO<sub>x</sub> و اکسیداسیون انتخابی پروپان به کار برده شده اند [۲۱-۲۳]. اخیراً کاتالیزور مخلوط اکسیدهای Mg-Ca-Al در تبدیل گلیسرول به گلیسرول کربنات به کار برده شده است. در کارهای پژوهشی قبلی مخلوط اکسیدهای Mg/Sr و Mg/Ca را به عنوان کاتالیزورهای بازی در واکنش تبادل استری سنتز بیودیزل به کار برده ایم [۲۴-۲۶] در این کار تحقیقاتی ما می خواهیم در جهت توسعه کاتالیزورهای با ز ج امد، یک سیستم کاتالیزوری جدید حاوی مخلوط همگن اکسیدهای Ba/Mg برای واکنش نوناگل در فاز مایع معرفی نماییم در ابتدا پیش کاتالیزور به روش همرسوبی در pH ثابت خنثی با نسبت های مولی مختلف باریم - منیزیم تهیه و بعد از کلسینه شدن به کمک تکنیک های XRD, ICP, FTIR, SEM و EDX و CO<sub>2</sub>-TPD مشخصه یابی می شود. سپس کاتالیزورهای تهیه شده در واکنش تراکم نوناگل بنزآلدهید و اتیل استواستات به کار برده می شود و ارتباط ساختار با فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور مورد بررسی قرار می گیرد.

## ۲- بخش تجربی

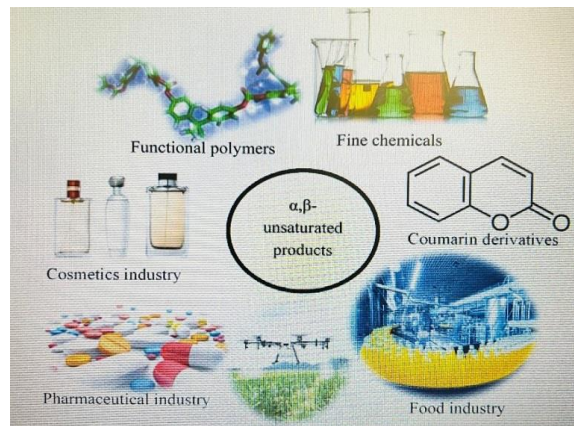
### ۲-۱- مواد شیمیایی

برای سنتز کاتالیزور و انجام واکنش های مربوط به این کار تحقیقاتی، از مواد شیمیایی زیر استفاده گردید: باریم نیترات (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)، ۹۹٪، منیزیم نیترات (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) ۹۸٪، کربنات سدیم (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، همگی ساخت شرکت مرک. آب مقطر دیونیزه DIW، تهیه شده در آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه اراک. برای انجام واکنش تراکم نوناگل، از بنزآلدهید (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O)، ۹۶٪، ساخت شرکت مرک، اتیل استواستات (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)، ۹۹٪، ساخت شرکت آلدیچ، متانول (CH<sub>3</sub>OH)، ۹۹٪، ساخت شرکت بیستون بدون خالص سازی اضافی استفاده شد.

### ۲-۲- سنتز نانو کاتالیست مخلوط اکسید منیزیم-باریم

در ابتدا نانو کاتالیزور اکسید Ba/Mg به روش همرسوبی در pH ثابت و با نسبت مولی ۴ به ۶ از باریم به منیزیم تهیه شد. مطابق با روش ارائه شده در مرجع [۲۳، ۲۶، ۲۷]،

شیمیدان های آلی سنتزی را به خود جلب کرده است [۸، ۹]. شکل ۲ کاربرد محصولات α و β غیر اشباع در صنایع مختلف را نشان می دهد.



شکل ۲. کاربرد محصولات تراکم نوناگل [۱۰]

به طور متعارف واکنش نوناگل در حضور کاتالیزورهایی بازی همگن نظیر هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم، آمین ها، نمک های آمونیوم و همچنین کاتالیزورهای اسیدی همگن همانند اسیدهای آمینه، اسیدهای لوئیس ZnCl<sub>2</sub>، TiCl<sub>4</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و LaCl<sub>3</sub> انجام می شود [۱، ۱۱-۱۳]. با این وجود کاربرد سیستم های کاتالیزوری همگن با چالش های زیادی همراه می باشد از جمله، عدم بازیابی کاتالیزور، عدم جداسازی محصول از کاتالیزور و مخلوط واکنش، استفاده از حجم زیاد حلال که منجر به تولید حجم زیاد پساب و فاضلاب می شود و باعث آلودگی بیشتر محیط زیست می گردد. از این رو، به کارگیری کاتالیزورهای ناهمگن نسبت به سیستم همگن ترجیح داده می شود [۱۴] به طوری که تحقیقات در میان دانشگاه ها و صنایع برای رفع اشکالات فوق الذکر و معرفی کاتالیزورهای غیر همگن کارآمد به طور روزافزون در حال انجام می باشد [۱۵]. چندین کاتالیزور ناهمگن مانند زئولیت ها، چارچوب های آلی-فلزی، مایعات یونی، هتروپلی اسیدها، هیدروتالسیت ها، ترکیبات سیلیس مزوپور عامل دار شده و مواد مبتنی بر کربن، توسعه یافته اند و به عنوان کاتالیزور در واکنش تراکم نوناگل استفاده شده اند [۱۶-۱۹]. با وجود سیستم های کاتالیزوری اسیدی و بازی مختلف، نیاز به معرفی سیستم های جدید کاتالیزوری با کارایی بالا و گزینش پذیری مناسب وجود دارد. در بین سیستم کاتالیزوری باز جامد، مخلوط های اکسید بازی جامد مورد توجه محققین زیادی قرار گرفته است. به عنوان نمونه از مخلوط اکسید های کلسیم و

بتدا در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری محلول آبی مشترک  $0.3/0.2$  مولار  $Ba(NO_3)_2$  و  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  با نسبت مولی ۴ به ۶ تهیه شد و در بالن ۲۵۰ میلی لیتری دیگر نیز محلولی از مخلوط سدیم کربنات  $0.15/0.15$  مولار  $Na_2CO_3$  و سود  $NaOH$   $0.05/0.05$  مولار به عنوان رسوب دهنده تهیه گردید. سپس محلول های داخل بالن ها را در دو دکاتور ریخته و به صورت قطره قطره به درون بشر آب مقطر اضافه شد. در طول فرایند هم رسوبی pH محلول در حدود  $9.5$  و دمای رسوب گیری در  $60^\circ C$  ثابت نگه داشته شد. محلول های دوبالنی نیز از قبل گرم شد تا بعد از اختلاط دمای مخلوط افت نیابد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۸ ساعت در همین دما با همزن مکانیکی هم زده شد. بعد از آن رسوب حاصل با آب مقطر دوبار تقطیر تا pH خنثی شستشو و صاف شد. رسوب جمع آوری شده در دمای  $100^\circ C$  به مدت یک شبانه روز در آن خشک شده و سپس در دمای  $1050^\circ C$  به مدت ۵ ساعت در کوره الکتریکی کلسینه شد. نمونه های با نسبت های مولی  $7:3:8:2:9:1:0:5:0$ ،  $1:0:5:0$ ،  $4/5:0/5$  از  $Ba/Mg$  نیز به همین روش تهیه شدند.

### ۲-۳- تعیین خصوصیات ساختاری

پس از ساخت کاتالیزور برای تعیین خصوصیات ساختاری آن تست های فیزیکی بر روی کاتالیزور ها صورت گرفت. طیف پراش اشعه X، XRD، با دستگاه *Diffraction Philips* مدل *PW1800*، با به کارگیری اشعه  $K\alpha Cu$  و فیلتر نیکل، برای تعیین فاز های موجود در کاتالیزور به کار گرفته شد. روش شناساگر هامت، به منظور بررسی قدرت بازی کاتالیزور باز جامد  $Ba/Mg$  از روش تیتراسیون هامت استفاده شد. برای این کار  $0.1/0.1$  گرم از کاتالیزور به ۴ میلی لیتر متانول اضافه شد و به همراه ۱ میلی لیتر شناساگر هامت به مدت نیم ساعت هم زده شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در آن  $60^\circ C$  قرار داده شد و سپس با اسید بنزوئیک  $0.2/0.2$  مولار تا تغییر رنگ معرف تیترا شد. در اینجا از شناساگر های فنول فتالین، پارا نیترو آنیلین، و ۲-دی نیترو آنیلین، زرد آلیزارین و ۴-کلرو ۲- نیترو آنیلین استفاده شد. با این روش تعداد سایت های بازی و قدرت نسبی سایت های بازی کاتالیزور مشخص شد. همچنین با استفاده از تکنیک  $TPD-CO_2$  نیز قدرت بازی کاتالیزور و تعداد سایت های بازی اندازه گیری شد و با روش شناساگر هامت مقایسه شد. TPD روشی برای اندازه گیری میزان مولکول های وا جذب شده از سطح کاتالیزور به کمک برنامه ریزی دمایی می

