

تثبیت نانوذرات طلا بر روی مس فریت و کاربرد آن به عنوان یک کاتالیزور دوفلزی

قابل بازیافت مغناطیسی در تهیه پروپارژیل آمین ها

محمد قلی نژاد*^۱، فاطمه زارع^۱، رضا بنیاسی^۲، فریبا سعادت^۲^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۲۰ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۶/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۱۲

چکیده

در این گزارش برای اولین بار نانوذرات طلا بر روی نانوذرات مس فریت تثبیت شده و ترکیب حاصل پس از شناسایی با تکنیکهای مختلف از جمله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) بعنوان یک کاتالیزور دوفلزی و مغناطیسی در واکنش جفت شدن آلدئید، آمین و آلکینهای انتهایی بکار گرفته شد. با استفاده از این کاتالیزور انواع مشتقات آلدئیدی به خوبی در واکنش شرکت کرده و پروپارژیل آمینها در راندهای بسیار خوب تا عالی بدست آمدند. کاتالیزور به طور موفقیت آمیز توسط آهنربای خارجی تا ۶ بار مورد بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

کلمات کلیدی: طلا، مس فریت، واکنش های سه جزئی، پروپارژیل آمین.

۱- مقدمه

در چند سال گذشته، واکنش های چند جزئی برای سنتز مولکول های پیچیده ی مختلف از طریق ترکیب سه یا چند جزء اولیه، با کاهش پسماند و افزایش ایمنی واکنش ها توسعه زیادی یافته است [۱]. از میان واکنش های چند جزئی، واکنش جفت شدن کاتالیزوری آلدئید، آمین و آلکین (جفت شدن سه جزئی- A^3) را می توان نام برد که پروپارژیل آمین ها به عنوان محصول اصلی به دست می آیند.

پروپارژیل آمین ها واحدهای ساختمانی مهمی برای سنتز ترکیبات فعال دارویی حاوی نیتروژن مانند پیروول های پلی سیکلیک و محصولات مختلف مانند بتالاکتام ها، پپتیدها، ایزواسترها و ترکیبات شیمیایی کشاورزی می باشند [۲]. مشتق های پروپارژیل آمین برای محافظت از سلول های عصبی نوروں ها در مقابل بیماری های عصبی پارکینسون و دیگر بیماری های عصبی به عنوان یک استراتژی درمانی مطرح شده اند [۳].

* نویسنده مسئول: استادیار شیمی آلی دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ایران..... gholinejad@iasbs.ac.ir.....

روش‌های سنتی برای تهیه پروپارژیل‌آمین‌ها شامل واکنش پروپارژیل‌هالیدهای با آمین‌ها یا استفاده از مقدارهای استوکیومتری استیلیدهای لیتیم یا منیزیم با ایمین‌ها بود. امروزه استفاده از این روش‌ها برای سنتز پروپارژیل‌آمین‌ها از لحاظ اقتصادی و شیمی سبز مقرون به صرفه نمی‌باشد [۴]. اخیراً واکنش کاتالیزوری و یک مرحله‌ای بین آلدهید، آمین و آلکین در حضور فلزات واسطه به عنوان یک روش آسان و مفید برای سنتز پروپارژیل‌آمین‌ها گزارش شده است. کمپلکس‌های مختلف و نمک‌های فلزات واسطه مختلف از جمله آهن [۵]، روی و سیستم‌های دو فلزی Cu/Ru(II) [۶] و مس [۷ و ۸] بعنوان کاتالیزور همگن یا ناهمگن برای این واکنش جالب گزارش شده‌اند. اگرچه طلا برای مدت زمان طولانی به عنوان یک کاتالیزور ضعیف یا حتی بی اثر تلقی می‌شد، اما در طول دهه گذشته توجه زیادی به عملکرد شیمیایی و کاتالیزوری این فلز شده است. طلا ویژگی‌های کاتالیزوری غیرمعمول و تا حدودی غیرمنتظره در بسیاری از تحولات شیمیایی دارد و اخیراً ساختارهای سطحی و خواص الکترونی سطوح تک‌کریستال‌های مختلف طلا و کاربردهای مختلف آن به عنوان کاتالیزور مورد مطالعه قرار گرفته است [۹]. در سالهای اخیر واکنش‌های آلی کاتالیز شده با طلا به دلیل خاصیت کاتالیزوری خوب این فلز توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اکسیداسیون الکل‌ها تحت شرایط ملایم [۱۰ و ۱۱]، عامل‌دارشدن مستقیم آن‌ها [۱۲]، اکسی‌حلقوی‌شدن آلکینول‌ها و آلکین دی‌آل‌ها [۱۳]، واکنش‌های جفت‌شدن مختلف مانند سونوگاشیرا [۱۴] و اولمن [۱۵] مثال‌هایی از واکنش‌های کاتالیز شده با طلا هستند. قابلیت بالای طلا در فعال کردن پیوند کربن-هیدروژن (H-C) باعث شده تا برای اولین بار از گونه‌های یونی طلا در واکنش مهم جفت‌شدن کاتالیزوری آلدهید، آمین و آلکین (جفت‌شدن سه جزئی - A^3) استفاده شود [۱۶]. در سالهای اخیر نیز گزارشاتی مبنی بر استفاده از انواع کاتالیزورهای یونی و نانو ذرات طلا بصورت همگن و ناهمگن در واکنش جفت‌شدن سه‌جزئی مطرح شده است. به‌عنوان مثال در سال ۲۰۱۵ نانوذرات طلا بر روی سربیم دی‌اکسید تثبیت شده و از آن به‌عنوان یک سیستم کاتالیزوری کارآمد در واکنش سه‌جزئی بین آلکین انتهایی، دی‌کلرومتان و آمین نوع دوم استفاده شد. در این گزارش از ۲ درصد مولی کاتالیزور در حلال استونیتریل و دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد استفاده شده و محصولات پروپارژیل‌آمین با بازده بالا بدست آمدند. این کاتالیزور تا سه بار قابل بازیافت و استفاده مجدد بود [۱۷]. همچنین در سال ۲۰۱۲ با تثبیت نانوذرات طلا بر روی بستر ارگانوسلیکای مزوحفره تناوبی اصلاح شده با مایع یونی، یک سیستم کاتالیزوری کارآمد در واکنش‌های سه‌جزئی بین آلدهید، آلکین و آمین معرفی شد [۱۸]. واکنش در حضور دو درصد مولی کاتالیزور در حلال کلروفرم در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. کاتالیزور تا چهار مرحله قابل بازیافت و استفاده مجدد بود. با وجود بهره‌وری بالا در برخی از کاتالیزورهای فلزات واسطه برای واکنش‌های جفت‌شدن سه‌جزئی، اکثر سیستم‌های کاتالیزوری گزارش‌شده شامل سیستم‌های همگن، مشکل بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور را دارند. به طور ویژه، به دلیل این که واکنش‌های جفت‌شدن سه‌جزئی به طور گسترده در

