

اسمکتیت کلی ها: کاتالیزورهای ناهمگن، سبز و قابل بازیافت در سنتز بدون حلال

تری آریل سیانورات ها به روش ساییدن

امید مروی^{۱*}، مسعود گیاهی سراوانی^۲

^۱استاد یار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

^۲دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد لاهیجان، لاهیجان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۲۹ تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۵

چکیده

تری آریل سیانورات ها^۱ ترکیبات مهمی هستند که در صنایع مختلف از قبیل پلیمر، رنگ، داروسازی و ساخت الیافهای پلیمری مقاوم به زرد شدگی، روان کننده ها، عوامل ضد حریق و... کاربرد دارند. در این تحقیق سنتز برخی مشتقات تری آریل سیانورات ها بر روی کاتالیزورهای اسمکتیت کلی^۲ شامل مونتموریلونیت های^۳ K10 و KSF، هکتوریت^۴ و بنتونیت^۵ به عنوان کاتالیزورهایی سبز، ناهمگن، قابل بازیافت و استفاده مجدد به روش ساده ساییدن^۶ بدون نیاز به حلال های آلی مورد بررسی قرار گرفته است. این واکنشها در شرایطی بسیار ساده در دمای محیط انجام شده و فرآورده ها با خلوص بالا (بدون نیاز به هیچ گونه روش خالص سازی) و بازده خوب تا عالی به دست آمده اند. استفاده از مواد غیر سمی و ارزان، سازگار بودن این روش با محیط زیست و ساده بودن جداسازی فرآورده ها از مهمترین مزایای این روش است. ساختار کلیه ترکیبات بدست آمده با روشهای متداول طیف سنجی و مقایسه خواص فیزیکی آن ها با داده های گزارش شده در مقالات بررسی و تایید گردیده اند.

واژگان کلیدی: تری آریل سیانورات، اسمکتیت کلی، ساییدن، بدون حلال.

۱- مقدمه

۲،۴،۶-تری آریلوکسی-۵،۳،۱-تری آزین ها مواد شیمیایی مهمی هستند که در صنایع مختلف از قبیل پلیمر [۱ و ۲]، رنگ [۳] و داروسازی [۴] کاربردهای فراوانی دارند. این ترکیبات همچنین به عنوان پایدارکننده های حرارتی [۵]، الیاف های پلیمری مقاوم به زرد شدگی [۶]، روان کننده ها [۷] و عوامل ضد حریق مورد استفاده قرار گرفته اند [۸]. روش های گزارش شده برای سنتز تری آریل سیانورات ها عبارتند از: تریمریزاسیون حلقوی آریل سیانورات ها با حلال یا بدون حلال به وسیله نور، گرما یا یک کاتالیزور [۹]، حرارت دادن سیانوریک کلراید مستقیماً با فنل ها در دمای بالا [۱۰]، واکنش نمک سدیم فنولات با سیانوریک کلراید در یک حلال مانند استن یا دی اکسان [۱۱] و یا مخلوط بنزن و استن [۱۲]، واکنش سیانوریک کلراید با یونهای فنوکسید روی سطح یک پلی مر [۱۳]، واکنش نمک سدیم ترکیبات هیدروکسی آریل ها با سیانوریک کلراید با استفاده از کاتالیزور انتقال فاز [۱۴]. واکنش بین MCl_2 ($M = Sr, Eu$) و $K(OCN)$ در حالت جامد و دمای $525^\circ C$ [۱۵]،

واکنش آنیسیل الکل و سیانوریک کلراید در حضور سدیم هیدرید و THF [۱۶] و واکنش بین سیانوریک کلراید و کربازول، در حضور NaHCO_3 [۱۷]. اگرچه روش های گزارش شده برای سنتز این دسته از ترکیبات مفید هستند ولی برخی از آنها دارای محدودیت هایی مانند زمان طولانی یا استفاده از میکروویو های خانگی [۱۱]، استفاده از حلال های سمی و خطرناک مثل THF [۱۶] و بنزن [۱۲]، استفاده از کاتالیزورهای سمی و گرانیقیمت و بازده پایین فرآورده ها [۱۴] هستند. با توجه به این محدودیت ها ارایه روش های جدید، مقرون به صرفه، ایمن تر و ساده تر از اهمیت خاصی در سنتز این ترکیبات برخوردار است.

