

تهیه نانوکامپوزیت کربن نیترید گرافیتی و بررسی نقش کاتالیزوری آن در سنتز دی هیدروکینازولینون

آسیه اژدری^۱، نجم الدین عزیزی^{۱*}، الهام طحان پسر^۱، هاله ثنایی شعار^۱

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

^۲ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

Email: azizi@ccerci.ac.ir

چکیده

سنتز کاتالیزورهای با خواص متفاوت، امکان استفاده از آنها را برای سنتز انواعی از ترکیبات آلی مهیا می‌سازد. اهمیت گسترده کینازولین‌ها، بعنوان یکی از هتروسیکل‌های آلی پرکاربرد، ما را بر آن داشت تا در این مقاله با بکارگیری کاتالیزور بر پایه کربن نیترید گرافیتی ($g-C_3N_4$)، به ارائه یک روش کاربردی برای سنتز ۲-۳-دی هیدروکینازولین-۴- $(1H)$ -اون پردازیم. لذا با افزودن فلزاتی نظیر روی و مولیبدن به $g-C_3N_4$ و ساخت نانوکامپوزیت $Mo/Zn@g-C_3N_4$ ، یک روش سنتزی مؤثر، با راندمان بالا و بدون بکارگرفتن مواد سمی برای سنتز ۲-۳-دی هیدروکینازولین-۴- $(1H)$ -اون معرفی شد. از مزایای این روش، می‌توان به کاتالیزور قابل بازیافت، راندمان بالا، زمان کوتاه و طیف وسیعی از محصولات اشاره نمود.

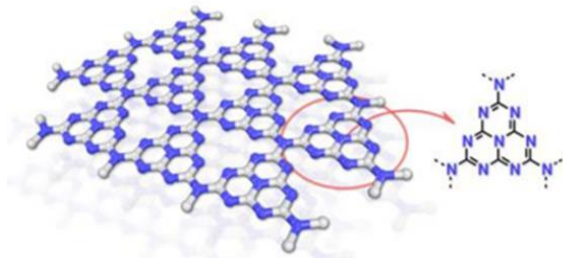
واژگان کلیدی: کربن نیترید گرافیتی، کینازولین، نانوکامپوزیت، هتروسیکل آلی، کینازولینون‌ها

مقدمه

در میان ترکیبات آلی شناخته شده، ساختارهای متنوعی از ترکیبات کربنی، عمدتاً کربن فعال، گرافیت، گرافن، نانوتیوب‌ها و کربن نیتريد با خواص فیزیکی شیمیایی، حرارتی و الکتریکی منحصر به فرد وجود دارند و همین سبب شده که این ترکیبات کاربردهای متنوعی در زمینه های مختلف صنعتی و زیستی پیدا کنند. از میان این ترکیبات، کربن نیتريد گرافیتی (که عمدتاً از نیتروژن و کربن تشکیل شده) به سبب خواص منحصر به فرد خود در دهه‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. کربن-نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄) پایدارترین آلوتروپ در میان ترکیبات مختلف کربن-نیتريد است. این ترکیب، از تراکم حرارتی پیش‌ماده‌های غنی از نیتروژن و ارزان قیمت مانند سیانامید، دی‌سیان دی‌آمید، ملامین، تیواوره و اوره تهیه می‌شود [۱-۵].

کربن-نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄) ساختاری شبه گرافن دارد. ساختاری دو بعدی متشکل از حلقه‌های تری‌اس‌تریازین که از طریق آمین‌های نوع سوم بهم متصل شده‌اند. این ساختار ویژه کربن-نیتريد و درجه بالای تراکم باعث پایداری آن در دمای بالا تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد در محیط‌های شیمیایی مختلف از جمله محیط اسیدی، بازی و حلال‌های آلی شده است. علاوه بر این، ساختار حلقوی تری‌اس‌تریازین، آن را تبدیل به یک نیمه‌هادی غیرمستقیم با باند گپ ۲/۷ الکترون ولت می‌کند که مربوط به طول موج نوری ۴۶۰ نانومتر در محدوده نورمرئی است. این نیمه‌هادی بدون فلز دارای یک ساختار گرافیتی با پیوندهای قوی کووالانسی C-N در هر لایه و نیروهای ضعیف وان دروالسی بین لایه‌های آن است [۶-۸]. این نانوکامپوزیت به سبب ماهیت پیوندهای کووالانسی و سطح غیر فعال نانو، منجر به سرعت کم واکنش هیدروژن و اکسیژن می‌شود. همین امر خصلت کاتالیستی این نانو ماده را برجسته می‌سازد. (شکل ۱)

کربن-نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄) یک نیمه‌هادی بدون فلز که از واحدهای تری‌اس‌تریازین تشکیل شده و ساختار کریستالی و ورقه مانند دارد. کربن-نیتريد گرافیتی به سبب فعالیت کاتالیستی ویژه، تمایل کم به انجام واکنش شیمیایی



(شکل ۱): ساختار کربن نیتريد گرافیتی

و سازگاری با محیط زیست، توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرده است. g-C₃N₄ به عنوان یک پلیمر بدون فلز غنی از نیتروژن به سبب پایداری حرارتی و شیمیایی ویژه، ساختار متخلخل، قیمت مناسب و روش ساخت ساده، به عنوان یک ابرالکتروُد شناخته شده است [۸-۱۰].