باشد. مولکول ها و یا اتم ها در تماس با سطح، پیوندی با کمترین انرژی ایجاد می کنند. این انرژی پیوند، با توجه به ترکیبات سطح و نوع ماده جاذب متفاوت خواهد بود. با افزایش تدریجی دما، وا جذب صورت می گیرد و مولکول های جدا شده از سطح در جریانی از گاز حامل He در آشکارساز ثبت می گردند. تکنیک وا جذب دی اکسید کربن با برنامه ریزی دمایی ( $CO_2-TPD$ )، برای تعیین کمی میزان خاصیت بازی کاتالیزورها مناسب می باشد. در این روش از دستگاه *BELCAT-A* ساخت ژاپن با آشکارساز TCD استفاده شد. برای آماده سازی نمونه ابتدا  $0.5/0.5$  گرم از کاتالیزور در معرض گاز هلیوم در دمای  $900^\circ C$  به مدت یک ساعت قرار گرفت. سپس دما تا  $100^\circ C$  کاهش یافت و رآکتور با جریان گاز  $CO_2$  خالص در طی یک ساعت اشباع شد. نمودار  $CO_2-TPD$  در محدوده دمایی  $100-800^\circ C$  تحت جریان گاز هلیوم ثبت شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل *Philips XL30* به منظور تعیین مورفولوژی، شکل ذرات و تعیین اندازه ذرات نمونه های کاتالیزور به کار برده شد. طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR مدل *Galaxy-5000* به منظور شناسایی ساختار کاتالیزور قبل و بعد از کلسینه به کار گرفته شد. آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو EDS X مدل *Tescan MMIRA*، جهت تعیین درصد وزنی عناصر در سطح نمونه های کاتالیزور استفاده شد. آنالیز ICP (*Inductively coupled*) با دستگاه *7300 DV* ساخت شرکت *Perkin Elme* برای تعیین درصد وزنی عناصر موجود در نمونه کاتالیزور های سنتز شده به کار برده شد. این روش از جمله روش های طیف سنجی نشری بوده که بر اساس اندازه گیری شدت امواج تابیده شده از اتم ها هنگام بازگشت از حالت برانگیخته استوار است.

### ۲-۴- تست رآکتوری و انجام واکنش نونانگل با

#### نانوکاتالیزور بازی جامد مخلوط اکسید $Ba/Mg$

در حضور کاتالیزور های تهیه شده در این کار به روش زیر تست رآکتوری واکنش نونانگل انجام شد. در هر آزمایش، مقدار  $0.1/0.1$  گرم کاتالیزور، ۵ میلی لیتر متانول، ۸ میلی مول بنزالدهید و ۸ میلی مول اتیل استو استات مورد استفاده قرار گرفت. به این صورت که ابتدا مخلوطی از  $0.1/0.1$  گرم کاتالیزور و ۵ میلی لیتر متانول، در یک بالن ته گرد دو دهانه ریخته و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای رفلکس  $80^\circ C$

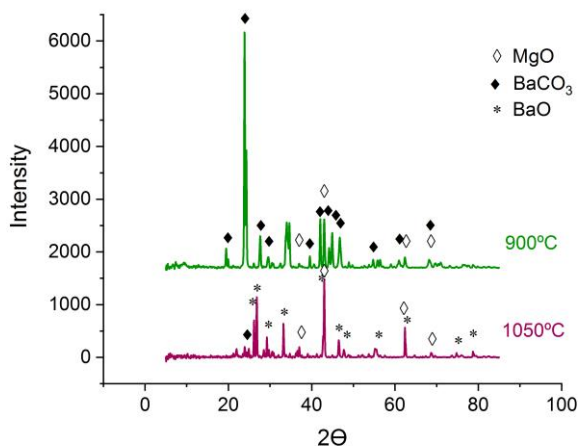
$$(۲) \quad \frac{\text{تعداد مول محصول مورد نظر}}{\text{بجموع تعداد مول همه ی محصولات}} = \text{درصدگزینش پذیری}$$

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- تعیین خصوصیات ساختاری کاتالیزورها

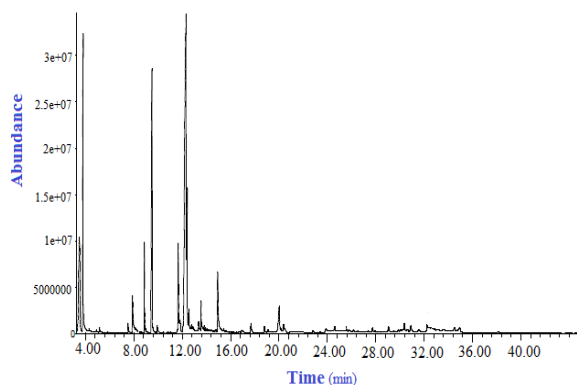
##### ۳-۱-۱- طیف سنجی پراش اشعه X (XRD)

الگوی پراش اشعه X کاتالیستهای BaO/MgO با نسبت مولی ۴:۶ کلسینه شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۰۵۰ °C در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق با شکل ۴ الگوی XRD حاوی پیک های تیز و پر شدت می باشد. لذا این نانو کاتالیستهای کلسینه شده خلصت کریستالی خوبی دارند که با مطالعات قبلی مطابقت دارد [۲۵]. در الگوی XRD کاتالیست کلسینه شده در دمای ۹۰۰ °C فقط فازهای MgO و BaCO<sub>3</sub> مشاهده شد که نشان می دهد دمای کلسینه مناسب نبوده است. اما برای کاتالیست کلسینه شده در دمای ۱۰۵۰ °C، فازهای BaO و MgO تشخیص داده شد. پیک های مربوط به فاز BaO در ۲θ : ۲۶/۱۳۹۹، ۴۲/۷۶۲۸، ۴۶/۷۹۷۰، ۵۳/۶۹۰۷، ۶۸/۷۶۵۸، ۷۴/۷۴۱۳، ۷۶/۰۵۱۹ درجه، مطابق با کارت استاندارد (۰۱-۰۸۶-۰۰۷) بود. همچنین برای فاز MgO پیک های با شدت کمتر در ۲θ : ۳۷/۰۱۳۹، ۴۳/۰۱۸۶، ۶۲/۳۴۶۱، ۷۸/۷۶۸۷ درجه، مطابق کارت استاندارد (۰۱-۰۷۷-۲۳۶۴) تعیین شد.



شکل ۴. الگوی XRD مربوط به کاتالیست BaO/MgO با نسبت مولی ۴:۶ در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد و ۹۰۰ درجه سانتی گراد

همزده شد. سپس ۸ میلی مول بنزالدهید و ۸ میلی مول اتیل استواتات به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت با همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه و در دمای ۸۰ °C واکنش انجام شد. بعد از آن مخلوط واکنش صاف شد تا کاتالیزور جدا گردد و ۱/۰ گرم اکتانول به عنوان استاندارد داخلی به محلول زیر صافی اضافه شده و جهت آنالیز به دستگاه GC تزریق شد. دستگاه GC ساخت شرکت Perkin Elmer، مدل ۱۸۰۰ و مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله ای (FID)، ستون FFAP به طول ۱/۵ متر بود. یک نمونه از کروماتوگرام آنالیز مخلوط واکنش در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. کروماتوگرام واکنش نونانگل در حضور نانو کاتالیزور اکسید Ba-Mg

در کروماتوگرام، پیک اول در زمان ۳/۳۵ دقیقه مربوط به اتیل استواتات، پیک دوم در زمان ۳/۷۵ دقیقه بنزالدهید، پیک سوم در ۸/۸۴ دقیقه حدواسط واکنش و پیک پنجم در زمان ۱۲/۶۴ دقیقه محصول واکنش 2-acetyl-3-phenylacrylic acid ethyl ester می باشد. سایر پیک های کوچک ظاهر شده در شکل ۳ مربوط به محصولات واکنش های جانبی است.

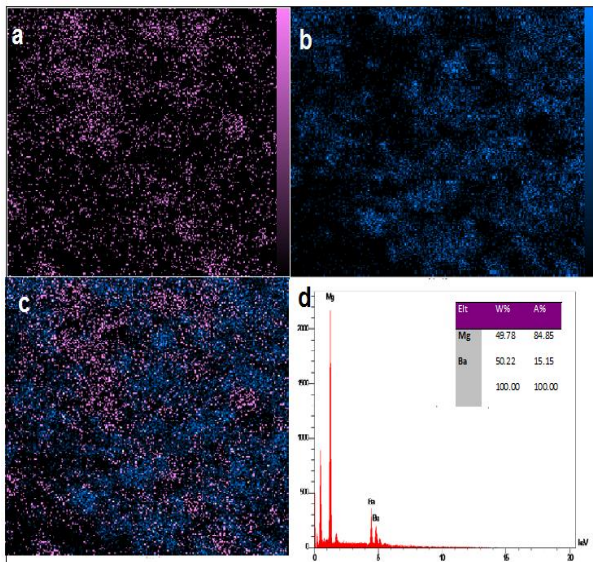
درصد تبدیل بر اساس مقادیر اولیه و نهایی بنزالدهید مطابق معادله (۱) محاسبه شد. همچنین درصد گزینش پذیری نیز مطابق معادله (۲) محاسبه شده است.

$$(۱) \quad \text{درصد تبدیل} \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

که در معادله ۱ C<sub>۰</sub> تعداد مول اولیه و C تعداد مول باقیمانده بنزالدهید می باشد.

