

عامل دار کردن گرافیت توسط نمک‌های دی‌آزونیوم پرنرژی در شرایط حرارتی و ریزموج و دنبال کردن مکانیسم واکنش

سوسن سرویان^۱، مریم منافی مقدم^۱، مهدی زمانی^{۱*}، سید علی پورموسوی^۱

۱ دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، ص.پ. ۴۱۱۶۷-۳۶۷۱۶، دامغان، ایران

(تاریخ وصول: ۹۸/۱۰/۲۰ - تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۹)

Functionalization of graphite by energetic diazonium salts in thermal and microwave conditions and follow-up the reaction mechanism

Susan Sarvarian¹, Maryam Manafi Moghadam¹, Mehdi Zamani^{1*}, Seied Ali Pourmousavi¹

¹ School of Chemistry, Damghan University, P.O.Box 36716-41167, Damghan, Iran

(Received: Jan. 10, 2020 - Accepted: May. 30, 2021)

چکیده

Abstract

Organic compounds containing nitrogen currently known as energetic compounds. In recent years, the functionalization of carbon derivatives has attracted the attention of many researchers. Pure graphite due to its plate or flake structure is chemically neutral and has very low reactivity. Only in some cases, the reactive compounds can be attached to the graphite surface. In this article, the functionalization of graphite by nitro derivatives of diazonium salts was performed with the aim of increasing the energy content of these compounds. To prepare diazonium salts, the reactions of 2-nitroaniline, 4-nitroaniline and 2,4-dinitroaniline with isoamyl nitrite were used in thermal and microwave conditions. Functionalization of these compounds was confirmed using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction pattern (XRD). To follow-up the reaction mechanism, the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical was added to the reaction medium. The proposed mechanisms for functionalization of graphite by diazonium salts were analyzed.

امروزه ترکیبات آلی حاوی گروه نیترو به‌عنوان ترکیبات پرنرژی شناخته می‌شوند. در سال‌های اخیر عامل دار کردن مشتقات کربن توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌خود جلب نموده است. گرافیت خالص به‌علت ساختار صفحه‌ای یا ورقه‌ای مانند خود، از نظر شیمیایی ماده‌ای خنثی است و واکنش‌پذیری بسیار کمی دارد. تنها در برخی موارد، ترکیبات واکنش‌پذیر می‌توانند به سطح گرافیت متصل شوند. در این مقاله، عامل دار کردن گرافیت توسط مشتقات نیترودار نمک‌های دی‌آزونیوم با هدف افزایش محتوای انرژی این دسته از ترکیبات انجام شد. برای تهیه نمک‌های دی‌آزونیوم از واکنش آمین‌های ۲-نیتروآنیلین، ۴-نیتروآنیلین و ۲،۴-دینیتروآنیلین با ایزوآمیل نیتريت، در شرایط حرارتی و ریزموج استفاده شد. عامل دار شدن این ترکیبات با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) تأیید گردید. برای دنبال کردن مکانیسم واکنش از افزودن رادیکال آزاد ۲،۲-دیفنیل-۱-پیکریل‌هیدرازیل (DPPH) به محیط واکنش استفاده شد. مکانیسم‌های پیشنهادشده برای عامل دار کردن گرافیت توسط نمک‌های دی‌آزونیوم تجزیه و تحلیل گردید.

واژگان کلیدی

کربن، گرافیت، نمک دی‌آزونیوم، ریزموج، شرایط حرارتی

Keywords

Carbon, Graphite, Diazonium Salt, Microwave, Thermal Condition

*Corresponding Author: Mehdi Zamani

Email: m.zamani@du.ac.ir

*نویسنده مسئول: مهدی زمانی

طریق پیوند π در سطح گرافیت و گرافن به این مواد متصل شوند. در ساختارهای کربنی غیرصفحه‌ای، انحنای ناشی از هرمی شدن تک اتم‌های کربن و عدم تطابق اوربیتال π بین دو اتم کربن مجاور بر واکنش‌پذیری این مواد تأثیرگذار هستند. عامل دار کردن شیمیایی بر پایه اتصال کووالانسی گروه‌های عاملی به سطح این ترکیبات است که با تغییر هیبریداسیون از sp^2 به sp^3 و کاهش هم‌زمان اتصالات π - π بر سطح لایه گرافیتی همراه می‌باشد. این روش می‌تواند به وسیله واکنش با مولکول‌هایی که از واکنش‌پذیری بالایی برخوردارند صورت گیرد و در نتیجه گروه‌های عاملی از طریق پیوند کووالانسی به سطح گرافیت متصل شوند [۳].

روش‌های مختلفی برای عامل دار کردن گرافیت در دسترس است. لایه‌برداری^۱ یکی از روش‌های پرکارده در عامل دار کردن گرافیت می‌باشد [۴]. گرافیت عامل دار شده با فلئور از روش لایه‌برداری الکتروشیمیایی گرافیت در محلول آبی KF تهیه شده است [۵]. از این ترکیب برای جایگزین کردن پیوندهای C-F با گروه‌های OH- و NH₂- از طریق واکنش هسته‌دوستی S_N2 در شرایط بازی ملایم NH₃/H₂O استفاده شده است [۶].

اکسایش یکی دیگر از روش‌های مورد استفاده جهت عامل دار کردن گرافیت است [۷]. روش‌های اکسایشی مختلفی به منظور اتصال گروه‌های عاملی اکسیژن دار مانند COOH- و C=O- در سطح ذرات گرافیت به کار گرفته شده است [۸]. این روش‌ها شامل حمله شیمیایی اکسیدکننده‌های قوی و عامل دار شدن رادیکالی شبکه sp^2 از طریق باز کردن مستقیم پیوندهای C=C می‌باشد [۸].

