

# روشی مؤثر برای تراکم نوناگل کاتالیست شده با استوگوانامین تثبیت شده روی نانوذره‌های مغناطیسی

بهرز ملک<sup>\*</sup>، اسماعیل رضایی سرشت، اسما باغدار فاروجی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

حسین اصغر رهنمای علی آباد

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

علی جمشیدی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

حمیدرضا سعادت‌تی مشتقین

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر، اسلامشهر، ایران

**چکیده:** یک روش مؤثر و سبز برای سنتز مشتق‌های بنزیلیدن مالونونیتریل‌ها با تراکم آلدهیدهای گوناگون و مالونونیتریل در حضور کاتالیست جدید استوگوانامین تثبیت شده روی نانوذره‌های  $CoFe_2O_4$  مغناطیسی با پوشش سلیکاژل در دمای اتاق با حلال اتانول و آب مطرح شده است. جداسازی ساده فرآورده‌ها از مخلوط واکنش، بهبود بازده فرآورده‌ها، زمان کوتاه واکنش، استفاده از حلال‌هایی که آلودگی زیست محیطی به نسبت کم‌تری دارند، روش آسان انجام واکنش، قابلیت بازیافت و استفاده‌ی دوباره کاتالیست از برتری‌های این روش به‌شمار می‌رود. همچنین در این پژوهش، کاتالیست مورد نظر حداقل می‌تواند در پنج دور متوالی در واکنش مدل، بدون کاهش فعالیت در راندمان مورد استفاده قرار گیرد. همه فرآورده‌های به‌دست آمده با استفاده از داده‌های طیفی و مقایسه ویژگی‌های فیزیکی با مشتق‌های همانند گزارش شده در منابع مورد تأیید قرار گرفتند.

**واژه‌های کلیدی:** تراکم نوناگل، آلدهید، مالونونیتریل،  $CoFe_2O_4$ ، ۶-متیل-۱،۳،۵-تری آزین-۲،۴-دی آمین، استوگوانامین.

**KEYWORDS:** Knoevenagel condensation, Aldehyde, Malononitrile,  $CoFe_2O_4$ , 6-Methyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine, Acetoguanamine

## مقدمه

شیمی سبز تلاش کرده‌اند [۲۸، ۲۹]، ولی هر یک از این روش‌ها دارای مشکل‌های فراوانی هستند. با توجه به مشکل‌های کاتالیست‌های استفاده شده در واکنش تراکمی نووناگل، بر آن شدیم در این پژوهش با تهیه کاتالیستی نوین با کارایی بالا گامی بلند در بهبود شرایط واکنش تراکمی نووناگل برداریم.

## بخش تجربی

همه مواد استفاده شده در تهیه نانو کاتالیست به‌طور کامل خالص از شرکت معتبر سیگما آلدريج<sup>(۳)</sup> تهیه شده است. نانو کاتالیست تهیه شده با استفاده از روش‌های FT-IR (Alpha MDK, Model Centaur FT-IR spectrophotometer) XRD (XPERT MPD diffractometer with Cu, VSM 7400) FESEM (HITACHI و K $\alpha$  radiation at 40 keV and 30 mA) (S-4160 with gold coating) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. همه نطقه ذوب‌هایی که اندازه‌گیری شده اند به صورت تصحیح نشده بوده و بر حسب درجه سلسیوس می‌باشد. نقطه ذوب در لوله‌های موئین در باز با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری طیف NMR توسط دستگاه Bruker Avance 400 MHz تعیین شده‌اند. گرفته شده است.

**الف) روش تهیه کاتالیست CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@6-methyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine**  
روش سنتز CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

به‌طور کلی از روش‌های تهیه نانوذره‌های مغناطیسی کبات فریت<sup>(۴)</sup>، روش هم‌رسوبی<sup>(۵)</sup> می‌باشد [۳۰، ۳۱]. برای این کار، ۱۴/۳۵ میلی‌لیتر از محلول FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O با غلظت ۰/۶۹۷ M و ۷/۹۰ میلی‌لیتر از محلول CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O با غلظت ۰/۶۳۲ M تهیه شد و با هم مخلوط می‌کنیم. با هم‌زدن شدید ۲۰۰ میلی‌لیتر NaOH با غلظت ۱ M به محلول یاد شده رسوبی به رنگ قهوه‌ای بی‌درنگ پس از افزودن محلول NaOH ایجاد می‌شود. محلول تهیه شده در شرایط بازروانی به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد در طی بازروانی برای تنظیم pH (pH=۱۱)، محلول NaOH افزوده شد. سرانجام پس از پایان واکنش، رسوب به دست آمده به وسیله میدان مغناطیسی

واکنش تراکم نووناگل<sup>(۱)</sup> اولین بار در سال ۱۸۹۴ میلادی توسط امیل نووناگل<sup>(۲)</sup> کشف شد و بر همین اساس این واکنش تراکمی را تراکم نووناگل نام گذاری کردند. تراکم نووناگل گونه‌ای ویژه از تراکم آلدولی است [۱]، تنها تفاوت آن‌ها در میزان قدرت اسیدی هیدروژن متصل به متیلن فعال در مقایسه با هیدروژن گروه کربونیل است [۲]. این واکنش تراکمی که به‌طور گسترده برای تشکیل پیوند کربن-کربن استفاده می‌شود، در سنتز شیمی مواد آلی کاربرد فراوانی دارد. واکنش تراکم نووناگل بین یک آلدهید یا کتون و هر ترکیب دارنده گروه متیلن فعال در حضور یک باز ضعیف به عنوان کاتالیست صورت می‌گیرد؛ به این صورت که انتقال پروتون بین باز و فراورده‌ی تراکمی رخ می‌دهد و سرانجام منجر به آزاد شدن یک مولکول آب می‌شود [۳] و چون فراورده‌ی جانبی آب می‌باشد و به محیط زیست آسیبی نمی‌رساند از این نظر دوست‌دار محیط زیست و تابع قانون‌های شیمی سبز نیز می‌باشد.