سنتز ترکیبات فعال دارویی نیز به کار می‌روند، به نظر می‌رسد که جداسازی مقادارهای کم فلزات واسطه سمی از محصول می‌تواند موضوع چالش برانگیز و مهمی محسوب شود [۵-۸].

نانوذرات فریت، مواد مغناطیسی مهمی هستند که برای کاربردهای مختلف مانند دارورسانی، درمان مغناطیسی حرارتی، سنسورهای جاذب میکروویو و به عنوان کاتالیزور برای بسیاری از تحولات آلی استفاده می‌شود [۱۹]. در سال‌های اخیر، رشد شگفت‌انگیزی در کاربرد نانوذرات مس فریت به عنوان کاتالیزور قابل بازیافت در واکنش‌های آلی مختلف کاتالیز شده با مس ایجاد شده است [۲۰]. امروزه نانوذرات دوفلزی به عنوان کاتالیزورهای کارآمد برای واکنش‌های کاتالیزوری مختلف شناخته شده‌اند. اثر هم‌افزایی دو فلز، عملکرد، فعالیت، انتخاب‌پذیری و پایداری کاتالیزوری را در مقایسه با کاتالیزورهای تک فلزی افزایش داده است [۲۱]. علاوه بر این، کاهش جرم کاتالیزور دو فلزی نسبت به استفاده جداگانه فلزات در واکنش‌ها مانند سونوگاشیرا که معمولاً فلز دوم نیاز است یکی دیگر از مزیت‌های کاتالیزورهای دو فلزی است [۲۲]. در راستای کارهای انجام شده‌مان بر روی سنتز پروپارژیل‌آمین‌ها با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن [۸، ۱۸، ۲۳]، در این مقاله برای اولین بار نانو ذرات طلا بر روی بستر مس فریت تثبیت شده و پس از شناسایی به عنوان یک کاتالیزور فعال دوفلزی مغناطیسی و قابل بازیافت در سنتز پروپارژیل‌آمین‌ها از طریق واکنش سه جزئی استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تهیه نانوذرات مس فریت

نانوذرات CuFe_2O_4 توسط روش معمول هم‌رسوبی سنتز شد [۲۴]. در این روش ابتدا محلولی از آهن‌نیترات نه آبه (۳/۳۴ گرم، ۸/۲ میلی‌مول) و مس‌نیترات سه آبه (۱ گرم، ۴/۱ میلی‌مول) در ۷۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده در دمای اتاق تحت شرایط آرگون تهیه شد. سپس محلولی از سود (۳ گرم در ۱۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده) به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده قطره قطره در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه به محلول نمکی فوق افزوده شد. در طی این مدت رسوب سیاه رنگی حاصل شد که نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات مس فریت است. در مرحله بعد مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. سپس واکنش را تا دمای اتاق سرد کرده و نانوذرات مغناطیسی را توسط آهن‌ربا جدا نموده و با آب یون‌زدایی شده (۳×۳۰ میلی‌لیتر) شستشو داده شد و به منظور خشک کردن در آون در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در مرحله بعد نانوذرات مس فریت به مدت ۵ ساعت در کوره در دمای ۷۰۰ °C کلسینه شد.

۲-۲- تهیه نانوذرات طلای تثبیت شده بر مس فریت

۵۰۰ میلی‌گرم از نانوذرات CuFe_2O_4 سنتز شده در ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. به محلول حاصل، ۲ میلی‌مول از (۳-مرکاپتوپروپیل) تری‌اتوکسی‌سیلان اضافه شد و مخلوط موردنظر به مدت ۲۴ ساعت

تحت اتمسفر آرگون بازروانی گردید. نانوذرات CuFe_2O_4 عامل دار شده با (۳-مرکاپتوپروپیل) تری اتوکسی سیلان توسط میدان مغناطیسی خارجی جدا شده و به طور متوالی با اتانول (۲۰×۳ میلی لیتر) شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت تحت خلاء خشک شد. سپس، ۵۰۰ میلی گرم از نانوذرات CuFe_2O_4 عامل دار شده در ۲۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده برای ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد و به این محلول، محلولی از NaAuCl_4 (۱۲/۰ میلی مول، ۵ میلی گرم در ۱ میلی لیتر آب) اضافه شد. به مخلوط حاصل، محلولی از ۱ میلی مول NaBH_4 در ۵ میلی لیتر آب اضافه شده و سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. ترکیب جامد توسط میدان مغناطیسی خارجی جدا شده و به طور متوالی با اتانول (۲۰×۳ میلی لیتر) شستشو داده شد. در مرحله بعد کاتالیزور حاصله را به مدت ۲۴ ساعت تحت خلاء قرار داده شد تا خشک شود.