با این حال g-C₃N₄ اولیه از سه نقص اصلی رنج می‌برد: (۱) این ترکیب می‌تواند تنها کسر کوچکی از انرژی خورشیدی را با طول موج کوتاه کمتر از ۴۶۰ نانومتر جذب کند (۲) نوترکیب جفت الکترون‌های حفره‌های آن سریع است، که منجر به کم شدن فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. (۳) به علت خواص غیرمغناطیسی، از راه‌های امتحان شده کنونی قابل بازیافت نیست و منجر به تولید آلودگی ثانویه می‌شود [۱۰-۱۳].

اشکال اول و دوم می‌تواند با ترکیب باند گپ باریک نیمه‌هادی‌ها با سطوح انرژی مناسب g-C₃N₄ اولیه (خام) برطرف شود. استراتژی موثر برای حل نقص سوم، نشان دادن نانوذرات مغناطیسی بر روی صفحات کربن-نیتريد g-C₃N₄ است. یک روش مناسب برای به دست آوردن عملکرد کاتالیستی بهتر، ایجاد نانوکاتالیست‌هایی با وارد کردن اکسید فلزات به آن‌هاست (شکل ۲).

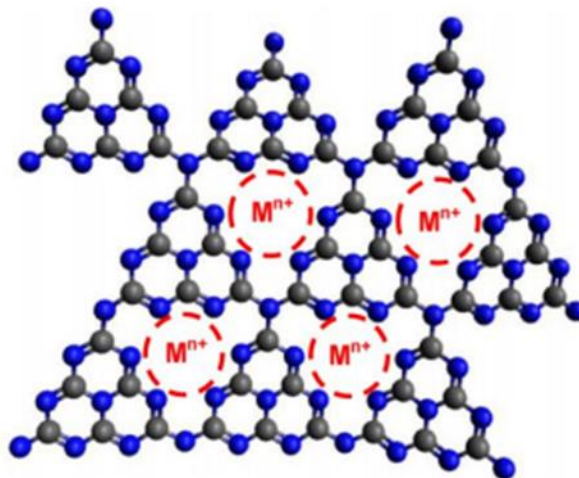
با بررسی خواص مواد فلزی و غیرفلزی و قراردادن ترکیبات مختلف روی سطح کربن نیتريد گرافیتی می‌توان به این ترکیب خواص متفاوتی بخشید که آن را مناسب برای کاتالیز کردن انواعی از ترکیبات آلی می‌نماید. در این میان هتروسیکل‌های آلی به سبب کاربرد گسترده، از اهمیت بالایی برخوردارند. یکی از ترکیبات هتروسیکل آلی پرکاربرد، کینازولین می‌باشد.

در سنتز بسیاری از نانوکامپوزیت‌های بر پایه کربن نیتريد گرافیتی، ابتدا جامد زرد رنگ $g-C_3N_4$ سنتز شد و در مرحله بعدی سایر ترکیبات اعم از اکسید یا نمک فلزات و یا ترکیبات آلی مؤثر در افزایش عملکرد کاتالیستی $g-C_3N_4$ به آن افزوده شد [۲۹-۳۱]. در این تحقیق، جهت سهولت سنتز، نانوکاتالیست $Mo/Zn@g-C_3N_4$ بصورت یک مرحله‌ای ساخته شد.

مقدار ۶ گرم ملامین را به همراه ۲ گرم کلرید روی $ZnCl_2$ و ۲ گرم $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$ در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به مخلوط ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد و به مدت ۱۰ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه سانتیگراد مخلوط شد. پس از اتمام این زمان، حلال از طریق صاف کردن حذف شد و جامد باقیمانده به بوته چینی انتقال داده شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت دمادهی ۴ درجه سانتیگراد در ساعت در کوره قرار گرفت. سپس در دمای محیط سرد شد و برای استفاده در واکنش‌های شیمیایی در ظرف در بسته نگهداری شد.