۲- بخش تجربی

KSF و K10 کلی از شرکت Sigma-Aldrich و مواد شیمیایی، بنتونیت و هکتوریت از شرکت Merck خریداری شدند. پیشرفت واکنش ها توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحات آلومینیومی پوشیده از سیلکاژل ۶۰، F_{254} Merck، دنبال شد. ساختار فرآورده های بدست آمده با داده های طیفی FT-IR، $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ و نقاط ذوب گزارش شده در مراجع مقایسه، سپس شناسایی و تایید شدند. نقطه ذوب نمونه ها با دستگاه مدل Digital Melting Point Apparatus 1A9000 Series اندازه گیری شده است. طیف های مادون قرمز نمونه ها در KBr و بادستگاه طیف سنج-FT Shimadzu IR مدل 8400S ثبت شده است. طیف های رزونانس مغناطیس هسته ای ($^{13}\text{C NMR}$ ، $^1\text{H NMR}$) با دستگاه طیف سنج Bruker DRX-400 Avance III در حلال های CDCl_3 و $\text{DMSO}-d_6$ ثبت شدند. جابجایی های شیمیایی (δ) برحسب ppm نسبت به مرجع داخلی TMS اندازه گیری شدند.

۲-۱- روش نمونه برای سنتز ۲،۴،۶-تری آریلوکسی-۵،۳-تری آزین ها در حضور کاتالیزور اسمکتیت کلی

ابتدا در یک بشر ۵۰ میلی لیتری محلولی از ۳ میلی لیتر آب با هیدروکسید سدیم (۴ میلی مول، ۰/۱۶ گرم) تهیه گردید. سپس فنل (۴ میلی مول، ۰/۳۷ گرم) افزوده شد. سوسپانسیون به دست آمده بهم زده شد تا یک محلول بدست آید که با حرارت ملایم نمک جامد سفید رنگ سدیم فنولات کمی مرطوب (۰/۴۸ گرم) به دست آمد. سپس در یک هاون چینی سیانوریک کلراید (۱ میلی مول، ۰/۱۸ گرم) و کاتالیزور مونتموریلونیت K10 (۱ گرم) به مدت ۵ دقیقه به خوبی ساییده شد. تمام نمک سدیم فنولات تهیه شده به این مخلوط افزوده شد. عمل ساییدن تا زمان تکمیل واکنش ادامه یافت (کنترل با TLC، هگزان نرمال: اتیل استات، ۴:۱). فرآورده با کلروفرم (میلی لیتر ۳×۱۰) استخراج شد و کاتالیزور مونتموریلونیت با صاف کردن جدا شد. لایه آلی (کلروفرم) ابتدا به خوبی با آب مقطر شسته و پس از جداسازی با قیف جداکننده با سدیم سولفات (Na_2SO_4) خشک شد. پس از تبخیر حلال، رسوب جامد (۲،۴،۶-تری فنوکسی-۵،۳-تری آزین) با اتیل استات تبلور مجدد گردید و پس از خشک شدن در آون، بلور های جامد سفید رنگ با بهره ۹۱٪ و نقطه ذوب $232-235^\circ\text{C}$ بدست آمد. ساختار این ترکیب از طریق

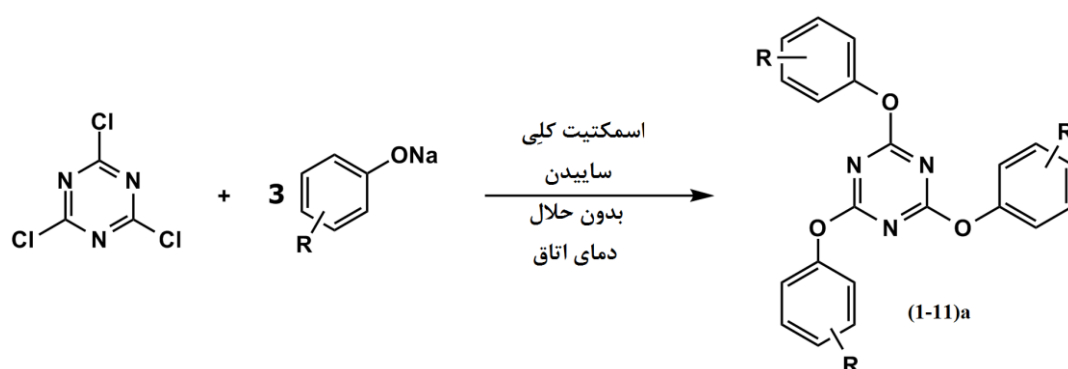
روش های طیف سنجی FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ مورد تأیید قرار گرفت. مونتموریلونیت K10 نیز پس از شستشو ابتدا با آب مقطر و سپس با متانل و خشک شدن در آون به مدت ۲۴ ساعت برای استفاده مجدد در واکنش سری دوم مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

