

## سنتز بدون حلال و دیاستروگزین مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one در مجاورت کاتالیزگر نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید

سیدحسین بنی‌طبا<sup>۱\*</sup>، محمدعلی داعی‌زاده<sup>۱</sup>، مهدی تقدیری<sup>۱،۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، تهران، ایران

<sup>۲</sup>مرکز پژوهشی شیمی محیط زیست، دانشگاه پیام نور، اردکان، یزد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۱۴ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۱/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۵

### چکیده

در این کار پژوهشی نانو سیلیکای پوشش داده شده با فسفوتنگستیک اسید، به‌عنوان یک کاتالیزگر جدید، موثر و ناهمگن با گزینش‌پذیری بالا برای سنتز دیاستروگزین مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one طی واکنش چندجزیی، تک‌ظرف و در شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفت. در این واکنش تولید و تراکم همزمان ایلید پیریدینیوم فناسیل برمید با مشتق‌های بنزآلدهید و ۴-هیدروکسی کومارین انجام می‌شود. اندازه و شکل کاتالیزگر با استفاده از روش‌های شناسایی مثل میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDS) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین آنالیز BET این نانوکاتالیزگر سطح ویژه بالایی را نشان داد که می‌تواند ملاک مناسبی برای عملکرد این نانوکاتالیزگر باشد. آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP) نیز قابلیت بازیافت این نانوکاتالیست را تایید نمود. محصولات جدید واکنش نیز با استفاده از تعیین نقطه ذوب، طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) و رزونانس مغناطیسی هسته کربن و هیدروژن مورد ارزیابی قرار گرفتند. از مزایای این کار پژوهشی می‌توان به بازده بالا، زمان کوتاه واکنش، شرایط بدون حلال و روش جداسازی آسان محصول اشاره کرد.

**کلمات کلیدی:** نانوکاتالیزگر، نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید، ترانس-دی‌هیدروفران، شیمی سبز، واکنش چندجزیی و دیاستروگزین.

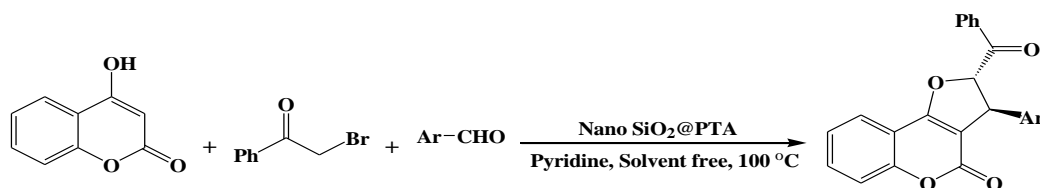
### ۱- مقدمه

یکی از اهداف پژوهشگران در زمینه کاتالیزگرها، طراحی و ساخت کاتالیزگرهایی است که منجر به تولید محصول خاص با بازده بالا از میان دیگر محصولات باشد [۱-۳]. این مطلب دقیقاً مفهومی دیگر از شیمی سبز بوده که محصول یا محصولات نامطلوب باید از ظرف واکنش حذف یا به حداقل برسند. یکی از دیدگاه‌های مهم در مورد کاتالیزگر، سطح ویژه یا موثر آن است که ارتباط نزدیکی گزینش‌پذیری آن کاتالیزگر دارد [۴]. عموماً نانو کاتالیزگرها، ترکیباتی هستند که توانایی عملکرد در سطح اتمی را دارند. نانوکاتالیزگرها در شرایطی که کاتالیزگرهای سنتی قادر به عملکرد نیستند، می‌توانند موثر واقع شوند [۵]. فناوری نانو قادر به تولید نانوکاتالیزگرهایی می‌باشد که سهم بسزایی در بهینه‌سازی شرایط واکنش‌ها دارند بخصوص که کاربرد آنها در صنعت روزبه‌روز رو به افزایش است. نانوکاتالیزگرها جز کاتالیزگرهای ناهمگن به شمار می‌روند. نانوذرات کاتالیزگر به دلیل ابعاد بزرگ نسبت به خود مولکول‌ها و اتم‌ها در محلول واکنش باعث بوجود آمدن دو فاز و جداسازی آسان می‌شوند [۶].

پلی‌اکسومتالات‌ها دسته‌ای از کلاسترهای فلز-اکسیژن هستند که بخاطر خصوصیات و ساختار منحصر به فردشان در زمینه‌های مختلف و بخصوص در زمینه‌های کاتالیزگری، اهمیت فراوانی یافته‌اند. فلزاتی که در این ترکیبات بکار می‌روند معمولاً W, MO, V می‌باشند که در حالت اکسایش بالای خود هستند [۷]. این مساله موجب شده که این ترکیبات بتوانند به راحتی الکترون بپذیرند و کاتالیزگری خود را به عنوان کاتالیزگرهای اسیدی و اکسایشی بخوبی انجام دهند [۸]. پلی‌اکسومتالات‌ها به دو دسته کلی ایزوپلی‌آنیون‌ها و هتروپلی‌آنیون‌ها تقسیم می‌شوند. هتروپلی‌آنیون‌ها با فرمول عمومی  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  که در آن X یک هترواتم ( $P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}$ ) و M اغلب مولیبدن یا تنگستن و O اکسیژن می‌باشد و پایدارترین ساختار پلی‌اکسومتالات‌ها هستند. فسفوتنگستیک ساختار کگین دارد و پرکاربردترین زیرمجموعه پلی‌اکسومتالات‌ها است [۹].

ایلیدهای پیریدین از نظر پایداری کربانیون و همچنین از نظر داشتن یک گروه ترک کننده خوب مورد توجه پژوهشگران واقع شده اند [۱۰]. ایلیدهای پیریدین یک واکنش گر بسیار خوب برای واکنش‌های حلقه زایی از طریق واکنش تراکم مایکل می‌باشند. این ترکیب‌ها همچنین برای سنتز حلقه‌های ۵ عضوی اکسیژن دار و نیتروژن دار به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱].