۳-دستور کار واکنش جفت شدن سه جزئی آلدئید، فنیل استیلن و آمین با استفاده از کاتالیزور

$\text{AuNPs@CuFe}_2\text{O}_4$

به یک لوله آزمایش، آلدئید (۱ میلی مول)، فنیل استیلن (۱/۵ میلی مول)، آمین (۱/۵ میلی مول) و کاتالیزور (۱/۰۱ درصد مولی، ۱۲ میلی گرم) و حلال آب-استونیتریل ۴:۱ (۲/۵ میلی لیتر) اضافه شد. سپس مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت لازم توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش در حین انجام واکنش توسط TLC دنبال شد. در نهایت خالص سازی محصول توسط پلیت کروماتوگرافی سیلیکاژل ۶۰ با استفاده از حلال های اتیل استات و هگزان (۹۸:۲) انجام شد.

1-(1,3-diphenylprop-2-ynyl) piperidine (1a):

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.70 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.55-7.56 (m, 2H), 7.32-7.43 (m, 6H), 4.89 (s, 1H), 2.65 (br, 4H), 1.64-1.67 (m, 4H), 1.48-1.51 (m, 2H).; $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ppm 138.2, 131.8, 128.6, 128.3, 128.1, 128.0, 127.4, 123.3, 87.9, 86.1, 62.4, 50.5, 26.2, 24.4.

1-(1,3-diphenylprop-2-yn-1-yl)pyrrolidine (1b):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.58-7.68 (m, 2H), 7.43-7.54 (m, 2H), 7.31-7.40 (m, 6H), 4.91 (s, 1H), 2.75 (br, 4H), 1.84-1.88 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 139.2, 131.7, 128.3, 128.3, 128.3, 128.2, 127.7, 123.1, 87.2, 86.4, 59.2, 50.2, 23.5.

4-(1,3-diphenylprop-2-ynyl)morpholine (1c):

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.63 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.56-7.54 (m, 2H), 7.40-7.31 (m, 6H), 4.80 (s, 1H), 3.87-3.73 (m, 4H), 2.67 (br, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ppm 137.8, 131.8, 128.61, 128.2, 127.8, 122.9, 88.5, 85.0, 67.1, 62.0, 49.9.

1-(3-phenyl-1-(p-tolyl)prop-2-yn-1-yl)piperidine (1d):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.52-7.60 (m, 4H), 7.37-7.39 (m, 3H), 7.21-7.36 (m, 2H), 4.89 (s, 1H), 2.67 (br, 4H), 2.40 (s, 3H), 1.65-1.71 (m, 4H), 1.48-1.51 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 137.1, 131.8, 128.7, 128.5, 128.2, 127.9, 123.30, 87.6, 86.3, 62.1, 50.6, 26.1, 24.44, 21.1.

1-(3-phenyl-1-(p-tolyl)prop-2-yn-1-yl) pyrrolidine (1e):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.48-7.42 (br, 4H), 7.30-7.17 (m, 5H), 4.9 (s, 1H), 2.71 (br, 4H), 2.35 (s, 3H), 1.83 (br, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 62.9MHz): 137.3, 131.8, 128.9, 128.5, 128.3, 128.1, 123.4, 87.6, 86.7, 58.8, 50.3, 23.5, 21.1.

1-(3-phenyl-1-(m-tolyl)prop-2-yn-1-yl)piperidine (1f):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.55-7.65 (m, 2H), 7.53 (br, 2H), 7.37-7.40 (m, 4H), 7.19-7.35 (m, 1H), 4.88 (s, 1H), 2.66-2.69 (m, 4H), 2.49 (s, 3H), 1.59-1.44 (br, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 138.5, 137.6, 131.8, 129.2, 128.4, 128.23, 127.9, 127.9, 125.6, 123.4, 87.6, 86.30, 62.4, 50.7, 26.2, 24.4, 21.5.

1-(3-phenyl-1-p-tolylprop-2-ynyl) piperidine (1g):

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.56 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.59 (br, 2H), 7.41-7.38 (m, 3H), 7.26 (d, $J=8$ Hz, 2H), 4.76 (s, 1H), 2.64-2.63 (m, 4H), 2.36 (s, 3H), 1.70-1.62 (m, 4H), 1.53-1.50 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ppm 137.5, 134.8, 131.7, 128.9, 128.5, 128.3, 128.2, 123.1, 88.2, 85.3, 67.1, 61.8, 49.8, 21.1.

1-(1-(naphthalen-1-yl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (1h):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.53 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 7.95 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 7.80 (dd, 2H, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=4.0$ Hz), 7.41-7.65 (m, 5H), 7.40-7.42 (m, 3H), 5.58 (s, 1H), 2.77 (br, 4H), 1.55-1.66 (m, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 134.1, 132.3, 131.9, 128.6, 128.4, 128.3, 128.1, 126.9, 125.8, 125.6, 125.1, 124.8, 123.5.

1-(1-(2-chlorophenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (1i):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.80 (br, 1H), 7.40-7.55 (m, 2H), 7.36-7.39 (m, 1H), 7.37-7.27 (m, 5H), 5.17 (s, 1H), 2.66 (br, 4H), 1.62 (br, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 136.4, 134.6, 131.8, 130.5, 129.8, 128.7, 128.3, 128.1, 126.1, 123.1, 87.6, 85.8, 59.2, 50.7, 26.1, 24.4.

1-(1-(4-bromophenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (1j):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.53-7.61 (m, 6H), 7.39-7.48 (m, 3H), 4.78 (s, 1H), 2.63 (br, 4H), 1.66-1.68 (m, 4H), 1.49-1.50 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 145.4, 137.8, 131.80, 131.1, 130.2, 129.0, 128.5, 128.3, 128.2, 123.1, 121.4, 88.3, 85.27, 7.76, 50.7, 26.2, 24.3.

4-(3-(4-methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-ynyl)morpholine (1k):

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.7 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.42 (dd, $J_1=J_2=7.6$ Hz, 2H), 7.31 (dd, $J_1=J_2=7.2$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.78 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.79-3.76 (m, 4H), 2.62 (br, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ppm 159.3, 138.0, 133.2, 128.8, 128.2, 127.7, 115.1, 113.9, 88.3, 83.5, 67.2, 62.3, 55.2, 49.8.

