

کاربرد نانو کامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@cellulose-NH_2-CuI$ به عنوان یککاتالیزور هتروژن قابل بازیافت برای N -آریل دار کردن آزولها و آمینها با استفاده از

آریل هالیدها

فیروزه نعمتی* و سمانه صباغیان

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۲/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۲۴

چکیده

نانو کامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@cellulose-NH_2-CuI$ به عنوان یک کاتالیزور قابل بازیافت بر پایه پلیمر طبیعی سلولز برای آریل دار کردن آزولها و آمینها با آریل هالیدها به کار برده شد. سلولز ابتدا با گروه آمین عاملدار شد و سپس با نانوذرات مغناطیسی و مس (I) دید کامپوزیت گردید. توسعه روشهای جدید برای تشکیل پیوند کربن-نیتروژن، یکی از کارهای مهم در زمینه واکنشهای شیمی آلی است. کلیه واکنشها با بازده بالا توسط $Fe_3O_4@cellulose-NH_2-CuI$ به عنوان کاتالیزور کم هزینه، در دسترس، نا همگن و قابل بازیافت تولید شدند. قابلیت بازیابی کاتالیزور، بازده بالای محصولات، کوتاه بودن زمان واکنش و استفاده از روشهای آزمایشگاهی ساده از امتیازات روش ارائه شده می باشد.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت مغناطیسی، سلولز مغناطیسی اصلاح شده، آریل هالید، N -آریل دار کردن.

۱- مقدمه

واکنش جفت شدن به دسته ای از واکنشهای شیمیایی در شیمی آلی گفته می شود که در آن دو شاخه هیدروکربنی به وسیله یک کاتالیزور فلزی به هم متصل شده و یک ساختار واحد را تشکیل می دهند [۱]، که این واکنشها جز واکنشهای مهم و کاربردی در سنتزهای آلی برای تشکیل پیوند C-C و C-N محسوب می شوند [۲]. با توجه به کاربردهای زیاد این ترکیبات در زمینه های مختلف مانند مواد دارویی، ترکیبات فعال بیولوژیکی، مواد شیمیایی و الکترونیکی، N -آریل دار کردن آزولها و آمینها، بیش تر از یک قرن است که مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۳-۵]. از میان واکنشهای متعدد جفت شدن C-N، می توان به واکنشهای جفت شدن اولمان^۱، جفت شدن چان-لام^۲ [۶] و آمین دار کردن بوشوالد-هارت ویگ^۳ [۷] اشاره کرد که از میان این واکنشها، واکنش جفت شدن اولمان از اهمیت زیادی برخوردار است به دلیل این که مواد اولیه ارزان و در دسترس است و هم چنین این واکنش با فلزات ارزان قیمتی مثل مس نیز انجام پذیر

fnemati@semnan.ac.ir

* نویسنده مسئول: دانشیار شیمی آلی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

¹ Ullmann coupling² Chan-Lam coupling³ Buchwald-Hartwig amination

است. واکنش جفت شدن از خانواده اولمان با انواع مختلفی از فلزات واسطه پالادیوم [۸]، نیکل [۹] و مس [۱۰] قابل انجام است که اولمان [۱۱] و گلدبرگ^۱ [۱۲] برای اولین بار از مس برای واکنش جفت شدن C-N استفاده کردند. با توجه به اهداف شیمی سبز در چند دهه اخیر، توسعه‌ی روش‌های جدید با در نظر گرفتن کاهش زمان واکنش، کاهش دمای مورد نیاز برای انجام واکنش، حذف و یا کاهش آلودگی فلزات در محصولات شیمییدان‌ها را به فکر طراحی و توسعه سیستم‌های کاتالیزوری ساده با قابلیت جداسازی و بازیافت آسان انداخته و همچنین استفاده از منابع تجدیدپذیر و قابل بازیافت به عنوان کاتالیزور بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