دی‌هیدروفوران‌ها ترکیبات مهم هتروسیکلی هستند که سنتز آنها در محدوده وسیعی از فعالیت‌های بیولوژیکی دارای اهمیت و ساختار پایه بسیاری از محصولات طبیعی است. در گذشته سنتز دی‌هیدروفوران‌ها در مجاورت کاتالیزگرهای  $I_2/K_2S_2O_8$  [۱۲]، آمونیوم استات و استیک اسید [۱۳]،  $[BMIm]OH$  [۱۴]، تری اتیل آمین [۱۵]، نمک ایمیدازولینیوم [۱۶]، سدیم هیدروکسید [۱۷] و استفاده از امواج فراصوت [۱۸] گزارش شده است. برخی از این روش‌ها دارای زمان طولانی واکنش بوده و همچنین از کاتالیزگرهای سمی و غیربرگشت پذیر استفاده می‌کنند. سنتز ترکیبات زیست فعال، باید آسان، انعطاف پذیر و مفید برای محیط زیست باشد. با توجه به گسترش نانوفناوری و همچنین ارایه کاربرد جدیدی از نانوکاتالیزگرها، در ادامه تلاش‌های قبلی در مورد سنتز ترکیب‌های ناجور حلقه اکسیژن دار و نیتروژن دار [۱۹-۲۲]، در این پژوهش تراکم همزمان و تک ظرف ایلید پیریدینیوم فناسیل برمید با مشتق‌های بنزآلدهید و ۴-هیدروکسی کومارین به منظور تهیه مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one در مجاورت نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. این روش بهینه شده به عنوان اولین گزارش نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید در تهیه مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one می‌باشد (طرح ۱).



طرح ۱. سنتز دیاستروگزینه مشتق‌های ترانس-۲,۳-دی‌هیدروفوران در مجاورت نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید

## ۲-بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق، از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این مواد شیمیایی شامل مشتق‌های بنزآلدهید، فناسیل برمید، پیریدین، ۴-هیدروکسی کومارین، نانو سیلیس، فسفو تنگستیک اسید و حلال‌ها جهت تست‌های اولیه، شامل استونیتریل، اتانول، DMF و THF می‌باشند. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل استفاده شده است. دمای ذوب محصول‌های سنتز شده با دستگاه نقطه‌ای ذوب THERMO SCIENTEFIC 9100 اندازه‌گیری شده است. طیف IR توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز FT-IR-8400s مدل shimadzu و با استفاده از قرص KBr گزارش شده است. آنالیز BET با دستگاه BET mini sorb II در دانشگاه پیام نور اردکان انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز (EDS) توسط دستگاه Phenom ProX مجهز به EDS در پژوهشکده نانو ساختارهای دانشگاه پیام نور یزد مورد آنالیز قرار گرفتند. طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای برخی ترکیب‌ها بوسیله دستگاه NMR مدل Ultrashield 400 ساخت شرکت BRUKER آلمان در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان ثبت شده‌اند. آنالیز ICP-OES با استفاده از دستگاه PlasmaQuant PQ 9000 اندازه‌گیری شدند. طیف XRD با استفاده از دستگاه Bruker D8ADVANCE در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان ثبت شده‌اند.

## ۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی

## ۲-۲-۱- روش عمومی سنتز مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one

مخلوطی از فناسیل برمید (یک میلی‌مول) و پیریدین (یک میلی‌مول)، یکی از مشتق‌های بنزآلدهید (یک میلی‌مول)، ۴-هیدروکسی کومارین (یک میلی‌مول) و نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید را به مقدار ۰/۰۱ گرم به یک لوله آزمایش دربار اضافه می‌کنیم. لوله آزمایش در بسته را داخل حمام روغن بر روی هیتر تحت شرایط دمایی ۱۰۰ درجه سانتیگراد رفلاکس می‌کنیم. پیشرفت واکنش را با روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی می‌کنیم. بعد از اتمام و سرد شدن مخلوط واکنش، رسوب دومی شکل می‌گیرد. برای جداسازی کاتالیزگر، مقدار کمی دی‌کلرومتان به داخل لوله آزمایش ریخته و با کمی حرارت و هم‌زدن به جز کاتالیزگر، بقیه مخلوط واکنش در آن حل می‌شود. با کاغذصافی کاتالیزگر را جداسازی کرده و محلول زیر آن را آنقدر حرارت می‌دهیم تا به حداقل میزان خود برسد. مقدار کمی اتانول جهت نوبلور کردن به آن می‌افزاییم مجدد آن را چند دقیقه حرارت داده و سپس محلول را سرد می‌کنیم. رسوب ته‌نشین شده را جدا کرده و با آب شستشو داده و داخل دستگاه آن را خشک می‌کنیم.

۲-۲-۲- داده‌های طیفی محصولات جدید

**(2S,3S)-Benzoyl-3-(4-dimethylamino-phenyl)-2,3-dihydro-furo[3,2-c]chromen-4-one**

IR (KBr disk):  $\nu$  ۱۷۲۴ (C=O استر), ۱۶۴۷ (C=O کتون), ۱۶۰۸ (C=C), ۱۲۳۸ (C-N), ۱۲۲۶ (C-O)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۲/۸۵ (s, 6H), ۴/۳۹ (d, 1H,  $^3J=4$  Hz), ۶/۴۵ (d, 1H,  $^3J=4$  Hz), ۶/۹۴ (d, 1H,  $^3J=8.4$  Hz), ۶/۷۱ (d, 1H,  $^3J=8.4$  Hz), ۷/۳۱ (d, 1H,  $^3J=8.1$  Hz), ۷/۵۴ (d, 1H,  $^3J=8.1$  Hz), ۷/۳۱-۷/۸۹ (m, 9H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۴۳/۶, ۷۸/۴, ۱۲۸/۴, ۱۲۸/۶, ۱۲۵/۹, ۱۲۶/۹, ۱۲۸/۴, ۱۲۹/۴, ۱۲۹/۸, ۱۳۰/۹, ۱۳۱/۴, ۱۳۳/۴, ۱۳۴/۸, ۱۴۰/۹, ۱۴۵/۹, ۱۴۷/۵, ۱۴۸/۷, ۱۴۹/۹, ۱۵۵/۸, ۱۵۷/۹, ۱۶۰/۴, ۱۷۶/۹, ۱۹۲/۷ ppm., Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ : C: ۷۵/۹۰, H: ۵/۱۴; Found: C: ۷۵/۷۷, H: ۵/۱۵.