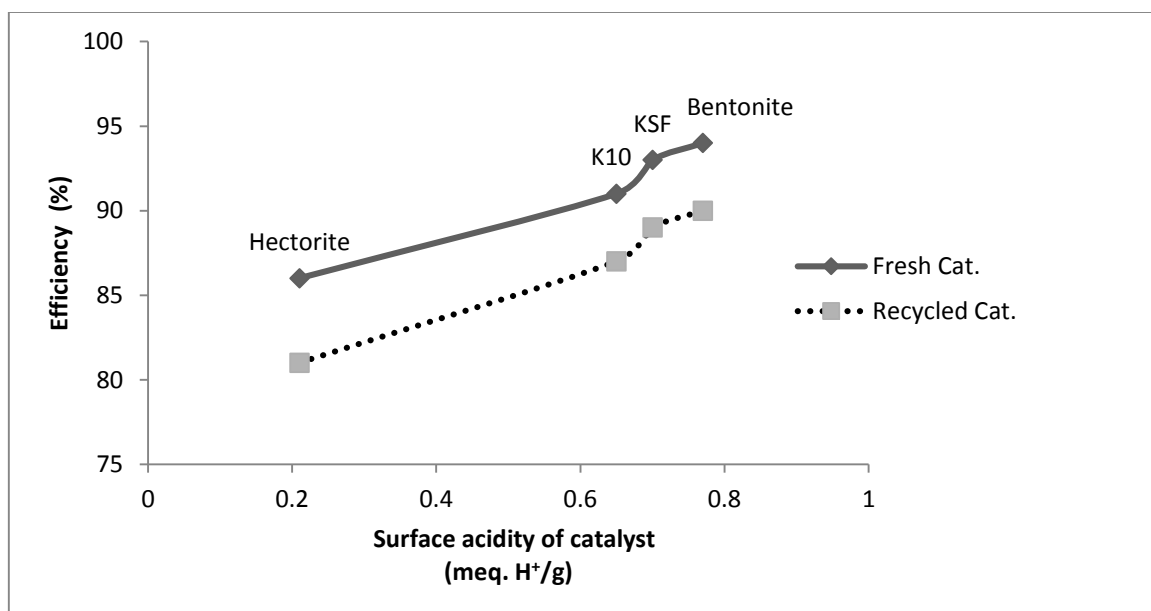
سنتز تری آریل سیانوراتها با استفاده از تکنیک ساده و کارآمد ساییدن از طریق واکنش بین نمک فنولات سدیم و سیانوریک کلراید بر روی کاتالیزور سبز، ناهمگن و دوستدار محیط زیست اسمکتیت کلی ها مانند مونتموریلونیت ها تحت شرایط بدون حلال و تنها در چند دقیقه با بهره های بسیار خوب انجام شد (شما ی ۱). نتایج بیان شده در جدول ۱ عمومیت و گستردگی استفاده از مشتقات مختلف فنولات را نشان می دهد. طبیعت استخلاف های روی حلقه آروماتیک نمک فنولات اثرات مختلفی را نشان می دهد. همانگونه که ملاحظه می گردد حضور گروههای الکترون دهنده مانند متیل حمله هسته دوستی اکسیژن فنولات به کربن حلقه تری آزین در سیانوریک کلراید را تسریع کرده که در نهایت بهره فرآورده را بیشتر و زمان واکنش را کمتر میکند. از طرف دیگر حضور گروههای الکترون کشنده مانند نیترو عکس حالت مذکور عمل نموده و باعث کاهش بهره واکنش و افزایش مدت زمان واکنش می گردد.

کاتالیزورهای بررسی شده در این تحقیق از دسته اسمکتیت کلی ها بوده که ساختار آلومینو سیلیکاتی دارند. ساختار اساسی این مواد شامل یک لایه هشت وجهی $[\text{Al}[\text{O}_4(\text{OH})_2]]$ (برای مونتموریلونیت های KSF ، K10 و بنتونیت) یا $[\text{Mg}[\text{O}_4(\text{OH})_2]]$ (برای هکتوریت) بوده که به صورت ساندویچی بین دو لایه چهار وجهی SiO_4 قرار گرفته است. غلظت کل سایت های اسیدی روی سطح کاتالیزور بوسیله واجذب NH_3 و محدوده سطحی آن به روش BET اندازه گیری می شود [۱۸]. عامل کلیدی برای واکنش اسیدیته کلی است، در حالیکه محدوده سطحی نقش کمتری ایفا می کند. با این که تمام کلی ها در واکنش فعالیت خوبی دارند ولی در میان آنها بنتونیت که بیشترین اسیدیته را دارد کارآمد ترین و مناسب ترین آنهاست [۱۹]. این نتیجه را در نمودار ۱ که اثر اسیدیته سطحی اسمکتیت های به کار رفته بر روی بهره ی محصول تری آریل سیانورات 1a را نشان می دهد به خوبی می توان ملاحظه نمود به قسمی که افزایش اسیدیته سطحی کاتالیزور از هکتوریت به بنتونیت موجب افزایش بهره محصول مورد نظر گردیده است. همچنین کاهش جزیی بهره واکنش در استفاده مجدد از کاتالیزور در این نمودار به خوبی مشاهده می گردد. مقادیر ترکیب شیمیایی، محدوده سطحی و اسیدیته سطحی کلی های بکار رفته در جدول ۲ بیان شده است. در این روش زمان واکنش ها کوتاه گردیده و سنتز این ترکیبات با سرعت بیشتر و بهره بالاتر با شرایط تمیز و مناسب انجام شده است. استفاده از کاتالیزورهای اسیدی و جامد اسمکتیت کلی در این روش باعث حصول بهره بالاتر واکنش نسبت به سایر روش های متداول قبلی گردیده است. از مزایای دیگر این روش قابل بازیافت بودن کاتالیزور جامد کلی می باشد که در

