



دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان :

کاربردهای جدید نیوبیم پنتاکلراید در سنتز مواد آلی

استاد راهنمای اول :

دکتر محمد علی ناصری

استاد راهنمای دوم :

دکتر عباسعلی اسماعیلی

تحقیق و نگارش :

علی اله رسانی

تیرماه ۱۳۹۰

چکیده:

در این پژوهش واکنش تراکم آلدولی و سنتز زانتن‌ها در حضور کاتالیزور نیوبیم پنتاکلراید انجام شد. در حضور این کاتالیزور واکنش تراکم آلدولی در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق و در مدت زمان ۵- ۱/۵ ساعت با راندمان ۵۳-۹۵ درصد انجام شد. نتایج پژوهش نشان داد که آلدئیدهای آروماتیک دارای گروه‌های الکترون دهنده در زمان کوتاه‌تر و با راندمان بالاتر محصول تراکمی را تولید می‌کنند. همچنین راندمان کتون‌های حلقوی ۵ و ۶ عضوی از کتون‌های زنجیری بیشتر است. در این تحقیق در حضور کاتالیزور $NbCl_5$ سنتز زانتن‌ها نیز با راندمان مناسب ۹۰-۵۵ درصد در حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان انجام شد. بررسی‌ها نشان داد آلدئیدهای آروماتیک دارای گروه‌های الکترون کشنده محصول زانتن را با راندمان بالاتری ایجاد می‌کنند. از جمله مزایای این روش‌ها شرایط ملایم، راندمان بالا و خالص‌سازی آسان محصول می‌باشد.

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فصل اول (مروری بر پیشینه واکنش)

- ۱-۱ نیوییم..... ۲
- ۲-۱ ویژگی های نیوییم پنتاکلراید..... ۴
- ۳-۱ روش های تهیه نیوییم پنتاکلراید..... ۵
- کاربرد نیوییم پنتاکلراید در سنتز مواد آلی..... ۵
- ۴-۱ واکنش مانیخ..... ۶
- ۵-۱ واکنش نووناگل..... ۶
- ۶-۱ واکنش أبراموف..... ۷
- ۷-۱ واکنش تراکم کربونیلی..... ۷
- ۸-۱ استریفیکاسیون الكلها و فنولها..... ۸
- ۹-۱ آسیلاسیون فریدل کرافت..... ۸
- ۱۰-۱ نوآرایی الكلها..... ۱۰
- ۱۱-۱ پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران..... ۱۰
- ۱۲-۱ واکنش الحاقی..... ۱۱
- ۱۳-۱ خاصیت انانتیوگزینی..... ۱۱
- ۱۴-۱ استیلاسیون الكلها و فنولها..... ۱۲
- ۱۵-۱ واکنش دیلز آلدرد..... ۱۲
- ۱۶-۱ واکنش افزایش نوکلئوفیلی..... ۱۳
- ۱۷-۱ سایر واکنش های نیوییم پنتاکلراید..... ۱۴

اهداف..... ۱۸-۱ ۳۱

فصل دوم (بخش تجربی)

دستگاهها و مواد شیمیایی..... ۱-۲ ۳۳

دستور کار خشک کردن حلالها..... ۲-۲ ۳۳

روش عمومی سنتز ترکیبات α, β بیس - (بنزیلیدن) آلکانون..... ۱-۳-۲ ۳۴

روش بهینه کردن مقدار کاتالیزور..... ۲-۳-۲ ۳۴

بررسی اثر حلالهای مختلف در واکنش..... ۳-۳-۲ ۳۵

سنتز ترکیب ۱-۲..... ۴-۳-۲ ۳۵

داده‌های طیفی ترکیبات ۳-۶..... ۵-۳-۲ ۳۷

ارائه روش جدید برای تهیه زانتن‌ها با استفاده از نیوبیم پنتاکلراید..... ۴-۲ ۳۹

روش عمومی سنتز زانتن‌ها در حضور کاتالیزور نیوبیم پنتاکلراید..... ۱-۴-۲ ۳۹

روش بهینه کردن مقدار کاتالیزور..... ۲-۴-۲ ۴۰

بررسی اثر حلالهای مختلف..... ۳-۴-۲ ۴۰

سنتز ترکیب شماره ۷-۱۰..... ۴-۴-۲ ۴۱

داده‌های طیفی ترکیبات ۱۱-۱۳..... ۵-۲ ۴۵

فصل سوم (نتایج و بحث)

مقدمه..... ۱-۳ ۵۰

واکنش تراکم آلدولی در حضور نیوبیم پنتاکلراید..... ۲-۳ ۵۰

بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور و نوع حلال..... ۱-۲-۳ ۵۱

سنتز زانتن‌ها..... ۳-۳ ۵۷

۲-۳-۳ بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور و نوع حلال..... ۵۸

۴-۳ نتیجه‌گیری..... ۶۴

ضمائم

طیف‌های ترکیبات ۲، ۳، ۵، ۸، ۱۱، ۱۲، ۱۳..... ۶۶

فهرست مراجع

مراجع..... ۹۲

چکیده انگلیسی..... ۹۵

فصل اول

مروری بر پیشینه واکنش‌های انجام شده با نیوبیم
پنتاکلراید

۱-۱ نیوبیم

نیوبیم عنصری فلزی با عدد اتمی ۴۱ است که در گروه VB و دوره پنجم جدول تناوبی جای دارد. این عنصر ایزوتوپ پایدار ندارد. جرم اتمی ۹۲/۹۰۶۴، ظرفیتهای مثبت ۲، ۳، ۴، ۵ و نقطه ذوب ۱۵۰۵ و نقطه جوش ۲۷۶۸ درجه سانتی گراد از ویژگیهای این عنصر است.