**(2S,3S)-2-Benzoyl-3-(3,4-dihydroxy-phenyl)-2,3-dihydro-furo[3,2-c]chromen-4-one**

IR (KBr disk):  $\nu$  ۳۵۴۹ (OH), ۱۶۸۵ (C=O استر), ۱۶۳۹ (C=O کتون), ۱۶۰۱ (C=C), ۱۰۵۳ (C-O)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۴/۴۱ (d, 1H,  $^3J=4.0$  Hz), ۶/۵۰ (d, 1H,  $^3J=4.0$  Hz), ۶/۶۰ (d, 1H,  $^3J=8.0$  Hz), ۶/۷۱ (d, 1H,  $^3J=8.0$  Hz), ۷/۴۶ (q, 4H), ۷/۵۷ (t, 4H), ۷/۷۲ (t, 2H), ۷/۸۶ (q, 3H), ۸/۹۸ (s, 1H), ۹/۰۲ (s, 1H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۳۸/۷, ۸۲/۷, ۹۳/۶, ۱۱۷/۴, ۱۲۱/۴, ۱۲۱/۹, ۱۲۲/۵, ۱۲۳/۴, ۱۲۵/۶, ۱۲۵/۹, ۱۲۸/۴, ۱۲۸/۶, ۱۲۹/۱, ۱۳۴/۲, ۱۳۴/۷, ۱۳۷/۷, ۱۴۲/۰, ۱۴۲/۹, ۱۴۳/۶, ۱۵۵/۶, ۱۵۵/۹, ۱۵۶/۳, ۱۵۹/۳, ۱۶۶/۷, ۱۹۹/۱ ppm., Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_6$ : C: ۷۲/۰۰, H: ۴/۰۳; Found: C: ۷۲/۱۰, H: ۴/۰۵.

**(2S,3S)-2-Benzoyl-3-(2-hydroxy-phenyl)-2,3-dihydro-furo[3,2-c]chromen-4-one**

IR (KBr disk):  $\nu$  ۳۴۹۰ (OH), ۱۷۲۰ (C=O استر), ۱۶۸۹ (C=O کتون), ۱۶۵۱ (C=C), ۱۲۲۲ (C-O)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۳/۷۵ (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), ۳/۸۳ (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), ۴/۵۲ (d, 1H,  $^3J=4.3$  Hz), ۶/۴۲ (d, 1H,  $^3J=4.3$  Hz), ۶/۹۲ (s, 1H, Ar), ۶/۹۹ (d, 1H,  $^3J=8.1$ ), ۷/۲۱ (d, 1H,  $^3J=8.1$  Hz), ۷/۵۰-۸/۰۰ (m, 9H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۳۹/۱, ۸۴/۷, ۱۱۴/۶, ۱۱۵/۹, ۱۱۶/۴, ۱۱۶/۷, ۱۱۹/۳, ۱۲۱/۶, ۱۲۳/۳, ۱۲۵/۴, ۱۲۸/۴, ۱۲۸/۶, ۱۲۸/۹, ۱۲۹/۳, ۱۳۰/۳, ۱۳۳/۱, ۱۳۴/۲, ۱۳۴/۷, ۱۴۴/۵, ۱۴۵/۶, ۱۵۲/۱, ۱۶۱/۶, ۱۶۷/۹, ۱۹۷/۳ ppm., Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_5$ : C: ۷۴/۹۹, H: ۴/۲۰; Found: C: ۷۴/۸۱, H: ۴/۱۸.

**(2S,3S)-2-Benzoyl-3-(2,5-dimethoxy-phenyl)-2,3-dihydro-furo[3,2-c]chromen-4-one**

IR (KBr disk):  $\nu$  ۱۷۲۰ (C=O استر), ۱۷۰۸ (C=O کتون), ۱۶۴۳ (C=C), ۱۱۰۳ (C-O)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ۳/۷۵ (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), ۳/۸۳ (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), ۴/۵۲ (d, 1H,  $^3J=4.3$  Hz), ۶/۴۲ (d, 1H,  $^3J=4.3$  Hz), ۶/۹۲

(s, 1H, Ar), ۶/۹۲ (d, 1H,  $^3J=8.1$  Hz), ۷/۰۸ (d, 1H,  $^3J=8.1$  Hz), ۷/۳۹-۸/۰۵ (m, 9H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  ۳۹/۵, ۵۶/۱, ۵۶/۴, ۸۴/۷, ۹۳/۸, ۱۰۹/۴, ۱۱۲/۵, ۱۱۵/۹, ۱۱۶/۴, ۱۲۱/۴, ۱۲۳/۴, ۱۲۵/۴, ۱۲۸/۳, ۱۲۸/۵, ۱۲۸/۹, ۱۲۹/۲, ۱۲۹/۹, ۱۳۱/۱, ۱۳۳/۵, ۱۳۴/۶, ۱۴۷/۱, ۱۴۹/۶, ۱۵۲/۵, ۱۶۱/۳, ۱۶۷/۰, ۱۹۷/۱ ppm., Anal. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>: C: ۷۲/۸۹, H: ۴/۷۱; Found: C: ۷۲/۹۲, H: ۴/۶۹.

**(2S,3S)-2-Benzoyl-3-(3-hydroxy-4-methoxy-phenyl)-2,3-dihydro-furo[3,2-c]chromen-4-one**

IR (KBr disk):  $\nu$  ۳۴۹۵ (OH), ۱۷۰۸ (C=O استر), ۱۷۰۰ (C=O کتون), ۱۶۵۱ (C=C), ۱۰۸۷ (C-O) cm<sup>-1</sup>,  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ۳/۸۳ (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), ۴/۶۰ (d, 1H,  $^3J=4.0$  Hz), ۵/۵۹ (s, 1H, OH), ۶/۷۱ (d, 1H,  $^3J=4.0$  Hz), ۶/۶۰-۷/۹۰ (m, 12H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ۴۱/۵, ۵۶/۱, ۸۴/۶, ۹۴/۱, ۱۱۲/۱, ۱۱۴/۸, ۱۱۶/۱, ۱۱۶/۴, ۱۲۲/۳, ۱۲۲/۹, ۱۲۶/۴, ۱۲۸/۹, ۱۲۹/۳, ۱۲۹/۶, ۱۳۳/۹, ۱۳۴/۹, ۱۳۵/۶, ۱۴۷/۱, ۱۴۸/۵, ۱۵۰/۱, ۱۵۳/۲, ۱۶۲/۳, ۱۶۷/۳, ۱۹۷/۱ ppm., Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: C: ۷۲/۴۶, H: ۴/۳۸; Found: C: ۷۲/۴۰, H: ۴/۴۰.

