

## بررسی ویژگی‌های نانو ذرات روی و کادمیم اکسید به عنوان کاتالیست مؤثر در سنتز بتا استامیدوکتون

مریم لشنی زادگان<sup>۱\*</sup> و هدی میرزازاده<sup>۲</sup>

۱- دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد شیمی معدنی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

دریافت: آذر ۱۳۹۲، بازنگری نخست: دی ۱۳۹۲، بازنگری دوم: اسفند ۱۳۹۲، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۳

**چکیده:** در این پژوهش نانو ذرات روی و کادمیم اکسید با استفاده از روش الگوسازی پلی اتیلن گلیکول و روشی ساده تهیه شدند. نانو مواد سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی جذبی (UV-Vis) و طیف‌سنجی FT-IR شناسایی شدند. نانوذرات روی اکسید میله‌ای با اندازه تقریبی ۱۷۰ nm و نانوذرات کادمیم اکسید کروی با قطر ۲۵ nm و سیمی با اندازه تقریبی ۷۹ nm به دست آمدند. نانوذرات ZnO و CdO سنتز شده به عنوان کاتالیست در واکنش تراکمی چهار جزئی به منظور سنتز بتا استامیدوکتون استفاده شدند که به ترتیب منجر به بازده ۹۹ و ۷۰ درصدی واکنش شدند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو روی اکسید، نانو کادمیم اکسید، کاتالیست، سنتز بتا استامیدوکتون

### مقدمه

در مراحل اولیه ساخته می‌شوند می‌توانند با ساختارهایی که در مراحل بعد ساخته می‌شوند واکنش دهند و ترکیب‌های پیچیده‌ای را به وجود آورند که از طریق واکنش‌های کلاسیک ساده تولید نمی‌شوند [۳]. از جمله این ساختارهای هتروسیکل مشتق‌های استامیدو یا آمینو کتون‌ها هستند، این ترکیبات به دلیل ویژگی بیولوژیکی و دارویی مهم هستند [۴] و در تهیه داروهای آنتی بیوتیک مانند نیکوماپسین‌ها به کار می‌روند [۵]. بهترین مسیر برای سنتز این ترکیب‌ها واکنش داکین دوست است [۶]. در این روش  $\alpha$  استامیدوکتون‌ها از طریق تراکم یک  $\alpha$ -آمینو اسیدبا انیدرید استیک در حضور یک باز از طریق حدواسط آزا لاکتون‌ها تولید می‌شوند [۷]. در سال‌های اخیر روش‌های دیگری برای سنتز بتا استامیدوکتون‌ها از طریق تراکم چند جزئی آریل آلدهید، کتون، استیل کلرید در استونیتریل در حضور کاتالیست‌های اسید لویی

نانو ذرات اکسیدی ویژگی‌های منحصر به فردی را با توجه به اندازه ذراتشان و سطح گسترده خود دارند. در سال‌های اخیر استفاده از نانو ذرات به عنوان کاتالیست نسبت به نمونه توده‌ای منجر به افزایش بازده واکنش‌ها شده است. در این میان کاتالیست‌هایی مانند روی اکسید، مس اکسید، آلومینیم اکسید و... که کارآمد، ملایم و زیست سازگار باشند از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. واکنش‌های چند جزئی امکان ترکیب بیش از دو ماده را می‌دهند. این واکنش‌ها به دلیل دست‌یابی به تنوع زیاد فرآورده‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۱]. از ویژگی‌های این واکنش‌ها می‌توان به کاهش مراحل سنتز، صرفه‌جویی در انرژی و کاهش فرآورده‌های زائد اشاره کرد. واکنش‌های چند جزئی برای تهیه ساختارهای هتروسیکل زیاد استفاده می‌شوند [۲]. ساختارهای هتروسیکل که