استفاده از یک باز قوی در واکنش تراکمی نووناگل احتمال خود تراکمی بین آلدهیدها و یا کتون‌ها را سبب می‌شود [۴-۱۰]. گروه متیلن با اتصال مستقیم به یکی از گروه‌هایی مانند نیترو، سیانو یا آسیل فعال می‌شود. این گروه‌ها باید به اندازه کافی برای سرعت بخشیدن، خروج هیدروژن قدرتمند باشند تا در حضور یک باز ضعیف این ابزار قدرتمند بتوانند برای تشکیل یک پیوند دوگانه کربن-کربن مؤثر واقع شوند. از آن‌جا که به دست آمده از تراکم نووناگل شامل آلکن چند جانشینی می‌باشد، بیش‌تر می‌تواند برای انواع دگرگونی‌های مولکولی مانند افزایش مایکل و واکنش دلیز آلدرد مورد استفاده قرار بگیرد. این واکنش در حضور کاتالیست‌هایی مانند نمک آمونیوم [۱۱]، بازهای لوئیس [۱۲]، آمینواسیدها [۱۳]، InCl<sub>3</sub> [۱۴]، Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [۱۵]، In/AlMCM-41 [۱۶]، Fe-POP-1 [۱۷]، SO<sub>4</sub>-2/ZrO<sub>2</sub> [۱۸]، Porous hydroxyapatite [۱۹]، MCM-41-nPr N-isatin-Zr [۲۰]، Graphene oxide [۲۱]، Sevelamer [۲۲]، MNPs-guanidine [۲۳] مورد ارزیابی قرار گرفته است، و البته پرتو ماکروویو [۲۴] و مایع‌های یونی [۲۵-۲۷] نیز برای پیشرفت واکنش مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین تعداد زیادی از شیمی دانان آلی به‌طور مداوم برای بهتر شدن شرایط انجام این واکنش تراکمی در راستای پیش برد هدف‌های

(۱) Knoevenagel condensation

(۲) Emil Knoevenagel

(۳) Sigma-Aldrich

(۴) Cobalt ferrite

(۵) Coprecipitation

سپس فراورده‌ی تهیه شده با اتانول شسته شد تا باقی‌مانده ۶-متیل گوانامین حذف شود. فراورده‌ی تهیه شده در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. نانوکاتالیست تهیه شده با استفاده از روش‌های FT-IR، VSM، XRD و FESEM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت.

### (ب) روش عمومی واکنش تراکم نووناگل

کاتالیست استوگوانامین تثبیت شده روی نانوذره‌های  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  مغناطیسی با پوشش سلیکاژل (۰.۳ گرم) را به مخلوط آلدئید (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) و حلال آب: اتانول (۱:۴) به میزان ۱ میلی لیتر در دمای اتاق به لوله آزمایش افزوده شد و مخلوط واکنش توسط همزن مغناطیسی هم زده شد (مطابق زمان‌های آورده شده در جدول ۲). پیشرفت واکنش توسط TLC (حلال n-هگزان: اتیل استات (۱:۵)) مورد بررسی قرار گرفت. پس از پایان واکنش اتانول داغ به داخل لوله آزمایش ریخته و اجازه داده شد به مدت ۲ دقیقه به هم بخورد. سپس کاتالیست توسط میدان مغناطیسی خارجی از مخلوط واکنش جدا شد. سرانجام تبلور دوباره فراورده‌ی موردنظر در اتانول برای خالص سازی بیش تر فراورده صورت گرفت. پس از خشک شدن فراورده‌ی واکنش با استفاده از نقطه ذوب، طیف IR،  $^1\text{H NMR}$  و همچنین مقایسه با منابع معتبر مورد شناسایی قرار گرفتند. همه طیف‌ها و نقطه‌های ذوب مربوط به ترکیب‌های سنتز شده با استانداردها مطابقت دارد که درستی این روش را تأیید می‌کند.

### داده‌های طیفی ترکیب‌های سنتز انتخاب شده:

#### ۲- (فنیل متیلن) مالونونیتریل (3a):

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3053, 2970, 2225, 1594, 1580, 1420, 1210, 760.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  7.57-7.65 (m, 3H), 7.69-7.94 (d, 2H), 8.50 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  81.62, 113.24, 114.28, 129.57, 130.54, 131.32, 134.40, and 161.61.

#### ۲- (۴-کلروفنیل متیلن) مالونونیتریل (3b)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3085, 2977, 2240, 1595, 1570, 1420, 1210, 1110, 810.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  7.65-7.68 (d, 2H), 7.90-7.93 (d, 2H), 8.49 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  80.12, 112.11, 113.13, 129.89, 130.04, 131.45, 134.43, and 162.01.

برونی، جداسازی شده و سپس ۳ بار با آب دوبار تقطیر شده شسته شد. نانوذره‌های مغناطیسی با استفاده از روش اصلاح شده توسط سلیس پوشش داده شدند [۳۲].

### روش سنتز $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

به ۳ گرم از مگنتیت تهیه شده، ۸۰ میلی لیتر محلول تترا اتیل اورتو سیلیکات افزوده شد و سرانجام به آن ۶۰ میلی لیتر گلیسرول افزوده شد. با استفاده از اسیداستیک گلاسیال pH سوسپانسیون تهیه شده، در حدود ۴/۶ تنظیم شد. مخلوط تهیه شده، در مدت ۲ ساعت و در دمای ۹۰ درجه سلسیوس، در شرایط بازروانی قرار داده شد. پس از این که مخلوط تا دمای محیط سرد شد، با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی رسوب به دست آمده جداسازی شد و سپس با آب دوبار تقطیر شده و متانول شسته شد. رسوب تشکیل شده، در دمای اتاق خشک شد.