**(2S,3S)-2-Benzoyl-3-(2,3-dimethoxy-phenyl)-2,3-dihydro-furo[3,2-c]chromen-4-one**

IR (KBr disk):  $\nu$  ۱۷۲۰ (C=O استر), ۱۶۹۷ (C=O کتون), ۱۶۴۷ (C=C), ۱۱۲۷ (C-O) cm<sup>-1</sup>,  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  ۳/۷۵ (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), ۳/۸۹ (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), ۴/۰۵ (d, 1H,  $^3J=4.1$  Hz), ۶/۵۴ (d, 1H,  $^3J=4.1$  Hz), ۶/۸۹ (d, 1H,  $^3J=8.2$  Hz), ۶/۹۵ (dd, 1H,  $^3J=8.2, 7.9$  Hz), ۷/۰۱ (d, 1H,  $^3J=7.9$  Hz), ۷/۳۰-۷/۹۰ (m, 9H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  ۴۰/۱, ۵۶/۴, ۵۶/۶, ۸۵/۱, ۹۳/۲, ۱۱۰/۱, ۱۱۲/۱, ۱۱۶/۱, ۱۲۱/۴, ۱۲۴/۴, ۱۲۵/۳, ۱۲۸/۴, ۱۲۸/۹, ۱۲۹/۳, ۱۲۹/۹, ۱۳۰/۲, ۱۳۴/۵, ۱۳۵/۶, ۱۴۷/۰, ۱۵۰/۵, ۱۵۴/۱, ۱۶۲/۶, ۱۶۶/۶, ۱۹۸/۷ ppm., Anal. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>: C: ۷۲/۸۹, H: ۴/۷۱; Found: C: ۷۲/۹۴, H: ۴/۷۰.

**(2S,3S)-2-benzoyl-3-((2S,3S)-2-benzoyl-3-phenyl-2H-furo[3,2-c]chromen-4(3H)-one)-2H-furo[3,2-c]chromen-4(3H)-one**

IR (KBr disk):  $\nu$  ۱۷۲۴ (C=O استر), ۱۷۰۱ (C=O کتون), ۱۶۵۱ (C=C), ۱۰۹۱ (C-O) cm<sup>-1</sup>,  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ۴/۶۴ (d, 1H,  $^3J=4.0$  Hz), ۵/۹۸ (d, 1H,  $^3J=4.0$  Hz), ۷/۳۰-۷/۸۰ (m, 11H, Ar) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ۳۸/۴, ۸۴/۷, ۹۳/۸, ۱۱۵/۹, ۱۱۶/۴, ۱۲۳/۳, ۱۲۵/۴, ۱۲۷/۶, ۱۲۸/۱, ۱۲۸/۴, ۱۲۸/۹, ۱۲۹/۴, ۱۲۹/۹, ۱۳۰/۵, ۱۳۳/۱, ۱۳۴/۲, ۱۳۷/۸, ۱۵۲/۶, ۱۶۱/۹, ۱۶۷/۲, ۱۹۸/۱ ppm., Anal. Calcd for C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>: C: ۷۶/۵۹, H: ۳/۹۸; Found: C: ۷۶/۶۲, H: ۴/۰۱.

### ۲-۲-۳- روش ساخت کاتالیزگر Nano SiO<sub>2</sub>@PTA

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۱ گرم نانو ذرات سیلیس فعال شده در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه می‌کنیم. سپس مقدار ۰/۳ گرم فسفوتنگستیک اسید را به آرامی به این مخلوط اضافه کرده و به مدت ۱۲ ساعت در درمای محیط تحت هم‌زدن قرار می‌دهیم. در پایان این مخلوط را به منظور خشک شدن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌کنیم.

### ۳- نتایج و بحث

اولین و اساسی‌ترین گام برای انجام هر نوع پژوهش، ارزیابی طراحی جامع و کامل می‌باشد که می‌توان آن را جهت‌یابی پژوهشی بیان نمود. در این پژوهش، نانوذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید در تهیه ترکیب‌های ناجورحلقه حاوی اتم اکسیژن به عنوان کاتالیزگر به کار رفتند. استفاده از نانو ذرات به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن و پرنرژی و همچنین کاتالیزگری که قابلیت بازیافت و جداسازی بسیار راحتی را دارد در تهیه ترکیب‌های حاوی اتم اکسیژن مثل مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one به عنوان ترکیب‌های فعال زیست‌شناختی و حدواسط‌های مهم سنتزی اهمیت پژوهش در این مقاله را نشان می‌دهد. در ابتدا به منظور بررسی نیاز واکنش به کاتالیزگر، تراکم چهارجزیی بین فناسیل برمید، پیریدین، ۴-هیدروکسی کومارین و بنزآلدئید را بدون کاتالیزگر در شرایط بدون حلال در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار دادیم. مطالعه اولیه نشان داد که پس از گذشت ۲ ساعت هیچ محصولی به جز ایلید فناسیل پیریدینیوم برمید تشکیل نگردید (جدول ۱-۱ ردیف ۱). در ادامه همان واکنش قبل در مجاورت ۰/۰۱ گرم کاتالیزگر نانوسیلیکا فسفوتنگستیک اسید تکرار شد. در این مرحله بطور شگفت‌انگیز محصول در مدت ۴۵ دقیقه با بازده ۹۰ درصد تشکیل شد (جدول ۱-۱ ردیف ۲). در ادامه و به منظور بررسی اثر فسفوتنگستیک اسید، نانوذرات سیلیس به تنهایی مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج بیانگر این بود که این کاتالیزگرها به تنهایی قادر به انجام واکنش نسبت به نانوسیلیکا فسفوتنگستیک اسید از نظر زمان و بازده نمی‌باشند (جدول ۱-۱ ردیف ۳ و ۴).

جدول ۱- انتخاب و ارزیابی کاتالیزگر مناسب برای واکنش

ردیف	کاتالیزگر*	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)
۱	بدون کاتالیزگر	۱۲۰	—
۲	نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید	۴۵	۹۰
۳	فسفوتنگستیک اسید	۴۵	۷۵
۴	نانو سیلیس	۴۵	۵۰

\* ۰/۰۱ گرم از هر کاتالیزگر

نتایج به دست آمده ما را تشویق به انجام واکنش در حلال‌های مختلف نمود. به این منظور واکنش تراکم چهارجزیی بین فناسیل برمید، پیریدین، ۴-هیدروکسی کومارین و بنزآلدئید را در حلال‌های قطبی مختلف انجام دادیم (جدول ۲). نتایج نشان می‌دهد که استفاده از حلال باعث پیشرفتی در واکنش حتی در مجاورت کاتالیزگر نشده است (جدول ۲-۲ ردیف‌های ۲-۵). این

به این معناست که عدم وجود حلال در واکنش به دلیل تمرکز بالای مواد در سطح کاتالیزگر نقش به سزایی دارد. دلیل عدم انجام واکنش در حلال (به جز آب) عدم انحلال ایلید فناسیل پیریدینیوم برمید در این حلال ها می باشد. در حلال آب واکنش با بازده ۳۵ درصد از محصول تشکیل شده و آن به دلیل انحلال ایلید فناسیل پیریدینیوم برمید در آب می باشد که واکنش را به مقدار جزئی پیش برده است.