۲- سنتز ۳و۲-دی هیدروکینازولین-۴(1H)-اون با نانوکاتالیست $Mo/Zn@g-C_3N_4$

برای سنتز هر یک از مشتقات ۳و۲-دی هیدروکینازولین-۴(1H)-اون ابتدا ۰/۵ میلی مول ۲-آمینوبنزامید و ۰/۵ میلی مول از هر یک از مشتقات بنزادهید را در بالن ۵ میلی‌لیتری ریخته و به آن ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور $Mo/Zn@g-C_3N_4$ و ۱ میلی‌لیتر حلال اتانول افزوده و به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه سانتیگراد توسط همزن مخلوط شد. در طول این مدت پیشرفت واکنش توسط TLC کنترل شد. پس از تکمیل واکنش، ابتدا ۵ میلی‌لیتر اتانول گرم به مخلوط واکنش افزوده شد و سپس برای جداسازی کاتالیزور، مخلوط واکنش سانتریفیوژ شد. پس از آن، محلول رویی جدا شد و برای کریستالگیری کنار گذاشته شد. جهت بازیافت کاتالیزور، ابتدا رسوب حاوی کاتالیزور دو مرحله با حلال اتانول گرم و دو مرحله با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک شد. پس از خشک شدن، برای استفاده مجدد در واکنش‌های شیمیایی بکار گرفته شد.



(شکل ۲): نشان دادن فلز بر روی صفحات کربن-نیتريد $g-C_3N_4$

کینازولین-۴ (1H)-اون‌ها دسته منحصر به فردی از هتروسیکل‌ها می‌باشند که به واسطه خصوصیات بیولوژیکی گسترده توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند و در صنایع داروسازی، پزشکی و کشاورزی کاربرد گسترده‌ای دارند. این ترکیبات دارای چارچوب‌های هتروسیکلی حاوی نیتروژن می‌باشند که به سبب داشتن نقش گسترده در محصولات طبیعی و ترکیبات فعال بیولوژیکی در دهه اخیر توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. آن‌ها طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های بیولوژیکی و دارویی نظیر ضد مالاریا، ضد دیابت، ضد آلرژی، ضد افزایش فشار خون، ضد اشتعال، ضد تومور، آنتی بیوتیک را شامل می‌شوند. از سوی دیگر، کینازولین-۴ (H۱)-اون‌ها خواص ضد قارچی و ضد باکتریایی گسترده‌ای دارند. از آن جا که گسترش مقاومت باکتری‌ها به داروهای ضد باکتریایی سنتی و افزایش عفونت‌های قارچی، نیاز به طراحی، سنتز و استفاده از داروهای جدید و مؤثر ضدباکتری و ضدقارچ بیشتر می‌شود [۱۴-۲۸]. لذا در این تحقیق بر آن شدیم تا یک روش عملی بهینه برای سنتز کینازولین با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کربن نیتريد گرافیتی معرفی نماییم.

روش عملی

۱- سنتز نانوکاتالیست $Mo/Zn@g-C_3N_4$



(شکل ۳): نانوکاتالیست Mo/Zn@g-C₃N₄

برای تایید ساختار نانوکاتالیست Mo/Zn@g-C₃N₄ و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در آن، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه به کار گرفته شد (شکل ۴). نوارهای جذبی پهن در ناحیه 3421 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H است و نشان دهنده مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد و پیک مربوط به ارتعاشات کششی N-H در حدود 3100 cm^{-1} تا 3300 cm^{-1} در زیر این پیک پهن قرار دارد که تاییدکننده حضور گروه‌های عاملی آمین آزاد در ساختار کربن نیتريد گرافیتی است. نوارهای جذبی در ناحیه 1200 cm^{-1} تا 1628 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C=N و C-N در حلقه‌های هتروسیکل می‌باشند. نوار جذبی تیز مشاهده شده در 827 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ای واحدهای تری اس تریازین موجود در کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد. همچنین نوار جذبی موجود در 983 cm^{-1} متعلق به Mo-O و نوار جذبی موجود در 1628 cm^{-1} و 3440 cm^{-1} (که توسط پیک پهن ارتعاشات کششی N-H و O-H است پوشیده شده است) مربوط به ZnCl₂ می‌باشد.

برای ارزیابی ویژگی‌های مورفولوژی نانوکامپوزیت Mo/Zn@g-C₃N₄ از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. از بررسی (شکل ۵) می‌توان دریافت که علاوه بر ساختار توده‌ای مانند کربن نیتريد گرافیتی، ساختار پهن و بلند ناشی از قرار گرفتن روی کلراید و آمونیوم مولیبدات روی سطح کاتالیزور قابل مشاهده است که خود تاییدی بر تشکیل نانوکاتالیست مورد نظر می‌باشد.