زیرنویس جدول ۱ بیان شده است. کاتالیزور استفاده شده در دوره اول پس از صاف شدن توسط روش ساده جداسازی با کاغذ صافی با متانل به خوبی شسته شده و پس از خشک کردن در آون در واکنشهای بعدی مورد استفاده مجدد قرار گرفت که نتایجی مطلوب، بدون کاهش قابل توجهی در بهره واکنش، بدست آمد. همچنین برای بهینه سازی مقدار استفاده شده کاتالیزور در واکنش مقادیر ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم از هر اسمکتیت کلی برای سنتز محصول 1a آزمایش شد که بیشترین بهره مربوط به مقدار ۱ گرم کاتالیزور بوده است و در مورد مقادیر ۱/۵ و ۲ گرم کلی علاوه بر اینکه افزایش بهره ای مشاهده نگردید بلکه حتی زمان واکنش نیز بیشتر شد.

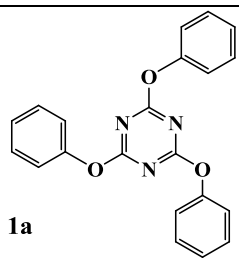
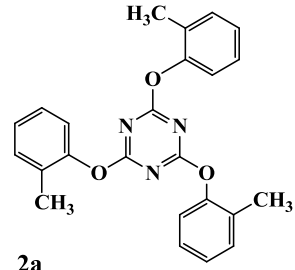
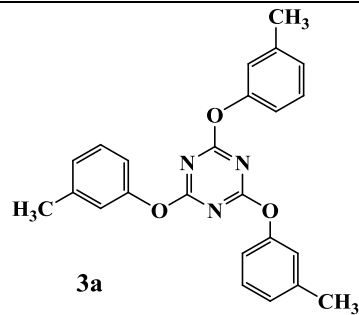
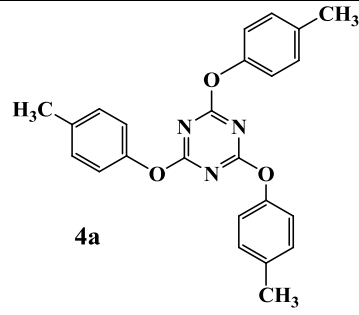
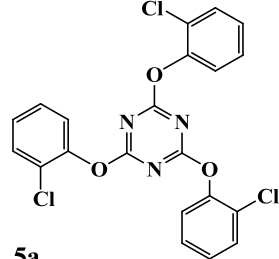


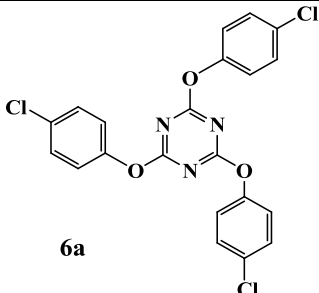
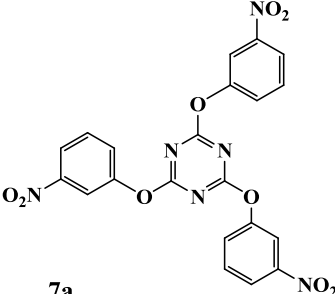
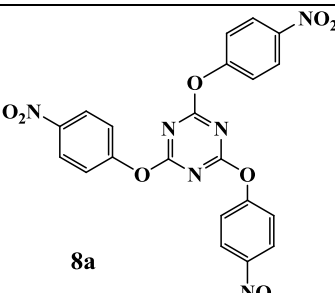
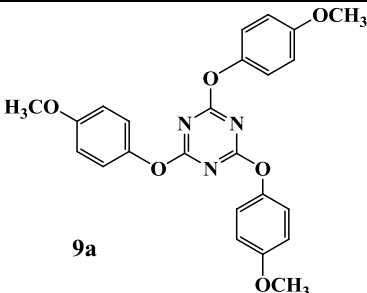
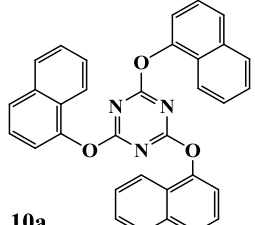
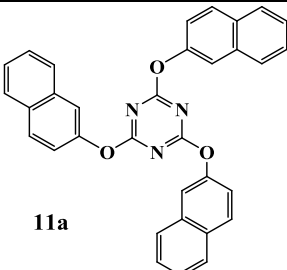
شماى ۱- سنتز تری آریل سیانوراتها بر روی اسمکتیت کلی.