جدول ۲- ارزیابی حلال های مختلف

ردیف	حلال	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)
۱	آب	۱۸۰	۳۵
۲	اتانول	۱۸۰	—
۳	استونیتریل	۱۸۰	—
۴	دی متیل فرمامید	۱۸۰	—
۵	تترا هیدرو فوران	۱۸۰	—
۶	بدون حلال	۴۵	۹۰

در مرحله بعد بهینه سازی کاتالیزگر در مجاورت مقادیر مختلفی از نانو کاتالیزگر در شرایط مختلف دمایی انجام و واکنش از لحاظ بازده و زمان انجام واکنش بررسی شد (جدول ۳). بهترین نتیجه انجام واکنش، در شرایط دمایی ۱۰۰ درجه سانتیگراد و استفاده از ۰/۰۱ گرم نانو کاتالیزگر ساخته شده تحت شرایط بدون حلال بدست آمد (جدول ۳، ردیف ۳).

جدول ۳- مقایسه مقادیر کاتالیزگر و دماهای مختلف در سنتز محصول شماره ۱ در شرایط بدون حلال

ردیف	مقدار کاتالیزگر (گرم)	زمان واکنش (دقیقه)	دما (°C)	بازده محصول (%)
۱	۰/۰۵	۴۵	۱۰۰	۷۰
۲	۰/۰۳	۴۵	۱۰۰	۷۰
۳	۰/۰۱	۴۵	۱۰۰	۹۰
۴	۰/۰۱	۴۵	۵۰	۲۰
۵	۰/۰۱	۴۵	۸۰	۴۵
۶	۰/۰۱	۴۵	۱۱۰	۸۰

بر پایه نتایج به دست آمده، به منظور بررسی کلی بودن روش و نتایج بهینه سازی واکنش، تراکم چهار جزئی بین فناسیل برمید، پیریدین، ۴-هیدروکسی کومارین و مشتق های بنزالدهید در مجاورت نانوسیلیکا فسفوتنگستیک اسید انجام و نتایج در جدول ۴ خلاصه شد.

جدول ۴- تهیه مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one در مجاورت نانو کاتالیزگر در دمای ۱۰۰ درجه\*

ردیف	آلدهید	زمان واکنش (دقیقه)	بازده محصول** (%)	دمای ذوب (°C)	
				تجربی	گزارش شده
۱	بنزآلدهید	۴۵	۹۰	۱۹۵-۱۹۷	۱۹۶-۱۹۸ [۱۴]
۲	۳-متوکسی بنزآلدهید	۹۰	۷۳	۱۵۰-۱۵۵	۱۵۲-۱۵۱ [۱۴]
۳	۴-متوکسی بنزآلدهید	۸۰	۷۵	۱۸۰-۱۸۱	۱۸۲-۱۸۳ [۱۴]
۴	۲-کلرو بنزآلدهید	۷۵	۷۲	۱۹۱-۱۹۴	۱۷۰-۱۷۳ [۱۳]
۵	۴-کلرو بنزآلدهید	۸۵	۵۵	۱۷۱-۱۷۴	۱۷۱-۱۷۲ [۱۴]
۶	۴-متیل بنزآلدهید	۹۰	۶۷	۱۵۲-۱۵۴	۱۵۳-۱۵۵ [۱۵]
۷	۴-دی متیل آمینو بنزآلدهید	۹۰	۵۵	۱۶۵-۱۶۹	-
۸	۳،۴-دی هیدروکسی بنزآلدهید	۹۰	۶۵	۲۲۲-۲۲۵	-
۹	۲-هیدروکسی بنزآلدهید	۱۱۰	۹۶	۱۵۱-۱۵۳	-
۱۰	۵،۲-دی متوکسی بنزآلدهید	۶۰	۷۳	۱۲۶-۱۲۸	-
۱۱	۳-هیدروکسی-۴-متوکسی بنزآلدهید	۹۵	۹۲	۲۱۶-۲۱۸	-
۱۲	۳-متیل بنزآلدهید	۱۱۰	۶۵	۱۹۳-۱۹۶	۱۹۴-۱۹۶ [۱۵]
۱۳	۳،۲-دی متوکسی بنزآلدهید	۹۰	۸۵	۱۷۷-۱۷۹	-
۱۴	ترفتال آلدهید	۶۰	۶۲	۲۹۶-۳۰۱	-

\*آلدهید (۱/۰ میلی مول)، فناسیل برمید (۱/۰ میلی مول)، پیریدین (۱/۰ میلی مول)، ۴-هیدروکسی کومارین (۱/۰ میلی مول)، نانو کاتالیزگر (۰/۰۱ گرم).

\*\*بازدهی محصول جدا شده بر مبنای مقدار مول مصرفی آلدهید محاسبه شده است.

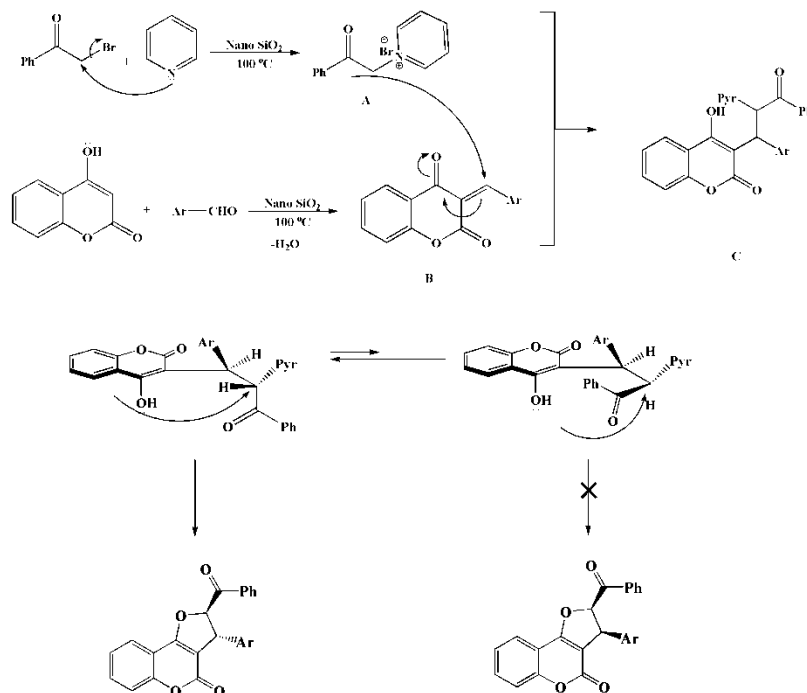
همانطور که مشاهده می شود واکنش مورد نظر با آلدهیدهای مختلف به خوبی انجام شد و مشتق‌های ترانس-۲،۳-دی هیدروفوران با بازده خوب و در زمان نسبتاً کوتاهی نسبت به گزارش‌های قبلی [۱۴] به دست آمد. همچنین کاهش مصرف پیریدین نسبت به گزارش‌های قبلی نیز با مجاورت این نانو کاتالیزگر حائز اهمیت می باشد. با توجه به نتایج خلاصه شده در جدول ۴، ماهیت استخلاف روی حلقه آلدهید آروماتیک تاثیر به سزایی در بازده واکنش نشان نمی دهد. این نتایج نشان می دهد که کاتالیزگر نانوسیلیکا فسفونگستیک اسید می تواند به عنوان یک کاتالیزگر جدید و بسیار مناسب برای تهیه مشتق‌های ترانس-۲،۳-دی هیدروفوران مورد استفاده قرار بگیرد.