شکل ۱

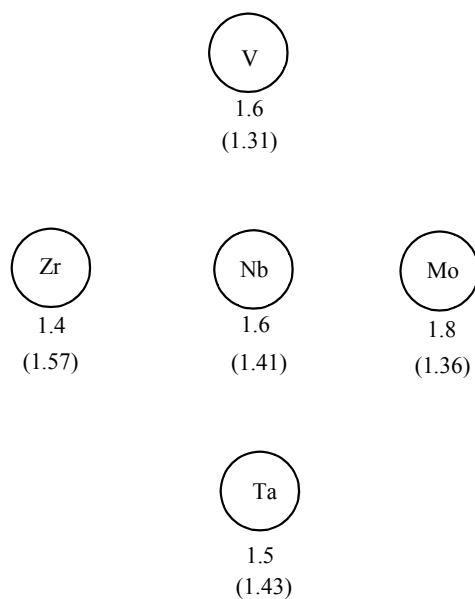
دو کانی اصلی این عنصر که برای اولین بار در سال ۱۸۰۱ توسط شیمی دان انگلیسی کارلز هاتچ کشف شد، کلمبیست $\text{Columbite}(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ و پیروکلرو $\text{Pyrochlore} (\text{Na},\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$ هستند. تولید کنندگان اصلی کنسانتره کانی این عنصر، کشورهای برزیل و کانادا بوده و ذخایر گسترده‌ای از کانسارهای این فلز در نیجریه، جمهوری دموکراتیک کنگو و روسیه یافت می‌شود.

نیوبیم به اشکال صفحه، میله و بلورهای منفرد در دسترس است و در آلیاژها مغناطیسی و ابررسانایی، موشکها، راکتها و وسایل سرمازایی کاربرد دارد. همچنین ترکیبات نیوبیم خواص افزایشده و ساپورت کننده دارند. اگر این ترکیبات به کاتالیزوری اضافه شوند، علاوه بر افزایش فعالیت کاتالیزوری باعث افزایش طول عمر کاتالیزور نیز می‌شوند.

نقش بیولوژیکی روشنی برای نیوبیم گزارش نشده است، اما غبار نیوبیم باعث تحریک و سوزش چشم و پوست می شود. بعضی از ترکیبات این عنصر نیز سمی بوده و باید احتیاط لازم در مواجهه با آنها انجام شود.

اتم‌های همسایه نیوبیم در جدول تناوبی وانادیوم، زیرکونیوم، مولیبدن و تانتالیم (V, Ta, MO, Zr) هستند. اگر چه الکترونگاتیوی این عنصر با فلزات همسایه تفاوت چندانی ندارد اما رفتار کاتالیزوری آن با فلزات همسایه کاملا متفاوت است. مهمترین ترکیبات ساخته شده از نیوبیم که در سنتز مواد آلی کاربرد دارند به شرح زیر می‌باشند: Nb_2O_5 , nH_2O $NbCl_5$, Nb-MCM-41, $Nb_2O_5-Al_2O_3$ $Nb_2O_5-SiO_2$ (نیوبیک اسید) $[1]$ $NbCl_4$, $NbCl_3$, NbF_5 , NbI_5 , $NbBr_5$, $NbPO$.

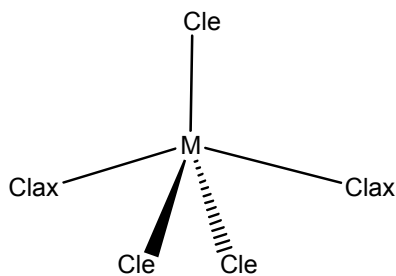
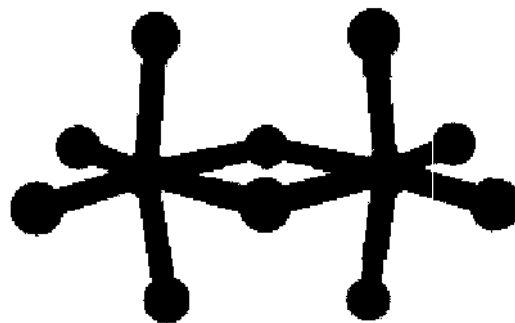
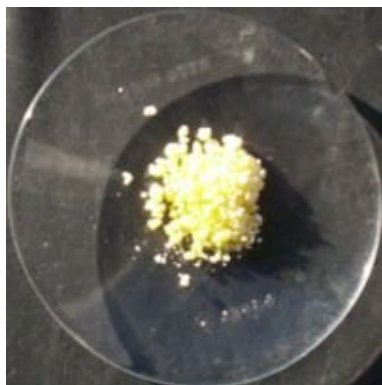
به دلیل خصوصیات منحصر به فرد نیوبیم پنتاکلراید تصمیم گرفتیم این کاتالیزور را در واکنش‌های تراکم آلدولی و سنتز زانتن ها مورد استفاده قرار دهیم.