## بخش تجربی

مواد

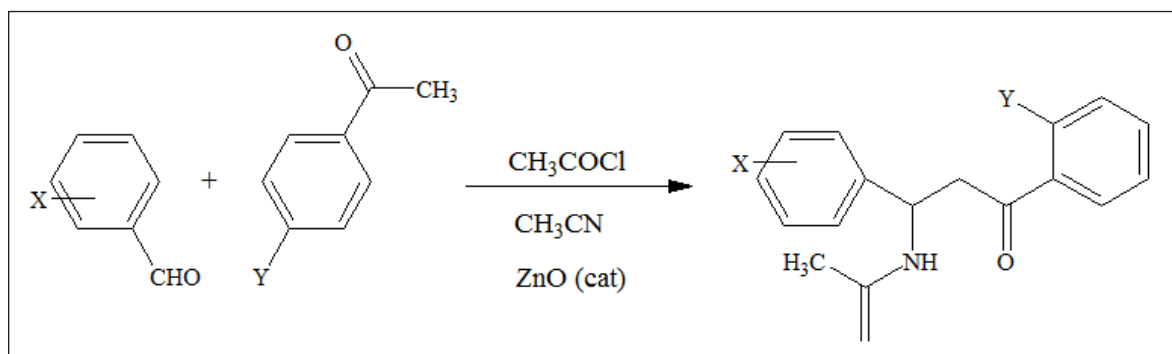
روی استات دو آبه ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹٪  
 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۹٪  
 (NaOH)، پلیمر پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۴۰۰ با  
 خلوص ۹۹٪  $HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_2-OH$ ، کادمیم  
 استات دوآبه با خلوص ۹۹٪  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ، ۴-متیل  
 بنزالدهید ۹۹٪ و ۴-کلروبنزالدهید از شرکت مرک آلمان خریداری  
 شدند.

## دستگاه‌های مورد استفاده

آون خلاء برای خشک کردن نمونه، طیف‌سنج زیر قرمز به‌وسیله  
 دستگاه Tensor27 DTGS, 400-4000nm Brucker FT-IR،  
 قرص جامد حاوی نمونه مربوط ثبت شده است. و طیف‌سنجی  
 فرابنفش-مرئی UV-visible absorption spectroscope:  
 PU-8700 UV-Vis spectrometer و به منظور ریخت‌شناسی  
 ذره از میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips-XL30 استفاده  
 شد. طیف‌های فرآورده‌ها با استفاده از GC/GC-Mass مدل  
 Agilent technology, 6890series, GC system HP-5-  
 phenyl methyl siloxan شناسایی شدند.

یا برونستد مانند  $[8CoCl_2]$ ،  $[9ZrOCl_2 \cdot 2H_2O]$ ، سولفوریک  
 اسید جذب شده روی سطح سیلیکا ژل [۱۰] و  $[11ZnO]$ ،  
 $[9ZrOCl_2 \cdot 2H_2O]$ ،  $[13PMA/SiO_2]$ ،  $[12SnCl]_{20} \cdot H_2O$   
 گزارش شده است. شکل ۱ شمای واکنش سنتز بتا استامیدوکتون در حضور  
 کاتالیست روی اکسید را نشان می‌دهد. در سال‌های اخیر از میان این  
 کاتالیست‌ها روی اکسید مورد توجه زیاد قرار گرفته است. از روی  
 اکسید پیش‌تر در واکنش‌هایی مانند تهیه نیتریل‌ها از آلدوکسیم [۱۶]،  
 نوآرایی بک من [۱۷]، اسبلاسیون فریدل کرافتس [۱۸] و بسیاری  
 موارد دیگر هم استفاده شده است.

در این پژوهش به منظور بررسی اثر اندازه کاتالیست در بازده  
 واکنش سنتز بتا استامیدوکتون از نانو کاتالیست‌های سنتز شده  
 استفاده شد. نظر به این که تعداد زیادی از اتم‌های نانو ذرات روی  
 سطح آن‌ها مستقر هستند فعالیت یک کاتالیست متناسب با سطح  
 مخصوص کل در واحد حجم هستند. انتظار می‌رود با افزایش  
 سطح نانو ذرات عملکرد کاتالیست در واکنش افزایش یابد [۱۹].  
 در این پژوهش نخست نانو ذرات روی اکسید و کادمیم اکسید  
 طی فرایندی با استفاده از پلیمر تهیه شدند [۱۹]. سپس به عنوان  
 کاتالیست در واکنش تراکم چهار جزئی سنتز بتا استامیدوکتون  
 به کار گرفته شدند.