اخیراً عامل دار کردن سطح گرافیت توسط اکریلیک اسید از طریق واکنش حلقه‌زایی دیلز-آلدرد^۲ گزارش شده است [۹]. طیف FT-IR تخریب پیوند دوگانه C=C اکریلیک اسید و طیف رامان وجود کربن‌های هیبریدی sp^3 در محصول واکنش را تأیید کرد و نشان داد که اکریلیک اسید بر روی سطح گرافیت خالص واکنش داده است [۹]. همچنین، یک

کربن یکی از عناصر منحصربه‌فرد جدول تناوبی است که امکان زندگی بر روی زمین را فراهم می‌کند. اگرچه کلمه کربن از واژه لاتین کربو به معنای زغال چوب گرفته شده است اما امروزه ساختارهایی از کربن مانند نانولوله کربنی با بالاترین استحکام تا گرافیت به‌عنوان بهترین ماده روان‌ساز، از الماس به‌عنوان سخت‌ترین ماده بلوری تا کربن بی‌شکل با ساختار غیربلوری، کربن را به ماده‌ای فراتر از زغال چوب تبدیل کرده است [۱].

اتم‌های کربن در گرافیت دارای هیبریداسیون sp^2 هستند؛ بنابراین هر اتم کربن با سه اتم دیگر در صفحه، پیوند کووالانسی برقرار می‌کند و در نتیجه یک شبکه شش‌ضلعی در صفحه ایجاد می‌شود. اوربیتال‌های پیوندی π و ضدپیوندی π^* بر اساس محاسبات نظری با یکدیگر در تماس هستند، در نتیجه گرافیت ماده‌ای بدون شکاف انرژی است. به علت همپوشانی پیوند ظرفیت و رسانش، گرافیت به‌عنوان یک رسانای خوب در جهت عمود بر صفحه عمل می‌کند [۲].

گرافیت خالص از نظر شیمیایی ماده‌ای خنثی است و مقاومت بالایی در برابر گازهای خورنده، اسیدها و بازها از خود نشان می‌دهد. ناخالصی‌های موجود در گرافیت سبب می‌شود که واکنش‌پذیری شیمیایی این ماده افزایش یابد. ناهمسانگردی بلوری گرافیت نیز بر رفتار شیمیایی این ماده تأثیرگذار است. واکنش گازها با گرافیت به‌طور ترجیحی در مکان‌های معیوب مانند لبه‌های صفحات شش‌ضلعی، جای خالی اتمی و ناهم‌جایی‌ها صورت می‌گیرد. واکنش در سطح صفحات بسیار آهسته‌تر انجام می‌گیرد؛ زیرا شبکه گرافیت اختلاف انرژی سطحی زیادی را در جهات مختلف از خود نشان می‌دهد. این اختلاف سبب می‌شود که سرعت واکنش در صفحات منشوری بسیار بیشتر از صفحات قاعده‌ای باشد [۲].

گرافیت و گرافن به علت ویژگی‌های صفحه‌ای و ورقه‌ای از پیوندهای کربن با هیبریداسیون sp^2 ، ترکیباتی خنثی هستند. تنها در بعضی از موارد، ترکیبات واکنش‌پذیر می‌توانند از

². Diels-Alder cycloaddition reaction

¹. Exfoliation

تعدادی از گروه‌های مختلف می‌توانند به حلقه آروماتیک آنیلین متصل شوند؛ همچنین ممکن است سطوح، حاوی انواع مختلفی از گروه‌های عاملی نظیر کربوکسیل، آمین، تیول، آزید یا آلکین برای شیمی کلیک^۴ باشد. خصوصیات منحصر به فرد کاتیون آریل دی‌آزونیوم، اثر بسیار قوی لکترون در جذب بخش دی‌آزونیوم و پایداری بالای دی‌نیتروزن را به‌عنوان یک گروه ترک‌کننده نشان می‌دهد. از این رو کاهش نمک‌های آریل دی‌آزونیوم به سهولت انجام می‌گیرد [۱۲].

نمک‌های آریل دی‌آزونیوم در طول تاریخ به‌طور گسترده‌ای برای ساخت رنگ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ماهیت بسیار واکنش‌پذیر و فعال این ترکیبات سبب توسعه بسیاری از واکنش‌ها و فرآورده‌های جدید از جمله تشکیل پیوند کربن-کربن شده است. نمک‌های آریل دی‌آزونیوم به‌عنوان مجموعه مهمی از ترکیبات در شیمی آلی برگزیده شدند؛ زیرا گروه‌های دی‌آزونیوم در واکنش جانشینی هسته‌دوستی آروماتیک فعالیت داشته و سبب تشکیل گستره وسیعی از ترکیبات آلی می‌شوند [۱۳].

شرایط تجربی لازم برای تهیه محلولی از نمک دی‌آزونیوم در محیط آبی، دی‌آزوته کردن^۵ یک آمین نوع اول به این صورت است که آمین در حجم مناسبی از آب که در آن هیدروکلریک اسید (یا سولفوریک اسید) موجود است، حل می‌شود و محلول در حمام آب یخ خنک می‌گردد، در این هنگام آمین هیدروکلرید (یا سولفات) معمولاً متبلور می‌شود. سپس محلول آبی سدیم نیتريت به محلول اول افزوده می‌گردد [۱۴].

برای تهیه نمک دی‌آزونیوم در شرایط بدون آب، از واکنش آمین نوع اول با آلکیل نیتريت‌ها در مخلوط الکل خالص استفاده شده است. برای مثال یون‌های بی‌سولفیت پارا نیتروبنزن دی‌آزونیوم، پارامتوکسی بنزن دی‌آزونیوم، پارا متیل بنزن دی‌آزونیوم و بنزن دی‌آزونیوم را می‌توان در محلول

روش دیگر برای تولید گرافن اصلاح‌شده از طریق واکنش دیلز-آلدِر پیش‌سازهای گرافیت و مالامید^۱ گزارش شده است [۱۰].

یکی دیگر از متداول‌ترین روش‌های عامل دار کردن استفاده از تولید رادیکال در روش الکتروشیمیایی است که کربن در این روش نقش الکتروود را ایفا می‌کند [۱۱]. این فرآیند شامل اکسایش الکتروشیمیایی گرافیت و کاهش یون‌های دی‌آزونیوم است و عامل دار شدن با واکنش خودبه‌خود ورقه‌های گرافن تازه تولیدشده با یون‌های دی‌آزونیوم رخ می‌دهد [۱۱].