شکل ۲

۲-۱ ویژگی‌های نیوبیم پنتاکلراید

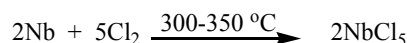
نیوبیم پنتاکلراید جامدی زرد رنگ است که جرم مولکولی آن $270/17$ گرم و جرم حجمی آن $2/75$ گرم بر سانتی متر مکعب گزارش شده است. نقاط ذوب و جوش این عنصر نیز به ترتیب $203/4$ و $248/02$ درجه سانتی‌گراد می باشد. این ماده در آب سریعاً هیدرولیز می شود. ترکیب NbF_5 نیز که یک جامد سفید رنگ با نقطه ذوب $79^\circ C$ است، در آب سریعاً هیدرولیز می شود.



شکل ۳ اشکال فضایی و رنگ نیوبیم پنتاکلراید

۳-۱ روش های تهیه $NbCl_5$

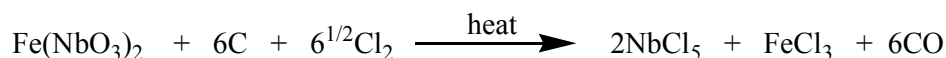
در صنعت، نیوبیم پنتاکلراید از کلریناسیون مستقیم در دمای ۳۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد بدست می‌آید.



شکل ۴

در آزمایشگاه $NbCl_5$ از نیوبیم پنتوکسید بدست می‌آید. حضور تیونیل کلراید در افزایش راندمان بهتر محصول موثر است. در این روش از نیوبیم پنتوکسید در حضور کربن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز استفاده می‌شود. محصول واکنش حاوی مقدار کمی $NbOCl_3$ خواهد بود [2].

سیدنی^۱ و همکاران در سال ۱۹۶۵ از واکنش کربن و مشتقات اکسید آهن دارنیوبیم، $NbCl_5$ را سنتز نمودند. واکنش در دمای ۶۰۰-۸۰۰ درجه سلسیوس انجام و از نیتروژن برای حذف رطوبت و اکسیژن استفاده شده است [3].



شکل ۵

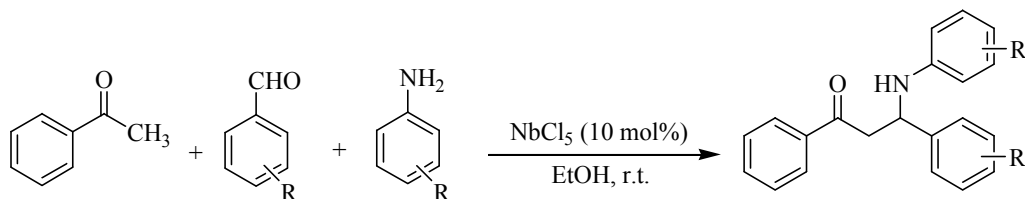
کاربرد نیوبیم پنتاکلراید در سنتز مواد آلی

نیوبیم پنتاکلراید یک کاتالیزور منحصر به فرد و یک اسید لوپس فوق‌العاده بوده که در سنتز بسیاری از ترکیبات آلی کاربرد دارد. مهمترین ویژگی این ترکیب، اکسیژن دوستی آن بوده که با برقراری پیوند با اکسیژن گروه کربونیل باعث فعال شدن این گروه شده و حمله نوکلئوفیلی را تسهیل می‌کند. در زیر به مواردی از واکنش های انجام شده در حضور این ترکیب اشاره می‌شود.

1. Sidney.

۴-۱ واکنش مانیخ^۱

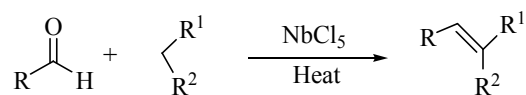
واکنش یک مرحله‌ای مانیخ در حضور $NbCl_5$ انجام می‌شود. وانگ^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۷ از واکنش استوفنون، آلدئید و آمین‌های آروماتیک، بتا‌آمینوکتون‌ها را در حلال اتانول و در مدت زمان ۱۲ ساعت با راندمان ۷۶-۹۶٪ سنتز نمودند [4].



شکل ۶

۵-۱ واکنش نووناگل^۳

این واکنش یکی از واکنشهای بسیار مهم در سنتز مواد آلی است که در سالهای اخیر مورد توجه شیمی‌دانان بوده است. لی‌لاوتی^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۵ با استفاده از مواد اولیه سیانومالونات، مالونیتریل، دی‌اتیل‌مالونات و آلدئید، در حضور 10 mol% کاتالیزور، حلال استونیتریل و در مدت ۳ ساعت محصولات آلکن استخلاف شده را با راندمان ۹۲٪ سنتز نمودند. چنانچه از آلکیل آلدئیدها استفاده شود زمان واکنش طولانی‌تر اما راندمان واکنش بسیار بالا است [5].