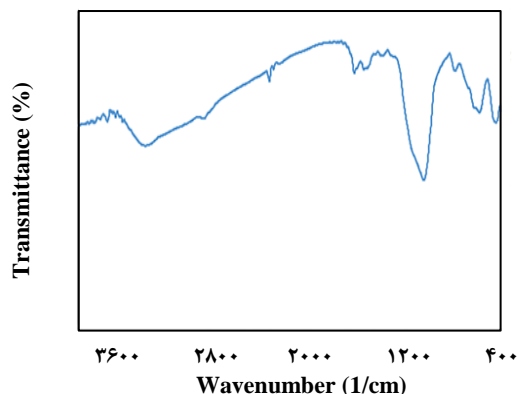
### روش سنتز $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Pr-NH}_2$

برای این که نانوذره‌های  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  توسط گروه‌های کلرو پروپیل عامل دار شوند، ۳ گرم کبالت فریت که در مرحله پیش تهیه شده در ۵۰ میلی لیتر تولوئن به مدت ۱۰ دقیقه در شرایط فراصوت<sup>(۱)</sup> قرار گرفت. سپس به صورت قطره قطره، ۱۰ میلی لیتر ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان به سوسپانسیون تهیه شده افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در شرایط بازروانی قرار داده شد. پس از این که مخلوط واکنش سرد شد رسوب به دست آمده توسط میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شد. برای حذف باقیمانده کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان، از اتانول برای شستشوی فراورده استفاده شد. برای خشک کردن، رسوب به دست آمده در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار گرفت.

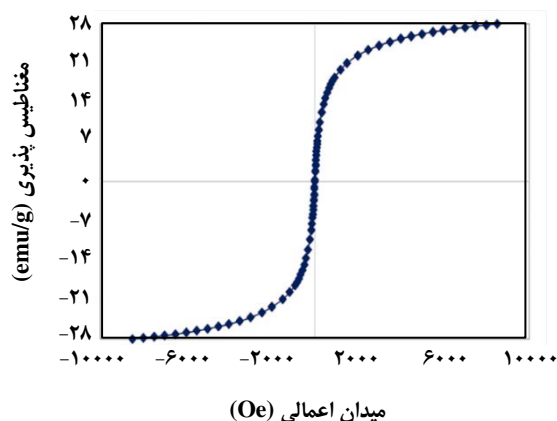
### روش سنتز کاتالیست $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ 6\text{-methyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine}$

برای عامل دار نمودن نانوذره  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  توسط گروه‌های ۶-متیل گوانامین، ۱ گرم کبالت فریت کلرو پروپیل دار تهیه شده در مرحله پیش در ۵۰ میلی لیتر استونیتریل به صورت سوسپانسیون ایجاد شد. سپس حدود ۱.۲ گرم ۶-متیل گوانامین و ۰/۵ میلی لیتر تری اتیل آمین به سوسپانسیون تشکیل شده افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در شرایط بازروانی قرار داده شد. پس از آن که مخلوط واکنش سرد شد، توسط میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شد.

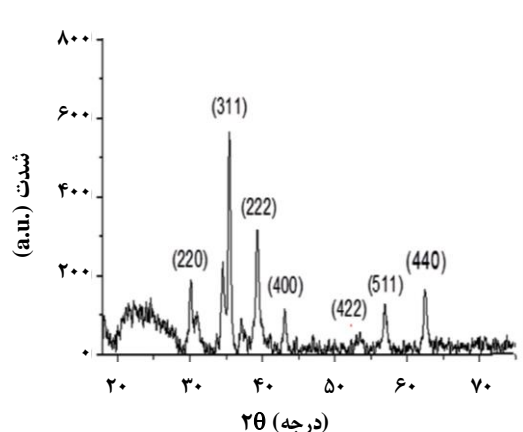
(۱) Ultrasonic



شکل ۱- طیف FT-IR ترکیب استوگوانامین تثبیت شده بر روی بستر مغناطیسی  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



شکل ۲- نمودار مربوط به مغناطیس پذیری نانوذره‌های کبالت فریت.



شکل ۳- الگوی XRD تهیه شده از ترکیب نانوذره‌های  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  عامل دار شده به وسیله گروه‌های استوگوانامین.

## نتیجه‌ها و بحث

پس از سنتز موفقیت آمیز نانو کاتالیست مغناطیسی مورد نظر، با استفاده از روش‌های FT-IR، VSM، XRD، و FESEM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. که در ادامه به جزئیات این موردها پرداخته می‌شود.

### بررسی طیف FT-IR

طیف FT-IR به دست آمده از ترکیب کبالت فریت در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس مقاله‌های گزارش شده، نوار مشخصه مربوط به پیوندهای Fe-O و Co-O در  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  در  $430\text{ cm}^{-1}$  و  $570\text{ cm}^{-1}$  در طیف به روشنی دیده شده است [۳۳]. نوارهای شاخصی که در  $1540\text{ cm}^{-1}$  و  $1640\text{ cm}^{-1}$  قرار گرفته است، نشان‌دهنده حضور گروه ۶-متیل گوانامین می‌باشد، که مربوط به ارتعاش‌های حلقه آروماتیک است. در طیف به دست آمده، نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی گروه‌های O-H به ترتیب در  $3415\text{ cm}^{-1}$  و  $1640\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شدند.