بسیاری از کاتالیست‌ها به دلیل کم بودن سطح فعال کاتالیستی، کارایی لازم برای کاتالیز کردن یک واکنش را ندارند. همچنین بازیافت کاتالیست نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به خواص منحصر به فرد نانو ذرات، طراحی نانو کاتالیزورهای مغناطیسی جدید به علت افزایش سطح فعال کاتالیزور و همچنین بازیابی بسیار آسان آن با استفاده از یک آهن‌ربای ساده و بدون نیاز به فیلتراسیون متداول و وقت گیر بسیار مورد توجه قرار دارد [۱۳]. واکنش‌های کاتالیز شده به کمک نانو ذرات مغناطیسی به علت خالص‌سازی آسان محصولات، بازیافت موثر کاتالیزور و حداقل اثر فلز در محصولات به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفتند. از این رو در میان نانو ذرات مغناطیسی، Fe_3O_4 به علت پایداری شیمیایی زیاد، سمیت کم، سنتز آسان و کم هزینه از مواد اولیه ارزان و در دسترس به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است [۱۴]. نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 مانند سایر نانو ذرات از نسبت سطح به حجم بالایی برخوردار است، که این ویژگی باعث افزایش تماس بین مواد واکنش دهنده و کاتالیزور می‌شود که در نتیجه موجب افزایش فعالیت کاتالیزوری آن‌ها می‌شود. نانو ذرات تازه تهیه شده تمایل به تجمع و ایجاد خوشه‌های بزرگ در محلول دارند. تجمع‌های بزرگ منجر به کاهش خواص سوپر پارامغناطیس‌ها می‌شود که این امر باعث از دست رفتن ابعاد نانو و کاهش شدید فعالیت کاتالیزوری این نانو ذرات می‌شود.

یک راه حل موثر برای غلبه بر این مشکل، اصلاح سطح نانو ذرات با استفاده از پوشش‌های مناسب مثل سیلیکا [۱۵]، تیتانیوم دی اکسید [۱۶]، سورفاکتانت‌ها [۱۷]، کربن فعال شده [۱۸، ۱۹] و پلیمرها [۲۰، ۲۱] است که مانع از تجمع و اکسید شدن نانو ذرات می‌شوند که در این میان استفاده از پلیمرها و به خصوص پلیمرهای طبیعی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است [۲۲، ۲۳]. از بین پلیمرهای طبیعی می‌توان به سلولز و چیتوسان اشاره کرد که این پلیمرها به علت در دسترس بودن، ارزان بودن، قابل بازیافت بودن و غیر سمی بودن از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند [۲۴، ۲۵].

با توجه به وجود گروه‌های عاملی فراوان هیدروکسیل در سطح سلولز امکان اصلاح سطح این پلیمر به خوبی قابل انجام است [۲۶]. به همین منظور می‌توان سطح سلولز را برای کاربردهای کاتالیزوری اصلاح کرد [۲۷]. در همین راستا استفاده از نانو

¹ Goldberg

ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با پوشش سلولز اصلاح شده برای آماده سازی کاتالیزورهای شامل فلزاتی هم چون مس مورد توجه قرار گرفت.

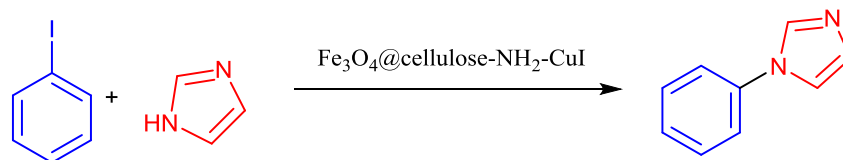
در ادامه‌ی کارهای تحقیقاتی ما روی کاتالیزورهای سبز و سازگار با محیط زیست [۲۸،۲۹]، نانو کامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@cellulose-NH_2-CuI$ سنتز و به طور کامل شناسایی شد و سپس برای سنتز ترکیبات تری آزول مورد استفاده قرار گرفت. [۳۰]

در این تحقیق، فعالیت کاتالیزوری این نانو کامپوزیت مغناطیسی، $Fe_3O_4@cellulose-NH_2-CuI$ ، برای سنتز مشتقات ۱-فنیل - ۱-هیدروژن-ایمیدازول مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا نانو کامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@cellulose-NH_2-CuI$ طبق گزارش قبلی ساخته شد [۳۰] و از آن به عنوان کاتالیزور در سنتز مشتقات ۱-فنیل - ۱-هیدروژن-ایمیدازول استفاده شد.