رویکرد دیگری برای عامل دار کردن کووالانسی سطح گرافیت با استفاده از تک‌لایه‌های مولکولی خود مونتاژ^۲ آلکان‌های خطی به‌عنوان ماسک‌های قالب^۳ ارائه شده است [۱۲]. ویژگی اصلی این روش استفاده از لایه دوتایی محلول جداشده متشکل از یک لایه آلی نازک است که حاوی مولکول‌های قلب در بالای یک لایه آبی حاوی مولکول‌های آریل دی‌آزونیوم است که قادر به کاهش الکتروشیمیایی برای تولید رادیکال‌های آریل هستند که باعث اتصال به سطح می‌شوند [۱۲].

میکرو و نانومواد در طول دهه گذشته به دلیل خواص و کاربردهای منحصر به فرد خود در زمینه‌های مختلف از قبیل الکترونیک، نوری و کاتالیزوری مورد توجه قرار گرفته‌اند. تغییرات سطحی میکرومواد و نانومواد را می‌توان برای رسیدن به چند هدف طراحی کرد: ۱- برای بهبود پایداری؛ ۲- برای وارد کردن ویژگی‌ها و سایر مواد واکنش‌دهنده؛ ۳- برای اتصال به سطوح دیگر؛ ۴- برای بهبود سازگاری با محیط مورد نظر. اصلاح سطح این ترکیبات توسط نمک‌های آریل دی‌آزونیوم، یک جایگزین امیدوارکننده برای طرح‌های متعارف است. این ترکیبات به راحتی و به سرعت در یک مرحله از طیف گسترده‌ای از آمین‌های آروماتیک که بسیاری از آن‌ها به صورت تجاری در دسترس هستند تهیه می‌شوند.

4. Click chemistry

5. Diazotization

1. Malemide

2. Self-assembled molecular monolayers

3. Templating masks

اسیدسولفوریک/ اتانول با ایزوآمیل نیتريت توليد کرد [۱۴].
کربن شیشه‌ای اولین سوبسترای بود که به‌وسیله نمک‌های دی‌آزونیوم عامل دار شد، اما قدم‌به‌قدم محدوده سوبستراهایی که توسط این واکنش تغییر می‌کند، زیادتر شده؛ تا جایی که همه گروه‌های سوبسترا دارای تغییرات سطحی بزرگی شوند. الماس، گرافن، نانولوله‌های کربنی، فیبرهای کربنی، فلزات، اکسیدها، نیتريد‌ها، کاربیدها و پلیمرها نیز از جمله سوبستراهای مختلفی هستند که از طریق واکنش با نمک‌های دی‌آزونیوم پیوند برقرار می‌کنند [۱۴].

اخیراً نمک‌های آریل دی‌آزونیوم به‌عنوان ماده آلی مفید برای اصلاح سطحی نانوذرات اکسید فلزی و فلزات (طلا، پلاتین، پالادیم، روتینیم، تیتانیم) به‌منظور اتصال قوی کربن-فلز، استفاده شده است. پژوهشگران مفهوم استفاده از نمک‌های آریل دی‌آزونیوم را به‌عنوان پیش‌سازهایی برای حذف نانوذرات فلز واسطه، با موفقیت به اثبات رساندند که این روش تهیه نانوذرات فلز محافظت شده یک لایه را در محیط آلی ایجاد می‌کند. آن‌ها این روش را به‌عنوان جایگزینی برای شیمی تیول به‌طور گسترده‌ای برای تهیه نانوذرات فلزی مورد استفاده قرار دادند. این روش بر مبنای کاهش هم‌زمان یون‌های طلا یا پلاتین و مشتقات نمک دی‌آزونیوم آلکیل بنزن‌های زنجیره‌ای طولانی بوده که منجر به ایجاد نانوذرات طلا یا پلاتین محافظت‌شده در سطح تک لایه‌ها می‌شود [۱۱].

توسعه نانومواد جدید با خواص سطحی سفارشی در سال‌های اخیر موضوع تحقیقاتی پرشور و هیجان‌انگیزی بوده است. این عمدتاً به علت افزایش استفاده از این نانومواد در بسیاری از صنایع، از جمله الکترونیک، کاتالیزور، دستگاه‌های پزشکی، تحویل دارو و حفاظت از خوردگی، می‌باشد. اصلاح سطح اشیاء مختلف با استفاده از کاهش الکتروشیمیایی نمک‌های آریل دی‌آزونیوم، منجر به پیوستگی قوی گروه‌های آریل بر روی سطوح می‌شود. ماهیت پیوند، حتی در فلزاتی مانند آهن نیز به‌احتمال زیاد وجود دارد. پیوستن گروه‌های

مختلف فنیل بر روی نانواشیاء مختلف ناشی از عوامل الکتروشیمیایی، شیمیایی یا فیزیکی و یا حتی اتصالات خودبه‌خودی مورد بررسی قرار گرفته است. به این نتیجه رسیده‌اند که نمک‌های آریل دی‌آزونیوم برای عامل دار شدن نانواشیاء^۱ کارایی دارند. علاوه بر آن، این روش می‌تواند برای عامل دار شدن مستقیم نانواشیاء و یا پیوستن آن‌ها به سطوح دیگر مورد استفاده قرار گیرد [۱۱].