### بررسی آنالیز VSM

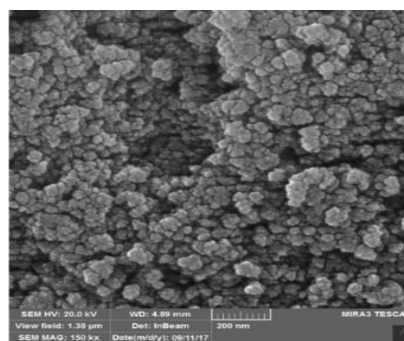
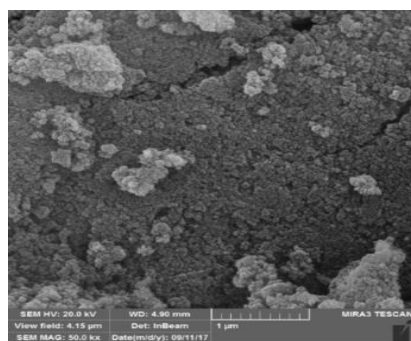
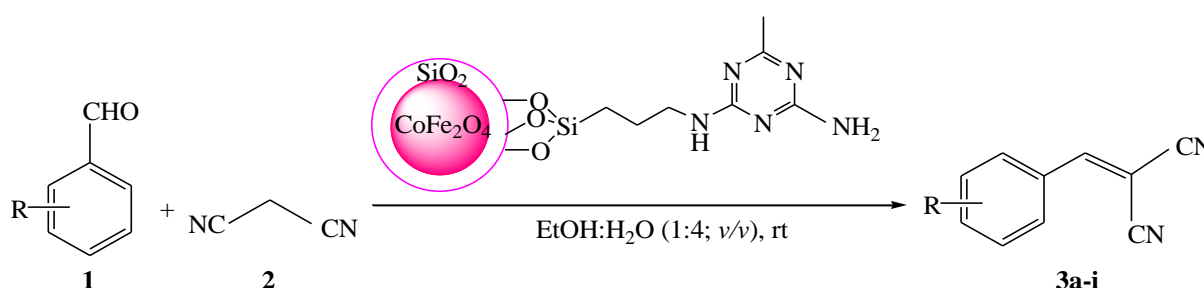
رفتار مغناطیسی نانوذره‌های کبالت فریت، به وسیله انجام آنالیز VSM مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۲). همان‌گونه که دیده می‌شود، کبالت فریت تهیه شده دارای ویژگی سوپر پارامغناطیس با بیشینه مغناطیس پذیری  $28\text{ emu/g}$  می‌باشد. نبود حلقه پسماند در نمودار مغناطیس پذیری تأییدی بر رفتار سوپر پارامغناطیس کبالت فریت در حضور یک میدان مغناطیسی بیرونی می‌باشد.

### بررسی طیف XRD

با استفاده از آنالیز XRD، ساختار بلوری نانوذره‌های  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  عامل دار شده به وسیله گروه‌های ۶-متیل گوانامین مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۳ الگوی XRD نمونه تهیه شده نشان داده شده است، که با شدت و موقعیت نوارها با الگوی XRD مگنتیت مرجع (JCPDS No. 25-1086) در تطابق کامل می‌باشد.

### تصویرهای FE-SEM

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه، مطالعه و بررسی ریخت شناسی نانوذره‌های  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  عامل دار شده توسط گروه‌های ۶-متیل گوانامین صورت گرفت، که در شکل ۴

شکل ۴- طیف FE-SEM ترکیب استوگوانامین تثبیت شده بر روی بستر مغناطیسی  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 

شمای ۱- واکنش تراکم نووناگل بین آلدئیدها و مالونیتریل به وسیله نانوذره‌های  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  عامل دار شده به وسیله گروه‌های استوگوانامین.

با پوشش سلیکاژل تحت شرایط دمایی اتاق و حلال آب : اتانول انتخاب شد، نتیجه‌هایی در جدول ۱ آمده است.

در ادامه کار به منظور بررسی برتری‌ها و محدودیت روش، عمل مشتق سازی توسط انواع آلدئیدهای آروماتیک با گروه‌های الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده در شرایط بهینه شده انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ آمده است. با توجه به جدول می‌توان نتیجه گرفت که آلدئیدهای آروماتیک با گروه الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده نتیجه‌های قابل‌پذیرشی دارند و در زمان مناسب فرآورده مورد نظر با بازده مناسب به دست می‌آید.

#### بررسی مکانیسم واکنش تراکمی نووناگل

مکانیسم احتمالی برای انجام این واکنش در شمای ۲ نشان داده شده است. این مکانیسم با دیگر کاتالیست‌های انجام شده برای انجام این واکنش، مطابقت دارد [۳۹]. مکانیسم با تولید یون ایمینیوم بین آلدئید و کاتالیست شروع شده و سپس با مالونیتریل فعال شده به وسیله کاتالیست وارد واکنش تراکمی نووناگل شده و سرانجام با تولید دوباره کاتالیست، منجر به فرآورده‌های مورد نظر می‌شود.

تصویرهای مربوط به آن نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، نانوذره‌های تهیه شده مجموعه‌ای از تجمع‌های ذره‌های کروی به هم چسبیده است که دارای مساحت سطح بالا و اندازه تقریبی در حدود ۱۰۰-۵۰ نانومتر می‌باشند.