شکل ۱ شمای واکنش سنتز بتا استامیدوکتون از طریق تراکم چهار جزئی

1. Wise ven fuzzy control system

سپس مخلوط آب و يخ به مقدار ۵۰ ميلي ليتر فراهم آورده شد و اين مخلوط آب و يخ به رسوب افزوده شد. پس از جامد شدن رسوب در آب و يخ رسوب را از آب جدا کرده و ۱۰ ميلي ليتر دي کلرومتان به آن افزوده شد، پس از حل شدن رسوب کاتاليسٲ به صورت جامد باقى ماند که پس از صاف شدن دوباره مورد استفاده قرار گرفت. محلول زير صافى در دماى اتاق گذاشته شد و با بخار شدن حلال، فراورده به دست آمد. آزمايش کاتاليسٲى با واکنشگرهاى ۴-متيل بنزالدهيد و ۴-کلروبنزالدهيد نيز انجام شد. سپس تجزيه فراورده ها با استفاده از کروماتوگرافى گازى مجهز به شناساگر جرمى صورت پذيرفت.

### نتيجه‌ها و بحث

شناسايى نانو ذرات روى و کادميم اکسيد به وسيله طيف سنجى FT-IR، UV-Vis و SEM انجام شد. شکل ۲ طيف FT-IR نانو روى اکسيد را نشان مى‌دهد، پيک قوى در  $546\text{ cm}^{-1}$  و  $436\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششى Zn-O است. پيک‌هاى  $2923$ ،  $2854$ ،  $1453$ ،  $1271$  و  $1018\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ناخالصى پلى اتيلن گليکول است. شکل ۳ طيف UV-Vis نانو ساختارهاى روى اکسيد ستنز شده را نشان مى‌دهد. در اين طيف يک بيشينه جذب در  $375\text{ nm}$  ديده مى‌شود که نسبت به نمونه توده‌اى داراى جابه‌جايى آبى است که مى‌تواند به علت اندازه ذرات است [۲۰]. قسمتى از طيف SEM نمونه‌هاى ستنز شده، در شکل ۴ آورده شده است. اين شکل‌ها توزيع خوب اندازه ذرات روى اکسيد را نشان مى‌دهد. داده‌هاى به دست آمده از طيف UV-Vis و نانو ساختارهاى کادميم اکسيد با آن چه در مرجع [۱۹] گزارش شده است مطابقت دارد. پس از به کارگيرى اين نانو ذرات در واکنش کاتاليسٲى، نتيجه‌هاى واکنش تراکم چهار جزئى بين آلدهيد، کتون، استيل کلريد و استو نيتريل در واکنش داکين در حضور کاتاليسٲ در جدول ۱ بيان شده است. بر اساس جدول ۱ آلدهيدهاى آروماتيك يا استوفنون‌ها با دارا بودن ويژگى دهندگى و پذيرندگى الکترون، استواميد و کتون‌هاى با بازده بالا بدون هيچ فراورده جانبى توليد مى‌کنند. اين جدول نشان مى‌دهد که قبلا اين واکنش با ماده اوليه ۴-کلروبنزالدهيد در شرايط بازروانى بازده ۹۲٪ را در مدت زمان ۵٫۵ ساعت داده