نمودار ۱- اثر اسیدیته سطحی اسمکتیت ها بر روی بهره محصول 1a.

جدول ۱- سنتز تری آریل سیانوراتها با استفاده از تکنیک ساییدن بر روی کاتالیزور اسمکتیت کلی تحت شرایط بدون حلال.

ردیف	فراورده	بهره ^a (%) بنتونیت / KSF هکتوریت / K10	زمان (دقیقه) بنتونیت / KSF هکتوریت / K10	نقطه ذوب (°C)	
				گزارش شده [Ref.]	مشاهده شده
۱	 1a	۹۳(۸۹)/۹۴(۹۰) ۸۶(۸۱)/۹۱(۸۷)	۱۰/۱۵ ۲۰/۲۰	۲۳۶[۲۲]	۲۳۲- ۲۳۵
۲	 2a	۹۴(۹۰)/۹۷(۹۴) ۹۰(۸۶)/۹۳(۸۹)	۱۰/۱۵ ۱۵/۱۰	۱۵۷[۲۰]	۱۵۴- ۱۵۷
۳	 3a	۹۴(۹۰)/۹۵(۹۱) ۹۰(۸۷)/۹۳(۹۰)	۱۰/۱۵ ۲۰/۱۵	۲۴۵[۲۱]	۲۴۳-۲۴۶
۴	 4a	۹۵(۹۱)/۹۷(۹۳) ۸۹(۸۸)/۹۴(۹۰)	۲۰/۱۵ ۱۵/۱۵	۲۱۷[۲۱]	۲۱۵- ۲۱۸
۵	 5a	۹۳(۸۸)/۹۵(۹۱) ۸۷(۸۱)/۹۲(۸۵)	۱۰/۱۵ ۲۰/۱۵	۱۵۹[۲۳]	۱۵۶-۱۵۹

۶	 <p>6a</p>	<p>۹۲(۸۶)/۹۵(۸۹) ۸۵(۸۱)/۹۰(۸۵)</p>	<p>۱۵/۱۵ ۲۵/۲۰</p>	<p>۲۰۲[۲۲]</p>	<p>۱۹۹- ۲۰۱</p>
۷	 <p>7a</p>	<p>۹۱(۸۹)/۹۳(۹۰) ۸۶(۸۲)/۸۹(۸۶)</p>	<p>۱۵/۱۵ ۲۰/۲۰</p>	<p>۱۸۶[۲۱]</p>	<p>۱۸۲- ۱۸۵</p>
۸	 <p>8a</p>	<p>۹۰(۸۷)/۹۲(۸۸) ۸۸(۸۱)/۸۹(۸۳)</p>	<p>۲۰/۲۰ ۲۵/۲۵</p>	<p>۲۰۹[۲۵]</p>	<p>۲۰۸- ۲۱۱</p>
۹	 <p>9a</p>	<p>۹۴(۹۰)/۹۶(۹۳) ۹۰(۸۳)/۹۳(۸۹)</p>	<p>۱۵/۱۰ ۱۰/۱۵</p>	<p>۱۰۵[۲۴]</p>	<p>۱۰۰- ۱۰۲</p>
۱۰	 <p>10a</p>	<p>۹۳(۹۰)/۹۴(۹۱) ۸۹(۸۵)/۹۱(۸۸)</p>	<p>۱۵/۲۰ ۱۵/۲۰</p>	<p>۲۴۶[۲۴]</p>	<p>۲۴۳-۲۴۶</p>
۱۱	 <p>11a</p>	<p>۹۲(۸۹)/۹۴(۸۹) ۸۷(۸۳)/۹۰(۸۷)</p>	<p>۱۵/۱۵ ۲۰/۲۰</p>	<p>۱۸۴[۲۴]</p>	<p>۱۸۰- ۱۸۳</p>

^a بهره های بدست آمده بعد از جداسازی.

اعداد داخل پرانتزها دلالت بر واکنشهایی دارند که از اسمکتیت کلی بازیافت شده استفاده شده است. کلی بکار رفته در مرحله اول پس از اتمام واکنش ابتدا با آب مقطر و سپس با متانل (میلی لیتر ۳۰×۲) به خوبی شسته شد و در دمای °C ۱۲۰ آون خشک شد تا در مرحله بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

۴- داده های طیفی محصولات به دست آمده

2,4,6-triphenoxy-1,3,5-triazine (1a), mp: 232-235 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3060, 1602, 1569, 1490, 1378, 1294, 1248, 1205, 1076, 948, 763. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ/ ppm): 7.16-7.19 (m, 6H, Ar), 7.23-7.32 (m, 3H, Ar), 7.36-7.45 (m, 6H, Ar). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ/ ppm): 173.69, 172.41, 151.56, 151.29, 129.71, 129.49, 126.53, 126.09, 121.41, 121.21.