پس از سنتز و شناسایی موفقیت آمیز کاتالیست مورد نظر، تصمیم گرفته شد تا فعالیت کاتالیستی آن را در واکنش‌های تراکمی نووناگل مورد ارزیابی قرار گیرد (شمای ۱)

#### بررسی تأثیر مقدار کاتالیست، دما و حلال در واکنش‌های تراکمی

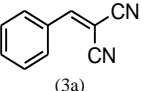
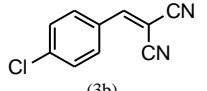
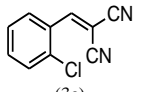
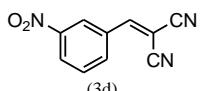
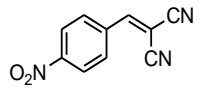
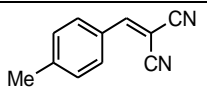
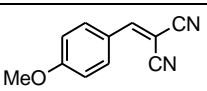
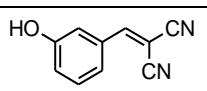
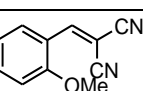
##### نووناگل

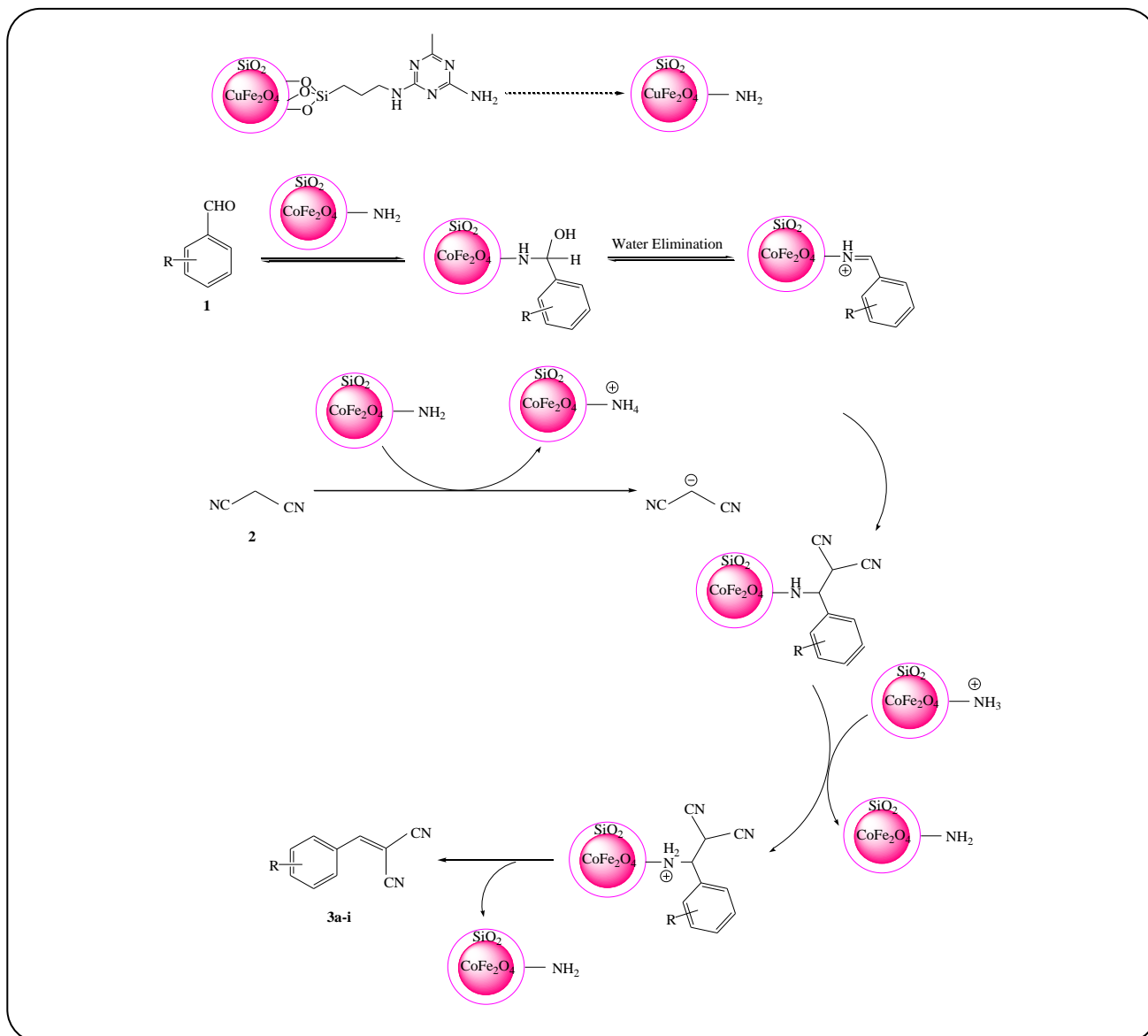
پیش از انجام هرگونه واکنش، انتخاب بهترین شرایط واکنش بسیار مهم می‌باشد. به همین دلیل واکنش تراکمی نووناگل در شرایط دمایی گوناگون و در حضور حلال‌های متفاوت و همچنین مقدارهای متفاوتی از کاتالیست، مورد بررسی قرار گرفت. افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش یا بهبود عملکرد واکنش نمی‌شود (ردیف ۷). بهترین شرایط واکنش شامل مقدار ۰.۰۳ گرم کاتالیست استوگوانامین تثبیت شده روی نانوذره‌های  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  مغناطیسی

جدول ۱- بررسی شرایط بهینه سازی کاتالیست در سنتز ۲- (فنیل متیلن)- مالونیتریل 3a

بازده %	زمان (دقیقه)	شرایط واکنش (مقدار کاتالیست بر حسب گرم)	ردیف
۷۲	۲۰	آب / دمای اتاق (۰,۰۳)	۱
۵۵	۳۰	اتانول / دمای اتاق (۰,۰۳)	۲
۹۷	۱۵	آب: اتانول (۱:۴) / دمای اتاق (۰,۰۳)	۳
۹۵	۳۰	آب: اتانول (۱:۲) / دمای اتاق (۰,۰۳)	۴
۷۵	۱۵	آب: اتانول (۱:۴) / دمای اتاق (۰,۰۱)	۵
۸۰	۱۵	آب: اتانول (۱:۴) / دمای اتاق (۰,۰۲)	۶
۸۲	۱۵	آب: اتانول (۱:۴) / ۶۰ درجه سلسیوس (۰,۰۳)	۷
۳۵	۷۰	آب: اتانول (۱:۴) / دمای اتاق (—)	۸

جدول ۲- سنتز مشتق‌های بنزیلیدن مالونو نیتریل در حضور نانوذره‌های CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> عامل دار شده به وسیله گروه‌های استوگوانامین.