نتایج تجربی

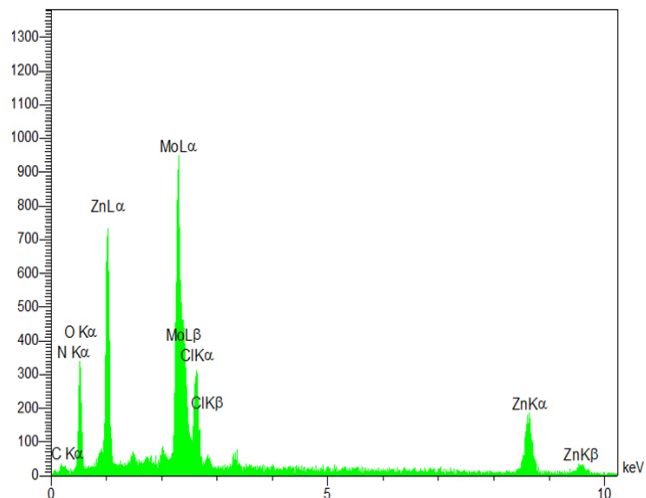
پس از یافتن روش‌های مناسب برای سنتز نانوکامپوزیت Mo/Zn@g-C₃N₄، انجام آنالیزهای کمی و کیفی جهت شناسایی نانوکاتالیست سنتز شده ضروری به نظر می‌رسد. همچنین از آن‌جا که بررسی اثر این کاتالیزور در سنتز کینازولینون‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است، لذا در این‌جا به تفسیر نتایج حاصل از شناسایی نانوکامپوزیت Mo/Zn@g-C₃N₄ از طریق طیف مادون قرمز، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، آنالیز متفرق کننده اشعه ایکس پرداخته می‌شود. پس از آن جهت شناسایی کینازولینون‌های سنتز شده، از محصولات حاصل نقطه ذوب گرفته شد و همچنین برای برخی از مشتقات ¹H NMR و ¹³C NMR گرفته شد. از آن‌جا که تمام ترکیبات سنتز شده در این مقاله شناخته شده می‌باشند با داده‌های نقطه ذوب و ¹H NMR و ¹³C NMR گزارش شده در مقالات تطبیق داده شدند. با توجه به این‌که ساختار ترکیب شماره ۵ جدید می‌باشد، طیف ¹H NMR آن در زیر تشریح شد.

2-(4-isopropylphenyl)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one

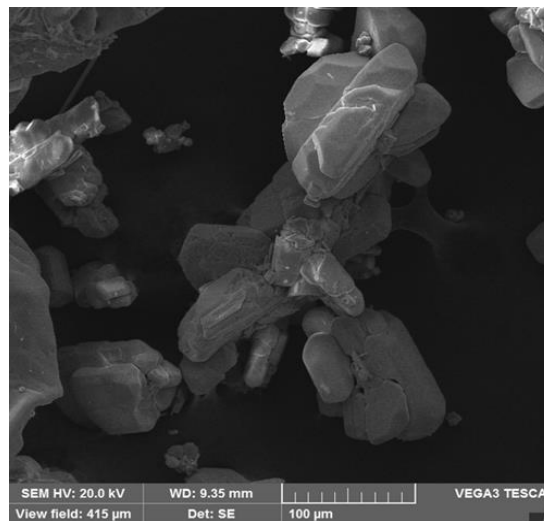
¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 8.21 (brs, 1H, NH), 7.06 (brs, 1H, NH), 7.60 (d, J= 7.8 Hz, 1H, Ar), 7.40 (d, J=7.8 Hz, 1H, Ar), 7.10 (d, J= 6.6 Hz, 1H, Ar), 6.82-6.61 (m, 5H, 1NH, 4Ar), 6.01 (s, 1H), 2.86 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.18 (d, J= 7.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ : 163.1, 149.1, 148.2, 139.1, 133.8, 127.3, 127.1, 126.8, 117.1, 115.2, 114.1, 65.9, 33.8, 23.9

۱- نتایج سنتز نانوکاتالیست Mo/Zn@g-C₃N₄

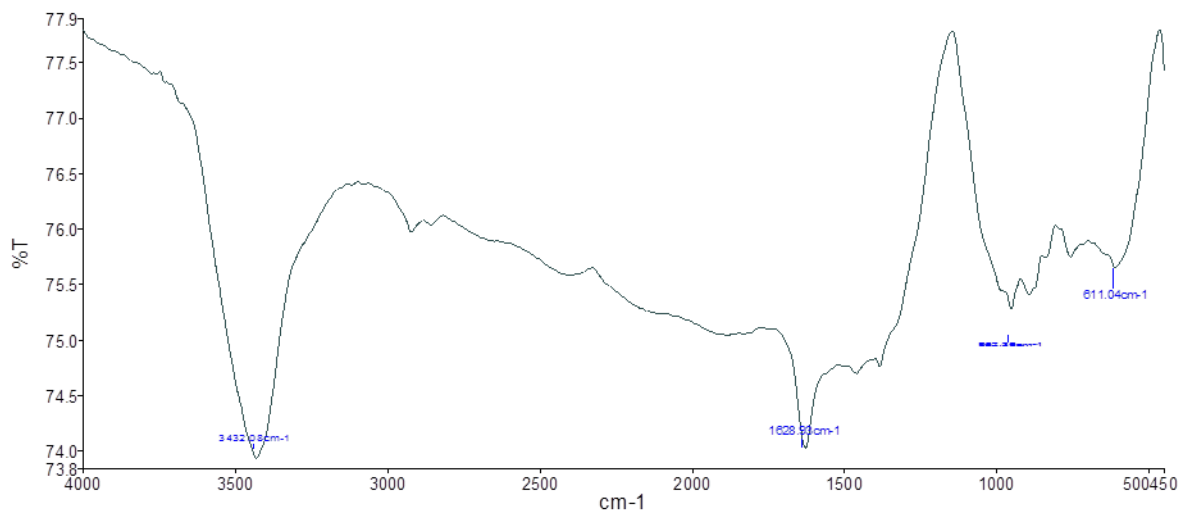
جهت شناسایی و تایید نانوکاتالیست Mo/Zn@g-C₃N₄ از پودر سیاه رنگ کاتالیزور (شکل ۳)، طیف مادون قرمز (IR)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف اشعه ایکس انرژی متفرق (EDS) گرفته شد.