### ۳-۱-۴- آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس-EDS (MAP)

برای آنالیز عنصری سطح کاتالیست و تعیین میزان پراکنجی اجزا در سطح از آنالیز EDS-MAP استفاده شد. این آنالیز می‌تواند با استفاده از انرژی اشعه X منحصراً به فرد سطح شده از نمونه، نوع عنصر و درصد وزنی یا اتمی آن را تعیین نماید. نتایج حاصل از آنالیز EDS برای کاتالیزور Ba/Mg سنتز شده، در شکل ۶ گزارش شده است. میزان نسبت مولی Ba/Mg تعیین شده با روش ICP برابر با ۰/۶۱ و مقدار تعیین از روش EDS ۰/۴ می‌باشد. بنابراین نسبت مولی Ba/Mg در سطح کاتالیزور کمتر از توده می‌باشد.



شکل ۶. تصویر پراکنجی، (a) BaO، (b) MgO، (c) BaO/MgO و (d) نمودار EDS کاتالیزور کلسینه شده

### ۳-۱-۵- نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه ملون قرمز (FT-IR)

طیف FT-IR کاتالیزور Ba/Mg قبل و بعد از کلسینه با نسبت مولی ۴:۶ در شکل ۷ آورده شده است.

با استفاده از معادله شرر (معادله ۳) اندازه ذرات نمونه های کاتالیست محاسبه شده است<sup>۱</sup>. اندازه ذرات نانو کاتالیست Ba/Mg با نسبت مولی ۴:۶ بر اساس پرشدت ترین پیک محاسبه شده است. به طوری که اندازه ذرات برای نمونه با دمای کلسینه ۹۰۰°C، ۵۳ nm و برای نانو کاتالیست با دمای کلسینه ۱۰۵۰°C، ۸۲ nm تعیین شد.

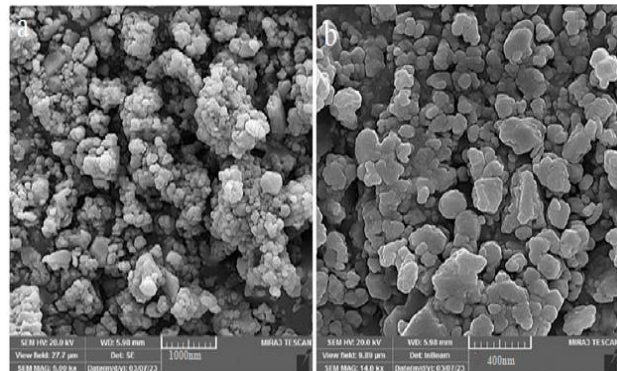
$$t = \frac{0.9\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad (3)$$

### ۳-۱-۲- طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی ICP

برای تعیین درصد مولی عناصر در نمونه کاتالیست از آنالیز ICP استفاده شد. نتیجه حاصل از آنالیز ICP نشان داد که برای کاتالیزور Ba/Mg سنتز شده نسبت مولی تجربی Ba/Mg (۰/۶۱) با نسبت مولی تنوری (۰/۶۶) مطابقت خوبی دارد.

### ۳-۱-۳- مطالعه SEM و تعیین مورفولوژی

برای تعیین و بررسی شکل ظاهری ذرات و مورفولوژی کاتالیست‌ها و همچنین تعیین تقریبی اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل ۵ نتایج این آنالیز را در دو بزرگمایی مختلف نشان می‌دهد.

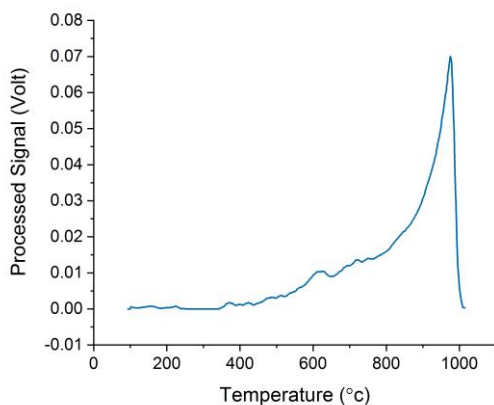


شکل ۵. تصویر SEM نانو کاتالیست بز جلد مخلوط اکسید های منیزیم باریوم با نسبت مولی ۴:۶ و دمای کلسینه ۱۰۵۰°C (a) بزرگمایی ۵۰۰۰، (b) بزرگمایی ۱۴۰۰۰

همانطور که ملاحظه می‌شود مورفولوژی کاتالیزور به صورت مجموعه ای از ذرات کلوخه ای با شکل نامشخص و با اندازه ذرات حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.

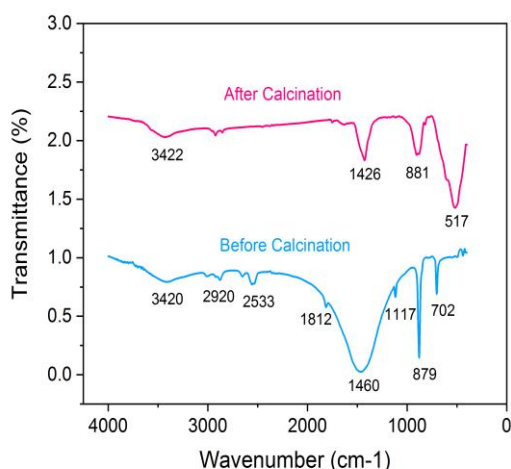
<sup>۱</sup> در معادله شرر، t اندازه ذرات و  $\theta$  زاویه تابش،  $\lambda$  طول موج تابش و K ثابت وابسته به شکل ذرات که مقدار آن برای ذرات کروی ۰/۹ و  $\beta$  پهنای پیک در نیمه ارتفاع می‌باشد.

نمونه تحت جریان گاز  $CO_2$  (فلوی  $50 \text{ ml/min}$ ) تا  $100^\circ C$  در مدت نیم ساعت کاهش داده شد. سپس تحت جریان گاز هلیوم دمای نمونه در طی نیم ساعت به دمای محیط کاهش داده شد. در مرحله ی بعد، واجذب گاز  $CO_2$  در محدوده دمایی  $100^\circ C$  تا  $800^\circ C$  تحت جریان گاز هلیوم (سرعت افزایش دما  $10^\circ C$  درجه بر دقیقه و فلوی هلیوم  $20 \text{ ml/min}$ ) انجام شد. گاز آزاد شده به روش کروماتوگرافی به همراه دتکتور TCD اندازه گیری شد. شکل ۸ نمودار  $CO_2$  واجذب شده از نانو کاتالیست مخلوط اکسیدهای Ba/Mg با نسبت مولی ۴:۶ را بر حسب دما نشان می دهد.



شکل ۸. نمودار  $TPD-CO_2$  مربوط به نانو کاتالیست اکسید بازی مخلوط Ba/Mg با نسبت مولی ۴:۶

مطابق شکل ۸، برای این کاتالیست ۳ نوع پیک در محدوده ی دمایی مشاهده می شود. در نمودار  $TPD-CO_2$ ، پیک های واجذب در محدوده دمایی بالاتر، نشان از قدرت بیشتر سایت های بازی دارد و مساحت زیر هر پیک نشان دهنده ی تعداد سایت های بازی می باشد. پیک های مشاهده شده در دمای بالا مربوط به سایت هایی با قدرت بازی قوی است زیرا پیوند قوی بین  $CO_2$  جذب شده و سایت های بازی، باعث شده واجذب در دمای بالا صورت گیرد. به همین دلیل پیک های مشاهده شده در دماهای پایین، مربوط به سایت هایی با قدرت بازی ضعیف است زیرا پیوند بین  $CO_2$  واجذب شده و سایت های بازی، ضعیف بوده، بنابراین در دمای پایین واجذب صورت گرفته است. با توجه به نمودار واجذب، کاتالیست Ba/Mg دارای ۳ نوع سایت بازی ضعیف در محدوده دمایی  $400^\circ C$ ، متوسط در محدوده دمایی  $600^\circ C$  و قوی در محدوده دمایی



شکل ۷. طیف FT-IR کاتالیست Ba/Mg، قبل و بعد از کلسینه

در شکل ۷ الگوی طیفی پایینی مربوط به کاتالیزور قبل از کلسینه است و پیک های ناحیه  $3300 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  نشانگر ارتعاشات کششی O-H مولکول های آب در ساختار کاتالیزور می باشد. علاوه بر این وجود پیک پهن و قوی در ناحیه  $1117/0.3 \text{ cm}^{-1}$  تا  $18212/83$  نشان دهنده ی گروه کربونیل یون کربنات در ساختار کاتالیست است. در ناحیه ی اثر انگشت نیز پیک های هیدروکسیدهای فلزی ظاهر شده است و پیک های متمرکز در ناحیه  $1 \text{ cm}^{-1}$   $500 - 1000$  مربوط به پیوند های Ba-O و Mg-O در ترکیبات هیدروکسید می باشند. در طیف FT-IR کاتالیزور پس از کلسینه شدن، از شدت پیک کربنات کاسته شده و پیک مربوط به ارتعاشات کششی  $H_2O$  ناپدید شده است. همچنین پیک های مربوط به اکسیدهای فلزی نیز در محدوده  $1 \text{ cm}^{-1}$   $500 - 1000$  مشاهده می شود [۲۸] که با نتایج بدست آمده از الگوی XRD و SEM کاتالیست BaO/MgO با نسبت مولی ۴:۶ مطابقت دارد.