فرآورده	زمان (دقیقه)	بازده %	نقطه ذوب (سلسیوس)		ردیف
			مشاهده شده	گزارش شده	
 (3a)	۱۵	۹۷	۸۱-۸۰	۸۱-۸۰ [۳۴]	۱
 (3b)	۴۰	۸۸	۱۵۹-۱۵۸	۱۵۹-۱۵۸ [۳۵]	۲
 (3c)	۴۰	۷۵	۹۴-۹۳	۹۷-۹۵ [۳۶]	۳
 (3d)	۳۰	۹۳	۱۰۱-۹۹	۱۰۱-۹۹ [۳۷]	۴
 (3e)	۳۰	۸۲	۱۵۹-۱۵۸	۱۵۹-۱۵۸ [۳۸]	۵
 (3f)	۶۰	۷۷	۱۳۴-۱۳۳	۱۳۴-۱۳۳ [۳۸]	۶
 (3g)	۲۵	۸۴	۱۱۲-۱۱۰	۱۱۲-۱۱۰ [۳۶]	۷
 (3h)	۴۵	۸۰	۱۵۰-۱۴۹	۱۵۰-۱۴۹ [۳۷]	۸
 (3i)	۲۵	۷۸	۱۱۲-۱۱۰	۱۱۲-۱۱۰ [۳۶]	۹



شماي ۲- مکانیسم پیشنهادی واکنش تراکم نووناگل و سنتز بنزیلیدن مالونونیتریل در حضور کاتالیست ۶- متیل گوانامین تثبیت شده روی نانوذره‌های CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> مغناطیسی با پوشش سلیکاژل.

کاتالیستی فراورده‌ی واکنش (جدول ۲ ردیف ۱) به ترتیب در بازده‌های ۹۸٪، ۹۵٪، ۹۴٪، ۹۲٪ و ۹۲٪ به دست آمد.

### نتیجه‌گیری

در طی این پروژه با بهره‌گیری از کاتالیست نوین نانو ساختار این امکان فراهم شد که واکنش تراکم نووناگل در شرایطی انجام گیرد که به طور کامل تابع قانون‌های شیمی سبز باشد. این واکنش تراکمی بین مالونونیتریل و بنز آلدهید در حضور کاتالیست مغناطیسی قابل بازیافت با استفاده از یک میدان مغناطیسی بیرونی با بهره بالا

### بررسی کارایی کاتالیست

به منظور بررسی کارایی کاتالیست سنتز شده در این کار، برای واکنش تراکم نووناگل بر آن شدیم تا مقایسه‌ای با دیگر کاتالیست‌های گزارش شده در مقاله‌ها انجام دهیم (جدول ۳). همان‌گونه که در این جدول دیده می‌شود، کاتالیست نوین سنتز شده در این پژوهش واکنش تراکم نووناگل را با بازده بالا و زمان خوب نسبت به دیگر کاتالیزگرها انجام داده‌است.

با استفاده از این کاتالیست، قابلیت بازیافت آن در واکنش‌های مدل برای ۵ مرتبه متوالی، بدون کاهش چشمگیری در فعالیت

جدول ۳- جدول مقایسه‌ای بین کاتالیست‌های متنوع در تراکم نونواگل

ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	زمان (دقیقه)	بازده (%)	منبع
۱	Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	10 wt% catalyst, Ethanol/reflux	۵۰	۸۲	[۱۵]
۲	In/AlMCM-41	0.01 g catalyst, Ethanol/reflux	۲۵	۹۵	[۱۶]
۳	Fe-POP-1	0.01 g catalyst, Water/Ethanol (1:1), r.t	۳۶۰	۹۹	[۱۷]
۴	SO <sub>4</sub> -2/ZrO <sub>2</sub>	0.1 g catalyst, Solvent-free, N <sub>2</sub> , r.t	۱۸۰	۸۹	[۱۸]
۵	Porous hydroxyapatite	0.1 g catalyst, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , M.W, 81°C	۵	۸۷	[۱۹]
۶	MCM-41-nPr N-isatin- Zr	0.05 g catalyst, Water, 35°C	۶۰	۹۸	[۲۰]
۷	MCM-48-nPr N-isatin- Zr	0.01 g catalyst, Water, 35°C	۱۵	۹۳	[۲۰]
۸	Graphene oxide	0.5 mL catalyst (1.5 mg/mL), rt, solvent free	۲۴۰	۹۷	[۲۱]
۹	Sevelamer	catalyst (20 mol%) in, H <sub>2</sub> O, rt	۳۰	۹۱	[۲۲]
۱۰	MNPs-guanidine	catalyst (0.39 mol%), PEG/H <sub>2</sub> O, rt	۱۵۰	۹۶	[۲۳]
۱۱	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @6 methyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	0.03 g catalyst, Water/Ethanol, rt	۱۵	۹۸	این کار

### قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی دانشگاه حکیم سبزواری برای این پژوهش قدردانی می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۲۰

گزارش شد و همچنین استفاده دوباره کاتالیست بازیافت شده بدون کاهش چشمگیری در بهره واکنش تراکم نونواگل در طی چند مرحله مورد ارزیابی قرار گرفت. به طور خلاصه در این مطالعه استفاده از کاتالیستی نوین با برتری‌های قابلیت بازیافت آسان، دوست‌دار محیط زیست و قابلیت استفاده دوباره برای انجام واکنش تراکم نونواگل با بهره بالا مورد ارزیابی قرار گرفت.