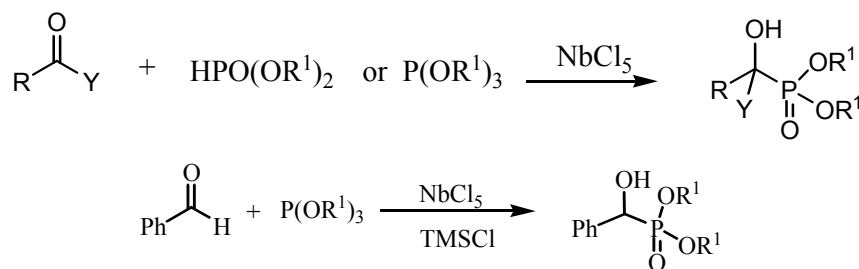


شکل ۷

1. Munich-type reaction. 2. Wang. 3. Knoevenagel. 4. Leelavati.

۶-۱ واکنش آبراموف^۱

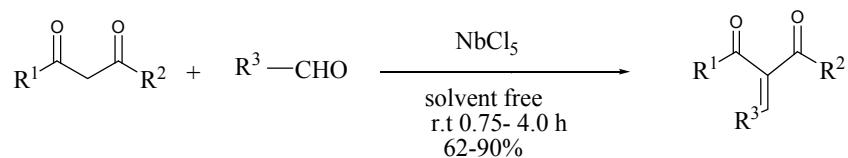
توتمپودی^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۸ واکنش آبراموف را در حضور نیوبیم پنتاکلراید انجام دادند. آنها از واکنش آلدئیدها و کتون‌ها و دی‌الکیل یا تری‌الکیل فسفیت‌ها در حضور نیوبیم پنتاکلراید α - هیدروکسی فسفوناتها را سنتز نمودند. اهمیت این واکنش در دارا بودن خواص بیولوژیکی α - هیدروکسی فسفوناتها است. راندمان واکنش حداکثر ۵۹ درصد است اما چنانچه از تری متیل سیلیل کلراید به همراه نیوبیم پنتاکلراید استفاده شود راندمان واکنش به ۹۴٪ افزایش می‌یابد [6].



شکل ۸

۷-۱ واکنش تراکم کربونیلی

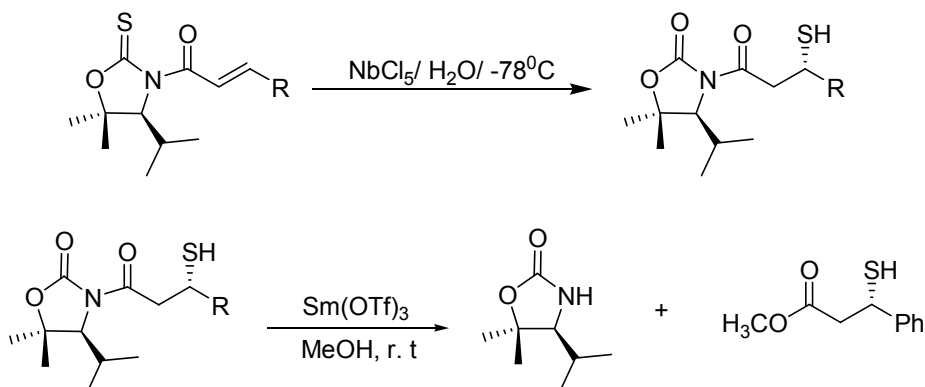
یاداو^۳ و همکاران با استفاده از NbCl_5 تراکم ترکیبات ۱ و ۳ دی‌کربونیل و آلدئیدها را مورد مطالعه قرار دادند و تحت شرایط بدون حلال انواع ترکیبات آلفا و بتا غیر اشباعی را با راندمان بالا (۶۲-۹۰٪) سنتز نمودند. از جمله مزایای استفاده از NbCl_5 به جای دیگر اسیدهای لوئیس شرایط ملایم، راندمان بالا و مدت زمان کم واکنش است. راندمان واکنش در هنگام استفاده از آلدئیدهای با استخلاف الکترون کشنده بیش‌تر از آلدئیدهای با استخلاف های الکترون دهنده است [7].



شکل ۹

۸-۱ استریفیکاسیون الکلها و فنولها

اکسازولیدین ۲- تیون‌های کایرال در حضور $NbCl_5/Al_2O_3$ انتقال نامتقارن درون مولکولی سولفور را انجام داده و بتا مرکاپتو متیل استر کایرال تولید می‌شود. این واکنش در دمای $-78^\circ C$ درجه سانتی‌گراد و شرایط بدون حلال انجام می‌شود. راندمان واکنش بین $40-95\%$ و نسبت دیاستومرها $4:96$ گزارش شده است. هنگام استفاده از امواج مایکروویو با قدرت 360 وات، واکنش در مدت زمان 5 دقیقه کامل می‌شود [8].