به منظور بررسی شرایط بهینه در سنتز مشتقات ۱-فنیل - ۱-هیدروژن-ایمیدازول از واکنش یدو بنزن (۱ میلی مول) و $H-1$ ایمیدازول (۱/۲ میلی مول) به عنوان واکنش مدل استفاده شد (شکل ۱) و به منظور بدست آوردن بالاترین بازده تاثیر حلال-های مختلف، دماهای متفاوت و نیز مقدار کاتالیزور در واکنش الگو مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بدست آمده در جدول ۱ قابل مشاهده می باشد. همچنین بازهای مختلف مانند $NaOH$ ، KOH ، NET_3 ، Na_2CO_3 و K_2CO_3 بر روی واکنش مدل مورد بررسی قرار گرفت. از میان بازهای به کار برده شده در واکنش مدل، بازهای معدنی ($NaOH$ و KOH) به علت خاصیت بازی بیشتر نسبت به بازهای آلی برای واکنش جفت شدن مناسب تر بودند، در بین بازهای معدنی، زمانی که KOH به مقدار ۲ میلی مول استفاده گردید بهره واکنش نسبت به زمانی که از باز $NaOH$ استفاده شد افزایش پیدا کرد و به حدود ۹۸ درصد رسید و سبب افزایش بازده محصول گردید.



شکل ۱- واکنش مدل جهت سنتز ۱-فنیل - ۱-هیدروژن-ایمیدازول

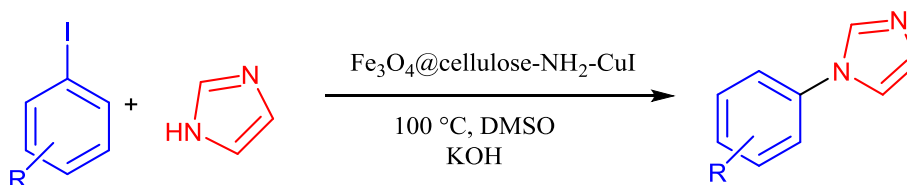
پس از انجام آزمایشات متعدد بر روی واکنش مدل و بررسی پارامترهای مختلف بر روی آن شرایط بهینه برای سنتز ۱-فنیل - ۱-هیدروژن-ایمیدازول این گونه گزارش شده است:

آریل یدید (۱ میلی مول، ۰/۲۰۴ گرم)، H-۱-ایمیدازول (۱/۲ میلی مول، ۰/۰۸۱ گرم)^۱، کاتالیزور Fe₃O₄@cellulose-NH₂-CuI (۱۰ میلی گرم)، KOH (۲ میلی مول)، حلال DMSO (۲ میلی لیتر) و دما ۱۰۰ °C.

جدول ۱. نتایج بدست آمده از بهینه‌سازی اثر کاتالیزور، حلال و دما در سنتز ۱-فنیل-۱-هیدروژن-ایمیدازول^۱

ردیف	کاتالیزور (g)	دما (°C) / حلال ^ب	زمان (ساعت)	بازده (%) ^ج
۱	None	۱۰۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	ناچیز
۲	MNP@Cellulose-NH ₂ (۰/۰۱)	۱۰۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	ناچیز
۳	MNP@Cellulose-NH ₂ (۰/۰۲)	۱۰۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	ناچیز
۴	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	۱۰۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	۹۸
۵	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	۹۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	۹۵
۶	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	۸۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	۹۱
۷	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	۱۱۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	۹۸
۸	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	۲۵ °C / دی متیل سولفوکسید	۵	ناچیز
۹	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	۶۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۵	۳۵
۱۰	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۰۵)	۱۰۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	۵۷
۱۱	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱۵)	۱۰۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	۹۸
۱۲	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۲)	۱۰۰ °C / دی متیل سولفوکسید	۲	۹۸
۱۳	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	آب / بازروانی	۵	ناچیز
۱۴	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	تولون / بازروانی	۲	۶۳
۱۵	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	دی کلرومتان / بازروانی	۲	۴۷
۱۶	MNP@Cellulose-NH ₂ -CuI (۰/۰۱)	- / ۱۰۰ °C	۲	۵۲