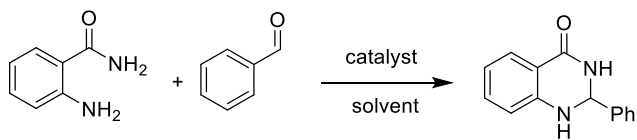
شکل ۶: طیف EDS نانوکاتالیست Mo/Zn@g-C₃N₄



شکل ۵: طیف SEM نانوکاتالیست Mo/Zn@g-C₃N₄



شکل ۴: طیف IR نانوکاتالیست Mo/Zn@g-C₃N₄



شکل (۷): معادله کلی واکنش سنتز ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین-۴-اون (1H)-اون

برای سنتز ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین-۴-اون (1H)-اون‌ها و مشتقاتش، شرایط بهینه دما، حلال و مقدار و نوع کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت و از بین آن‌ها بهترین شرایط که دارای راندمان بالاتری بود انتخاب شد. در ابتدا انواعی از کاتالیزورهای سنتز شده برپایه g-C₃N₄ برای انجام این

آنالیز متفرق کننده اشعه ایکس (EDS) نشان می‌دهد که کاتالیزور سنتز شده دارای عناصر اکسیژن، کربن، نیتروژن، مولیبدن، روی و کلر می‌باشد (شکل ۶).

۲- بررسی اثر نانوکاتالیست Mo/Zn@g-C₃N₄ در

سنتز ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین-۴-اون (1H)-اون

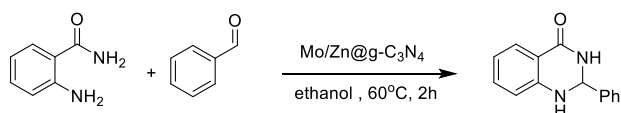
اهمیت گسترده کینازولین‌ها ما را بر آن داشت تا در این تحقیق با بکارگیری کاتالیزور بر پایه g-C₃N₄، به ارائه یک روش کاربردی برای سنتز ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین-۴-اون (1H)-اون بپردازیم (شکل ۷).

در (جدول ۲) انواعی از مشتقات ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین-۴ (IH)-اون که به روش فوق سنتز شده ارائه شده است. پس از بازیابی کاتالیزور، جهت تایید تکرارپذیری نانوکاتالیست $\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$ این کاتالیزور در چهار مرحله در واکنش مشابه بکار گرفته شد. نتایج در نمودار (شکل ۹) نشان داده شده است. به ترتیب در مراحل ۱ تا ۴ راندمان کاتالیست بازیابی شده روی واکنش نمونه ۹۰، ۸۷، ۸۹ و ۸۶ گزارش شده است.

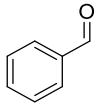
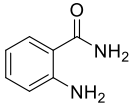
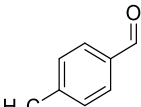
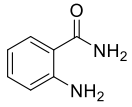
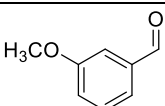
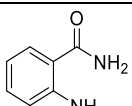
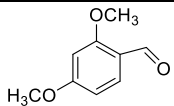
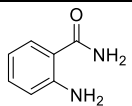
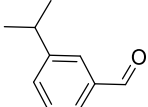
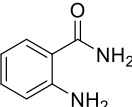
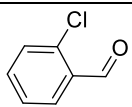
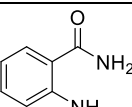
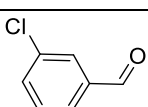
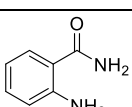
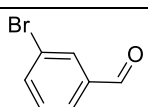
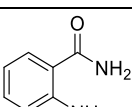
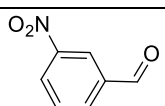
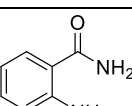
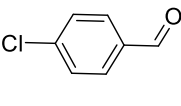
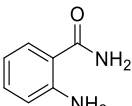
واکنش بکار گرفته شد. نتایج بررسی نوع و مقدار کاتالیزور در جدول (۱) ارائه شده است. پس از انتخاب شرایط مناسب، به منظور بررسی اثرات الکترونی واکنش، با استخلاف‌های مختلف از بنزالدهید واکنش انجام شد. همه‌ی واکنش‌ها در شرایط بهینه برای واکنش نمونه، یعنی بنزالدهید و ۲-آمینوبنزالدهید و در حضور حلال اتانول و کاتالیزور $\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$ و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با ترکیب درصد حلال (۱:۱۰ نرمال هگزان : اتیل استات) دنبال شد. معادله واکنش فوق در شکل (۸) نشان داده شده است.