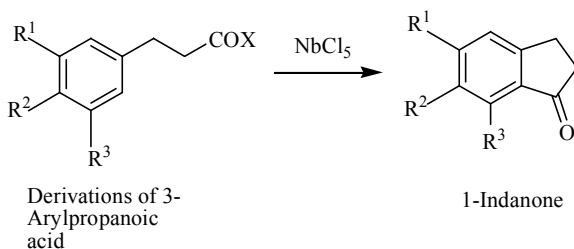


شکل ۱۰

۹-۱ آسیلاسیون فریدل کرافت

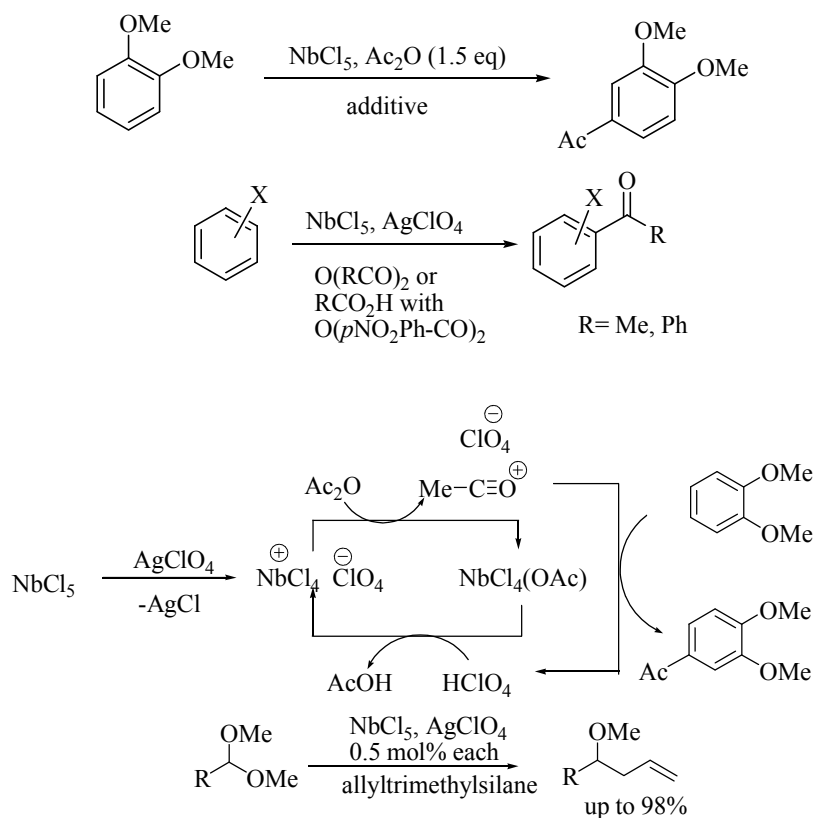
پولو^۱ و همکاران در سال 2008 با استفاده از $NbCl_5$ به عنوان اسید لوئیس در واکنش فریدل کرافت ۱- ایندانون را سنتز نمودند. سنتز مذکور یک واکنش درون مولکولی است که از ۳-آریل پروپانوئیک اسید به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. میزان بهینه مورد نیاز $NbCl_5$ ، $1/5$ اکی‌والان و راندمان محصول $29-95\%$ گزارش شده است. حضور گروه‌های الکترون دهنده بر روی گروه آریل اسید باعث افزایش راندمان محصول می‌شود. هنگامی که هر سه استخلاف گروه متوکسی باشند، راندمان واکنش به 95% می‌رسد [9].

1. Polo.



شکل ۱۱

آرای^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۵ آسیلاسیون فریدل کرافت را با استفاده از NbCl_5 به عنوان کاتالیزور گزارش کردند. افزایش ترکیبات آروماتیک به کتونها در حضور NbCl_5 آسیلاسیون فریدل کرافت را انجام می‌دهد. این واکنش که علاوه بر کاتالیزور NbCl_5 به پرکلرات نقره نیز نیاز دارد، در حلال دی‌کلرومتان با راندمان ۶۳٪ انجام می‌شود. نوع حلال در راندمان واکنش مهم است به طوری که هنگامی که از دی‌کلرومتان استفاده شود، راندمان واکنش پایین، ولی هنگام استفاده از نیترومتان، راندمان واکنش ۹۳٪ گزارش شده است [10].

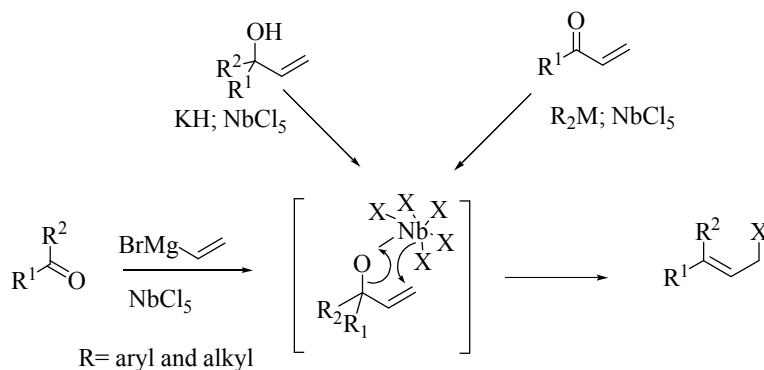


شکل ۱۲

۱۰-۱ نوآرایی

الکلهای پروپارژیلیک در حضور نیوبیم پنتاکلراید مستقیماً هالوژنه می‌شوند. کتون‌ها و ترکیبات

آلفا و بتا غیراشباعی در حضور NbCl_5 تولید آلیلیک هالید می‌کنند [11].