آ- شرایط واکنش: آریل یدید (۱ میلی مول، ۰/۲۰۴ گرم)، H-۱-ایمیدازول (۱/۲ میلی مول، ۰/۰۸۱ گرم) و KOH (۲ میلی مول).
ج- بازده جداسازی شده



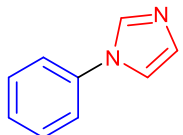


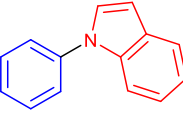


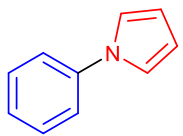
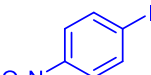

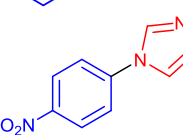
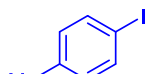

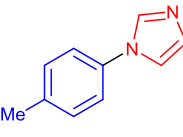
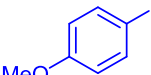

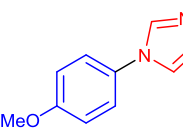


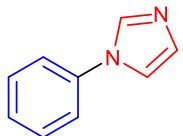
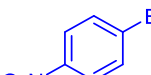

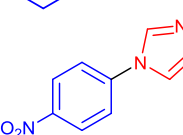
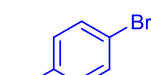

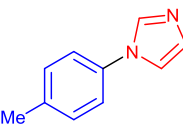
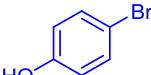

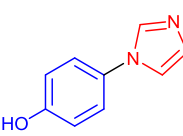


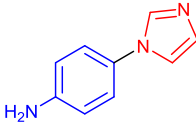

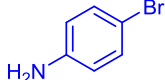
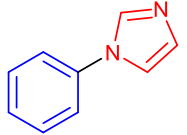

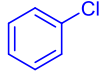
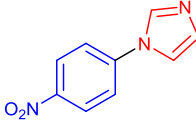

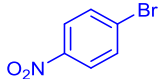
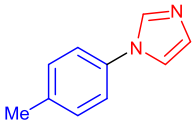

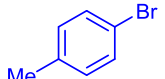
شکل ۲- سنتز مشتقات ۱-فنیل-۱-ایمیدازول با استفاده از کاتالیزور Fe₃O₄@cellulose-NH₂-CuI در شرایط بهینه

^۱ مقدار H-۱-ایمیدازول نیز بهینه شد که بالاترین بازده مربوط به زمانی بود که از مقدار ۱/۲ میلی مول از این ماده با ۱ میلی مول آریل یدید وارد واکنش شد.

پس از مشخص شدن تاثیر عوامل مختلف بر روی این واکنش و تعیین شرایط بهینه، واکنش مشتقات مختلف آریل هالید و ایمیدازول در این شرایط مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۲ آورده شده است. از این رو انواع مختلف آریل هالیدها و هم چنین ایمیدازول‌ها با موفقیت در واکنش به کار گرفته شدند.

جدول ۲: سنتز مشتقات ۱- فنیل- ۱- هیدروژن- ایمیدازول در شرایط بهینه^۱

ردیف	آریل هالید	آزول	محصول	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱				۲	۹۸
۲				۸	۵۶
۳				۹	۸۵
۴				۲	۹۶
۵				۵	۷۵
۶				۸	۸۵
۷				۸	۸۰
۸				۲	۸۷
۹				۷/۳۰	۷۸
۱۰				۸/۳۰	۶۸

۷۸	۹				۱۱
۸۹	۱۴				۱۲
۹۰	۴				۱۳
۵۵	۲۴				۱۴

شرایط واکنش: آریل هالید (۱ میلی مول، ۰/۲۰۴ گرم)، ایمیدازول (۱/۲ میلی مول، ۰/۰۸۱ گرم)، کاتالیزور Fe₃O₄@cellulose-NH₂-CuI (۱۰ میلی گرم)، KOH (۲ میلی مول)، حلال DMSO (۲ میلی لیتر) و دما ۱۰۰ °C. ب- بازده جداسازی شده بر حسب گرم