مواد پرانرژی به ترکیباتی اطلاق می‌شود که دارای پیوندهای پرانرژی بوده و از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار باشند. مولکول‌های تشکیل‌دهنده این مواد تمایل دارند که به مولکول‌های پایدارتر تجزیه شوند که به علت وجود یک یا چند گروه عاملی مانند نیترو، آزید، ترکیبات آلی فلزی و غیره در ساختمان مولکولی آن‌ها می‌باشد [۱۵]. در این مقاله واکنش گرافیت و مشتقات نیترودار نمک‌های دی‌آزونیوم با هدف عامل دار کردن و افزایش محتوای انرژی گرافیت انجام شد. اگرچه گرافیت نسبت به سایر آلوتروپ‌های کربن به‌وفور و به سهولت در دسترس است، اما به دلیل ساختار صفحه‌ای و واکنش‌پذیری کم به‌سختی عامل دار می‌شود. در این مقاله روش‌های جدیدی برای عامل دار کردن گرافیت با استفاده از نمک‌های دی‌آزونیوم در شرایط مختلف حرارتی یا ریزموج و بدون حلال یا در حلال با استفاده از واکنش مشتقات نیترودار آنیلین و ایزوآمیل نیتريت ارائه شد و از روش‌های طیف‌سنجی برای مشخصه‌یابی و تأیید واکنش‌ها استفاده گردید.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

پودر گرافیت خالص از شرکت مرک خریداری شد. آمین‌های مورد استفاده شامل ۲-نیتروآنیلین، ۴-نیتروآنیلین و ۲،۴-دی‌نیتروآنیلین و همچنین ایزوآمیل نیتريت از شرکت سیگما آلدریچ تهیه گردید. حلال‌های مورد استفاده شامل N,N -دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF)، دی‌اتیل‌اتر، استونیتریل و استون از شرکت مرک خریداری شد. رادیکال آزاد پایدار ۲،۲-

^۱. Nano-objects

متخلخل منتقل شده و با حلال‌های DMF، دی‌اتیل‌اتر، استونیتریل و استون در چندین مرحله تا زمانی که محلول زیر صافی بی‌رنگ شود، شستشو داده شد. ترکیبات سنتز شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید. این روش با آمین‌های ۲-نیتروآنیلین، ۴-نیتروآنیلین و ۲، ۴-دی‌نیتروآنیلین انجام شد.

عامل دار کردن گرافیت در شرایط حرارتی و حلال

مقدار ۰/۰۱ گرم گرافیت به همراه ۰/۲۵ گرم آمین با ترازوی دیجیتال توزین شد و به یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری منتقل گردید؛ مخلوط حاصل در ۱۰ میلی‌لیتر حلال DMF به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه فراصوت پراکنده شده و پس از افزودن یک میلی‌لیتر ایزوآمیل نیتريت، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزن مغناطیسی و مبرد رفلکس قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل به قیف شیشه‌ای متخلخل منتقل شده و با حلال‌های DMF، دی‌اتیل‌اتر، استونیتریل و استون در چندین مرحله تا زمانی که محلول زیر صافی بی‌رنگ شود، شستشو داده شد. ترکیبات سنتز شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید. این روش با آمین‌های ۲-نیتروآنیلین، ۴-نیتروآنیلین و ۲، ۴-دی‌نیتروآنیلین انجام شد.

بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله گرافیت عامل‌دار شده توسط ۲-نیتروبنزن دی‌آزونیوم یون، ۴-نیتروبنزن دی‌آزونیوم یون و ۲، ۴-دی‌نیتروبنزن دی‌آزونیوم یون به منظور افزایش محتوای انرژی آن سنتز شد. برای تهیه نمک‌های دی‌آزونیوم، از واکنش آمین‌های ۲-نیتروآنیلین، ۴-نیتروآنیلین و ۲، ۴-دی‌نیتروآنیلین با ایزوآمیل نیتريت استفاده شد. مراحل کلی واکنش عامل دار کردن گرافیت در شرایط مختلف حرارتی و ریزموج (بدون حلال و در حلال DMF) در شکل ۱ نشان داده شده است. استفاده از روش ریزموج به دلیل مدت‌زمان کوتاه واکنش (۵۰ دقیقه) در مقایسه با شرایط حرارتی (۴۸ ساعت)،

دی‌فنیل-۱-پیکریل‌هیدرازیل (DPPH) از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد.

دستگاه فراصوت مدل Parsonic26005 شرکت Nahand Engg Co. IranPars به منظور پراکنندگی بهتر پودر گرافیت در حلال DMF استفاده شد. دستگاه ریزموج شرکت Samsung مدل GE4020W برای محیط انجام برخی از واکنش‌ها استفاده گردید. طیف زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) ترکیبات تهیه شده به صورت قرص پتاسیم برمید (KBr) با استفاده از دستگاه PerkinElmer مدل RXI ثبت شد. برای شناسایی و بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D8-Advance ساخت شرکت Bruker استفاده شد.

عامل دار کردن گرافیت در شرایط ریزموج و بدون حلال

مقدار ۰/۰۱ گرم گرافیت به همراه ۰/۲۵ گرم آمین با ترازوی دیجیتال توزین و پس از افزودن یک میلی‌لیتر ایزوآمیل نیتريت در دستگاه ریزموج با قدرت ۱۸۰ وات، به مدت ۵۰ دقیقه قرار داده شد. مخلوط حاصل سپس به قیف شیشه‌ای متخلخل منتقل شده و با حلال‌های DMF، دی‌اتیل‌اتر، استونیتریل و استون در چندین مرحله تا زمانی که محلول زیر صافی بی‌رنگ شود، شستشو داده شد. ترکیبات سنتز شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید. این روش با آمین‌های ۲-نیتروآنیلین، ۴-نیتروآنیلین و ۲، ۴-دی‌نیتروآنیلین انجام شد.

عامل دار کردن گرافیت در شرایط حرارتی و بدون حلال

مقدار ۰/۰۱ گرم گرافیت به همراه ۰/۲۵ گرم آمین با ترازوی دیجیتال توزین و به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری منتقل گردید؛ پس از افزودن یک میلی‌لیتر ایزوآمیل نیتريت (به صورت قطره‌قطره)، مخلوط به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزن مغناطیسی و مبرد رفلکس قرار داده شد. سپس مخلوط حاصل به قیف شیشه‌ای

کردن ترکیبات مختلف با استفاده از گونه‌های آریل دی‌آزونیوم، در شرایط بدون حلال و یا در مجاورت حلال انجام شده است [۱۷]. مکانیسم این واکنش نشان‌دهنده افزوده شدن مستقیم رادیکال آریل به ترکیبات مورد مطالعه طی سه مرحله (الف) انتقال الکترون از سطح به نمک آریل دی‌آزونیوم و خروج گروه ترک‌کننده، (ب) واکنش رادیکال آریل با سطح و سپس (ج) انتقال الکترون به سطح می‌باشد. پیش‌بینی می‌شود که پس از اتصال آریل رادیکال به سطح گرافیت، مکان‌های رادیکالی جدیدی بر روی سطح گرافیت ایجاد شود که زمینه اتصال سایر گروه‌های آریل رادیکال را فراهم می‌کند (شکل ۵).