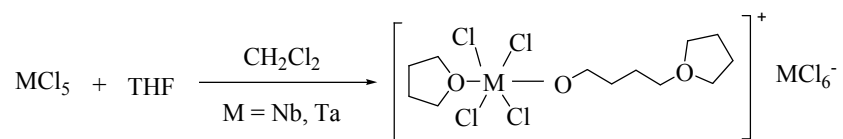


شکل ۱۳

۱۱-۱ پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران

مارچتی^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۸ از NbCl_5 برای پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران استفاده

کردند. واکنش در حلال دی‌کلرومتان انجام می‌شود [12].



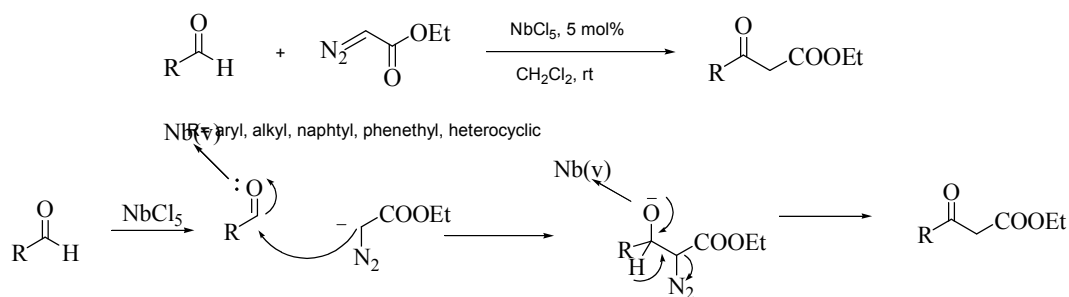
شکل ۱۴

1. Marchetti.

۱۲-۱ واکنش الحاقی^۱

این واکنش نقش مهمی در تولید ترکیبات آلی با ارزش در سنتز مواد آلی دارد و واکنشی فضا گزین است. یاداو و همکاران در سال ۲۰۰۴ از واکنش آلدئیدها با دی‌آزواستر، بتا کتواستر را تولید کردند. راندمان واکنش بین ۸۶-۹۳٪ گزارش شده است.

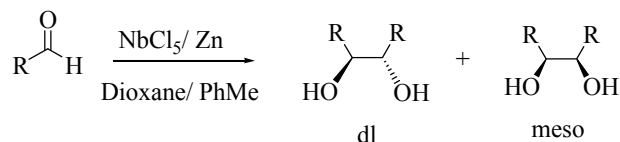
کاتالیزورهای اسیدی دیگری چون بورتری فلئورید اتری، کلرید روی، کلرید تانتالیم، کلرید قلع و ... نیز این واکنش را کاتالیز می‌کنند، اما شرایط اسیدی قوی و راندمان کم بویژه هنگام استفاده از آلدئیدهای آروماتیک از محدودیتهای این کاتالیزورها است [13].



شکل ۱۵

۱۳-۱ خاصیت انانتیوگزینی

آلدئیدهای آلیفاتیک در حضور $NbCl_5$ و فلز روی به عنوان کاتالیزور واکنش پیناکول را با گزینش پذیری بالا انجام می‌دهند. در این واکنش ابتدا $NbCl_3$ در محیط واکنش تولید و سپس آلدئید با گزینش پذیری بالا در این واکنش شرکت می‌نماید. نسبت انانتیومر D به R برابر ۷۷:۱ است [14].



Yield 35-87%
dl up to 77:1

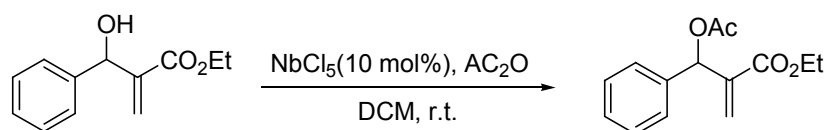
شکل ۱۶

۱-۱۴ اسیلاسیون الکلهای فنولها

اسیلاسیون الکلهای فنولها از واکنش آنها با انیدریک استیک در مجاورت کاتالیزور $NbCl_5$ انجام می‌شود. این واکنش در حلال دی‌کلرومتان، دمای محیط و در مدت زمان ۲ ساعت با راندمان ۹۶٪ انجام می‌شود. واکنش به نوع الکل وابسته است به طوری که الکل نوع ۱ بسیار سریع واکنش داده و راندمان بالا است. الکل نوع دوم آهسته‌تر و الکلهای نوع ۳ واکنش نمی‌دهند. بنزیل الکلهای فنولها نیز با $NbCl_5$ به خوبی واکنش می‌دهند و راندمان واکنش بسیار بالا است. به طور کلی واکنش‌پذیری گروه‌ها به صورت زیر است:

phenolic > benzylic > aliphatic primary > aliphatic secondary > tertiary

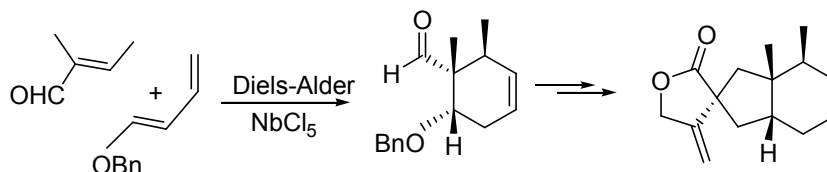
ترشری بوتیل الکلهای فنولها با انیدریک استیک واکنش نمی‌دهند [15].