### تهيه نانو ذرات روى اکسيد

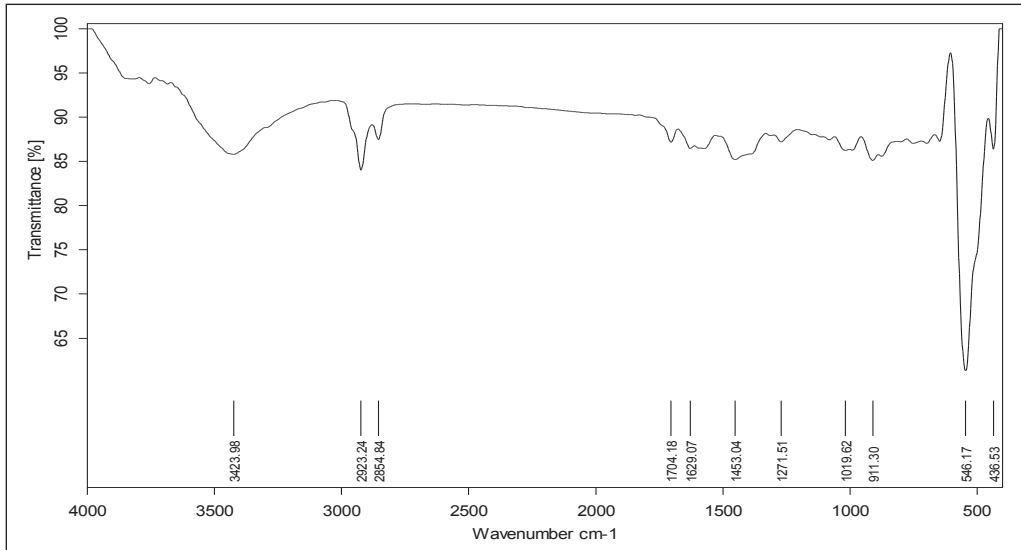
براي تهيه نانو ذرات روى اکسيد، با استفاده از  $2/47$  گرم روى استات دوآبه و ۷ گرم سديم هيدروکسيد، محلول  $7/5$  مولار از روى استات دوآبه و سديم هيدروکسيد تهيه شد. سپس ۴ ميلي ليتر از اين محلول به ارلن حاوى ۱۰ ميلي ليتر پلى اتيلن گليکول ( $M_w = 400$ ) و ۵۰ ميلي ليتر آب مقطر افزوده شد. محلول به دست آمده در دماى اتاق ۷ روز قرار داده شد. رسوب به دست آمده سانترفوژ شد و چندين مرتبه با آب و الکل شست‌وشو داده شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در آون خلا قرار داده شد [۲۰].

### تهيه نانو ذرات کادميم اکسيد

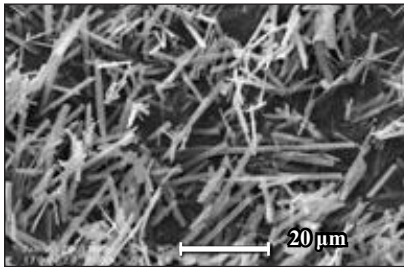
به منظور تهيه نانو کادميم اکسيد ۵۰ ميلي ليتر آب مقطر به ۱۰ ميلي ليتر پلى اتيلن گليکول ( $M_w = 400$ ) در يک ارلن افزوده شد. سپس مقدار  $2/8$  گرم ( $0/07$  مول) سديم هيدروکسيد به محلول فوق افزوده شد، محلول کاملا شفافى به دست آمده شد. سپس  $1/33$  گرم (۵ ميلي مول) از کادميم استات را در يک بالن ژوژه ۱۰ به حجم رسانده شد. ۴ ميلي ليتر از اين محلول به ارلن حاوى پليمر، آب، سديم هيدروکسيد افزوده شد. محلول به دست آمده در دماى اتاق به مدت ۲ روز قرار داده شد. سپس رسوب به دست آمده به وسيله سانترفوژ جمع آورى و چندين مرتبه با آب و الکل شست‌وشو داده شد. رسوب به دست آمده کادميم هيدروکسيد بود، که در آون خلاء به مدت ۱۲ ساعت و در دماى  $60^\circ\text{C}$  قرار گرفت سپس با قرار دادن در کوره به مدت ۲ ساعت با دماى  $400^\circ\text{C}$  به کادميم اکسيد تبديل شد [۱۹].