عامل دارشدن گرافیت توسط نمک‌های دی‌آزونیوم با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR تایید گردید. طیف FT-IR گرافیت یک نوار جذبی در ناحیه 1640 cm^{-1} را نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی کربن-کربن آروماتیک می‌باشد (شکل ۶، طیف a). ظهور پیک‌های جذبی جدید مربوط به گروه‌های NO_2 در طیف FT-IR گرافیت عامل‌دار شده توسط یون‌های ۲-نیتروبنزن دی‌آزونیوم، ۴-نیتروبنزن دی‌آزونیوم و ۲، ۴-دی‌نیتروبنزن دی‌آزونیوم در شرایط ریزموج و بدون حلال است. همان‌طور که در طیف‌های b تا d شکل ۶ مشاهده می‌شود، نوار جذبی مربوط به گروه عاملی NO_2 ، در ناحیه $1300-1400 \text{ cm}^{-1}$ و $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو می‌باشد.

شکل‌های ۷ و ۸، طیف FT-IR گرافیت عامل‌دار شده توسط یون‌های ۲-نیتروبنزن دی‌آزونیوم، ۴-نیتروبنزن دی‌آزونیوم و ۲، ۴-دی‌نیتروبنزن دی‌آزونیوم در شرایط حرارتی بدون حلال و در حلال DMF را نشان می‌دهد که به نتایج مشابهی منجر گردید. نوار جذبی مربوط به گروه عاملی NO_2 ، در ناحیه $1300-1400 \text{ cm}^{-1}$ و $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و کششی نامتقارن گروه نیترو می‌باشد.

جهت تعیین مشخصات ساختاری و بلورینگی نمونه‌های

مطلوب‌تر است. لازم به ذکر است که مخلوط واکنش گرافیت با نمک‌های دی‌آزونیوم، حاوی مقادیری از نمک‌های دی‌آزونیوم واکنش نداده و محصولات جانبی است که برای خروج آن‌ها، محصول واکنش با حلال‌های قطبی و غیرقطبی تا وقتی که محلول زیرصافی بی‌رنگ شود شستشو داده شد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، از واکنش آمین و ایزوآمیل نیتريت طی دو مرحله ترکیب حدواسط دی‌آزوهیدروکسید تولید می‌شود که با خروج گروه هیدروکسیل به نمک دی‌آزونیوم تبدیل می‌گردد.

نمک‌های دی‌آزونیوم ممکن است از طریق تجزیه یکنواخت یا غیریکنواخت به ترتیب رادیکال‌های آزاد یا حدواسط‌های کاتیونی را ایجاد کنند. دی‌آزودلی غیریکنواخت در حلال‌هایی با خصلت هسته‌دوستی کم مانند آب اتفاق می‌افتد؛ درحالی‌که یک مکانیسم یکنواخت در حلال‌هایی با خصلت هسته‌دوستی زیاد مانند پیریدین یا هگزامتیل فسفرتری‌آمید مشاهده می‌شود. در تعدادی از حلال‌ها مثل متانول، لتانول و دی‌متیل سولفوکسید هر دو مکانیسم را می‌توان مشاهده کرد [۷]. با توجه به شکل ۳، اولین مرحله در افزودن نمک‌های دی‌آزونیوم به گرافیت در شرایط بدون حلال یا در حلال DMF تجزیه نمک دی‌آزونیوم همراه با از دست دادن نیتروژن (N_2) و تشکیل یک آریل رادیکال می‌باشد.

برای دنبال کردن مکانیسم واکنش و اطمینان از تولید نیتروآریل رادیکال، از افزودن رادیکال آزاد DPPH به محیط واکنش استفاده شد که پس از خنثی شدن از بنفش به زرد تغییر رنگ داد (شکل ۴). DPPH یک رادیکال آزاد پایدار نیتروژن‌دار بنفش‌رنگ است که حداکثر جذب فرابنفش-مرئی را در طول موج ۵۱۷ نانومتر نشان می‌دهد [۱۶]. هنگامی که این ترکیب در یک بستر پروتون‌دهنده مثل یک آنتی‌اکسیدان یا مجاورت یک رادیکال آزاد قرار می‌گیرد، پروتون یا رادیکال را به دام انداخته و شدت جذب آن کاهش می‌یابد.

مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای اتصال گروه آریل توسط نمک دی‌آزونیوم از تجزیه و تحلیل فرآورده‌های واکنش عامل‌دار

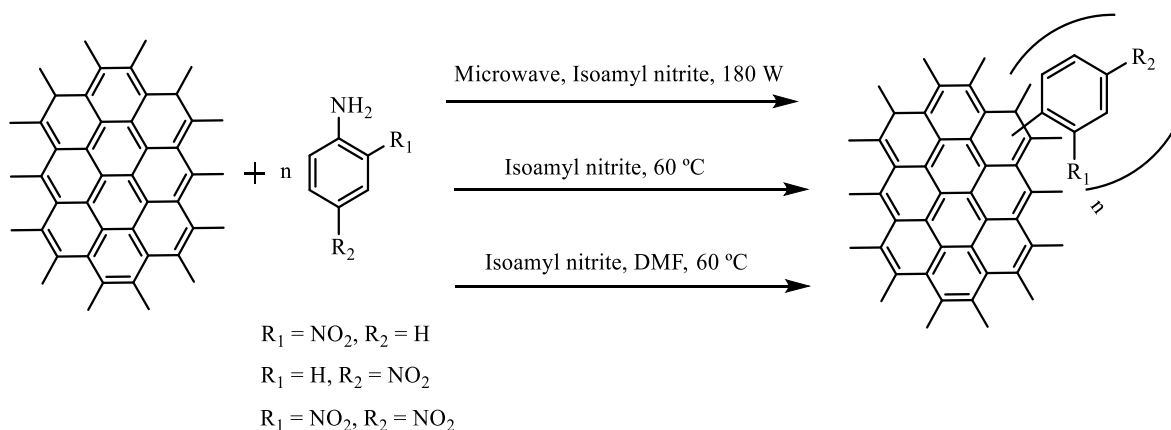
ترکیبات مشابه استفاده شود. لازم به ذکر است که استفاده از ریزموج این امکان را فراهم کرد تا عامل دار شدن گرافیت سریع‌تر انجام شود.