2,4,6-tris(*o*-tolylxy)-1,3,5-triazine (2a), mp: 154-157 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3055, 2930, 1564, 1493, 1464, 1369, 1226, 1180, 1122, 103, 808, 754. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ/ ppm): 7.25-7.38 (d, 6H, Ar), 7.07-7.10 (d, 6H, Ar), 3.19 (s, 6H, CH₃), 3.03 (s, 3H, CH₃).

2,4,6-tris(*m*-tolylxy)-1,3,5-triazine (3a), mp: 243-246 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3050, 2918, 1564, 1488, 1452, 1375, 1239, 1156, 1088, 798. ¹H NMR (400 MHz, CHCl₃, δ/ ppm): 2.32 (9H, CH₃, s), 6.94-7.26 (12H, Ar, m).

2,4,6-tris(*p*-tolylxy)-1,3,5-triazine (4a), mp: 215-218 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3035, 2920, 1578, 1512, 1458, 1374, 1294, 1207, 1016, 94, 813. ¹³C NMR (100MHz, CHCl₃, δ/ ppm): 149.39, 135.67, 130.18, 129.98, 129.65, 121.54, 121.06, 120.82, 115.17.

2,4,6-tris(*o*-chlorophenoxy)-1,3,5-triazine (5a), mp: 156-159°C; IR (KBr, cm⁻¹): 3073, 1561, 1475, 1368, 1264, 1217, 1090, 761. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ/ ppm): 7.36-7.44 (6H, Ar.), 8.32-8.41 (6H, Ar). ¹³C NMR (100MHz, DMSO-*d*₆, δ/ ppm): 164.64, 140.46, 128.86, 122.55, 120.88.

2,4,6-tris(*p*-chlorophenoxy)-1,3,5-triazine (6a), mp: 199-201 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3061, 1568, 1487, 1375, 1207, 1080, 1012, 844, 812. ¹H NMR (400 MHz, CHCl₃, δ/ ppm): 7.06-7.10 (6H_a, Ar), 7.25-7.31 (6H_b, Ar)

2,4,6-tris(*m*-nitrophenoxy)-1,3,5-triazine (7a), mp: 182-185 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 3091, 1531, 1355, 1289, 1232, 922, 809, 686. ^1H NMR (400MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ / ppm): 8.03-8.06 (6H, Ar, m), 8.11-8.13 (3H, Ar, m), 8.25-8.27 (3H, Ar, m). ^{13}C NMR (100MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ / ppm): 165.08, 144.80, 136.57, 135.08, 128.61, 127.24, 124.31.

2,4,6-tris(*p*-nitrophenoxy)-1,3,5-triazine (8a), mp: 208-211°C; IR (KBr, cm^{-1}): 3078, 1529, 1409, 1347, 1298, 1203, 1006, 868. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 7.36-7.44 (6H, Ar.), 8.18-8.42 (6H, Ar.). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 170.43, 171.80, 173.47, 155.37, 155.16, 146.25, 146.09, 125.82, 125.69, 125.55, 122.37, 122.32.

2,4,6-tris(*p*-methoxyphenoxy)-1,3,5-triazine (9a), mp: 100-102 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 3065, 2950, 1584, 1505, 1455, 1375, 1298, 1244, 1195, 1023, 832. ^{13}C NMR (100MHz, CHCl_3 , δ / ppm): 149.39, 135.67, 130.18, 129.98, 129.65, 121.45, 121.06, 120.82, 115.17, 36.46, 20.89, 20.48.

2,4,6-tris(naphthalen-1-yloxy)-1,3,5-triazine (10a), mp: 243-246 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 3057, 1550, 1451, 1356, 1293, 1227, 1106, 803. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ / ppm): 7.03-7.91 (21H, Ar).