1-(1-(4-chlorophenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (1l):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.64 (d, 2H, $J=8$ Hz), 7.53-7.57 (m, 2H), 7.29-7.41 (m, 5H), 4.83 (s, 1H), 2.60 (br, 4H), 1.64 (d, 4H, $J=8.0$ Hz), 1.50 (d, 2H, $J=4.0$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 133.3, 131.8, 129.9, 128.4, 128.3, 128.2, 123.0, 88.4, 85.3, 61.8, 50.7, 26.1, 24.3.

1-(1-(3,5-dimethylphenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (1m):

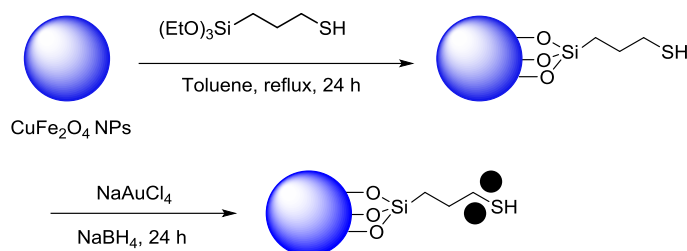
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.55-7.57 (m, 2H), 7.36-7.38 (m, 3H), 7.27-7.36 (m, 2H), 6.97 (s, 1H), 4.76 (s, 1H), 2.63 (br, 4H), 2.38 (s, 6H), 1.64-1.66 (m, 4H), 1.47-1.50 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 137.6, 131.8, 130.4, 129.2, 128.3, 128.0, 126.5, 123.5, 87.6, 86.5, 62.5, 50.8, 26.1, 24.4, 21.4.

4-(1-phenylnon-1-yn-3-yl)morpholine (1n):

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.45-7.50 (m, 2H), 7.33-7.41 (m, 3H), 3.83 (br, 4H), 3.57 (br, 1H), 2.82 (br, 2H), 2.65 (br, 2H), 1.39-1.58 (m, 2H), 1.32-1.37 (m, 8H), 0.91-0.94 (m, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 131.8, 128.3, 128.1, 122.6, 87.6, 86.2, 66.6, 58.5, 49.7, 32.6, 31.7, 28.9, 26.6, 22.6, 14.1.

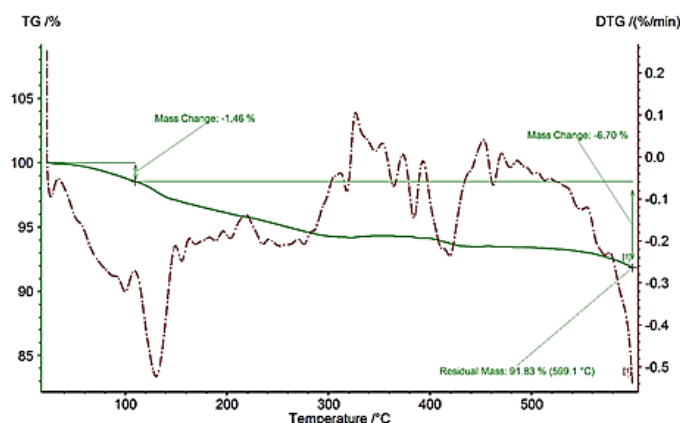
۴- نتایج و بحث

مراحل مختلف سنتز کاتالیزور در شکل (۱) آورده شده است. ابتدا نانوذرات مس فریت ساخته شده با (۳- مرکاپتوپروپیل)تری اتوکسی سیلان عامل دار شده و سپس نانوذرات طلا با استفاده از نمک NaAuCl_4 بروی سطح آن تثبیت شد. مقدار بارگیری طلا در سطح مس فریت عامل دار شده با استفاده از آنالیز ICP 0.008 میلی مول بر گرم بدست آمد.



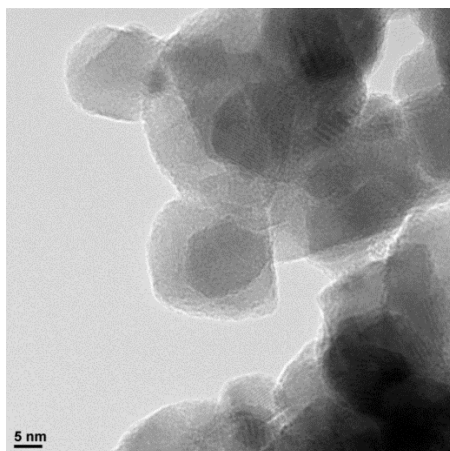
شکل ۱- مراحل مختلف تهیه کاتالیزور AuNPs@CuFe₂O₄

آنالیز وزن سنجی حرارتی دو مرحله کم شدن وزن را نشان می دهد. اولین کاهش وزن بین ۲۵ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مقدار ۱/۴۶ درصد رخ داده است که مربوط به از دست دادن آب است. کاهش وزن دوم در دمای بالای ۱۰۰ درجه سانتی گراد رخ داده است که مربوط به حذف گروه آلی تثبیت شده بر روی نانوذرات CuFe_2O_4 می باشد (شکل ۲) همچنین با استفاده آنالیز وزن سنجی حرارتی مقدار گروه آلی تثبیت شده 0.06 میلی مول بر گرم بدست آمد.



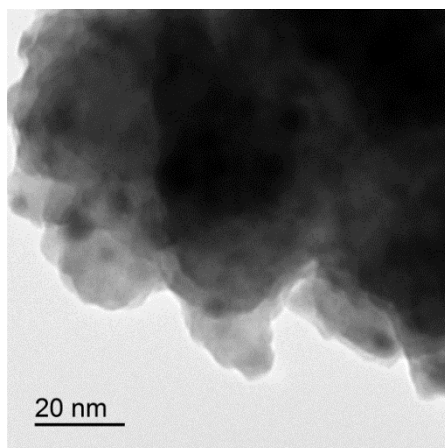
شکل ۲- آنالیز تجزیه حرارتی (TGA) مربوط به کاتالیزور AuNPs@CuFe₂O₄

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تشکیل شدن نانوذرات مس فریت را در ابعاد میانگین ۲۰-۳۰ نانومتر را تایید می کند (شکل ۳).