۳-۱-۶- آنالیز واجذب با برنامه ریزی دمایی  $TPD-CO_2$  برای بررسی میزان قدرت بازی کاتالیست سنتز شده، بر روی نانو کاتالیست اکسید بازی BaO/MgO با نسبت مولی باریم به منیزیم ۴:۶ آنالیز واجذب گاز  $CO_2$  با برنامه ریزی دمایی انجام شد. در این آنالیز، ابتدا  $100$  میلی گرم نمونه تحت جریان گاز هلیوم تا دمای  $300^\circ C$  به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد (سرعت افزایش دما  $30^\circ C$  درجه بر دقیقه و فلوی هلیوم  $30 \text{ ml/min}$ ). سپس دمای



۱/۳	۱۰-۱۲	زردآلیزارین	
۰/۰۰۳۷	۲/۳	۲و۴دی نیترو آنیلین	
-	۱۷/۷	۴کلرو-۲ نیترو آنیلین	۲:۸
-	۱۸/۴	پارانیترو آنیلین	

1-تعدادمول سایت های بازی به ازای یک گرم کاتالیست

2-حجم اسید بنزوئیک ۰/۰۲ مولار

مطابق با جدول ۱ با افزایش نسبت مولی Ba به Mg مقدار اسید بنزوئیک مصرفی در تیتراسیون افزایش یافته و نشان دهنده افزایش قدرت بازی کاتالیست می باشد. مطابق با مقالات گزارش شده [۲۵]، محدوده تغییر رنگ برای شناساگرهای فنل فتالین را محدوده سایت بازی ضعیف و شناساگر زرد آلیزارین، سایت بازی متوسط و شناساگر ۲و۴دی نیترو آنیلین را سایت بازی قوی و شناساگرهای پارا نیترو آنیلین و ۴-کلرو-۲-نیترو آنیلین را سایت بازی خیلی قوی در نظر گرفته می شود. لذا نانو کاتالیست Ba/Mg دارای سایت های بازی ضعیف، متوسط و قوی می باشد (9.8 <math>H\_2O\_2</math> سایتهای بازی ضعیف و در محدوده بازهای خیلی قوی سایتی ندارد که این نتیجه با نتایج آنالیز TPD-CO<sub>2</sub> تا حدودی مطابقت دارد. البته روش هامت یک روش تجربی است و دقیق نیست و احتمال خطای فردی در تشخیص نقطه ی هم ارزی در تیتراسیون وجود دارد و روش TPD مطمئن تر است.

### ۲-۳-انجام واکنش نوونگل در حضور کاتالیزور BaO/MgO

#### ۱-۲-۳-بررسی اثر نسبت مولی Ba/Mg

در این بخش کاتالیست های سنتز شده BaO/MgO با نسبت های مولی متفاوت Ba/Mg و همچنین MgO که همگی در دمای یکسان (۷۵۰ °C) کلسینه شده اند و واکنش نوونگل در شرایط یکسان به کار برده شده اند. نتایج این آزمایش ها در جدول ۲ نشان داده شده است. مطابق جدول ۲ درصد تبدیل بنزآلدهید در حضور MgO حدود ۱۲/۶ درصد می باشد. اما با افزایش نسبت مولی Ba/Mg تا نسبت ۴:۶، درصد تبدیل بنزآلدهید افزایش یافته است

و در نسبت های بالاتر Ba/Mg، میزان درصد تبدیل بنزآلدهید و درصد گزینش پذیری محصول کاهش یافته است. با توجه به اینکه مقدار نسبتاً کمتری از گونه اکسید باریم در کاتالیست ها وجود دارد، می توان گفت اکسید باریم در محیط اکسید منیزیم پراکنده شده و در نتیجه تعداد مکن ها و خصلت بازی افزایش یافته است. از مقایسه

۸۰۰-۹۰۰°C می باشد. با توجه به نمودار، پیک واجذب مربوط به سایت های بازی قوی ارتفاع و مساحت زیر پیک خیلی بیشتری دارد که نشان می دهد تعداد سایت های بازی قوی، خیلی بیشتر از بقیه سایت ها است و کاتالیست Ba/Mg به طور کلی باز قوی است. طبق محاسبات انجام شده، میزان CO<sub>2</sub> واجذب شده و یا همان باز یسته کاتالیزور مطابق با پیک اصلی، ۰/۲۴۵ میلی مول بر گرم است.

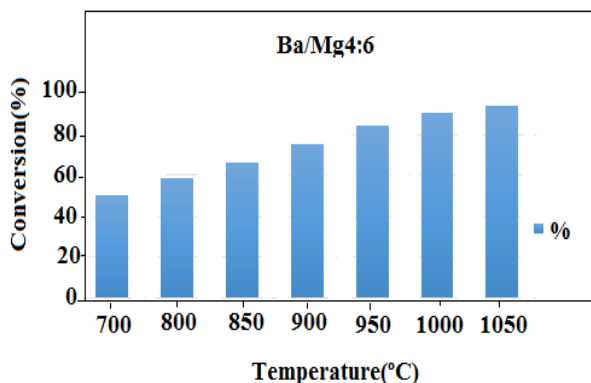
### ۱-۷-۳-روش شناسگر هامت

برای تعیین قدرت بازی و همچنین تعداد سایت های بازی، روش تیتراسیون هامت بر روی نانو کاتالیست اکسید Ba/Mg با نسبت های مولی ۵:۵، ۴:۶ و ۲:۸ انجام گرفت و با نتایج حاصل از TPD مقایسه شد. داده های این آنالیز در جدول ۱ گزارش شده است.

#### جدول ۱-۳: نتایج روش هامت برای نانو کاتالیست اکسید بی Ba/Mg

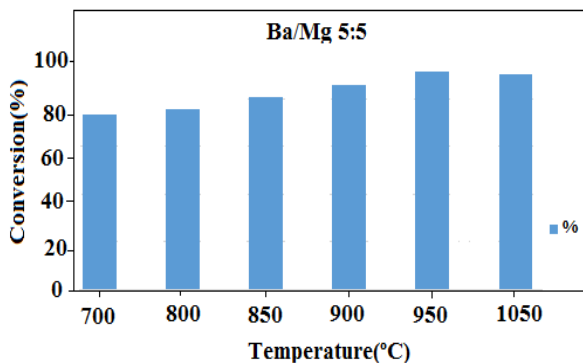
n <sup>1</sup>	V <sub>B</sub> <sup>2</sup> (ml)	H- شناساگر هامت	Ba/Mg (نسبت مولی)
۰/۲	۹/۸	فنل فتالین	
۳/۷	۱۰-۱۲	زردآلیزارین	
۱/۵	۱۵	۲و۴دی نیترو آنیلین	۴:۶
۰/۰۰۹			
-	۱۷/۷	۴-کلرو ۲نیترو آنیلین	
-	۱۸/۴	پارانیترو آنیلین	
۰/۵	۹/۸	فنل فتالین	
۱/۸	۱۰-۱۲	زردآلیزارین	
۰/۴	۱۵	۲و۴دی نیترو آنیلین	۵:۵
۰/۰۰۲۷			
-	۱۷/۷	۴-کلرو-۲ نیترو آنیلین	
-	۱۸/۴	پارانیترو آنیلین	
۰/۱	۹/۸	فنل فتالین	

ویدیت در افزایش ناهم‌مطابق با شکل های ۹ و ۱۰، دمای مناسب برای کلسینه شدن کاتالیست  $1050^{\circ}\text{C}$  تعیین شد. زیرا در این دما فازهای اکسیدی مناسب تشکیل شده اند و راندمان واکنش در حضور کاتالیزور، ماکزیم می باشد.



شکل ۹. بررسی اثر دمای کلسینه کاتالیست با نسبت مولی ۴:۶

شرایط واکنش: ۰/۱ گرم کاتالیست مخلوط اکسیدهای باریم/منیزیم با نسبت مولی  $\text{Ba/Mg} = 4/6$ ، میلی لیتر متانول، ۰/۸۱ میلی لیتر بنزآلدئید، ۱/۰۱۹ میلی لیتر اتیل استوئات، زمان واکنش ۱۰ ساعت، در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد با ۷۵۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد.



شکل ۱۰. بررسی اثر دمای کلسینه کاتالیست با نسبت مولی ۵:۵

شرایط واکنش: ۰/۱ گرم کاتالیست مخلوط اکسیدهای باریم/منیزیم با نسبت مولی  $\text{Ba/Mg} = 5/5$ ، میلی لیتر متانول، ۰/۸۱ میلی لیتر بنزآلدئید، ۱/۰۱۹ میلی لیتر اتیل استوئات، زمان واکنش ۱۰ ساعت، در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد با ۷۵۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد.

مخلوط اکسیدهای  $\text{BaO}$  و  $\text{MgO}$  که به روش هم‌سوی تهیه شده‌اند، کاتالیزورهای سنتز شده با نسبت‌های مولی ۴:۶ و ۵:۵  $\text{BaO/MgO}$  ترکیب مناسب و کارآمد تری نسبت به سایر کاتالیزورهای جدول ۲ داشته است و درصد تبدیل بنزآلدئید در حضور این کاتالیست‌ها به حدود ۸۵٪ رسیده است. از این رو در ادامه این کار اثر دمای کلسینه شدن بر فعالیت این دو کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته است.