با توجه به جدول ۲، مشاهده گردید که واکنش آریل هالیدها با استخلاف الکترون کشنده نسبت به آریل هالیدها با استخلاف الکترون دهنده در مدت زمان کوتاه‌تری به اتمام می‌رسد. از سوی دیگر، بیش‌ترین بازده در سنتز ۱- آریل-*H*-۱- ایمیدازول زمانی حاصل گردید که گروه‌های الکترون کشنده مثل نیترو روی حلقه آریل هالید در موقعیت پارا قرار داشتند. این نکته بیان‌گر آن است که واکنش فوق به اثر گروه‌های استخلافی حساسیت نشان می‌دهد.

جدول ۳. مقایسه روش حاضر با سایر روش‌های گزارش شده جهت سنتز ۱- فنیل-۱-هیدروژن-ایمیدازول

ردیف	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (مول درصد)	شرایط	زمان (ساعت)	بازده ^ت (%)	مرجع
۱	Activated/Cu ^ا	۱۰	LiOH, , H ₂ O, 100 °C	۲۴	۸۱	[۳۱]
۲	CuI/MNP-3 ^ب	۱۰	CS ₂ CO ₃ , DMF, 110 °C	۲۴	۹۸	[۳۲]
۳	CuFAP ^پ	۱۲/۵	K ₂ CO ₃ , DMSO, 110 °C	۴	۸۵	[۳۳]
۴	Fe ₃ O ₄ @cellulose-NH ₂ -CuI	۲	KOH, DMSO, 100 °C	۲	۹۸	روش حاضر ^ث

آ- activated-copper

ب- (نانو ذرات مغناطیسی) CuI/magnetic nanoparticle-supported proline

پ- Copper fluorapatite

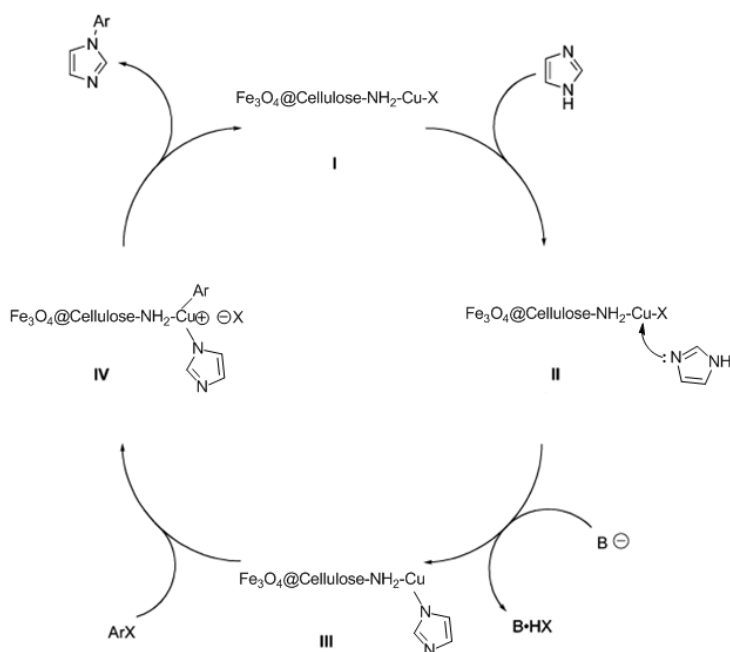
ت- بازده جداسازی شده

ث- شرایط واکنش: آریل هالید (۱ میلی مول، ۰/۲۰۴ گرم)، ایمیدازول (۱/۲ میلی مول، ۰/۰۸۱ گرم)، کاتالیزور Fe₃O₄@cellulose-NH₂-CuI (۱۰ میلی گرم)، KOH (۲ میلی مول)، حلال DMSO (۲ میلی لیتر) و دما ۱۰۰ °C.

در جدول ۳ کارایی روش ارائه شده جهت سنتز مشتقات ۱-آریل-*H*-۱- ایمیدازول با دیگر مقالات منتشر شده مقایسه گردیده است.