شکل ۱۷

۱-۱۵ واکنش دیلز آلدرد

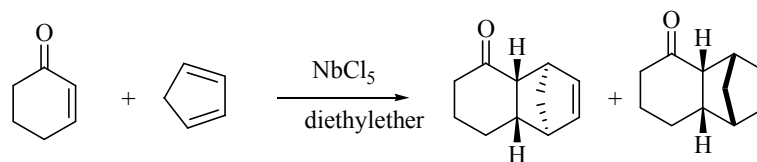
یکی دیگر از واکنش‌های مهم در سنتز مواد آلی واکنش دیلز آلدرد است که در آن $NbCl_5$ می‌تواند نقش کاتالیزور را ایفا کند. کنستانتینو^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۶ با استفاده از $NbCl_5$ ، دیان و دیان دوست مناسب باکنولیدها را سنتز نمودند. این ترکیبات فعال نوری بوده و یک حد واسط مناسب برای سنتز ارموفیلانها و باکانها هستند [16].



شکل ۱۸

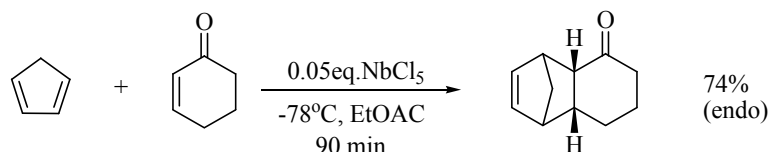
1. Constantino.

دی‌انها در حضور $NbCl_5$ با دی‌اندوست (سیکلوهگزانون) واکنش می‌دهند. واکنش در حلال دی‌کلرومتان، دی‌اتیل‌اتر یا اتیل‌استات انجام می‌شود. این واکنش در اتمسفر نیتروژن، دمای اتاق یا در $-78^\circ C$ درجه سانتی‌گراد انجام شده و راندمان واکنش ۵۷-۸۳٪ گزارش شده است. در این واکنش محصولات اگزو و اندو بدست می‌آید. با استفاده از طیف رزونانس مغناطیس هسته‌ای و لحاظ کردن اثر اورهاوزر دو ایزومر موجود به راحتی شناسایی می‌شوند. البته با مقایسه مقادیر J نیز شناسایی محصول اندو از اگزو امکان‌پذیر است [17-18].



شکل ۱۹

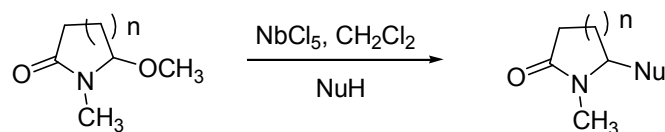
یکی از مهمترین ویژگی‌های این واکنش فضا ویژه بودن آن است. در حلال اتیل‌استات و در دمای $-78^\circ C$ محصول واکنش اندو با راندمان ۷۴ درصد است [19].



شکل ۲۰

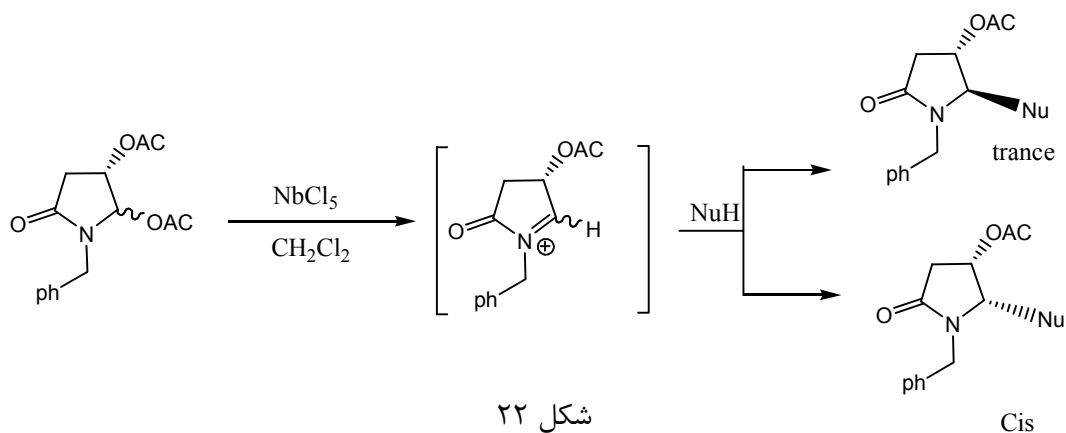
۱-۱۶ واکنش افزایش نوکلئوفیلی

افزایش نوکلئوفیلی نوکلئوفیل‌هایی چون آلیل تری متیل سیلان، سیلیل انول اتر، ایندول و مشتقات آن به انانتیومر خالص *N*-آسیلینیم توسط نیوبیم پنتاکلراید تسریع می‌شود. این واکنش در حلال دی‌کلرومتان، دمای صفر درجه سانتی‌گراد و تحت اتمسفر آرگون انجام می‌شود [20].