### جدول ۲-۳: فعالیت کاتالیست‌های سنتز شده $\text{MgO/BaO}$ با نسبت‌های مولی متفاوت $\text{Mg}$ به $\text{Ba}$ در واکنش نوونلگ

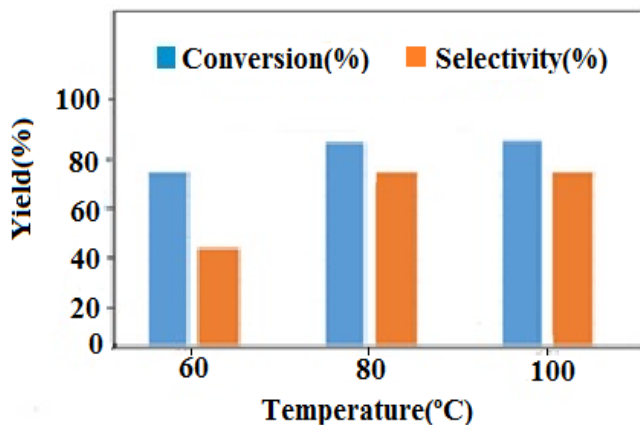
کاتالیست نسبت	درصد تبدیل	۱ درصد گزینش
مولی ( $\text{Ba/Mg}$ )	بنزآلدئید (%)	پذیری محصول (%)
(۱:۹)	۳۵/۵	۱۴/۳
(۲:۸)	۴۷/۷	۱۶/۷
(۳:۷)	۵۴/۸	۲۰/۲
(۴:۶)	۸۵/۵	۸۳/۲
(۵:۵)	۷۳/۶	۸۰/۳
(۴/۵: ۵/۵)	۶۵/۵	۵۴/۳
$\text{MgO}$	۱۲/۶	۱۰/۳

1- 2-acetyl-3-phenylacrylic acid ethyl ester

### ۲-۲-۳- بررسی اثر دمای کلسینه

برای بررسی اثر دمای کلسینه، پیش کاتالیست‌های سنتز شده با نسبت‌های مولی باریم به منیزیم: ۴:۶ و ۵:۵ در دماهای مختلف و تحت جریان هوا در کوره الکتریکی لوله ای کلسینه شدند و سپس فعالیت کاتالیزورهای کلسینه شده در واکنش نوونلگ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده این چنین استنباط شد که با افزایش دمای کلسینه، بازده واکنش افزایش یافته است. به این دلیل که با افزایش دمای کلسینه، کرنات و آب بیشتری از سلختار کاتالیزور خارج گردیده است و ساختار کاتالیزور به طور عمده حاوی ترکیبی از اکسیدهای منیزیم و باریم شده است. در این ساختار مطابق با نتایج آنالیزهای  $\text{XRD}$  و  $\text{TPD-CO}_2$  ساختار ساکنیت‌های قوی مربوط به اکسید باریم تشکیل می‌گردد و راندمان بیشتری در واکنش حاصل می‌شود. اما با افزایش دمای کلسینه ساختار کاتالیزور بهم می‌ریزد و فرایندهای گلوخه شدن و ذوب شدن می‌باشد. با توجه به مد

شکل ۱۲ نشان داده شده است. با افزایش دما سرعت حرکت مولکول‌های مواد اولیه به سمت مکان‌های فعال کاتالیزور و همچنین سرعت واکنش شیمیایی تراکم نونانگل افزایش یافته و موجب افزایش درصد تبدیل شده است. درحقیقت، مطابق رابطه آرنیوس دما بر ثابت سرعت واکنش ( $k$ ) تاثیر مهمی دارد بطوریکه با افزایش دما ثابت سرعت بطور نمایی افزایش می‌یابد. همچنین افزایش گزینش پذیری محصول اصلی نیز نشان دهنده افزایش بیشتر ثابت سرعت واکنش تبدیل حدواسط به محصول اصلی در مقایسه با واکنش‌های موازی دیگر است.

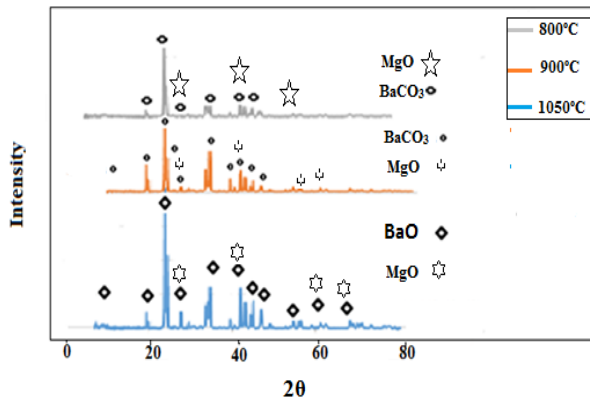


شکل ۱۲. نمودار بررسی اثر دما در واکنش نونانگل

شرایط واکنش: ۰/۱ گرم کاتالیست مخلوط اکسیدهای باریوم/منیزیم با نسبت مولی  $Ba/Mg = 4/6$ ، کلسینه شده در دمای  $1050^{\circ}C$ ، ۵ میلی لیتر متانول، ۰/۸۱ میلی لیتر بنزالدهید و ۱/۱۹ میلی لیتر اتیل استو استات، زمان واکنش ۱۰ ساعت و سرعت هم زدن ۷۵۰ دور بر دقیقه

#### ۴-۲-۳- بررسی اثر زمان واکنش

واکنش نونانگل در حضور نانو کاتالیزور بازی جامد  $BaO/MgO$  با نسبت مولی  $Ba/Mg = 4/6$ ، در زمان‌های ۶، ۸، ۱۴، ۱۰ ساعت انجام شد. با توجه به نتایجی که به دست آمد، با افزایش زمان انجام واکنش، راندمان و گزینش پذیری تا ۱۰ ساعت افزایش یافته و بعد از آن به دلیل تولید محصولات جانبی گزینش پذیری کاهش یافته است. بنابراین زمان ۱۰ ساعت، به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. این نتایج در شکل ۱۳ نیز نمایش داده شده است.



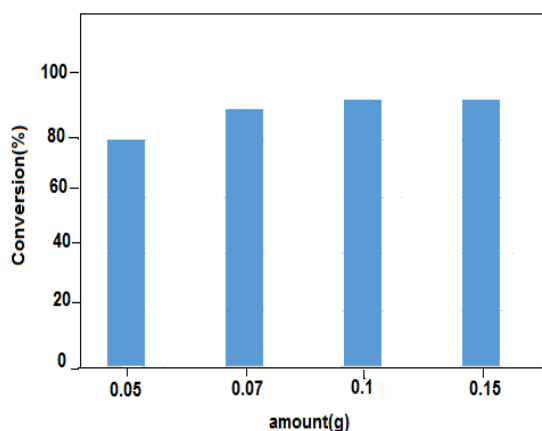
شکل ۱۱. بررسی اثر دمای کلسینه بر روی آنلیز XRD برای کاتالیست سنتز شده با نسبت مولی ۵:۵

شرایط واکنش: ۰/۱ گرم کاتالیست مخلوط اکسیدهای باریوم/منیزیم با نسبت مولی  $Ba/Mg = 4/6$ ، میلی لیتر متانول، ۰/۸۱ میلی لیتر بنزالدهید، ۱/۱۹ میلی لیتر اتیل استو استات، زمان واکنش ۱۰ ساعت، در دمای  $80^{\circ}C$  درجه سانتی گراد با ۷۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد.

با توجه به نتایج بدست آمده، در دمای کلسینه یکسان، فعالیت کاتالیزور با نسبت مولی ۵:۵ در مقایسه با نسبت مولی ۴:۶ کمتر می‌باشد. لذا برای بررسی بیشتر، الگوی XRD نمونه کاتالیست  $Ba/Mg$  با نسبت مولی ۵:۵ در دماهای کلسینه  $800^{\circ}C$ ،  $900^{\circ}C$  و  $1050^{\circ}C$  در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در الگوی XRD نمونه کاتالیست کلسینه شده در دماهای  $800^{\circ}C$ ،  $900^{\circ}C$  فقط فازهای  $MgO$  و  $BaCO_3$  شناسایی شده اند. اما در الگوی XRD نمونه کلسینه شده در دمای  $1050^{\circ}C$  فازهای  $MgO$  و  $BaO$  شناسایی شده اند. لذا دمای  $1050^{\circ}C$  برای کلسینه شدن کاتالیزور مناسب می‌باشد. در این دما احتمالاً فاز باقیمانده باریوم کربنات کمتر از حد تشخیص XRD می‌باشد و در نمودار مشاهده نمی‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده کاتالیزور مخلوط اکسیدهای  $Ba/Mg$  با نسبت مولی ۴:۶ کلسینه شده در دمای  $1050^{\circ}C$ ، به مدت ۵ ساعت تحت جریان هوا، کاتالیزور بهینه می‌باشد و لذا مطالعات بعدی نظیر بررسی عوامل موثر در واکنش نونانگل در حضور این کاتالیزور انجام شده است.