### اثر کاتاليسٲى نانو اکسيد ستنز شده

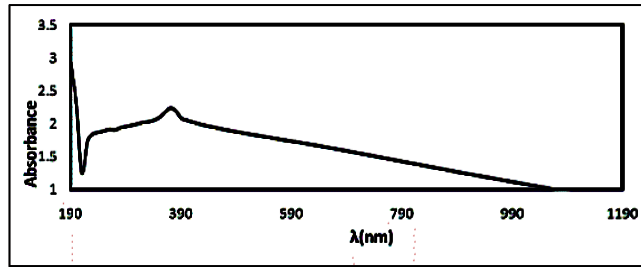
به منظور بررسى اثر کاتاليسٲى، مقدار  $2/5$  ميلي مول از آلدهيد،  $2/5$  ميلي مول از استو فنون،  $0/75$  ميلي ليتر استيل کلريد،  $0/25$  ميلي ليتر استو نيتريل و ۱ ميلي مول کاتاليسٲ ستنز شده را در يک بالن ۱۰ ميلي ليترى تحت شرايط بازروانى يا دماى اتاق با استفاده از همزن مغناطيسى خوب مخلوط شد هر ۳۰ دقيقه يک بار با TLC دنبال شد. بعد از گذشت مدت زمان مشخص واکنش کامل شد،



شکل ۲ طیف FT-IR نمونه نانو روی اکسید سنتز شده



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو روی اکسید



شکل ۳ طیف الکترونی نانو روی اکسید

جدول ۱ شرایط انجام واکنش داکین

شرایط واکنش	واکنشگر واکنش	کاتالیست	مدت زمان واکنش (ساعت)	بازده*
دمای اتاق	۴-کلروبنزآلدهید	نانو روی اکسید	۳	۸۳٫۷
دمای اتاق	۴-متیل بنزآلدهید	نانو روی اکسید	۳	۹۸٫۹
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	نانو روی اکسید	۱	۸۴٫۹
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	نانو روی اکسید	۵	۹۸٫۹
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	روی اکسید	۵٫۵	۹۲٫۰
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	نانو کادمیم اکسید	۱۸	۶۴٫۶
بازروانی	۴-متیل بنزآلدهید	نانو کادمیم اکسید	۱۸	۷۱٫۱
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	کادمیم اکسید	۱۸	۳۵٫۰

\* بازده واکنش‌ها با استفاده از کروماتوگرافی گازی به دست آمده است.

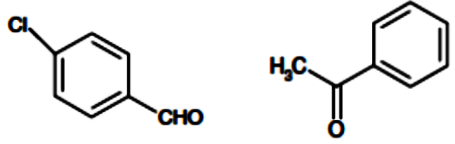
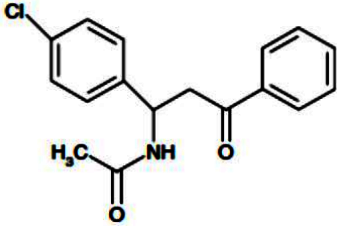
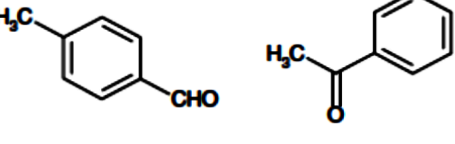
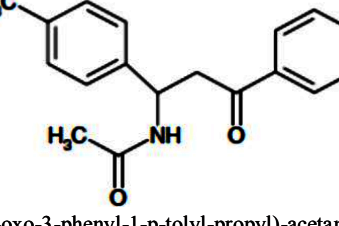
حمله نوكلئوفيل آسانتر از زمانى است كه گروههاى الكترون دهنده روى آلدهيد قرار داشته باشد. به عبارت ديگر، ZnO انوليزه شدن استوفنون را تسهيل مى كند. حضور استيل كلريد براى اين تغيير ساختار لازم است. چون بدون حضور استيل كلريد مخلوط واكنش هيچ كدام از فراوردهها را بعد از ۲ ساعت نمى دهد. هم چنين سنتز بتا استاميدوكتون بدون كاتاليسست امكان پذير نيست. برترى ZnO نسبت به CdO در بازده واكنش را اين طور مى توان توجيه كرد كه ZnO نسبت به CdO بهتر به اكسيژن آلدهيد كئوردينه مى شود و آلدهيد را بهتر براى حمله نوكلئوفيلي آماده مى كند [۲۱]. براساس جدول ۱ بازده واكنش در حضور نانو كاتاليسستها نسبت به نمونه توده اى افزايش داشته است. فراوردههاى توليد شده با واكنشگر به كار برده شده در جدول ۲ آمده است.