سنتز گرافیت عامل دار شده توسط نمک‌های دی‌آزونیوم با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز و الگوی پراش پرتو ایکس تأیید شد. برای دنبال کردن مکانیسم رادیکالی واکنش و اطمینان از تولید نیتروآریل رادیکال، برای اولین بار از افزودن رادیکال آزاد DPPH به محیط واکنش استفاده شد که پس از ختنی شدن از بنفش به زرد تغییر رنگ داد. مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای اتصال گروه آریل توسط نمک دی‌آزونیوم تجزیه و تحلیل گردید.

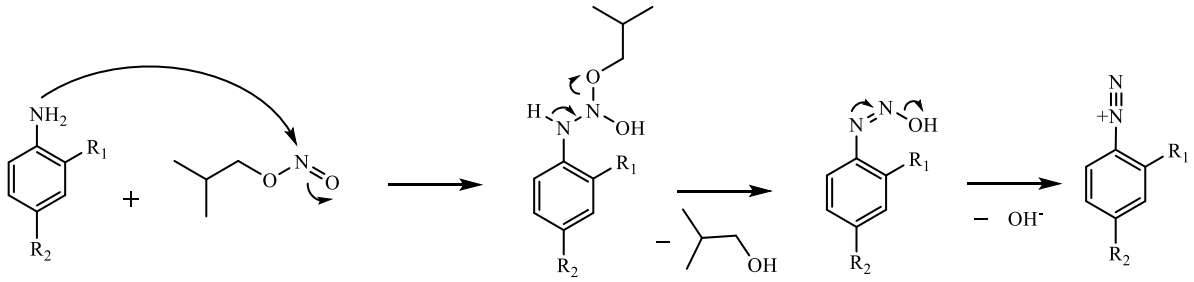
سنتز شده از آنالیز XRD بین $2\theta=10^\circ$ تا $2\theta=75^\circ$ استفاده شد. در شکل ۹ الگوی پراش پرتو ایکس گرافیت عامل دار شده توسط ۲، ۴-دی‌نیتروبنزن دی‌آزونیوم یون در شرایط حرارتی بدون حلال در مقایسه با گرافیت خالص نشان داده شده است. تغییر پهنا و شدت این پیک‌ها در نمونه سنتز شده نشان‌دهنده ایجاد تغییرات ساختاری در گرافیت عامل دار شده نسبت به ماده اولیه می‌باشد.

به‌طور خلاصه در این مقاله اصلاح سطحی گرافیت با استفاده از نمک‌های دی‌آزونیوم حاوی گروه‌های NO_2 در شرایط متفاوت با هدف سنتز و شناسایی دسته جدیدی از مواد پایه کربنی با محتوای انرژی بالا صورت گرفت. روش‌های ساده استفاده شده در این مقاله می‌تواند شرایط تهیه ورقه‌های کربنی پرنرژتی در مقیاس بزرگ را تسهیل کند.

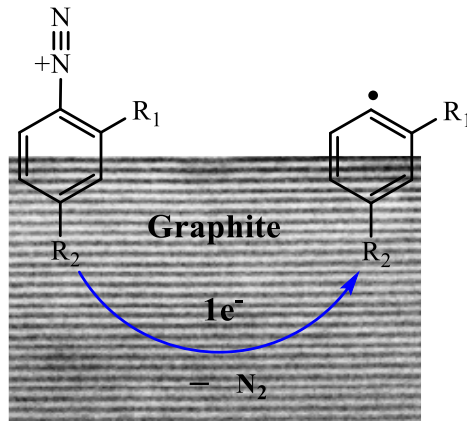
برای عامل دار کردن گرافیت توسط نمک‌های دی‌آزونیوم در شرایط مختلف حرارتی یا ریزموج و بدون حلال یا در حلال از واکنش مشتقات نیترودار آنیلین و ایزوآمیل نیتريت استفاده شد. روش‌های به‌کاربرده شده در این مقاله با رویکردهای قبلی مبتنی بر لایه‌برداری الکتروشیمیایی الکتروود پایه کربنی [۱۱، ۱۲] متفاوت است و می‌تواند برای عامل دار کردن



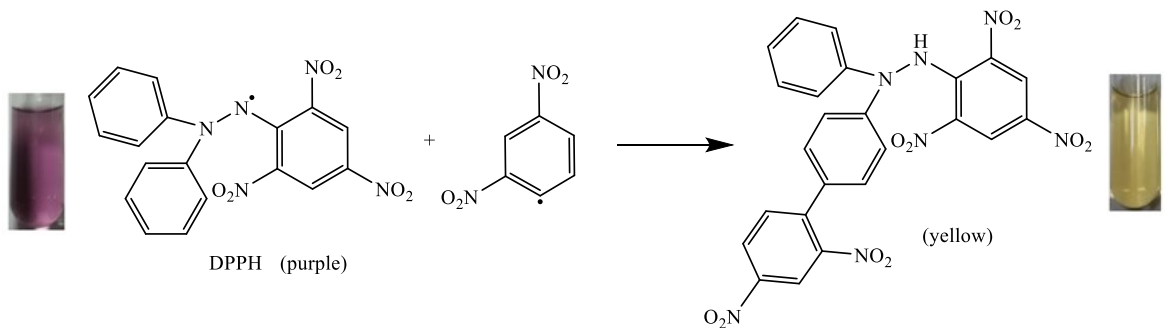
شکل ۱. طرح عمومی واکنش گرافیت با نمک‌های دی‌آزونیوم تولید شده از واکنش آمین‌های مختلف و ایزوآمیل نیتريت