### ۳-۱ بررسی مکانسیم واکنش تهیه مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one

اگر چه مکانسیم دقیقی برای این واکنش مشخص نیست ولی بر اساس شواهد و مطالعات، مکانسیم پیشنهادی به منظور بررسی دیاستروگزینی واکنش در طرح زیر آورده شده است (طرح ۲). در اولین مرحله با حمله نوکلئوفیلی پیریدین به فناسیل برمید، ایلید فناسیل پیریدینیوم برمید به صورت درجا ساخته می شود. این ترکیب در اثر حرارت و به واسطه کمک کاتالیزگر و یون برمید می تواند به فرم آنیونی و انولی (A) در بیاید. از طرف دیگر ۴-هیدروکسی کومارین و آلدهید واکنش تراکم نووناگل را انجام داده و حدواسط (B) را تولید می کند. در ادامه حدواسط‌های A و B دستخوش تراکم مایکل شده و حدواسط C را ایجاد می کند.



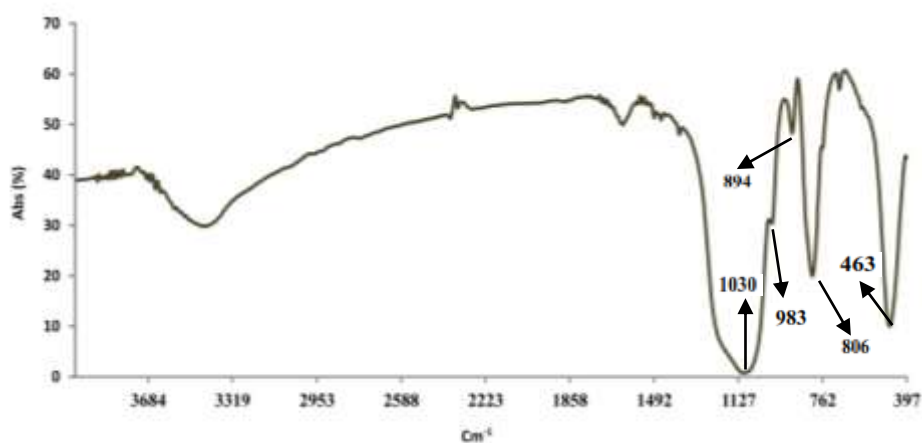
این حدواسط دو مسیر برای حلقه زایی دارد: مسیر اول (a) به دلیل تشکیل حلقه سه عضوی و دارای فشار زاویه‌ای سیکلو پروپان امکان پذیر نیست. در مسیر دوم (b) با توجه به وجود ۲ کانفورمر E و D در ترکیب C، دو مسیر برای حلقه‌زایی وجود دارد. با توجه به اینکه در کانفورمر D گروه‌های حجیم حالت آنتی نسبت به هم دارند و از نظر انرژی نسبت به دیگر کانفورمر پایدارتر است، در نتیجه کانفورمر D تشکیل حلقه داده و محصول F را تولید می‌کند.



طرح ۲. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one

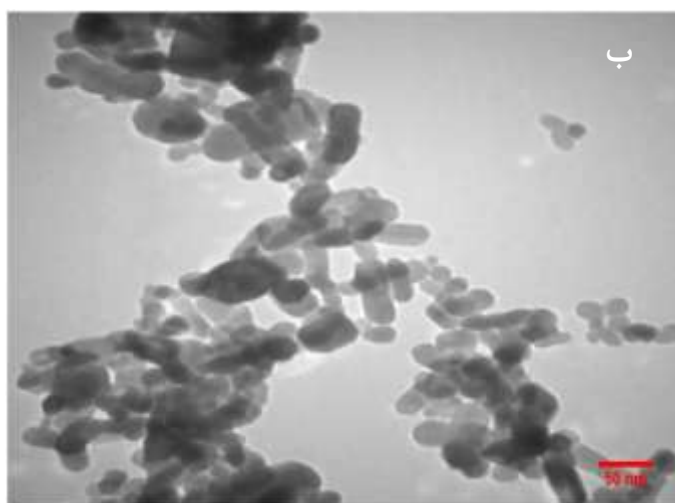
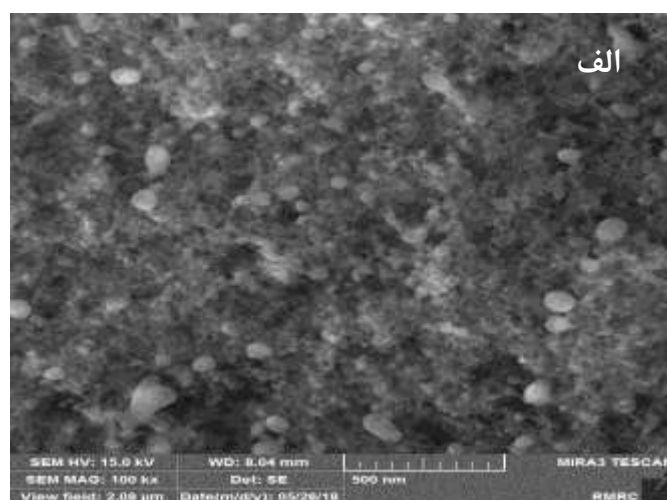
### ۳-۲ بررسی مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید