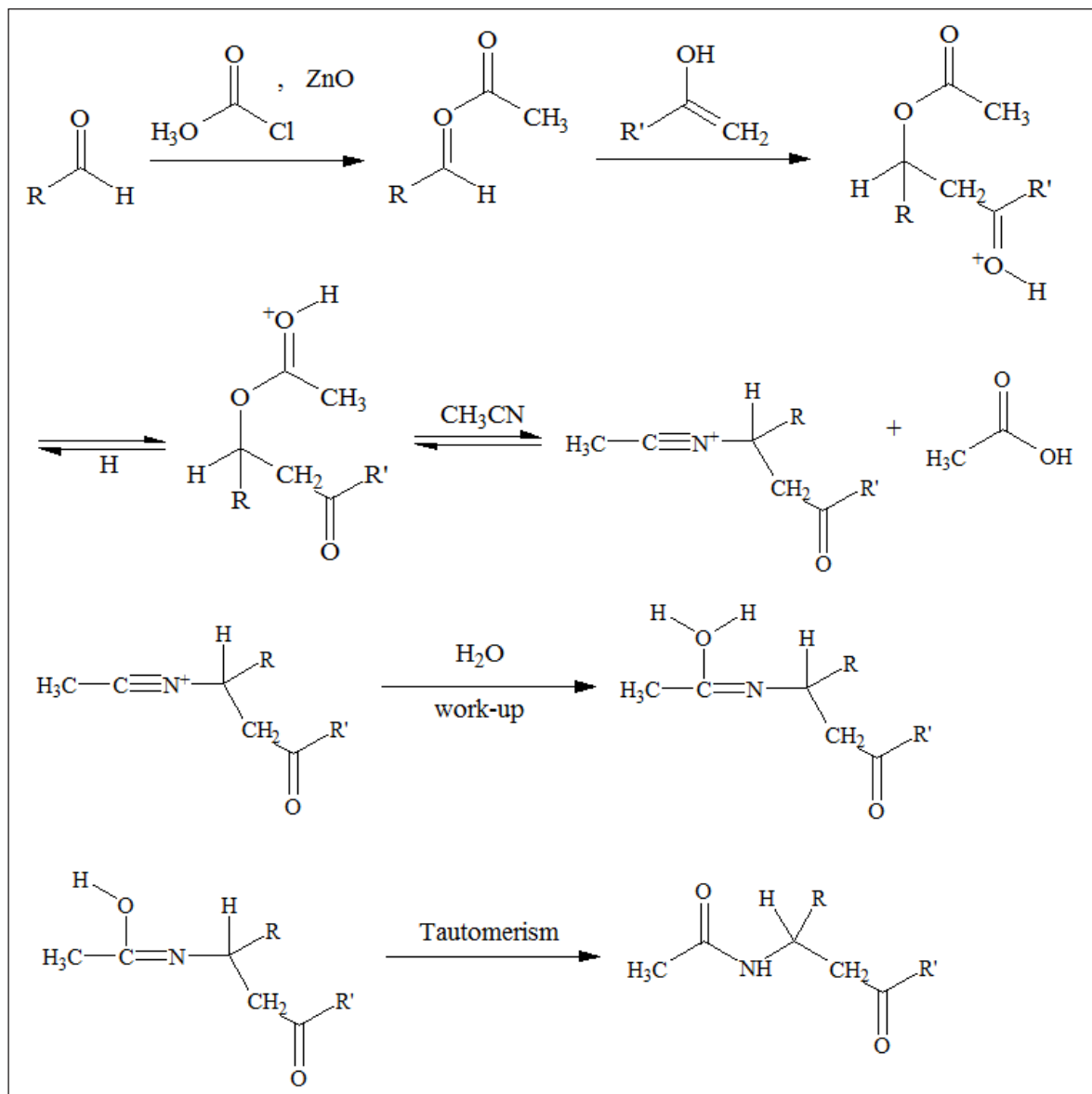
### نتيجه گيرى

اين پژوهش يك روش ساده براى تهيه بتا استاميدوكتون از طريق تراكم يك آريل آلدهيد، يك استوفنون، استيل كلريد واستو نيتريل در حضور ZnO يا CdO به عنوان كاتاليسست را پيشنهاده