### مراجع:

- [1] Ramesh P, Shalini B, Fadnavis N.W., [Knoevenagel Condensation of Diethylmalonate with Aldehydes Catalyzed by Immobilized Bovine Serum Albumin \(BSA\)](#), *RSC Advances*, **4(15)**: 7368-7373 (2014).
- [2] Smith M.B., March J., "[March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, Molecules](#)". John Wiley & Sons, Inc, (1385)
- [3] Xu Q., Niu Y., Wang G., Li Y., Zhao Y., Singh V., Niu J., Wang J., [Polyoxoniobates as a Superior Lewis Base Efficiently Catalyzed Knoevenagel Condensation](#), *Molecular Catalysis*, **453**: 93-99 (2018).
- [4] Choudary B.M., Kantam M.L., Neeraja V., Rao K.K., Figueras F., Delmotte L., [Layered Double Hydroxide Fluoride: A Novel Solid Base Catalyst for C-C Bond Formation](#), *Green Chemistry*, **3(5)**: 257-260 (2001).



- [5] Dandia A., Parewa V., Jain A.K., Rathore K.S., [Step-economic, Efficient, ZnS Nanoparticle-Catalyzed Synthesis of Spirooxindole Derivatives in Aqueous Medium via Knoevenagel Condensation Followed by Michael Addition](#), *Green Chemistry*, **13(8)**: 2135-2145 (2011).
- [6] Hong B.C., Dange N.S., Ding C.F., Liao J.H., [Organocatalytic Michael–Knoevenagel–Hetero-Diels–Alder Reactions: an Efficient Asymmetric One-Pot Strategy to Isochromene Pyrimidinedione Derivatives](#), *Organic Letters*, **14(2)**: 448-451 (2011).
- [7] Clemens J.J., Asgian J.L., Busch B.B., Coon T., Ernst J., Kaljevic L., Krenitsky P.J., Neubert T.D., Schweiger E.J., Termin A., Stamos D., [Diastereoselective One-Pot Knoevenagel Condensation/Corey–Chaykovsky Cyclopropanation](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **78(2)**: 780-785 (2012).
- [8] Palao E., Agarrabeitia A.R., Banuelos-Prieto J., Lopez T.A., Lopez-Arbeloa I., Armesto D., Ortiz M.J., [8-Functionalization of Alkyl-substituted-3, 8-dimethyl BODIPYs by Knoevenagel Condensation](#), *Organic Letters*, **15(17)**:4454-4457 (2013).
- [9] Srinivas V., Koketsu M., [Synthesis of 2, 8-Dioxabicyclo \[3.3.1\] nonane Derivatives via a Sequential Knoevenagel Condensation and Hetero-Diels–Alder Reaction in an Aqueous Medium](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **78(22)**:11612-11617 (2013).
- [10] Song LL, Yang C, Yu YQ, Xu DZ., [A Simple and Green Tandem Knoevenagel–Phospho-Michael Reaction for One-Pot Synthesis of 2-Oxindol-3-ylphosphonates Catalyzed by a DABCO-Based Ionic Liquid](#), *Synthesis*, **49(07)**:1641-1647 (2017).
- [11] Mase N., Horibe T., [Organocatalytic Knoevenagel Condensations by Means of Carbamic Acid Ammonium Salts](#), *Organic Letters*, **15(8)**:1854-1857 (2013).
- [12] Zhang Y., Chen C., Wu G., Guan N., Li L., Zhang J., [One-Step Hydrothermal Amino-Grafting of Graphene Oxide as an Efficient Solid Base Catalyst](#), *Chemical Communications*, **50(33)**: 4305-4308 (2014).
- [13] List B., Castello C., [A Novel Proline-Catalyzed Three-Component Reaction of Ketones, Aldehydes, and Meldrum's Acid](#), *Synlett*, **2001(11)**:1687-1689 (2001).
- [14] Ogiwara Y., Takahashi K., Kitazawa T., Sakai N., [Indium\(III\)-Catalyzed Knoevenagel Condensation of Aldehydes and Activated Methylens Using Acetic Anhydride as a Promoter](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **80(6)**: 3101-3110 (2015).
- [15] Postole G., Chowdhury B., Karmakar B., Pinki K., Banerji J., Auroux A., [Knoevenagel Condensation Reaction Over Acid-Base Bifunctional Nanocrystalline CexZr1-xO2 Solid Solutions](#), *Journal of Catalysis*, **269(1)**: 110-121 (2010).
- [16] Katkar S.S., Lande M.K., Arbad B.R., Rathod S.B., [Indium Modified Mesoporous Zeolite Alcm-41 as a Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Condensation Reaction](#), *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **31(5)**: 1301-1304 (2010).