بنا بر جدول ۳، کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{cellulose-NH}_2\text{-CuI}$ زمان و راندمان مناسب تری را جهت انجام این واکنش فراهم می- نماید (جدول ۳ ردیف ۴)، در حالی که دیگر کاتالیزورهای ارائه شده دارای زمان واکنش طولانی تر و بازده پایین تری هستند (جدول ۳ ردیف های ۱، ۲ و ۳).

با توجه به مکانیسم ارائه شده در شکل ۳، از واکنش ایمیدازول با نانو کامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{cellulose-NH}_2\text{-CuI}$ حد واسط ۲ ایجاد می شود. سپس ایمیدازول در مرحله بعد توسط باز KOH دپروتونه می شود و حد واسط ۳ را ایجاد می کند. در مرحله بعد آریل هالید به حد واسط ۳ اضافه می شود و حد واسط ۴ را ایجاد می کند و در مرحله نهایی این واکنش، حد واسط ۴ به محصول مورد نظر ۱- فنیل- ۱-هیدروژن- ایمیدازول تبدیل می شود. در انتها کاتالیزور بازیافت شده و مجددا وارد چرخه کاتالیزوری می شود.

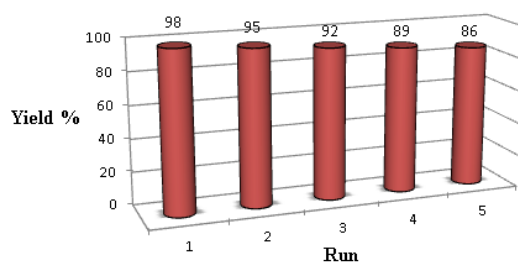


شکل ۳- مکانیسم پیشنهادی جهت سنتز ۱- فنیل- ۱-هیدروژن- ایمیدازول

۱-۲- بازیابی کاتالیزور

با توجه به مغناطیسی بودن کاتالیزور، قابلیت بازیافت کاتالیزور در واکنش مدل بررسی شد که پس از چهار بار بازیابی کاهش بسیار ناچیزی در واکنش پذیری و راندمان واکنش مشاهده شد (نمودار ۱).

با توجه به مغناطیسی بودن نانو ذرات Fe_3O_4 سنتز شده به کار برده شده در ساختار کاتالیزور، برای جمع آوری و استفاده مجدد از کاتالیزور می توان از یک آهن ربای خارجی استفاده کرد. جداسازی مغناطیسی جایگزین جالبی برای فیلتر کردن یا سانتریفیوژ است، زیرا مانع از به حدر رفتن کاتالیزور شده و امکان استفاده مجدد از کاتالیزور را فراهم می سازد.

نمودار ۱: قابلیت بازیافت کاتالیزور مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{cellulose-NH}_2\text{-CuI}$

۳- روش تجربی

۳-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل F254 60 و لامپ فرابنفش استفاده شده است. دمای ذوب محصولات سنتز شده با دستگاه نقطه‌ی ذوب Thermo Scientific 9100 اندازه‌گیری شده است. کلیه طیف‌های IR توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز Shimadzu مدل 8400s و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گزارش شده است. همچنین طیف‌های NMR توسط دستگاه Bruker DRX-400 به ترتیب در ۴۰۰ و ۱۰۰ مگاهرتز برای هسته‌های ^1H و ^{13}C اخذ شده است.

۳-۲- تهیه Cellulose-NH_2

عامل‌دار کردن سطح سلولز از واکنش سلولز با APTES ((۳-آمینو پروپیل) تری اتوکسی سیلان) انجام شد. به‌طور خلاصه، میکروکریستال‌های خشک سلولز (۰/۲ گرم)، APTES (۲/۸۶ میلی‌مول) و DMF بدون آب (۲۰ میلی‌لیتر) در یک بالن ته‌گرد با هم مخلوط شدند و به مدت دو ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق بهم زده شد. پس از پایان مدت زمان واکنش سلولز عامل‌دار شده با فیلتراسیون از مخلوط واکنش جدا شد و در نهایت سه بار توسط DMF بدون آب شسته شد [۲۷].