#### ۳-۲-۳- بررسی اثر دما

یکی از عوامل مهم و موثر در راندمان واکنش دما می‌باشد لذا واکنش نونانگل در سه دمای مختلف  $60^{\circ}C$ ،  $80^{\circ}C$  و  $100^{\circ}C$  در حضور کاتالیزور بهینه انجام شد و مشخص شد با افزایش دمای واکنش، راندمان و گزینش پذیری افزایش می‌یابد. نتایج در

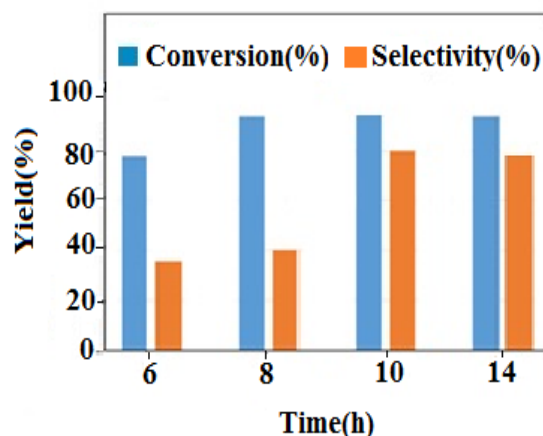


شکل ۱۴- نمودار بررسی مقلر کاتالیزور در واکنش نونانگل

شرایط واکنش: کلسینه شده در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$ ، ۵ میلی لیتر متانول، ۰/۸۱ میلی لیتر بنزآلدهید، ۱/۰۱۹ میلی لیتر اتیل استو استات، دمای واکنش  $80^{\circ}\text{C}$ ، زمان واکنش ۱۰ ساعت، سرعت هم زدن ۷۵۰ دور بر دقیقه

#### ۶-۲-۳- بررسی اثر حلال

واکنش نونانگل در حضور نانو کاتالیزور بهینه در محیط بدون حلال و در حضور حلال‌های مختلف نظیر اتانول، آب، تولوئن مورد آزمایش قرار گرفت، نتایج حاصل در شکل ۱۵ گزارش شده است. حلال مناسب با مواد اولیه یا محصولات، واکنش نمی دهد و با ایجاد یک فاز مشترک و یکنواخت، میزان تماس مولکولهای واکنش دهنده با سطح کاتالیزور را افزایش می دهد. لذا با توجه به شکل ۱۵ حلال های قطبی و پروتیک اتانول و متانول مناسب تر می باشند و در حضور آنها راندمان افزایش یافته است. در حلال های آب یا تولوئن، محیط واکنش دو فازی می باشد لذا به علت کاهش میزان تماس مولکولهای ماده اولیه با سطح کاتالیزور درصد تبدیل نیز کاهش یافته است. با توجه به شکل ۱۵، حلال متانول درصد تبدیل بیشتری در مقایسه با دیگر حلال ها داشته است.



شکل ۱۳- نمودار بررسی اثر زمن در واکنش نونانگل

شرایط واکنش: ۰/۱ گرم کاتالیست مخلوط اکسیدهای باریم / منیزیم با نسبت مولی  $\text{Ba/Mg}=4:6$ ، کلسینه شده در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$ ، ۵ میلی لیتر متانول، ۰/۸۱ میلی لیتر بنزآلدهید ۱/۰۱۹ میلی لیتر اتیل استو استات، دمای واکنش  $80^{\circ}\text{C}$  و سرعت هم زدن ۷۵۰ دور بر دقیقه

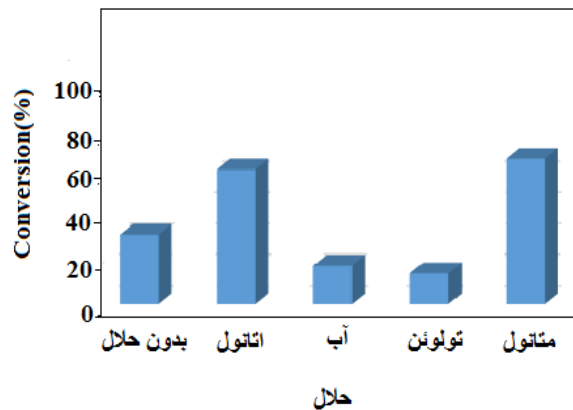
#### ۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

واکنش نونانگل در حضور کاتالیزور بهینه و با تغییر مقدار کاتالیزور انجام شد، درحالیکه بقیه عوامل ثابت نگه داشته شده است. با توجه به شکل ۱۴، با افزایش مقدار نانو کاتالیزور اکسید مخلوط  $\text{Ba/Mg}$  درصد تبدیل بنزآلدهید و گزینش پذیری محصول واکنش افزایش یافته است. با توجه به نتایج، با افزایش مقدار کاتالیزور تا ۰/۱ گرم بازده واکنش افزایش یافته و بعد از آن تقریباً ثابت مانده است. با افزایش مقدار کاتالیزور تعداد مکان‌های فعال افزایش یافته و مولکول‌های ماده اولیه به میزان بیشتری جذب مکان‌های فعال می شود، اما از طرفی با افزایش مقدار کاتالیزور و با ثابت بودن سرعت هم‌زدن، سرعت نفوذ مولکول‌های ماده اولیه به طرف سطح کاتالیزور کاهش می یابد، که این عامل باعث کاهش راندمان به مقدار جزئی شده است. لذا مقدار ۰/۱ گرم کاتالیزور به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۱۰۵۰°C، ۵ میلی لیتر متانول، دمای واکنش ۸۰°C، زمان واکنش ۱۰ ساعت و سرعت هم زدن ۷۵۰ دور بر دقیقه

### ۸-۲-۳- استفاده مجدد کاتالیزور

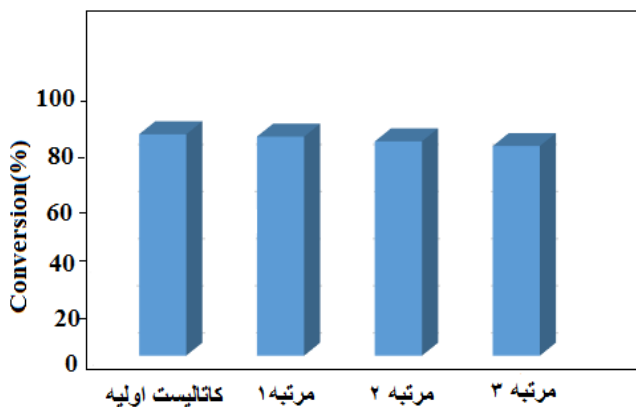
به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد از نانوکاتالیزور بازی بهینه BaO/MgO، واکنش نووناگل با استفاده از ۰/۱ گرم کاتالیزور، ۵ میلی لیتر حلال متانول و با نسبت مولی ۱:۱ از اتیل استو استات به بنز آلدهید در دمای ۸۰°C بمدت ۱۰ ساعت انجام شد. کاتالیزور از مخلوط واکنش جدا شد و چندین مرتبه با متانول شستشو داده شد و در آن به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و مجدد در واکنش نووناگل به کار گرفته شد. این کار تا سه مرتبه تکرار شد. نتایج نشان می‌دهد که کاتالیزور BaO/MgO بسیار پایدار بوده و طول عمر بالایی دارد و پس از چهار مرتبه استفاده تغییر جزئی در درصد تبدیل بنز آلدهید مشاهده شده است.



شکل ۱۵- نمودار بررسی اثر حلال در واکنش نووناگل

شرایط واکنش: ۰/۱ گرم کاتالیست مخلوط اکسیدهای باریم /منیزیم با نسبت مولی Ba/Mg=۴:۶، کلسینه شده در دما ۱۰۵۰°C، ۰/۸۱ میلی لیتر بنز آلدهید ۱/۰۱۹ میلی لیتر اتیل استو استات، زمان واکنش ۱۰ ساعت و سرعت هم زدن ۷۵۰ دور بر دقیقه

۷-۲-۳- بررسی اثر نسبت مولی اتیل استو استات به بنز آلدهید واکنش نووناگل در حضور نانوکاتالیزور بهینه BaO/MgO با نسبت های مولی مختلف مواد اولیه بنز آلدهید و اتیل استو استات در حالیکه دیگر متغیرها ثابت نگه داشته شده اند، انجام شد مطابق شکل ۱۶ با افزایش نسبت مولی اتیل استو استات به بنز آلدهید، درصد تبدیل بنز آلدهید افزایش یافته است و در نسبت مولی ۱:۱، اتیل استو استات به بنز آلدهید، به بالاترین مقدار خود رسیده است و بعد از آن کاهش یافته است. لذا نسبت مولی ۱:۱ برای انجام واکنش مناسب می باشد.