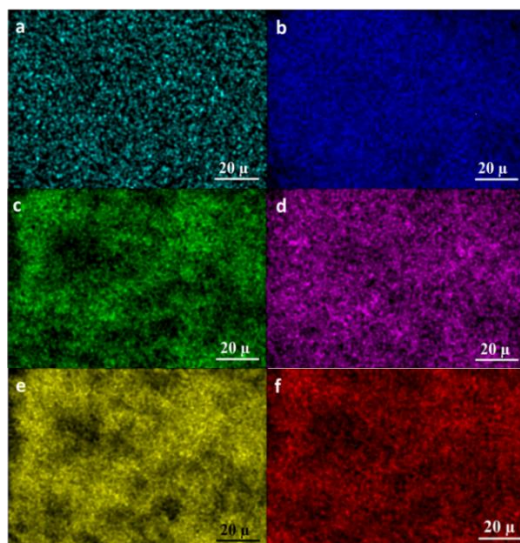
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات مس فریت

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از کاتالیزور $\text{AuNPs@CuFe}_2\text{O}_4$ ، حضور نانوذرات طلا تثبیت شده روی سطح مس فریت نشان می دهد (شکل ۴).

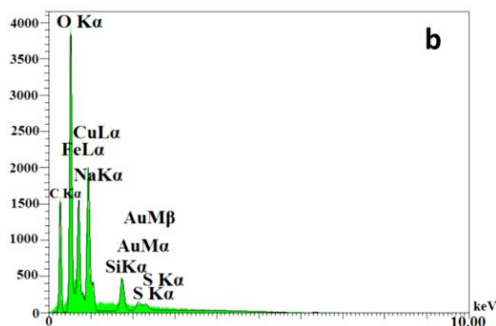
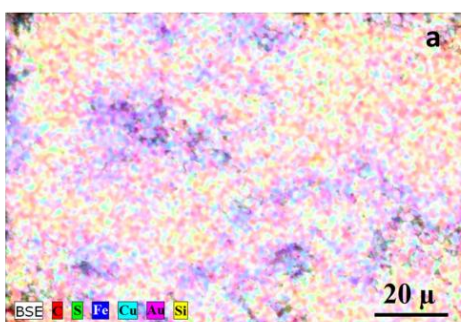


شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کاتالیزور $\text{AuNPs@CuFe}_2\text{O}_4$

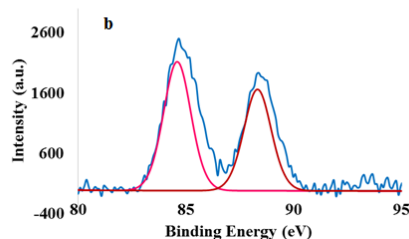
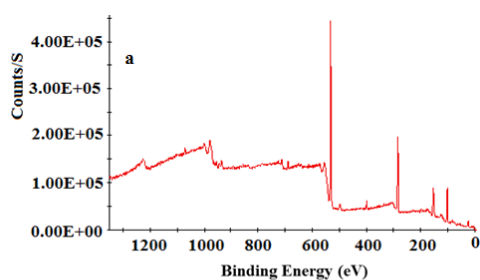
همچنین تصاویر آنالیز نقشه عنصری (EDX-Map) از کاتالیزور $\text{AuNPs@CuFe}_2\text{O}_4$ ، به وضوح وجود عناصر گوگرد، سیلیکون، آهن، کربن، طلا و مس را در ساختار $\text{AuNPs@CuFe}_2\text{O}_4$ نشان می دهد (شکل ۵).



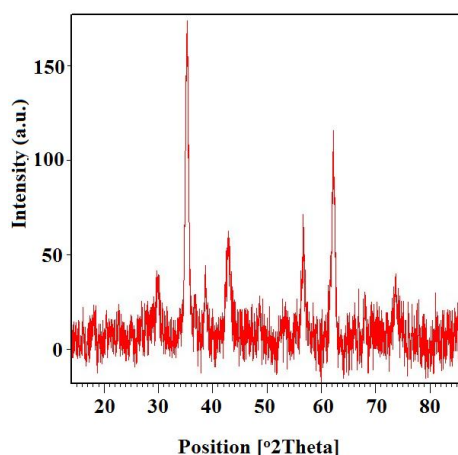
شکل ۵- تصویر آنالیز عنصری (EDX-Map) از کاتالیزور $\text{AuNPs@CuFe}_2\text{O}_4$ (a ،Cu (b ،Fe (c ،S (d ،Au (e ،Si (f) نقشه عنصری کلی (EDX-Map) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) از ترکیب وجود عناصر کربن، آهن، گوگرد، طلا، سیلیکون و مس را در ساختار تایید کرد (شکل ۶).



شکل ۶- (a) نقشه عنصری کلی (EDX-Map) و (b) پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) از کاتالیزور $\text{AuNPs@CuFe}_2\text{O}_4$ همچنین از کاتالیزور ساخته شده آنالیز طیف سنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS) به منظور بدست آوردن اطلاعات از حالت اکسیداسیون طلا گرفته شد. همان طور که در شکل (۷) نشان داده شده است برای $4f_{7/2}$ و $4f_{5/2}$ طلا دو پیک با انرژی پیوندی $84/85$ و $88/48$ مشاهده شده که متناظر با طلای (0) می باشد [۱۸].



شکل ۷- (a) آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) کلی از کاتالیزور AuNPs@CuFe₂O₄ (b) آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس با وضوح بالا در ناحیه مربوط به ناحیه طلا آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) از ترکیب، حضور نانوذرات مس فریت را با انعکاسهای براگ مربوط در 2θ های $30/3$ ، $42/8$ ، $57/1$ و $62/98$ را نشان داد (شکل ۸). لازم به ذکر است به دلیل کم بودن غلظت طلا، پیکهای مربوط به آن در طیف XRD قابل مشاهده نیست [۲۵].