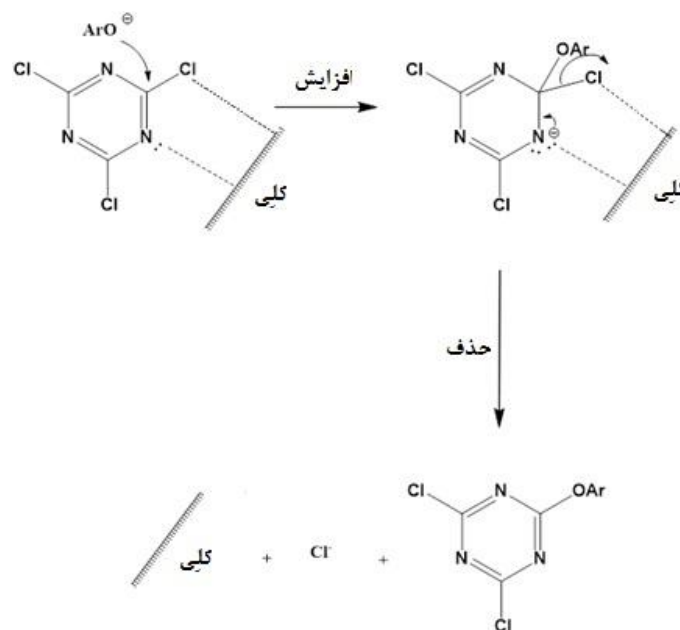
2,4,6-tris(naphthalen-2-yloxy)-1,3,5-triazine (11a), mp: 180-183 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 3051, 1589, 1526, 1461, 1379, 1215, 1160, 1064, 804, 748. ^{13}C NMR (100MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ / ppm): 164.10, 139.18, 129.94, 129.13, 128.72, 128.43, 126.44, 123.23, 122.39.

در طیف های IR مشخصه های اصلی فرآورده ها باند های جذبی $1200-1220 \text{ cm}^{-1}$ (کششی C-O-O)، $1570-1580$ و (کششی C=N) می باشد. مشخصه حلقه تری آزین نیز باندهای جذبی $1470-1480$ ، $1330-1360$ و $805-810$ می باشد که در تمامی طیف ها به خوبی ملاحظه می شود. در طیف های NMR نیز به دلیل آنکه سه حلقه فنوکسی الزاما از نظر فضایی معادل نیستند (قابل چرخش) فلذا مطابق انتظار گوناگونی پیک ها در ناحیه آروماتیک این ترکیبات وجود دارد. کلیه ترکیبات بدست آمده شناخته شده می باشند و برای شناسایی و تایید آنها از روش های معمول طیف سنجی و نقاط ذوب در مقایسه با گزارشهای درج شده در مقالات استفاده شده است.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی، محدوده و اسیدیته سطحی اسمکتیت کلی های بکار رفته.

اسمکتیت کلی	محدوده سطحی (m ² /g)	اسیدیته سطحی (meq. H ⁺ /g)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
کلی KSF	۳۰±۱۰	۰/۷۰	۵۴/۰	۱۷/۰	۵/۲	۱/۵	۲/۵	۰/۴	۱/۵
کلی K10	۲۵۰±۱۰	۰/۶۵	۷۳/۰	۱۴/۰	۲/۷	۰/۲	۱/۱	۰/۶	۱/۹
بنتونیت	۲۰۵±۱۰	۰/۷۷	۷۰/۹	۲۰/۱	۰/۲	۱/۲	۲/۵	۰/۴	۰/۵
هکتوریت	۶۳±۱۰	۰/۲۱	۳۴/۷	۰/۷	۰/۳(FeO)	۲۳/۴	۱۵/۳	۱/۳	۰/۱

سازوکار این واکنش بصورت زیر پیشنهاد می گردد (شمای ۲). در اینجا تاکید اصلی بر تفاوت های اندک انواع کاتالیزورهای جامد کلی است. انجام واکنش در شرایط بدون حلال در یک سیستم ظرف باز عامل مهمی در جذب سیانوریک کلراید بر روی کاتالیزور اسیدی کلی است. ماهیت مخلوط اسیدی برونشستد- لوییس در این کلی ها وجود دارد. خصلت اسیدی لوییس به عنوان عامل اصلی مراکز اسیدی کاتالیزور در نظر گرفته می شود. تاثیر متقابل اسید لوییس- باز بین جفت الکترون غیر پیوندی سیانوریک کلراید و سطح اسیدی کلی باعث افزایش خصلت الکترون دوستی کربن حلقه تری آزین در سیانوریک کلراید برای حمله هسته دوستی بهتر یون اکسید در نمک فنولات می گردد که موجب افزایش سرعت واکنش می گردد.

شمای ۲- سازوکار پیشنهادی واکنش افزایش- حذف برای سنتز ترکیبات **a(1-11)** بر روی کلی.

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق روشی ساده و کارآمد برای سنتز برخی تری آریلوکسی تری آزین ها ارایه گردیده است. روش مذکور برتری های قابل ملاحظه ای دارد از جمله دوستدار محیط زیست بودن، بهره های بالاتر نسبت به روش های گزارش شده پیشین در بیشتر موارد، بی نیاز به دستگامی خاص در طول واکنش یا مراحل جداسازی فرآورده، بی نیاز به حلال های سمی و گرانبقیمت آلی و سادگی کار و بررسی واکنش و کارامدی آن. به علاوه بازیافت کاتالیزور ارزشمند، سبز و طبیعی اسمکتیت کلی و استفاده مجدد آن در واکنش ها هم از نظر اقتصادی این روش را مقرون به صرفه میکند و هم از لحاظ تمیز بودن به حفظ هر چه بیشتر محیط زیست کمک شایانی می نماید که خود از مزایای خاص این روش محسوب می گردد.