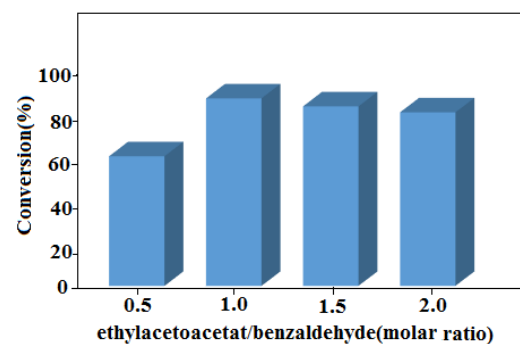


شکل ۱۷- نمودار بررسی اثر استفاده مجدد کاتالیزور در واکنش نووناگل

شرایط واکنش: ۰/۱ گرم کاتالیست مخلوط اکسیدهای باریم /منیزیم با نسبت مولی Ba/Mg=۴:۶، کلسینه شده در دمای ۱۰۵۰°C، ۵ میلی لیتر متانول، ۰/۸۱ میلی لیتر بنز آلدهید ۱/۰۱۹ میلی لیتر اتیل استو استات، دمای واکنش ۸۰°C، زمان واکنش ۱۰ ساعت، سرعت هم زدن ۷۵۰ دور بر دقیقه

### ۹-۲-۳- بررسی سینتیک واکنش نووناگل

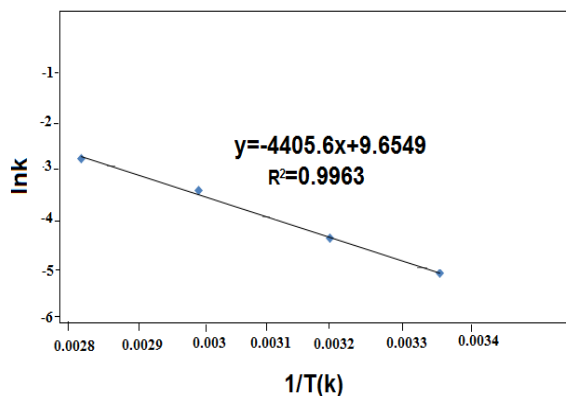
به منظور بررسی سینتیک در حضور نانوکاتالیزور بهینه BaO/MgO، واکنش تراکم نووناگل در حضور ۰/۱ گرم کاتالیزور، ۵ میلی لیتر متانول، ۸ میلی مول اتیل استو استات و ۸ میلی مول بنز آلدهید با سرعت همزدن مخلوط واکنش برابر با ۷۵۰ دور بر دقیقه در چهار دمای مختلف ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰°C انجام شد. در فواصل زمانی



شکل ۱۶- نمودار اثر نسبت مولی مواد اولیه بنز آلدهید و اتیل استو استات در واکنش نووناگل

شرایط واکنش: ۰/۱ گرم کاتالیست مخلوط اکسیدهای باریم /منیزیم با نسبت مولی Ba/Mg=۴:۶، کلسینه شده در دمای

مقادیر ثابت سرعت را نشان می دهد. لذا با استفاده از ثابت های سرعت، مطلق معادله آرنیوس، تغییرات  $\ln k$  بر حسب  $1/T$  در شکل ۲۰ رسم شده است.



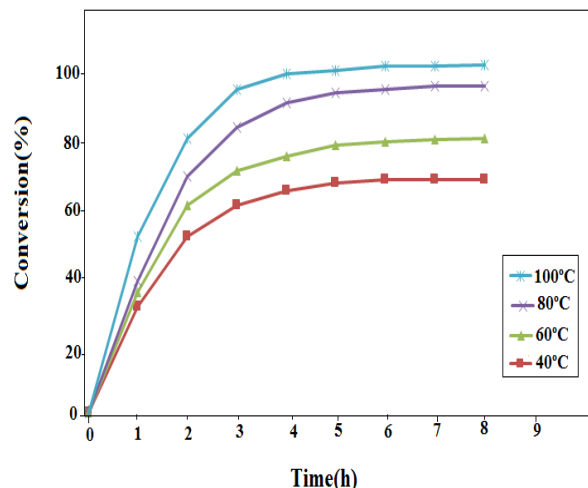
شکل ۲۰. نمودار  $\ln k$  بر حسب  $1/T$  (دما بر حسب کلوین)

در شکل ۲۰، مطابق با معادله آرنیوس، از شیب خط انرژی فعال سازی ظاهری  $E_a$  برابر با  $\text{kJ/mol}$   $2/598$  تعیین گردید.

### ۱۰-۲-۳- مکانیسم پیشنهادی

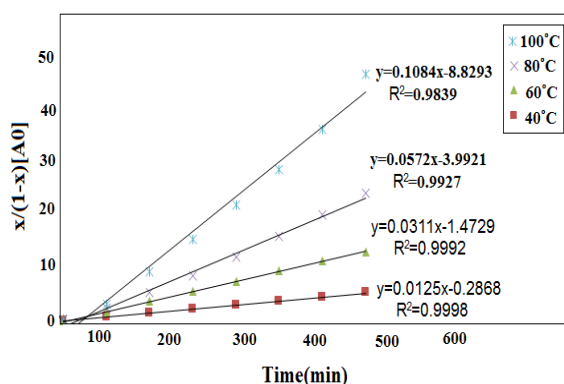
مطابق مطالعات انجام شده در مقالات منتشر شده می توان برای واکنش نووناگل در حضور کاتالیزور بازی مکانیسم زیر را پیشنهاد نمود: ابتدا کاتالیزور بازی یک  $H^+$  از ترکیب متیلن جدا می کند و یک کربانیون تثبیت شده را تشکیل می دهد. در مرحله دوم کربانیون به گروه کربونیل بنزآلدهید حمله می کند و یک پیوند کربن-کربن و یک ترکیب اضافی را تشکیل می دهد. در مرحله سوم ترکیب اضافی تشکیل شده با حذف گروه  $OH$ ، محصول تراکم نووناگل را ایجاد می کند. در نهایت در مرحله چهارم با تشکیل آب مکان های فعال کاتالیزور بازیابی می شوند. در کنار واکنش تراکم نووناگل، واکنش خود تراکمی اتیل استوآستات و افزایش مایکل نیز می تواند انجام شود [۱۹].

مناسب از مخلوط واکنش یک نمونه به GC تزریق شد. تغییرات درصد تبدیل بنزآلدهید بر حسب زمان در شکل ۱۸ نشان داده شده است.



شکل ۱۸. نمودار بررسی اثر سینتیکی واکنش نووناگل در دما-زمان

مطابق با شکل ۱۸، با گذشت زمان در دماهای مورد نظر، راندمان واکنش نیز افزایش یافته است. در دمای  $100^\circ C$  منحنی با شیب بیشتری تغییر کرده است و با کاهش دما شیب اولیه منحنی نیز کاهش یافته است. با توجه به مکانیسم واکنش [۲۹، ۳۰]، قانون سینتیک مرتبه دوم برای واکنش نووناگل بررسی شد. بدین منظور با استفاده از داده های شکل ۱۸، نمودارهای  $x/(1-x)[A_0]$  بر حسب زمان (min) در دماهای مختلف در شکل ۱۹ رسم شده است.  $x$  در این نمودارها، نسبت کسر درصد تبدیل و  $[A_0]$  نیز غلظت اولیه بنزآلدهید ( $0/8424$ ) می باشد.



شکل ۱۹. نمودار  $x/(1-x)[A_0]$  بر حسب زمان

با توجه به شکل ۱۹، خطی بودن نمودار نشان دهنده سینتیک مرتبه دو می باشد. مقادیر  $R^2$  و معادله خط در دماهای مختلف روی شکل نشان داده شده است. شیب خط در دماهای مختلف

## مراجع

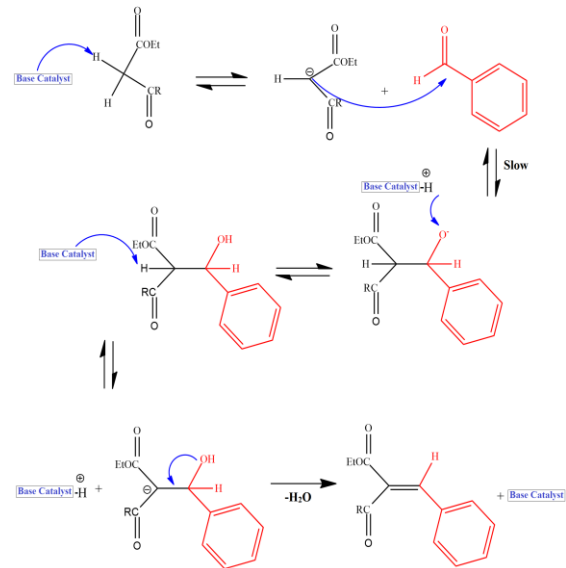
[1] Appaturi, J.N., et al., *A review of the recent progress on heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation*. Dalton Transactions, 2021. **50**(13): p. 4445-4469. <https://doi.org/10.1039/D1DT00456E>

[2] Patel, D., R. Vithalani, and C.K. Modi, *Highly efficient FeNP-embedded hybrid bifunctional reduced graphene oxide for Knoevenagel condensation with active methylene compounds*. New Journal of Chemistry, 2020. **44**(7): p. 2868-2881. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05821D>

[3] Wang, H., et al., *H 3 PW 12 O 40/mpg-C 3 N 4 as an efficient and reusable bifunctional catalyst in one-pot oxidation-Knoevenagel condensation tandem reaction*. Catalysis Science & Technology, 2017. **7**(2): p. 405-417. <https://doi.org/10.1039/C6CY01669C>

[4] Prout, F.S., A.A. Abdel-Latif, and M.R. Kamal, *Catalyst Study of the Knoevenagel Condensation*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1963. **8**(4): p. 597-599. <https://doi.org/10.1021/jc60019a037>

[5] Sarkar, L. and A.R. Nishad, *Novel Methods of Knoevenagel Condensation*. Journal of



شکل ۲۱. مکانیسم پیشنهادی واکنش تراکم نووناگل [۱۹]

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانو کاتالیزور مخلوط اکسیدهای منیزیم-باریم به روش همرسوبی و با نسبت های مولی مختلف با موفقیت ساخته شد و در واکنش تراکم نووناگل در فاز مایع و در شرایط ملایم به کار گرفته شد. نسبت مولی Ba/Mg و دمای کلسینه شدن از پارامترهای مهم و موثر در فعالیت کاتالیزور می باشند. همچنین اثر پارامترهای موثر در عملکرد کاتالیزور نظیر اثر دمای واکنش، اثر مقدار کاتالیزور، اثر زمان واکنش و اثر نوع حلال مورد مطالعه قرار گرفت. در شرایط بهینه، واکنش در حضور ۰/۱ گرم کاتالیزور کلسینه شده در ۹C به مدت ۵ ساعت، نسبت مولی اتیل استو استات به بنزالدهید ۱:۱ و مدت زمان ۱۰ ساعت در دمای ۹C ۸۰ انجام شده و حدود ۹۴ درصد تبدیل و ۸۰٪ درصد گزینش پذیری بدست آمد. از جمله مزایای نانو کاتالیزور ساخته شده می توان به پایداری در محیط واکنش، قابلیت بازیافت آسان، ساده و ارزان بودن سیستم کاتالیزوری اشاره کرد. هم چنین این نانوذرات به دلیل اندازه کوچکی که دارند منجر به افزایش سطح کاتالیزور می شوند و واکنش پذیری کاتالیزور را افزایش می دهند. کاتالیزور مورد نظر طول عمر بالایی داشته و تا چندین مرتبه استفاده با کمترین تغییر درصد تبدیل، قابل استفاده مجدد می باشد. بنابراین، این سیستم کاتالیزوری بسیار فعال و کارآمد برای واکنش تراکم نووناگل در فاز مایع و در شرایط ملایم می باشد.