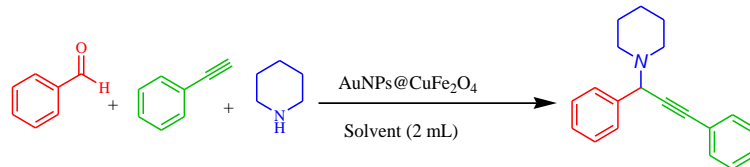


شکل ۸- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) از کاتالیزور AuNPs@CuFe₂O₄

رفتار کاتالیزوری AuNPs@CuFe₂O₄ بر روی واکنش سه جزیی بنزآلدهید، پی‌پیریدین و فنیل استیلن به عنوان واکنش مدل مورد بررسی قرار گرفت. برای بهینه سازی شرایط واکنش، تاثیر حلال ها و مقادیر مختلف کاتالیزور روی واکنش بنزآلدهید، پی‌پیریدین و فنیل استیلن مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا مخلوط آب و استونیتریل به عنوان حلال واکنش انتخاب شده و واکنش با استفاده از مقدار $0/01$ درصد مولی طلا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از تبدیل تقریباً کامل مواد اولیه به محصول دلخواه بود. با کم کردن مقدار به $0/01$ و $0/005$ راندمان کاهش کمی داشت. اما با کم کردن مقدار به $0/0005$ راندمان به 81% کاهش پیدا کرد. استفاده از حلال خالص آب و حلال‌های مختلف دیگر مانند اتانول، دی‌متیل‌فرم‌آمید و کلروفرم بازده‌های کمتری را

نتیجه دادند. بنابراین آب و استونیتریل به عنوان بهترین حلال و ۰/۰۱ درصد مولی از کاتالیزور به عنوان مقدار بهینه انتخاب شدند.

جدول ۱. بهینه‌سازی شرایط برای واکنش سه جزئی بنزالدئید، پی‌پیریدین و فنیل استیلن با استفاده از کاتالیزور AuNPs@CuFe₂O₄



راندمان الف	درصد مولی کاتالیزور	حلال	ردیف
۶۹۸	۰/۰۱	آب	۱
۶۹۳	۰/۰۰۵	آب	۲
۶۸۱	۰/۰۰۰۵	آب	۳
۶۸۳	۰/۰۱	آب	۴
۷۴	۰/۰۱	اتانول	۵
۸۵	۰/۰۱	دی متیل فرم آمید	۶
۵۷	۰/۰۱	کلروفرم	۷

الف راندمان بر اساس ¹H NMR

ب به منظور حل شدن اولیه ۰/۰۵ میلی لیتر استونیتریل اضافه شد.

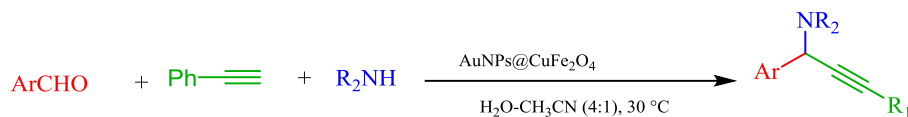
پ واکنش در آب خالص بررسی شد.

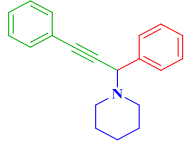
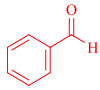

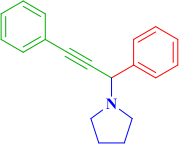
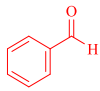

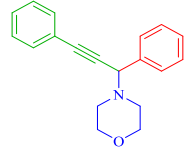
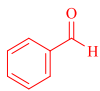

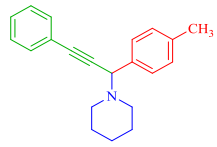
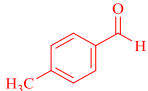

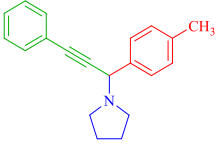
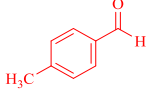

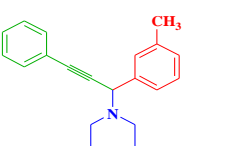
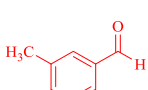

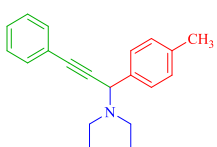
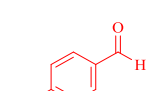

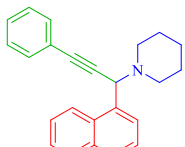
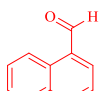

با استفاده از شرایط بهینه واکنش، پروپارژیل آمین‌های مربوطه از ساختارهای مختلف آلدهیدی، آمین‌های نوع دوم و فنیل استیلن‌ها سنتز شدند. نتایج نشان می‌دهد که گروه‌های مختلف آلدهیدی آروماتیک شامل هم گروه‌های الکترون‌دهنده و هم الکترون‌کشنده مانند ۴-متیل، ۴-متوکسی، ۴-کلرو، ۲-کلرو، ۴-برمو، ۳-متیل، ۳-و ۵-دی‌متیل به طور موثری با آمین‌های مختلف به منظور تولید پروپارژیل آمین‌های مربوطه با بازده‌های خوب تا عالی واکنش دادند (جدول ۲). بنزآلدهید با آمین‌های نوع دوم شامل پی‌پیریدین، پیروول و مورفولین واکنش داد و پروپارژیل آمین‌های دلخواه با بازده‌های خیلی خوب تا عالی بدست آمدند (جدول ۲ ردیف ۱، ۲، ۳). ۴-متیل بنزآلدهید به عنوان آلدهید دارای گروه دهنده الکترون با پیروول، پی‌پیریدین و مورفولین واکنش داد و پروپارژیل آمین‌های مربوطه را با بازده‌های خیلی خوب تا عالی ایجاد کرد. ۴-برمو، و ۴-کلرو بنزآلدهید که دارای گروه‌های الکترون‌کشنده هستند با پی‌پیریدین وارد واکنش شدند و محصول پروپارژیل آمین‌های مورد نظر با بازده‌های عالی تولید شدند (جدول ۲ ردیف ۱۰ و ۱۲). واکنش ۲-کلرو بنزآلدهید که سابستریت نسبتاً ضعیفی است، به خوبی پیش رفت و محصول پروپارژیل آمین مربوطه با بازده خیلی خوب بدست آمد (جدول ۲ ردیف ۹). این واکنش برای جفت شدن ۱-نفتالدهید با پی‌پیریدین و فنیل استیلن به عنوان شریک نوکلئوفیلی کربنی، پروپارژیل آمین مربوطه را با بازده خیلی خوب ایجاد کرد (