۶- تقدیر و تشکر

از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور استان گیلان- مرکز رودسر صمیمانه تشکر می گردد.

۷- مراجع

- [1] A. Ningawa, M. Kawazoe, H. Mastuda, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 2123.
- [2] a) H. Klinkenberg, E. Peterson, W. Schmidt, *Ger. Offen.* (1975) 2356771; b) *Dynamit Nobel, AG, C. A.* **83** (1975) 115984.
- [3] A. Furushita, A. Sakata, A. Sasaki, Japanese Pat. **740** (1974) 7574; *Unitika Ltd, C. A.* **81** (1974) 122598.
- [4] a) J. H. A. Row, British. Pat. (1968) 1102012; *British Peteroleurn Co. Ltd., C. A.* **69** (1968) 36184. b).
- Z. Rostami, N. Sarmasti, A. Khazaei, M. A. Zolfigol, J. Yousefiseyf, *J. Appl. Chem.* **8** (2013) 11.
- [5] T. Hosai, H. Tsugawa, (Nippon Kayaku Co Ltd) Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 02,293,181(90,293,181); *Chem. Abstr.* **115** (1991) 146695.
- [6] K. Kamamoto, J. Hibino, (Untika Ltd) Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 04,153,315 (92,153,35); *Chem. Abstr.* **117** (1992) 152716.
- [7] Y. Tamura, (Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd) Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 60,285,256 (85,258,256) *Chem. Abstr.* **105** (1986) 44019.
- [8] M. Arai, Y. Tsuda, (Kancho. Ltd) Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 06,287,806 (94,287,806) *Chem Abstr,* **122** (1995) 293314.
- [9] a) E. Grigat, R. Puetter, German Pat. (1964) 1183507; b) *Farbenfabriken Bayer A. G, C. A.* **62** (1965) 14705.
- [10] F. C. Schaefer, J. T. Thurston, J. R. Dubley, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2990.

- [11] a) F. J. Allan, G. G. Allan, T. Mittila, P. Mauranen, *Acta Chim. Scand.* **23** (1969) 1903. b) A. D. Sagar, D. S. Patil, B. P. Bandgar, *Synth. Commun.* **30(10)** (2000) 1719.
- [12] a) J. P. Zimmermann, French Pat. (1969) 1566675; b) *Societe d' Etudes Chimiques Pour l'Industrie et l' Agriculture, C. A.* **72** (1970) 79107.
- [13] M. T. Thorat, R. B. Mane, M. H. Jagdale, M. M. Salunkhe, P. P. Wadgaonkar, *Eu. Polym. J.* **24** (1988) 399.
- [14] B. P. Kavitate, S.V. Patil, M. M. Salunkhe, P. P. Wadgaonkar, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104** (1995) 675.
- [15] M. Kalmutzki, M. Ströbele, F. Wackenhut, A. J. Meixner, H. -J. Meyer, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 12540.
- [16] K. Yamada, H. Fujita, M. Kitamura, M. Kunishima. *Synthesis* **45** (2013) 2989.
- [17] S. T. Asundaria, V. B. Patel, K. C. Patel, *Russ. J. Gen. Chem.* **81** (2011) 2183.
- [18] a) R. Ballini, G. Bosica, R. Maggi, M. Ricciutelli, P. Righi, G. Sartori, R. Sartorio, *Green Chem.* **3** (2001) 178; b) G. Sartori, F. Bigi, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Oppici, *Eur. J. Org. Chem.* (2001) 2513.
- [19] a) P. Berteau, B. Delmon, *Catal. Today* **5** (1989) 121; b) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [20] a) J. H. A. Row, British. Pat. 1968, 1102012; b) *British Peteroleurn Co. Ltd., C. A.* **69** (1968) 36184.
- [21] E. Grigat, R. Puetter, German Pat. (1964) 1183507; *Farbenfabriken Bayer A. G, C. A.* **62** (1965) 14705.
- [22] F. C. Schaefer, J. T. Thurston, J. R. Dubley, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2990.
- [23] M. T. Thorat, R. B. Mane, M. H. Jagdale, M. M. Salunkhe, P. P. Wadgaonkar, *Eur. Polym. J.* **24** (1988) 399.
- [24] A. D. Sagar, D. S. Patil, B. P. Bandgar, *Synth. Commun.* **30** (2000) 1719.
- [25] N. D. Ghatge, S. D. Yadav, *Makromol, Chem.* **124** (1969) 167.