- Green chemistry letters and reviews, 2020. **13**(4): p. 349-364. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1851398>
- [11] Beutler, U., P.C. Fuenfschilling, and A. Steinkemper, *An improved manufacturing process for the antimalaria drug coartem. Part II. Organic process research & development*, 2007. **11**(3): p. 341-345. <https://doi.org/10.1021/op060244p>
- [12] Sakthivel, B. and A. Dhakshinamoorthy, *Chitosan as a reusable solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. **485**: p. 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.020>
- [13] Dhakshinamoorthy, A., A.M. Asiri, and H. Garcia, *Catalysis in confined spaces of metal organic frameworks*. ChemCatChem, 2020. **12**(19): p. 4732-4753. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001188>
- [14] Chaturvedi, S., P.N. Dave, and N.K. Shah, *Applications of nano-catalyst in new era*. Journal of Saudi Chemical Society, 2012. **16**(3): p. 307-325. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.015>
- [15] Gao, F. and D.W. Goodman, *Model catalysts: simulating the complexities of heterogeneous catalysts*. Annual review of Scientific Research, 2021. **65**(8). DOI: 10.37398/JSR.2021.650808
- [6] Kantam, M.L., et al., *Layered Double Hydroxides-Supported Diisopropylamide: Synthesis, Characterization and Application in Organic Reactions*. Advanced synthesis & catalysis, 2006. **348**(4-5): p. 569-578. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505266>
- [7] Alhumaimess, M.S., et al., *Synthesis of ionic liquid intercalated layered double hydroxides of magnesium and aluminum: A greener catalyst of Knoevenagel condensation*. Journal of Saudi Chemical Society, 2020. **24**(3): p. 321-333. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.01.006>
- [8] Walker, S.D., et al., *Development of a scalable synthesis of a GPR40 receptor agonist*. Organic Process Research & Development, 2011. **15**(3): p. 570-580. <https://doi.org/10.1021/op1003055>
- [9] Opanasenko, M., et al., *Comparison of the catalytic activity of MOFs and zeolites in Knoevenagel condensation*. Catalysis Science & Technology, 2013. **3**(2): p. 500-507. <https://doi.org/10.1039/C2CY20586F>
- [10] van Beurden, K., et al., *The Knoevenagel reaction: a review of the unfinished treasure map to forming carbon-carbon bonds*.



- [20] Ngamcharussrivichai, C., P. Totarat, and K. Bunyakiat, *Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil*. Applied Catalysis A: General, 2008. **341**(1-2): p. 77-85.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.020>
- [21] Song, L., et al., *Structural properties and low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR activity of CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> mixed oxides catalyst in the microwave field*. Catalysis Today, 2024. **437**: p. 114768.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114768>
- [22] Zhang, X., et al., *Selective dissolution of micro-spherical Ca-Mn mixed oxides for efficient propane oxidation*. Catalysis Today, 2024. **436**: p. 114744.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114744>
- [23] Koranian, P., A.K. Dalai, and R. Sammynaiken, *Structural study of mixed metal oxide catalysts comprising Mg, Ca, and Al used for upgrading biodiesel byproduct glycerol to glycerol carbonate*. Applied Catalysis A: General, 2024. **679**: p. 119727.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119727>
- [24] Mahdavi, V. and F. Abedini, *Preparation and characterization of CaO/MgO catalyst and its application for transesterification of n-butyl acetate with methanol*. Chemical Engineering Communications, physical chemistry, 2012. **63**(1): p. 265-286.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143722>
- [16] Goodall, B.L., *The history and current state of the art of propylene polymerization catalysts*. Journal of Chemical Education, 1986. **63**(3): p. 191.  
<https://doi.org/10.1021/ed063p191>
- [17] Ordóñez, S., et al., *Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials*. Catalysis Today, 2011. **167**(1): p. 71-76.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.056>
- [18] Nazari, Z., V. Mahdavi, and K. Khosravi, *Preparation of M-Al and M-Ca-Al (M: Sr, Cd, Ni, Ca, and Co) mixed oxides derived from LDH precursors as the high performance heterogeneous base catalysts for efficient synthesis of chalcones*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2024. **21**(4): p. 1113-1130.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.06.012>
- [19] Nazari, Z. and V. Mahdavi, *SrCaAl mixed oxides derived from LDH as a novel and efficient base catalyst for Knoevenagel condensation: multivariate optimization study*. 2023.  
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3477598/v1>



- [28] Kouzu, M. and A. Fujimori, *Fukakusa, R. ta, Satomi, N. & Yahagi, S.*(2018). *Continuous production of biodiesel by the CaO-catalyzed transesterification operated with continuously stirred tank reactor.* Fuel Process. Technol. **181**: p. 311-317.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.008>
- [29] Patankar, S.C., S.K. Dodiya, and G.D. Yadav, *Cascade engineered synthesis of ethyl benzyl acetoacetate and methyl isobutyl ketone (MIBK) on novel multifunctional catalyst.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **409**: p. 171-182.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.018>
- [30] Calvino-Casilda, V., et al., *Catalytic properties of alkali metal-modified oxide supports for the Knoevenagel condensation: kinetic aspects.* Catalysis Today, 2009. **142**(3-4): p. 278-282.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.023>
2016. **203**(1): p. 114-122.  
<https://doi.org/10.1080/00986445.2014.962688>
- [25] Shahbazi, F., V. Mahdavi, and J. Zolgharnein, *Preparation and characterization of SrO/MgO nanocomposite as a novel and efficient base catalyst for biodiesel production from waste cooking oil: a statistical approach for optimization.* Journal of the Iranian Chemical Society, 2020. **17**(2): p. 333-349.  
<https://doi.org/10.1007/s13738-019-01772-6>
- [26] Pattanaik, P.P., et al., *Studies on Mg–Ba mixed oxide catalysts for continuous glycerol transesterification to glycerol carbonate.* New Journal of Chemistry, 2024. **48**(17): p. 7836-7844.  
<https://doi.org/10.1039/D4NJ00365A>
- [27] Li, Y., et al., *Aquatic invasive plant biomass-derived magnetic porous biochar prepared by sequential carbonization and coprecipitation for diethyl phthalate removal from water.* Separation and Purification Technology, 2024. **349**: p. 127829.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127829>



## Preparation and characterization of barium-magnesium mixed oxide (BaO/MgO) as an efficient base nanocatalyst for Knoevenagel condensation reaction in the liquid phase

M. Alibakhshi; V. Mahdavi\*; Z.Nazari

*Department of Chemistry, Surface Chemistry and Catalysis Division, Faculty of Science, Arak University, Arak*

**Abstract:** Knoevenagel condensation reaction is one of the most important industrial reactions, the products obtained from which are widely used in the synthesis of important chemicals, drugs and biological compounds. The purpose of this article is to present a new and efficient catalytic system for performing the condensation reaction of Knoevenagel. In this research, solid alkaline catalysts containing a mixture of barium-magnesium oxides with different molar ratios were prepared and then calcined. The prepared catalysts were characterized by different techniques. The results showed that the mixture of MgO, BaO oxides were well formed. The condensation reaction of benzaldehyde and ethyl acetoacetate was studied in the presence of synthesized catalysts and methanol solvent. The effect of various parameters in catalyst synthesis such as Ba/Mg molar ratio and calcination temperature were investigated. The results showed that the BaO/MgO catalyst sample with a molar ratio of 4:6 and a calcination temperature of 1050 °C shows more catalytic activity. In addition, the effect of various factors on the reaction, such as the effect of temperature, amount of catalyst, reaction time, effect of solvent, effect of the ratio of ethyl acetoacetate to benzaldehyde and the reusability of the catalyst were studied. According to the obtained results, in the presence of 0.1 g of catalyst, with the molar ratio of ethyl acetoacetate to benzaldehyde 1:1, reaction time 10 h, temperature 80°C and in methanol solvent, the conversion percentage of benzaldehyde and the selectivity percentage of the main product are 94% and 80% respectively.

**Keywords:** Solid base , nanocatalyst, BaO/MgO, Knoevenagel condensation reaction.

[\\*v-mahdavi@araku.ac.ir](mailto:v-mahdavi@araku.ac.ir)