بود [۱۱]. در همين شرايط با همان ماده اوليه اما با استفاده از كاتاليسست نانوروى اكسيد سنتز شده در مدت زمان فقط ۱ ساعت بازده ۸۴٫۹٪ به دست آمد. با پيشرفت واكنش در مدت زمان ۵ ساعت بازده بالاى ۹۸٪ به دست آمد. با استفاده از نانو روى اكسيد سنتز شده در دماى اتاق بدون استفاده از بازروانى و در مدت زمان کوتاه تر نسبت به وقتى كه روى اكسيد به كار رفته بود، بازده ۸۳٫۷٪ به دست آمد. با استفاده از واكنشگر ۴-كلروبنز آلدهيد و نانو كادميم اكسيد سنتز شده با ساختار سيمي در مدت زمان ۱۸ ساعت بازده ۶۴٫۶٪ به دست آمد در صورتى كه اگر از كادميم اكسيد استفاده شود بازده ۳۵٪ مى شود [۱۰] مكانيسم واكنش مربوطه كه با كاتاليسست روى اكسيد انجام گرفته است در شكل ۵ آمده است. هر چند نقش كاتاليسست چندان واضح نيست، پيشنهاده شده است كه نخست آلدهيد به حدواسط ۱ آسيله مى شود كه با فرم انولى مشتقات استوفنون، پس از مبادله پروتون از حدواسط ۲، حدواسط ۳ را ايجاد مى كند. ZnO به اكسيژن آلدهيد كئوردينه مى شود و آلدهيد را براى حمله نوكلئوفيلي آماده مى كند. وجود گروههاى الكترون كشنده روى آلدهيد و كم شدن دانسيته الكترونى حلقه،

جدول ۲ واكنشگرها و فراوردهها در واكنش داكين

واكنشگرها	فراوردهها
 <p>4-chloro-benzaldehyde Acetophenon</p>	 <p>N-[1-(4-Chloro-phenyl)-3-oxo-3-phenyl-propyl]-acetamide</p>
 <p>4-methyl-Benzaldehyde</p>	 <p>N-(3-oxo-3-phenyl-1-p-tolyl-propyl)-acetamide</p>



شکل ۵ مکانیسم سنتز بتا استامیدوکتون

بازده بیشتری به دست آید.

### سپاسگزاری

بدین وسیله از دانشگاه الزهرا به خاطر کمک‌ها و حمایت‌های این پژوهش سپاسگزاری به عمل می‌آید.

می‌دهد. این روش دارای مزیت‌های آسان بودن کار، بی‌نیازی به حلال و در راستای شیمی سبز بودن است. نتیجه‌ها نشان داد که جدا شدن آسان کاتالیست از محیط واکنش با استفاده از نانو کاتالیست‌ها مانند نانو روی اکسید و نانو کادمیم اکسید نسبت به کاتالیست متداول در واکنش‌های چهار جزئی، در مدت زمان کمتر،