۳-۳- تهیه $\text{nano-Fe}_3\text{O}_4@ \text{Cellulose-NH}_2\text{-CuI}$

نانو ذرات Fe_3O_4 طبق گزارشات قبلی ساخته شد [۳۴]. برای تهیه نانو کامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{cellulose-NH}_2\text{-CuI}$ ابتدا یک محلول (۲٪ وزنی) از cellulose-NH_2 ، محلول آبی از نانو ذره Fe_3O_4 (۱۰ میلی‌گرم / میلی‌لیتر) و CuI (۵۰۰ میلی‌گرم) با هم مخلوط شدند. مخلوط به‌دست آمده برای مدت زمان ۵ ساعت در دمای 80°C تحت جو نیتروژن توسط هم‌زن مغناطیسی بهم زده شد. در پایان مدت زمان واکنش، نانو کامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{cellulose-NH}_2\text{-CuI}$ توسط

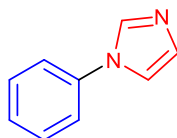
آهن ربای خارجی از مخلوط واکنش جدا شد و توسط آب مقطر شسته شد و به مدت زمان یک شب در دمای 60°C در آون خشک شد.

۳-۴- روش کار عمومی سنتز مشتقات ۱-آریل-۱-*H*-ایمیدازول

مخلوطی از مشتقات آریل هالید (۱ میلی مول)، مشتقات ایمیدازول (۱/۲ میلی مول)، کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{cellulose-NH}_2$ ، CuI (۱۰ میلی گرم)، KOH (۲ میلی مول) و حلال DMSO (۲ میلی لیتر) در یک لوله آزمایش کوتاه ریخته و در دما 100°C توسط همزن مغناطیسی به شدت بهم زده شد. پیشرفت واکنش به کمک کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. بعد از اتمام واکنش، مخلوط حاصل تا دمای اتاق سرد شده و کاتالیزور توسط یک آهن ربای خارجی از مخلوط واکنش جدا شد. کاتالیزور جمع آوری شده پس از شست و شو با آب و اتانول و خشک شدن، می تواند چندین بار مورد استفاده قرار بگیرد بدون این که فعالیت کاتالیستی آن کاهش چشمگیری داشته باشد. برای خالص سازی رسوب بدست آمده از یک ستون کوتاه کروماتوگرافی استفاده گردید و محصول مورد نظر با بازده عالی حاصل شد.

۳-۵- داده های طیفی برخی محصولات به دست آمده

جدول ۱، ردیف ۱، ۷، ۱۲



شکل ۳-۱- فنیل-۱-*H*-ایمیدازول

۱- فنیل-۱-*H*-ایمیدازول

IR (KBr): ν 3200, 1634, 1517, 1283 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.90 (s, 1H), 7.45 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.37-7.31 (m, 3H), 7.20 (d, $J=7.8$ Hz 1H), 7.12 (s, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 139.3, 138.6, 133.0, 132.7, 129.0, 120.2, 117.3 ppm.

خلاصه

آریل دار کردن آزولها $-N$ به عنوان یک کاتالیزور موثر برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{cellulose-NH}_2\text{-CuI}$ نانو کامپوزیت مغناطیسی و آمینها به کار برده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که این محصولات با بازده خوب تا عالی سنتز شدند. قابلیت بازیافت بسیار آسان کاتالیزور توسط یک آهنربای خارجی و چندین بار استفاده مجدد از کاتالیزور بدون کاهش چشمگیر در فعالیت کاتالیستی از ویژگیهای برجسته این روش پیشنهادی است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۴- مراجع