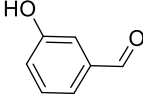
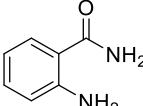
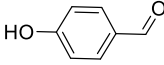
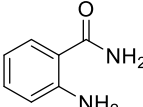
جدول (۱): بهینه سازی نوع و مقدار کاتالیزور برای سنتز ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین-۴ (IH)-اون

ردیف	نوع کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (mg)	نوع حلال	دما (°C)	راندمان (%)
۱	بدون کاتالیزور	-	اتانول	۶۰	-
۲	$\text{SbCl}_3 @ \text{Melamine}$	۱۰	اتانول	۶۰	۴۵
۳	$\text{SbCl}_3 @ \text{g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	اتانول	۶۰	۴۷
۴	$\text{Zn(OAc)}_2 / \text{Cu(OAc)}_2 @ \text{Melamine}$	۱۰	اتانول	۶۰	۶۳
۵	$\text{NiCl}_2 @ \text{g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	اتانول	۶۰	۵۹
۶	$\text{CuCl}_2 / \text{ZnCl}_2 @ \text{g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	اتانول	۶۰	۷۱
۷	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	اتانول	۶۰	۹۰
۸	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۲۰	اتانول	۶۰	۹۰
۹	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۳۵	اتانول	۶۰	۸۸
۱۰	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۵۰	اتانول	۶۰	۸۵
۱۱	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	آب	۲۵	۴۵
۱۲	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	آب	۶۰	۶۵
۱۳	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	اتانول	۲۵	۵۰
۱۴	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	اتانول	۸۰	۸۹
۱۵	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	اتیل استات	۲۵	۴۶
۱۶	$\text{Mo/Zn@g-C}_3\text{N}_4$	۱۰	اتیل استات	۶۰	۸۸



شکل (۸): معادله واکنش سنتز ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین-۴ (IH)-اون

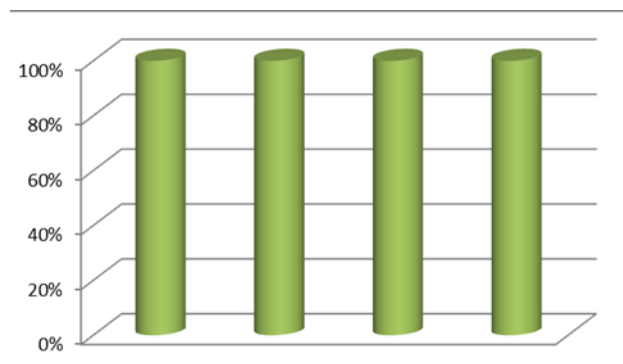
جدول (۲): سنتز مشتقات ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین-۴-(۱H)-اون					
ردیف	بنزآلدهید	۲-آمینوبنزآمید	راندمان (%)	نقطه ذوب مشاهده شده (°C)	نقطه ذوب گزارش شده (°C)
۱			۹۲	۲۲۴	۲۲۵-۲۲۲
۲			۹۰	۲۲۷	۲۲۶-۲۲۵
۳			۸۹	۱۹۰	۱۹۱-۱۸۹
۴			۸۶	۱۸۷	۱۸۶-۱۸۴
۵			۹۱	۱۵۷	-
۶			۹۲	۲۳۱	۲۳۱-۲۳۰
۷			۹۳	۲۲۳	۲۲۲-۲۲۱
۸			۹۲	۱۸۴	۱۸۷-۱۸۵
۹			۹۴	۱۷۹	۱۸۲-۱۷۹
۱۰			۹۳	۲۰۲	۲۰۲-۲۰۰

۱۱			۹۰	۱۸۴	۱۸۱-۱۸۰
۱۲			۹۰	۲۱۴	۲۱۵-۲۱۳

بحث و نتیجه گیری

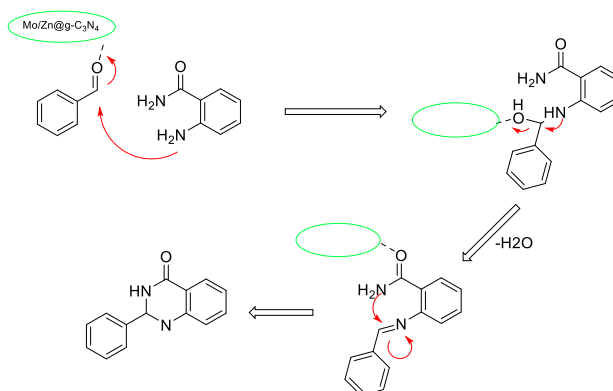
همانطور که در مقدمه گفته شد $g-C_3N_4$ دارای سه نقص اصلی می‌باشد. نقص های دوم و سوم را می‌توان با افزودن برخی فلزات یا ترکیبات غیرفلزی به گونه‌ای برطرف ساخت که به افزایش عملکرد کاتالیستی این ترکیب منجر شود. مولیبدن فلزی مقاوم می‌باشد. این فلز دارای نقطه ذوب و هدایت الکتریکی بالا می‌باشد و از سختی بالایی برخوردار است. اکسیدهای این فلز (MoO_3 و MoO_2) کاربردهای متنوعی دارند و از آن‌ها در صنایع مختلف بعنوان کاتالیزور، سنسور و فلزات فتوکرومی و الکتروکرومیک استفاده می‌شود [۳۶-۳۲].