استفاده از اسیدهای جامد، حرکتی به سمت شیمی سبز را به همراه دارند و از این رو مورد توجه بسیاری از شیمیدانان قرار گرفته‌اند. سادگی فرایند تولید کاتالیزگر، کاهش مشکلات خوردگی و حفظ محیط زیست از جمله مزایای استفاده از کاتالیزگرهای اسید جامد در مقابل اسید مایع می‌باشد. علاوه بر موارد فوق استفاده از بسترهای نانو در کنار اسیدهای جامد قابلیت‌ها و کاربردهای این مواد را به شدت افزایش می‌دهد. در طیف فروسرخ این کاتالیزگر (شکل ۱) فرکانس ارتعاش کششی پیوند P-O در ناحیه  $1107 \text{ cm}^{-1}$  به صورت یک پیام بلند و پهن ظاهر شده ظاهر شده‌است. پیام ظاهر شده در ناحیه  $983 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی پیوند  $W-O_t$  (انتهایی) می‌باشد. پیام ظاهر شده در ناحیه  $894 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی فلز اکسیژن که به صورت مرکزی می‌باشد ( $W-O_c-W$ ) و پیام ظاهر شده در ناحیه  $806 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند (لبه‌ای)  $W-O_c-W$  می‌باشد.

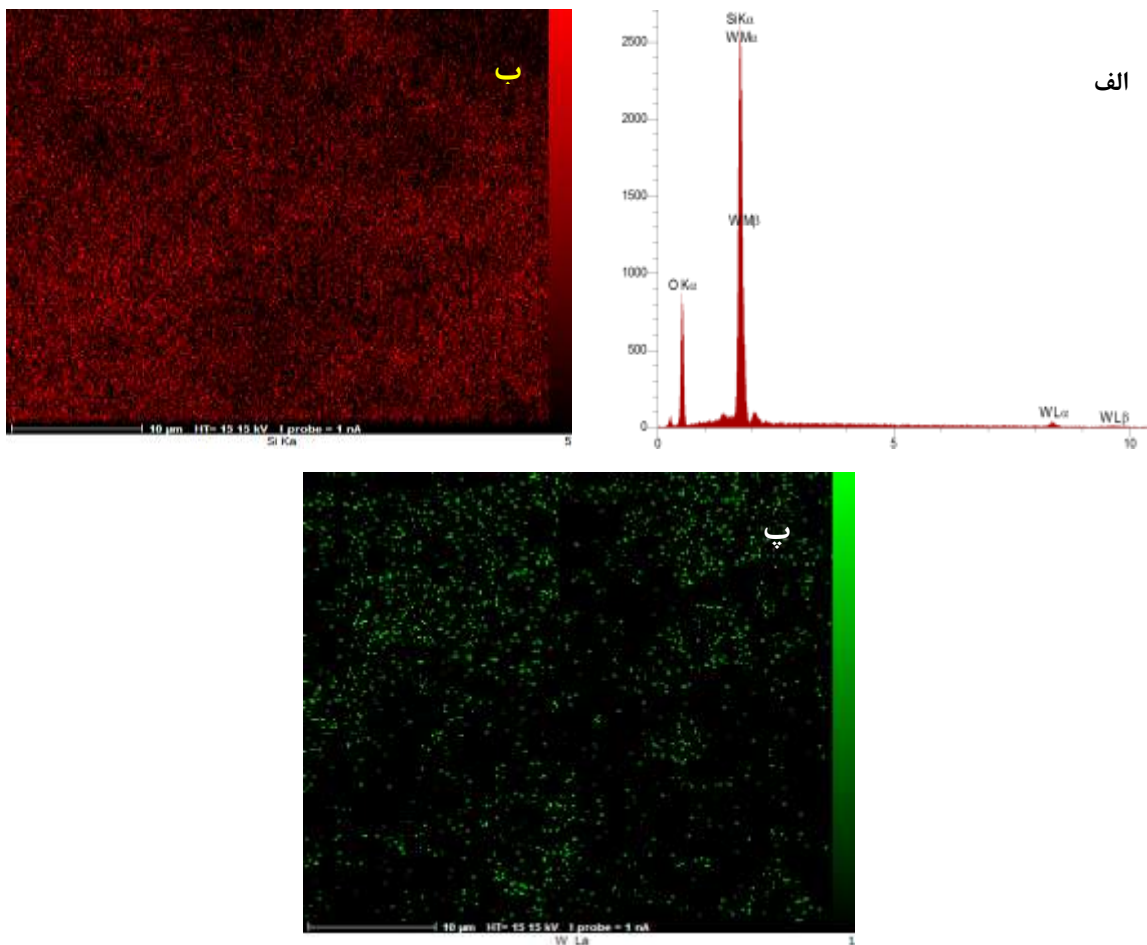


شکل ۱- تصویر FT-IR نانو ذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید

در شکل زیر (شکل ۲) تصویر SEM و TEM نانوذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید ساخته شده مشاهده می‌شود. تصاویر الف و ب نشان می‌دهد که نانو کاتالیزگر ساخته شده به صورت کروی و دارای اندازه حدود ۲۰-۳۰ نانومتر است.

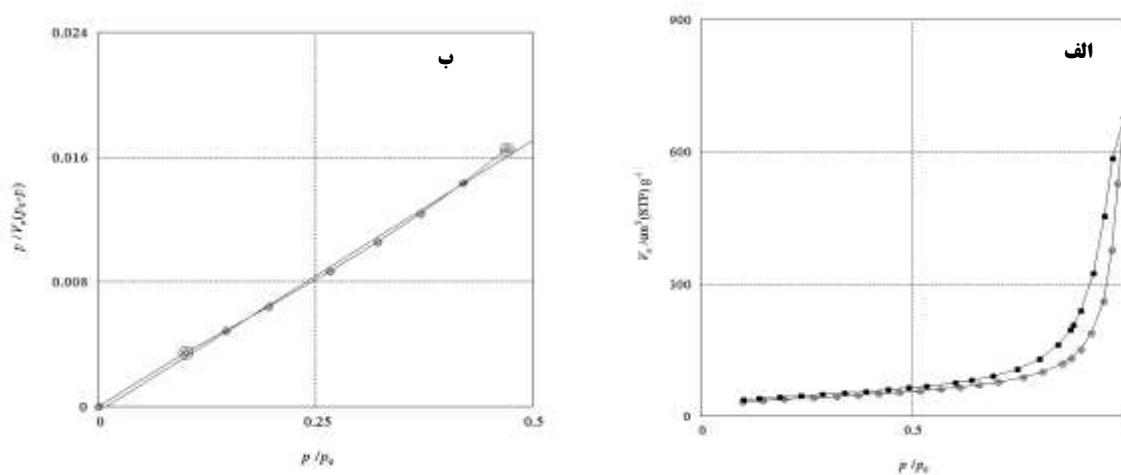


شکل ۲- تصویر SEM (الف) و TEM (ب) نانو ذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید