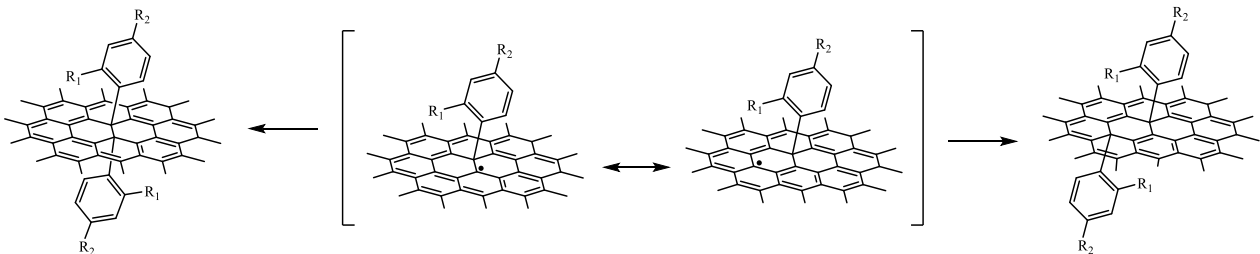
شکل ۲. مکانیسم تشکیل نمک دی‌آزونیوم از واکنش آمین و ایزوآمیل نیتريت



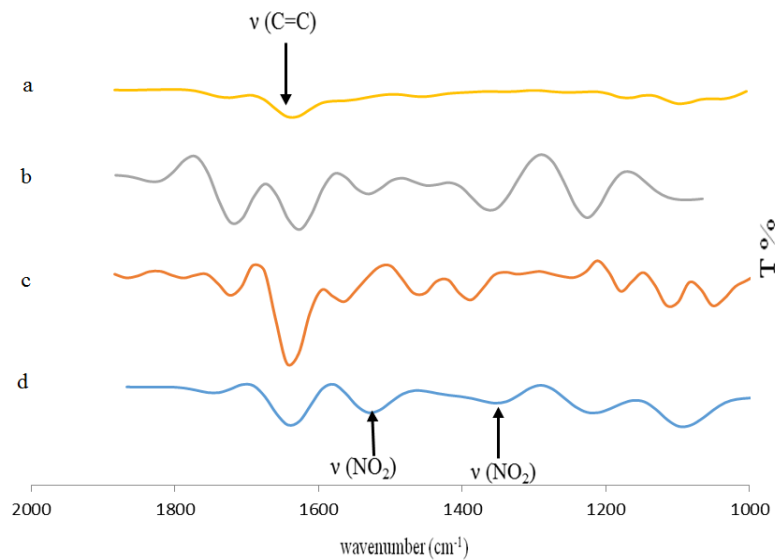
شکل ۳. مکانیسم تشکیل آریل رادیکال از تجزیه نمک دی‌آزونیوم بر روی سطح گرافیت



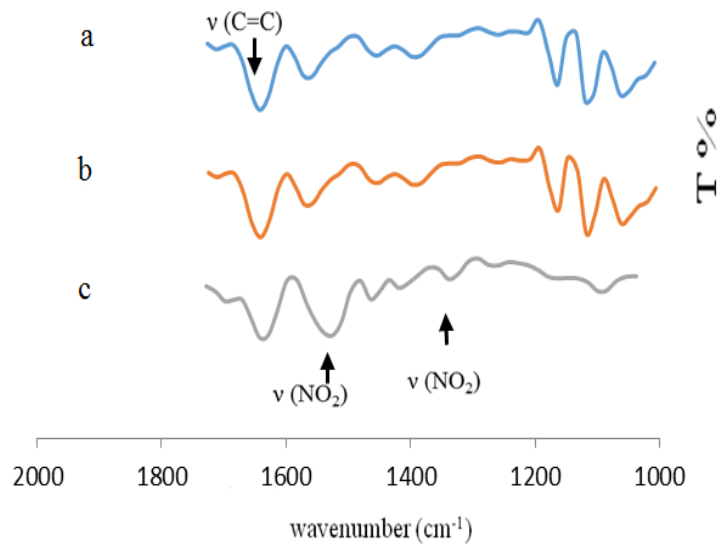
شکل ۴. واکنش خنثی شدن رادیکال آزاد DPPH با نیترو آریل رادیکال تولیدشده در محیط واکنش



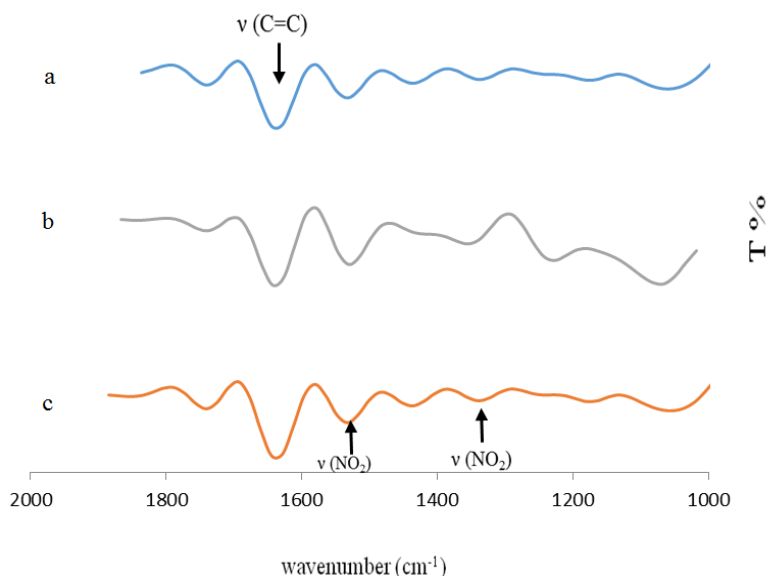
شکل ۵. نحوه اتصال گروه‌های آریل رادیکال به سطح گرافیت