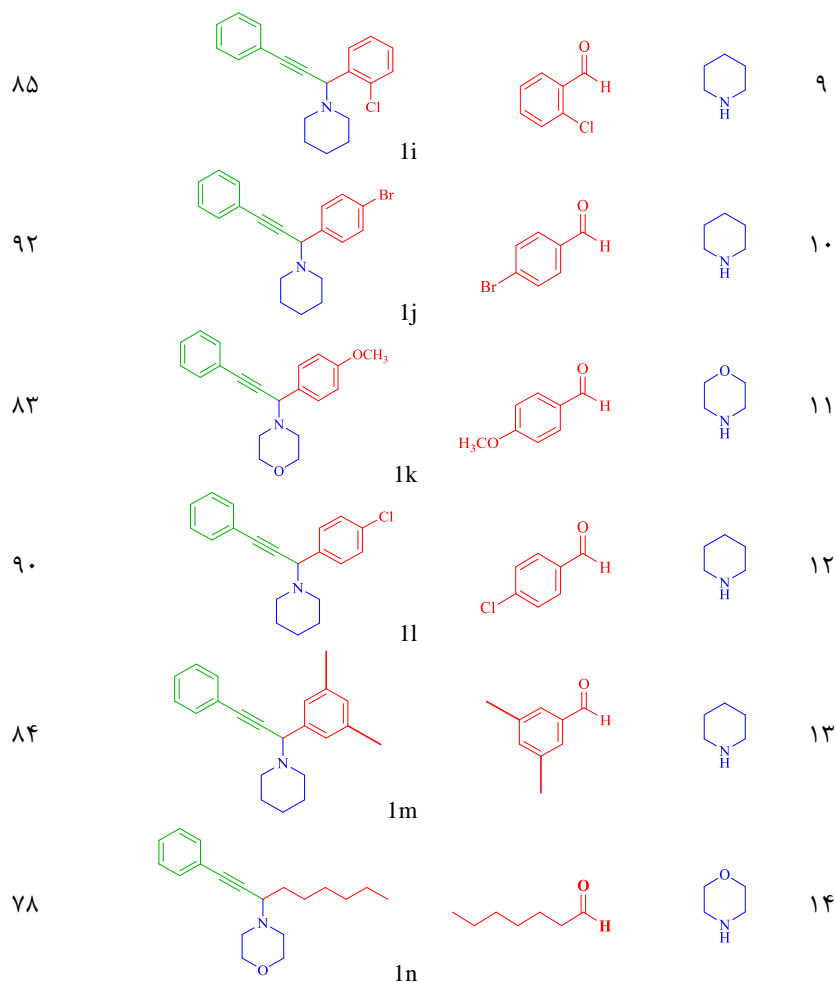
جدول ۲ ردیف ۸). جالب توجه است هیتانال به عنوان یک آلدئید آلیفاتیک چالش برانگیز نیز محصول مورد نظر را با بازدهی خوب نتیجه داد (جدول ۲ ردیف ۱۴).

جدول ۲. نتایج حاصل از واکنش جفت شدن سه جزئی مشتقات آلدئید، آمین با فنیل استیلن در حضور کاتالیزور طلای تثبیت شده بر مس فریت

الف

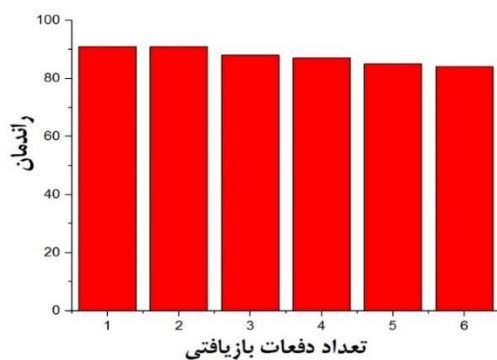


راندمان ^۳	ردیف	آلدئید	آمین	ردیف
۹۱	 1a			۱
۹۲	 1b			۲
۸۴	 1c			۳
۹۰	 1d			۴
۹۲	 1e			۵
۸۷	 1f			۶
۸۲	 1g			۷
۸۲	 1h			۸



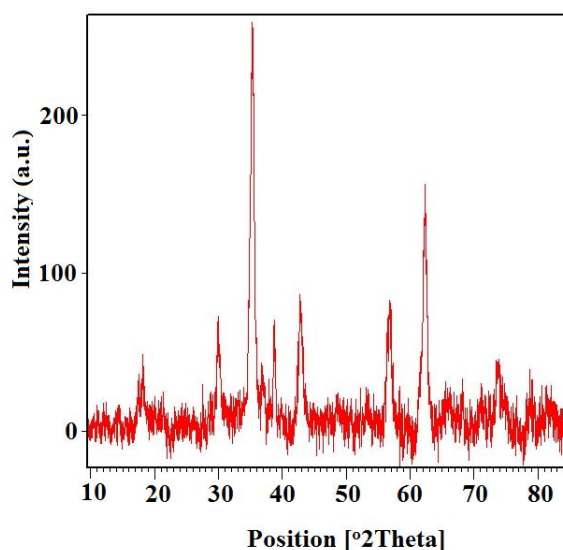
الف آلدئید (۱ میلی مول)، آمین (۱/۵ میلی مول)، فنیل استیلین (۱/۵ میلی مول)، آب (۲ میلی لیتر)، استونیتربیل (۰/۵ میلی لیتر) کاتالیزور (۰/۰۱ درصد مولی، ۱۲ میلی گرم) در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت
ب راندمانها بر اساس وزن محصول جدا شده

همچنین امکان بازیافت کاتالیزور را برای واکنش بنزالدهید با پی پیریدین و فنیل استیلین مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که کاتالیزور به راحتی به وسیله آهنربای خارجی از محیط واکنش قابل جدا شدن است. به وسیله این روش کاتالیزور بطور موفقیت آمیز طی شش مرحله‌ی متوالی بازیافت شد (شکل ۹).