در طی سنتز کاتالیزور $Mo/Zn@g-C_3N_4$ پس از افزودن آب به نمک آمونیوم مولیبدات، اکسید مولیبدات (MoO_2) تولید می‌شود. وجود الکترون در اوربیتال $4d^2$ رفتار فلزی این ماده را تعریف می‌کند. این الکترون‌ها در اوربیتال d به دو سطح e_g و t_{2g} شکافته می‌شوند و هر یک از این سطوح، به سطوح انرژی دیگری مطابق با شکل (۵-۵) شکافته می‌شوند. از آنجا که الکترون‌ها در تراز $d//$ قرار دارند و تشکیل پیوند فلزی از طریق استقرار الکترون‌ها در اوربیتال π^* صورت می‌پذیرد، به هنگام تشکیل پیوند بین $g-C_3N_4$ و MoO_2 ، الکترون‌های اوربیتال P_z از $g-C_3N_4$ وارد π^* از MoO_2 شده و ترکیب فلزی MoO_2 و شبه‌هادی $g-C_3N_4$ تشکیل می‌شود. استفاده از روی در سنتز این کاتالیست‌ها علاوه بر انتقال بهتر الکترون از $g-C_3N_4$ به فلز برای عملکرد بهتر کاتالیستی، به افزایش مقاومت شیمیایی این کاتالیزورها کمک می‌کند (شکل ۱۱) [۳۷-۴۱].



شکل ۹: تکرارپذیری کاتالیزور $MO/Zn@g-C_3N_4$

مکانیسم واکنش تهیه ۳و۲-دی هیدروکینازولین-۴-(1H)-اون از بنزالدهید و ۲-آمینوبنزآمید در شکل (۱۰) نشان داده شده است. از بررسی مکانیسم میتوان دریافت که در ابتدا حمله نوکلئوفیلی گروه آمینی ۲-آمینوبنزآمید به بنزالدهید سبب تولید حدواسط ایمینی شده. در مرحله بعد حمله نوکلئوفیلی درون مولکولی نیتروژن آمیدی سبب حلقه شدن و تولید محصول می‌شود.



شکل (۱۰): مکانیسم واکنش سنتز ۳و۲-دی هیدروکینازولین-۴-(1H)-اون

[14] Aalinejad, M. Noroozi Pesyan, N. Heidari, N. Batmani, H. Danandeh Asl, A. *Appl Organometal Chem.* 2019, 33, 4878-4884.

[15] Ghafuri, H. Goodarzi, N. Rashidizadeh, A. Douzandegi Fard, M. A. *Res. Chem. Intermed.* 2019, 45, 5027-5043.

[16] Heidari, L. Shiri, I. *Appl Organometal Chem.* 2019, 33, 4636-4651.

[17] Mirjalili, B. F. Zaghaghi, Z. Monfared, A. *J Chin Chem Soc.* 2020, 67, 197-203.

[18] Borase, P. N. Thale, P. B. Shankarling, G. S. *RSC Adv.* 2016, 6, 63078-63083.

[19] Tran, P. H. Thi Bui, t. P. Bach Lam, X. Q. Thi Nguyen, X. T. *RSC Adv.* 2018, 8, 36392-36399.

[20] Dutta, A. Damarla, K. Bordoloi, A. Kumar, A. Sarma, D. *Tet. Lett.* 2019, 60, 1614-1619.

[21] Habibi-Khorassani, S. M. Shahraki, M. Ebrahimi, A. Darijani, M. Inc. *Int J Chem Kinet*, 2017, 49, 157-172.

[22] Karimi Zarchi, M. A. Darbandizadeh Mohammad Abadi, S. S. *Res. Chem. Intermed.* 2019, 45, 2605-2639.

[23] Khan, A. A. Mitra, K. Mandal, A. Baildya, N. Mondal, M. A. *Heteroat. Chem.* 2017, 28, 21379-21385.

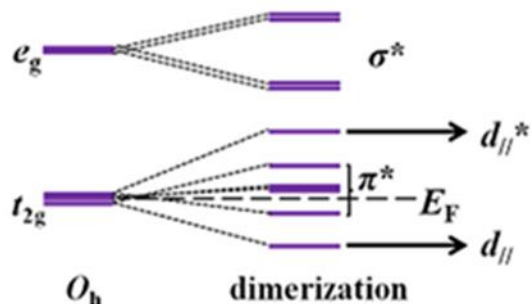
[24] Liu, Z. Zeng, L. Y. Li, C. Yang, F. Qiu, F. Liu, S. Xi, B. *Molecules*, 2018, 23, 2325-2331.