- [1] H. Molaei and M. M. Ghanbari, *Chin. Chem. Lett.*, **23** (2012) 301.
- [2] E. M. Beccalli, G. Broggini, M. Martinelli and S. Sottocornola, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 5318.
- [3] B. Kaboudin, R. Mostafalu and T. Yokomatsu, *Green Chem.*, **15** (2013) 2274.
- [4] J. H. Montgomery, *Agrochemicals Desk Reference: Environmental Data*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1993.
- [5] G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti and G. Schiavon, *Chem. Mater.*, **7** (1995) 33.
- [6] B. Kaboudin, Y. Abedi, T. Yokomatsu, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011** (2011) 6656.
- [7] D. S. Surry and S. L. Buchwald, *Chem. Sci.*, **2** (2011) 27.
- [8] Z. Wang, Y. Yu, Y. X. Zhang, S. Z. Li, H. Qian and Z. Y. Lin, *Green Chem.*, **17** (2015) 413.
- [9] D. S. Raghuvanshi, A. K. Gupta and K. N. Singh, *Org. Lett.*, **14** (2012) 4326.
- [10] A. A. Farahat and D. W. Boykin, *Tetrahedron Lett.*, **55** (2014) 3049.
- [11] F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **36** (1903) 2389.
- [12] I. Goldberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **39** (1906) 1691.
- [13] (a) E. Rafiee, S. Eavani, *Green Chem*, **13** (2011) 2116; (b) C.Ó. Dálaigh, S.A. Corr, Y. Gun'ko, S. J. Connon, *Angew. Chem. Int. Ed*, **46** (2007) 4329; (c) D. M. Lai, L. Deng, J. Li, B. Liao, Q. X. Guo, Y. Fu, *Chem. Sus. Chem*, **4** (2011) 55; (d) Y. Zhang, C. G. Xia, *Appl. Catal. A*, **366** (2009) 141; (e) X. X. Zheng, S. Z. Luo, L. Zhang, J. P. Cheng, *Green Chem*, **11** (2009) 455.
- [14] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **114** (2014) 6949.
- [15] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed*, **53** (2014) 6322.
- [16] S. Xuan, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 553.
- [17] H. Shao, T. Lin, J. Luo, Z. Guo, *Adv Mater Res*, **951** (2011) 335.
- [18] D. A. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal*, **224** (2004) 8.
- [19] R. Liu, S. M. Mahurin, C. Li, R. R. Unocic, J. C. Idrobo, H. J. Gao, S. J. Pennycook, S. Dai, *Angew. Chem*, **50** (2011) 6799.
- [20] H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki, S. Kobayashi, *Angew. Chem*, **46** (2007) 4151.

- [21] P. Tripathy, A. Mishra, S. Ram, H. J. Fecht, J. Bansmann, R. J. Behm, *Nanotechnology*, **20** (2009) 75701.
- [22] L. Edjlali, R. H. Khanamiri and J. Abolhasani, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, **146** (2015) 1339.
- [23] Z. Zarnegar and J. Safari, *RSC Adv.*, **4** (2014) 20932.
- [24] S. Eyley and W. Thielemans, *Nanoscale*, **6** (2014) 7764.
- [25] M. W. Ullah, M. Ul-Islam, S. Khan, Y. Kim, J. H. Jang and J. K. Park, *RSC Adv.*, **6** (2016) 22424.
- [26] Y. Habibi, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 1519.
- [27] W. Zhang, B. Liu, B. Zhang, G. Bian, Y. Qi, X. Yang and C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **466** (2015), 210.
- [28] F. Osanlou, F. Nemati and S. Sabaqian, *Research on Chemical Intermediates*, **2016** (2016), 1.
- [29] F. Nemati, A. Elhampour, M.B. Natanzi, S. Sabaqian, *J. Iran. Chem. Soc.* **13** (2016), 6.
- [30] S. Sabaqian, F. Nemati, M. M. Heravi, H. T. Nahzomi, *Appl. Organomet. Chem.* doi: 10.1002/aoc.3660
- [31] Q. Yang, Y. Wang, D. Lina, M. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **54** (2013), 1994.
- [32] G. Chouhan, D. Wang, H. Alper, *Chem. Commun.* **2007** (2007), 4809.
- [33] M. L. Kantam, G. T. Venkanna, C. H. Sridhar, K. B. S. Kumar, *Tetrahedron Lett.* **47** (2006), 3897.
- [34] F. Nemati, R. Saedirad, *Chin. Chem. Lett.* **24** (2013), 5.