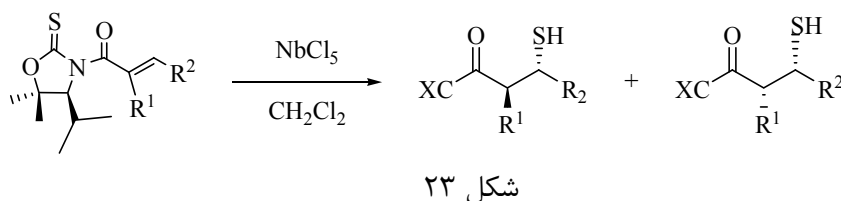


شکل ۲۱

کلب^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۵ از واکنش *N*-آسیلنیوم با نوکلئوفیل‌ها در حضور نیوبیم پنتاکلراید ترکیبات دیاستروسلکتیو سنتز نمودند [21].



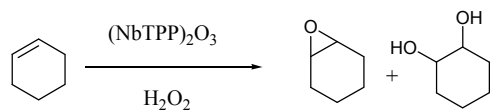
۳-متیل تیوالکل‌های کایرال از واکنش انتقال درون مولکولی سولفور تولید می‌شوند. اورتیز^۲ و همکاران از ترکیبات دو و سه استخلافی آلفا و بتا غیر اشباع *N*-انویل اکسازولیدین تیونها به عنوان ماده اولیه استفاده نموده و دیاستروایزومرهای سین و آنتی را بدست آوردند. نسبت آنتی به سین ۹۰٪ گزارش شده است [22].



۱-۱۷ سایر واکنش‌های انجام شده در حضور نیوبیم پنتاکلراید

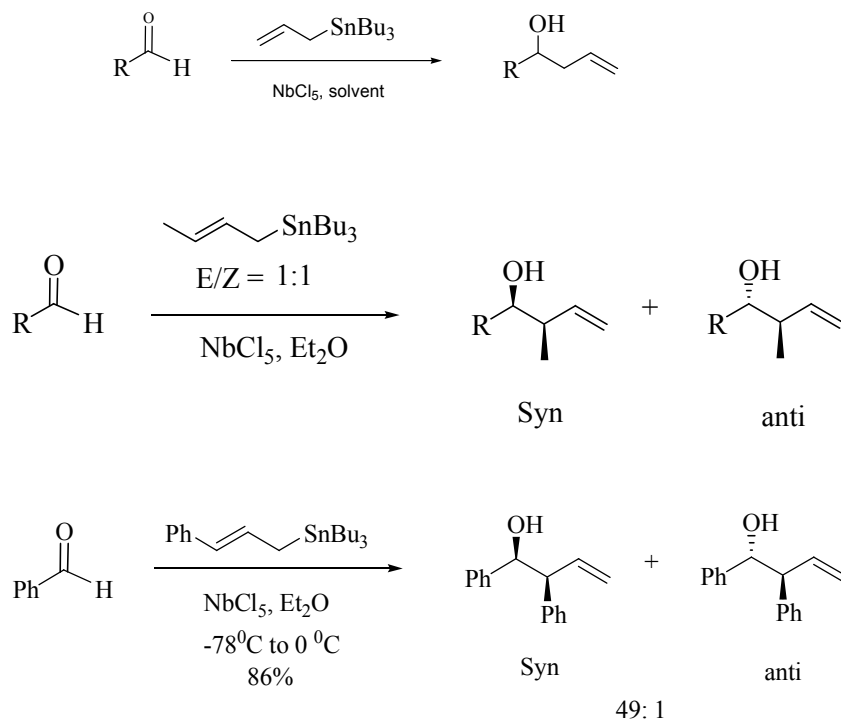
کایزر^۳ و همکاران در سال ۱۹۹۸ سیکلو هگزن را در حضور NbCl_5 تترافنیل پورفیرین $[(\text{NbTPP})_2\text{O}_3]$ با هیدروژن پروکسید ترکیب کرده و اپوکسید و ترکیبات دی‌ال تولید شده است. واکنش در حلال کلروفرم انجام می‌شود [23].

1. Kleber .
1. Ortizet.
2. Kaiser .



شکل ۲۴

نیوبیم و تانتالیم پنتاکلراید با ترشری بوتیل آمین در حلال بنزن واکنش داده و کمپلکس‌های دیمر ایمیدو $[\text{NbCl}_2(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]$ را تولید می‌کنند. راندمان واکنش ۹۰٪ است [24]. کلب و همکاران در سال ۲۰۰۲ از واکنش آلیل استانن با آلدئیدهای آروماتیک و آلیفاتیک و ایمین‌های آروماتیک در حضور NbCl_5 ترکیبات آللی را سنتز نمودند. واکنش بسیارفضاگزین بوده و چنانچه *E*-سینامیل استانن با آلدئید واکنش دهد، نسبت محصول سین به آنتی ۴۹:۱ خواهد بود. این واکنش در حلال‌های مختلف انجام شده است که بهترین راندمان در حلال دی‌اتیل اتر و در دمای ۱۵- درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. در هنگام استفاده از آلدئیدهای خاص مانند ایزوبوتیرآلدئید راندمان واکنش به ۲۰-۳۰٪ کاهش می‌یابد که احتمالاً به دلیل فرار آلدئید است [25].



شکل ۲۵