[25] Radfar, I. Kazemi Miraki, M. Ghandi, L. Esfandiary, N. Abbasi, S. Karimi, M. Heydari, A. *Appl Organometal Chem.* 2018, 32, 4431-4437.

[26] Shiri, L. Zarei, S. Kazemi, M. Sheikh, D. *Appl Organometal Chem.* 2018, 32, 3938-3959.

[27] Mustaque, K. M. Subramani, A. Shabeer, T.K. Thajudeen, H. Jamal Ahamed, V.S. *Lett. Org. Chem.* 2018, 15, 246-250.

[28] Kang, H. Wang, W. Sun, Q. Yang, S. Jin, J. Zhang, X. Ren, X. Zhang, J. Zhou, *J. Heterocycl. Commun.* 2018, 24, 293-296.



شکل (۱۱): سطوح انرژی Mo(IV)

منابع

[1] Cao, S. Yu, J. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 2101-2107.

[2] Wang, X. Blechert, S. Antonietti, M. *ACS Catal.* 2012, 2, 1596-1606.

[3] Melissen, S. Le Bahers, T. Steinmann, S. N. Sautet, P. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 25188-25196.

[4] Selase Akple, M. Low, J. Wageh, S. Al-Ghamdi, A. A. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 358, 196-203.

[5] Liu, J. *J. Alloys Compd.* 2016, 271, 672-276.

[6] Rostislav, V. L. *Appl. Surf. Sci.* 2016, 360, 451-460

[7] Ghasemi, M. Wan Daud, W. R. H.A. Hassan, S. Oh, E. U. Ismail, M. Rahimnejad, M. Md Jahim, *J. Top. Catal.* 2013, 580, 245-255

[8] Liebig, J. V. *Ann. Pharm.* 1834, 10, 10-21.

[9] Shen, C. Chen, C. Wen, T. Zhao, Z. Wang, X. Xu, A. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 456, 7-14.

[10] Chen, J. Li, Z. Wang, C. Wu, H. Liu, G. *RSC Adv.* 2016, 6, 112148-112157.

[11] Zhao, X. *J. Chem. Eng.* 2011, 170, 381-394.

[12] Zhang, P. Wang, Y. Wang, J. C. Yan, C. Antonietti, M. Li, H. *Adv. Synth. Catal.* 2011, 353, 1447-1451.

[13] Cao, S. Yu, J. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 2101-2107.

- [29] Dong, G. Zhang, Y. Pan, Q. Qiu, J. J. *Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2014, 20, 33-50.
- [30] Azhdari, A. Azizi, N. Sanaeishoar, H. Tahanpesar, E. *Monatsh. Chem.* 2021, 152, 625-634.
- [31] Azhdari, A. Azizi, N. *Res. Chem. Intermed.* 2021, 47, pages 4915-4928
- [32] Yang, H. Jin, Z. Hu, H. Bi, Y. Lu, G. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 42, 587-597.
- [33] Chen, K. Zhang, X. M. Yang, X. F. Jiao, M. G. Zhou, Z. Zhang, M. H. Wang, D. H. Bu, X. H. *Appl. Catal. B.* 2018, 238, 263-273..
- [34] Zhou, J. Xu, N. S. Deng, S. Z. Chen, J. She, J. C. Wang, Z. L. *Adv.Mater.* 2003, 21, 1835-1840.
- [35] Ji, H. Fei, T. Zhang, L. Yan, J. Fan, Y. Huang, J. Song, Y. Man, Y. Tang, H. Xu, H. Li, H. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 457, 1142-1150..
- [36] Huang, L. Xu, H. Zhang, R. Cheng, X. Xia, J. Xu, Y. Li, H. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 283, 25-32.
- [37] Hao, Q. Jia, G. Wei, W. Vinu, A. Wang, Y. Arandiyani, H. Ni, B. *J. Nano Res.* 2020, 1, 18-37.
- [38] Zhang, J. Zhang, M. Zhang, G. Wang, X. *ACS Catal.* 2012, 2, 940-948.
- [39] Zhang, M. Jiang, W. Liu, D. Wang, J. Liu, Y. Zhu, Y. Zhu, Y. *Appl. Catal. B.* 2016, 183, 263-268.
- [40] Iqbal, W. Yang B. Zhao, X. Rauf, M. Waqas, M. Gong, Y. Zhang, J. Mao, J. *Catal. Sci. Technol.* 2018, 8, 4576-4599.
- [41] Yuan, Y. Zhang, L. Xing, J. Bakti Utama, M. L. Lu, X. Du, K. Li, Y. Hu, X. Wang, S. Genç, A. Dunin-Borkowski, R. Arbiol, J. Xiong, Q. *Nanoscale*, 2015, 7, 12345-12350.