- [1] Mukhopadhyay, M.; Bhatia, B.; Iqbal, J.; Tetrahedron Lett., 38, 1083-1087, 1997.
- [2] Beck, B.; Hess, S.; Domling, A.; Bioorg. Med. Chem. Lett., 10, 1701-1705, 2000.
- [3] Pandey, G.; Singh, R. P.; Garg, A.; Singh, V. K.; Tetrahedron Lett., 35, 1307-1310, 2005.
- [4] (a) Casimir, J. R.; Turetta, C.; Ettouati, L.; Paris, J.; Tetrahedron Lett., 36, 4797-4802, 1995. (b) Godfrey, A. G.; Brooks, D.A.; Peters, M.; McCarthy, J.R.; Mitchell, D. J.; Org. Chem., 68, 2623-2626, 2003.
- [5] (a) Dahn, U.; Hagenmaier, H.; Hohne, H.; Konig, W.A.; Wolf, G.; Zahner, H.; Arch. Microbiol., 107, 249-251, 1976. (b) Kobinata, K.; Uramoto, M.; Kusakabe, H.; Nakamura, G.; Isono, K.; Agric. Biol. Chem., 44, 1709-1715, 1980.
- [6] Dakin, H. D.; West, R. J.; Biol. Chem., 78, 745-749; 1928. Buchanan, G. L.; Chem. Soc. Rev., 17, 91-97, 1988.
- [7] Bhatia, B.; Reddy, M. M.; Iqbal, J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 713, 1994.
- [8] Bahulayan, D.; Das, S. K.; Iqbal, J.; J. Org. Chem., 68, 5735-5740, 2003.
- [9] Yakaiah, T.; Reddy, G.; Lingaiah, B. P. V.; Narsaiah, B.; Rao, P. S.; Synth. Commun., 35, 1307-13011, 2005.
- [10] Maghsoodlou, M.; Hassankhani, A.; Shaterian, H.; Habib-Khorasani, S.M.; Mossadegh, E.J.; Tetrahedron Lett., 48, 1729-1732, 2007.
- [11] Hosseini Sarvari, M.; Synthesis., 5, 787-793, 2005.
- [12] Cadierno, V.; Francos, J.; Gimeno, J.; Chem Commun (Camb), 46, 4175-4177, 2010.
- [13] Das, B.; Kumar, R.A.; Thirupathi, P.; Srinivas, Y.; Synth Commun., 39, 3305-3314, 2009.
- [14] Heravi, M.M.; Daraie, M.; Behbahani, F.K.; Malakooti, R.; Synth Commun., 40, 1180-1186, 2010.
- [15] Anary-Abbasinejad, M.; Anaraki-Ardakani, H.; Hassanabadi, A.; Synth Commun., 38, 3706-3716, 2008.
- [16] Sharghi, H.; Hosseini Sarvari, M.; Synthesis., 8, 1057-1061, 2002.
- [17] Hosseini Sarvari, M.; Sharghi, M.; J. Org. Chem., 69, 6953-6957, 2004.
- [18] Singh, S.C.; Swarnkar, R.K.; Gopal, R.; J. Nano part Res., 11, 1831-1837, 2009.
- [19] Lashanizadegan, M.; Mirzazadeh, H.; Ceramic Processing Research., 13, 389-391, 2012.
- [20] Xianming, Hou.; Feng, Zh.; Bo, Y.; Material Lett., 61, 2551-2555, 2007.
- [21] Karimi-Jaberi, Z.; Mohammadi, K.; J. Scientific World, 2012, 1-4, 2011.

## Nanozinc and cadmium oxide as effective catalysts in dakin reaction

M. Lashany-Zadegan<sup>1,\*</sup> and H. Mirzazadeh<sup>2</sup>

1. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Al-Zahra, Tehran, Iran

2. MSc. in Inorganic Chemistry, University of Al-Zahra, Tehran, Iran

Received: December 2013, First Revised: January 2014, Second Revised: February 2014, Accepted: April 2014

**Abstract:** In the present study, zinc and cadmium oxides nanoparticles were prepared by simple method including polyethylene glycol as template. The obtained nano materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), optical absorption measurement, and FTIR spectroscopy. The ZnO nanorods with length about 170 nm and CdO nanoparticles and nanowires with 25 nm and 79 nm, respectively are obtained. Then the synthesized ZnO and CdO nanoparticles were used in condensation reaction for preparing beta acetamido ketones as catalyst with 80% and 70% yield, respectively.

**Keywords:** Nano zinc oxide, Nano cadmium oxide, Catalyst, Beta acetamidoketon synthesis