- [17] Modak A., Mondal J., Bhaumik A., [Porphyrin Based Porous Organic Polymer as Bi-Functional Catalyst for Selective Oxidation and Knoevenagel Condensation Reactions](#), *Applied Catalysis A: General*, **49**: 41-51 (2013).
- [18] Reddy B.M., Patil M.K., Rao K.N., Reddy G.K., [An Easy-To-Use Heterogeneous Promoted Zirconia Catalyst for Knoevenagel Condensation in Liquid Phase under Solvent-Free Conditions](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **258(2-1)**: 302-307 (2006).
- [19] Mallouk S., Bougrin K., Laghzizil A., Benhida R., [Microwave-Assisted and Efficient Solvent-Free Knoevenagel Condensation. A Sustainable Protocol Using Porous Calcium Hydroxyapatite as Catalyst](#). *Molecules*, **15(2)**: 813-823 (2010).
- [۲۰] حجامی مریم، قربانی فرشید، یوسفوند زکیه، سنتز و شناسایی کاتالیزگرهای نانوحفره MCM-41 و MCM-48. اصلاح شده و کاربرد آن‌ها در واکنش‌های تراکمی نووناگل در آب، شیمی کاربردی، (۴۷): ۱۳ تا ۴۵ تا ۶۰ (۱۳۹۷).
- [21] Islam S. K. M., Roy A.S., Dey R.C., Paul S., [Graphene-Based Material as a Base Catalyst for Solvent Free Aldol Condensation and Knoevenagel Reaction at Room Temperature](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **394**: 66-73 (2014).
- [22] Zhao X.L., Yang K.F., Zhang Y.P., Zhu J.L., Xu W., [Sevelamer as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction in Water](#), *Chinese Chemical Letters*, **25(8)**: 1141-1144 (2014)
- [23] Rostami A., Atashkar B., Gholami H., [Novel Magnetic Nanoparticles Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Immobilized domino Knoevenagel Condensation, Michael Addition, and Cyclization Catalyst](#), *Catalysis Communications*, **37**: 69-74 (2013).
- [24] Radi M., Bernardo V., Bechi B., Castagnolo D., Pagano M., Botta M., [Microwave-Assisted Organocatalytic Multicomponent Knoevenagel/hetero Diels–Alder Reaction for the Synthesis of 2, 3-dihydropyran \[2, 3-c\] pyrazoles](#), *Tetrahedron Letters*, **50(47)**: 6572-6575 (2009).
- [25] Lai Y.F., Zheng H., Chai S.J., Zhang P.F., Chen X.Z., [Lipase-Catalysed Tandem Knoevenagel Condensation and Esterification with Alcohol Cosolvents](#), *Green Chemistry*, **12(11)**: 1917-1918 (2010).
- [26] Xu DZ, Liu Y, Shi S, Wang Y., [A Simple, Efficient and Green Procedure for Knoevenagel Condensation Catalyzed by \[C4 dabco\]\[BF4\] Ionic Liquid in Water](#), *Green Chemistry*, **12(3)**: 514-517 (2010).
- [27] Yuan H, Jiao Q, Zhang Y, Zhang J, Wu Q, Zhao Y, Neerunjun S, Li H., [Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Supported Basic Poly \(ionic liquid\) s Catalysts: Preparation and Catalytic Performance Comparison in Transesterification and Knoevenagel Condensation](#), *Catalysis Letters*, **146(5)**:951-959 (2016).
- [28] Yu J, Chen X, Jiang M, Wang A, Yang L, Pei X, Zhang P, Wu S.G., [Efficient Promiscuous Knoevenagel Condensation Catalyzed by Papain Confined in Cu<sub>3</sub>\(PO<sub>4</sub>\)<sub>2</sub> Nanoflowers](#), *RSC Advances*, **8(5)**: 2357-2364 (2018).

- [29] Lee A., Michrowska A., Sulzer- Mosse S., List B., [The Catalytic Asymmetric Knoevenagel Condensation](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **50(7)**: 1707-1710 (2011).
- [۳۰] عبدالشاهی نژاد، سارا؛ برقی، سیدمهدی؛ سیدی، مجتبی؛ حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذره های فریت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱)۳۴: ۲۹ تا ۳۷ (۱۳۹۴).
- [۳۱] حیدری، فرهود؛ منطقیان، مهرداد؛ سید افقهی، سیدسلیمان؛ سنتز نانوذرات کامپوزیتی حاوی نانولوله های کربنی- پلی آنیلین- فریت نیکل و بررسی خواص ساختاری آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲)۵: ۳۵ تا ۴۶ (۱۳۹۵).
- [32] Muralidhar L, Girija C.R., [Simple and Practical Procedure for Knoevenagel Condensation under Solvent-Free Conditions](#). *Journal of Saudi Chemical Society*, **18(5)**:541-4 (2014).
- [33] Deb M.L, Bhuyan P.J., [Uncatalysed Knoevenagel Condensation in Aqueous Medium at Room Temperature](#), *Tetrahedron Letters*, **46(38)**:6453-6456 (2005).
- [34] Liu Q, Ai H, Li Z., [Potassium Sorbate as an Efficient and Green Catalyst for Knoevenagel Condensation](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **18(2)**:477-479 (2011).
- [35] Gupta M, Gupta R, Anand M., [Hydroxyapatite Supported Caesium Carbonate as a New Recyclable Solid Base Catalyst for the Knoevenagel Condensation in Water](#), *Beilstein Journal of Organic Chemistry* (2009).
- [36] Abaee M.S., Cheraghi S., [Aqueous Dabco, An Efficient Medium for Rapid Organocatalyzed Knoevenagel Condensation and the Gewald Reaction](#), *Turkish Journal of Chemistry*, **38(4)**:650-660 (2014).
- [37] Shi D.Q, Chen J, Zuang Q.Y., Wang XS, Hu HW., [The Condensation of Aromatic Aldehydes with Acidic Methylene Compounds in Water](#), *Chinese Chemical Letters*, **14(12)**:1242-5 (2003).
- [38] Li G, Xiao J, Zhang W., [Efficient and Reusable Amine-Functionalized Polyacrylonitrile Fiber Catalysts for Knoevenagel Condensation in Water](#), *Green Chemistry*, **14(8)**:2234-42 (2012).
- [39] Filho J.B.M.R., Pires G.P., Oliveira Ferreira, J.M.G., Teotonio, E.E.S., Vale, J.A., [Knoevenagel Condensation of Aldehydes and Ketones with Malononitrile Catalyzed by Amine Compounds-Tethered Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles](#), *Catalysis Letters*, **147(1)**: 167-180 (2017).