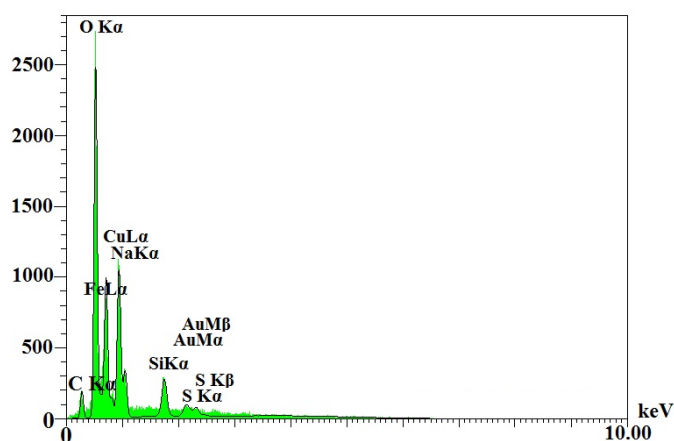


شکل ۹- مراحل بازیافت کاتالیزور

آنالیز XRD از کاتالیزور بازیافتی پس از ۳ بار متوالی حفظ ساختار کاتالیزور و پیکهای مربوط به مس فریت را نشان داد (شکل ۱۰) همچنین آنالیز EDX وجود عناصر مختلف از جمله طلا، مس و آهن را در ساختار کاتالیزور بازیافتی تایید کرد (شکل ۱۱).



شکل ۱۰- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) از کاتالیزور بازیافتی



شکل ۱۱- پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) از کاتالیزور بازیافتی

۵- نتیجه گیری

به عنوان یک نتیجه گیری کلی می توان گفت که کاتالیزور $\text{AuNPs}@ \text{CuFe}_2\text{O}_4$ ، کارایی بسیار خوبی بعنوان کاتالیزور در واکنش سه جزیی بین آمین ها، آلدهیدها و فنیل استیلن دارد. با استفاده از این کاتالیزور پروپارژیل آمینها با راندمانهای بسیار خوبی در محیط آبی بدست آمدند. کاتالیزور به آسانی با استفاده از آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا شده و برای شش مرحله متوالی قابلیت بازیافت مجدد داشت. ساختار کاتالیزور ساخته شده و همچنین کاتالیزور بازیافتی با استفاده از تکنیکهای مختلفی مورد شناسایی قرار گرفت.

۶- مراجع

- [1] M. Syamala, *Org. Prep. Proc. Int.*, **41** (2009) 1.
- [2] A.Kochman, J. Skolimowski, L.Gêbicka, D.Metodiewa, *Pol. J. Pharmacol.*, **55** (2003) 389.
- [3] JJ.Chen DM. Swope, K. Dashtipour, *Clin. Ther.*, **29** (2007) 1825.
- [4] R. Bloch, *Chem. Rev.*, **98** (1998) 1407.
- [5] R. Sharma, S.Sharma, G. Gaba, *RSC Adv.*, **4** (2014) 211.
- [6] E.RyanáBonfield, *Org. Biomol. Chem.*, **5** (2007) 435.
- [7] L. Shi, Y-Q. Tu, M.Wang, F-M. Zhang, *Org. Lett.*, **6** (2004) 1001.
- [8] M.Gholinejad, B.Karimi, A.Aminianfar, M. Khorasani., *ChemPlusChem*, **80** (2015) 1573.
- [9] A. Corma and H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2008) 2096.
- [10] M. Kokate, S. Dapurkar, K. Garadkar, A. Gole, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 14214.
- [11] R. H. Adnan, G. G. Andersson, M. I. J. Polson, G. F. Methad, V. B. Golovko, *Catal. Sci. Technol.*, **5** (2015) 1323.
- [12] A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Organometallics*, **31** (2012) 644.
- [13] B. Alcaide, P. Almendros, J. M. Alonso, *Org. Biomol. Chem.*, **9** (2011) 4405.
- [14] S. K. Beaumont, G. Kyriakou, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 12246.
- [15] Karimi, B., Kabiri Esfahani, F., *Chem. Commun.*, **47** (2011) 10452.
- [16] C. Wei and C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 9584.
- [17] A. Berrichi, R. Bachir, M. Benabdallah, N. Choukchou-Braham, *Tetrahedron*, **56** (2015) 1302.
- [18] B. Karimi, M. Gholinejad, Khorasani M. *Chem. Commun.*, **48** (2012) 8961.
- [19] S.Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. L.Robic, Vander Elst, *Chem. Rev.*, **108** (2008) 2064.
- [20] R. Hudson, *Synlett* **24** (2013) 1309.
- [21] J. Shi, *Chem. Rev.*, **113** (2012) 2139.
- [22] R.Chinchilla, C.Nájera, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 5084.
- [23] M. Gholinejad, F. Saadati, S. Shaybanizadeh and B.Pullithadathil, *RSC Adv.*, **6** (2016) 4983.
- [24] N. Panda, A. K. Jena, S. Mohapatra, S. R. Rout, *Tetrahedron Lett.*, **52** (2011) 1924.
- [25] A.Dandia, A. K. Jain and S. Sharma, *RSC Adv.*, **3** (2013) 2924.

[۲۶] باسوتی، محمد؛ سعادتجو، نقی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۵ (۱۳۹۶) ص ۲۱.