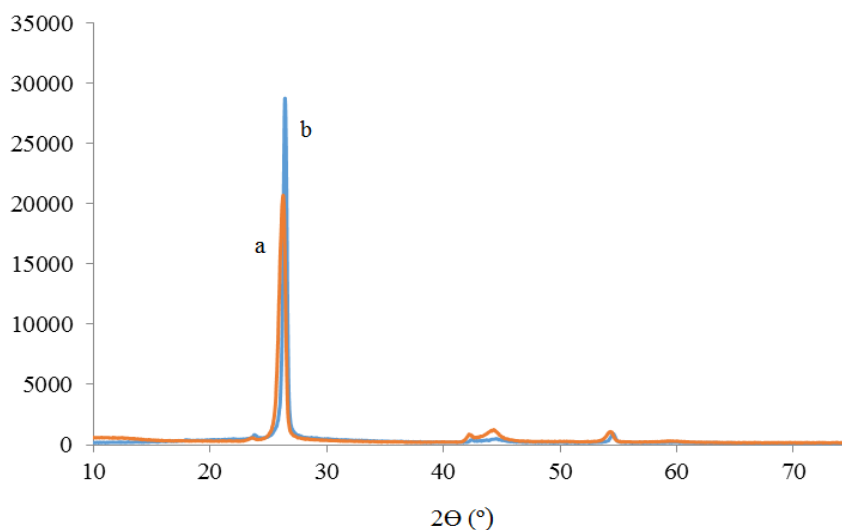
شکل ۶. طیف FT-IR گرافیت خالص (a) و گرافیت عامل دار شده توسط یون‌های ۲-نیتروبنزن دی‌آزونیوم (b)، ۴-نیتروبنزن دی‌آزونیوم (c) و ۲،۴-دی‌نیتروبنزن دی‌آزونیوم (d) در شرایط ریزموج و بدون حلال



شکل ۷. طیف FT-IR گرافیت عامل دار شده توسط یون‌های ۲-نیتروبنزن دی‌آزونیوم (a)، ۴-نیتروبنزن دی‌آزونیوم (b) و ۲،۴-دی‌نیتروبنزن دی‌آزونیوم (c) در شرایط حرارتی و بدون حلال



شکل ۸. طیف FT-IR گرافیت عامل دار شده توسط یون های ۲-نیتروبنزن دی آزونیوم (a)، ۴-نیتروبنزن دی آزونیوم (b) و ۲،۴-دی نیتروبنزن دی آزونیوم (c) در شرایط حرارتی و حلال DMF



شکل ۹. الگوی XRD گرافیت خالص (a) و گرافیت عامل دار شده توسط ۲،۴-دی نیتروبنزن دی آزونیوم یون در شرایط حرارتی و بدون حلال (b)

2012;22:24992-5002.

[5] Yeddala M NTN, Pitchai R, Pillai V. K. Electrochemical exfoliation of graphite to fluorographene: An effect of degree of functionalization on 2Br⁻/Br₂ redox reaction. *ChemistrySelect*. 2019;4:11385-93.

[6] Pan B HCM, Bai L, Zhao F.G, Dong L, Zuo B, Zhang W, Wang X, Li W.S. Basicity-engineered graphite fluoride functionalization and beyond: An unusual reaction between ultraweak nucleophile and ultrastrong C-F bonds. *Adv Funct Mater*. 2019;29:1906076.

[7] Li J ZX, Ren T, van der Heide E. The

منابع

[1] Aqel A E-NKMA, Ammar R. A, Al-Warthan A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure synthesis and characterization. *Arab J Chem*. 2012;5:1-23.

[2] S I. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56-8.

[3] Ma P. C KJK. Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement. USA: CRC Press., 2017.

[4] Cai M TD, Adamson D. H, Schniepp H. C. Methods of graphite exfoliation. *J Mater Chem*.

Eyley S, Daukiya L, Thielemans W, Li Z, Walke P, Hirose S, Hashimoto S, De Feyter S, Tobe Y. Self-assembled monolayers as templates for linearly nanopatterned covalent chemical functionalization of graphite and graphene surfaces. *ACS Nano*. 2018;12:11520-8.

[13] Guo D. J MF. Modification of nano-objects by aryl diazonium salts Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.[14] Mahouche-Chergui S G-DS, Mangeney C, Chehimi M. M. Aryl diazonium salts: A new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. *Chem Soc Rev*. 2011;40:4143-66.

[15] Vogel A. I TAR, Furnis B. S, Hannaford A. J, Smith P. W. G. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. USA: Pearson, 1996.

[16] Zamani M MDA, Jabbari M. Scavenging performance and antioxidant activity of γ -alumina nanoparticles towards DPPH free radical: Spectroscopic and DFT-D studies. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc*. 2018;201:288-99.

[17] Dyke C. A SMP, Maya F, Tour J. M. Carbon Nanotubes: XPS and GC-MS Analysis and Mechanistic Implications. *Synlett*. 2004;2004:155-60.

preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*. 2014:137-61.

[8] Voss E VB, Medjahdi G, Herold C, Mareche J.F, Ghanbaja J, Le Normand F, Mamane V. Covalent functionalization of polyhedral graphitic particles synthesized by arc discharge from graphite. *Phys Chem Chem Phys*. 2017;19:5405-10.

[9] Chen W WK, Liu Q, Lu M. Functionalization of graphite via Diels-Alder reaction to fabricate poly (vinyl alcohol) composite with enhanced thermal conductivity. *Polymer*. 2020;186:122075.

[10] Abdolmaleki A MS, Mahmoudian M, Kamali S, Zhiani M, Rezaei B, Taghipour Jahromi A. R. Functionalization of graphite with the Diels–Alder reaction to fabricate metal-free electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution reaction. *ChemistrySelect*. 2018;3:13070-5.

[11] Ossoonon B. D BD. Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite. *Carbon*. 2017;111.

[12] Tahara K IT, Hirsch B. E, Kubo Y, Brown A,

COPYRIGHTS

© 2022 by the authors. Licensee PNU, Tehran, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY4.0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