شکل ۳- تصویر EDS (الف) و EDS-Map (ب و پ) نانو ذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید

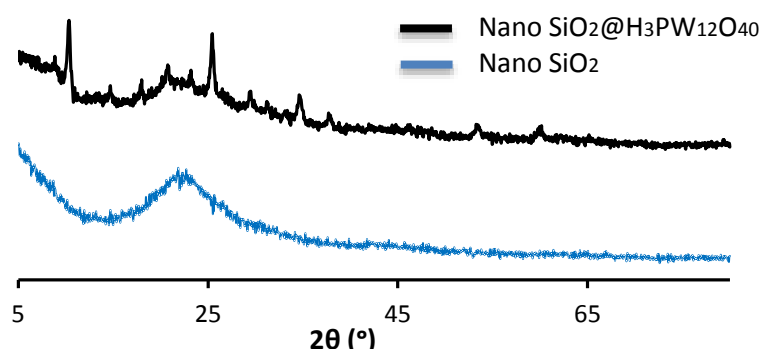
تصویر EDS و تصویر نقشه عنصری نانوذرات کاتالیزگر را در شکل ۳-الف-پ مشاهده می کنید. همانطور که مشخص است، نمونه دارای عناصر سیلیسیم، اکسیژن و تنگستن می باشد (شکل ۳- الف). تصویر نقشه عنصری کاتالیزگر (شکل ۳- ب و پ) نیز پراکندگی تقریباً یکنواخت فسفوتنگستیک اسید را روی بستر نانو ذرات سیلیس نشان می دهد.



شکل ۴- تصاویر مربوط به آنالیز BET کاتالیزگر: الف: ایزوترم لانگمویر- ب: نمودار BET

اندازه گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیزگرها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانو لوله‌ها می‌باشد. از این رو روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره نمود. در شکل ۴ نمودار جذب-واجذب و همچنین نمودار BET نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید را مشاهده می‌کنید. نمودار جذب-واجذب (شکل ۴ الف) از نوع III بوده و نشان دهنده این است که کاتالیزگر مورد نظر دارای قدرت جذب سطحی خوبی را برخوردار است. یکی از پارامترهای بسیار مهم و ویژه در نانو کاتالیزگرها سطح ویژه کاتالیزگر و اندازه و حجم حفرات نانو کاتالیزگر می‌باشد. بر اساس نتایج به دست آمده از نمودار BET (شکل ۴ ب) سطح ویژه نانو کاتالیزگر مورد نظر ۱۲۶ متر مربع بر گرم و اندازه و حجم حفرات به طور تقریبی ۲۷/۵ نانومتر و ۲۹ سانتی‌متر مکعب بر گرم به دست آمده است.

به منظور درک بهتر ساختار نانو کاتالیست سیلیکا فسفوتنگستیک اسید، آنالیز پراش پرتوی ایکس نانو ذرات سیلیس و نانو ذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید در شکل ۵ ارائه شده است. در این شکل پیام پهنی برای نانو ذرات سیلیس در زاویه ۲۱/۵۰ درجه بیانگر ساختار غیرکریستالی نانو ذرات سیلیس مورد استفاده می‌باشد.

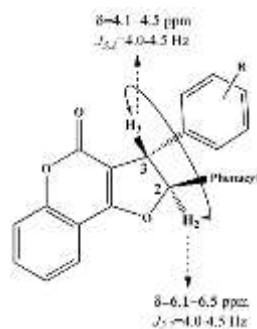


شکل ۵- تصویر مربوط به آنالیز XRD نانو ذرات سیلیس و کاتالیزگر

در شکل فوق تصویر پراش پرتوی ایکس نانو ذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید نیز نمایان است. زوایای ۱۴/۶۵، ۱۷/۸۲، ۲۵/۴۳، ۱۰/۵۴ درجه مربوط به وجود فسفوتنگستیک اسید در کاتالیزگر است.

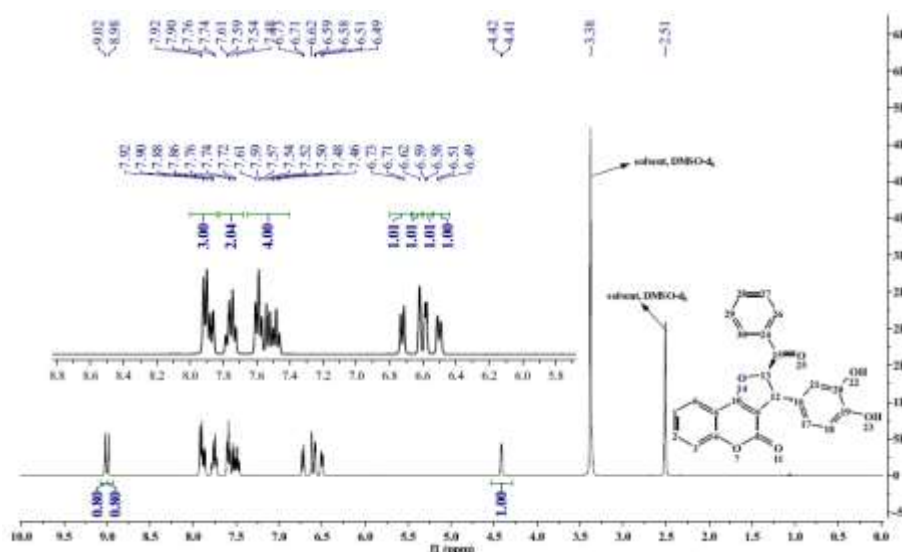
### ۳-۳ بررسی طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و فروسرخ ترکیب شماره ۸

شیمی فضایی ترانس، برای مشتق‌های ساخته شده از روی ثابت کوپلاژ رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن پروتون‌های مستقر بر روی کربن‌های  $C_2$  و  $C_3$  به اثبات رسیده است. ثابت کوپلاژ  $J_{F,H}$  برای ایزومر ترانس در محدوده ۴۰-۴/۵ می باشد (شکل ۶) که مقدار ثابت کوپلاژ برای ترکیب سیس به مقدار ۱۰ Hz گزارش شده است [۱۷].



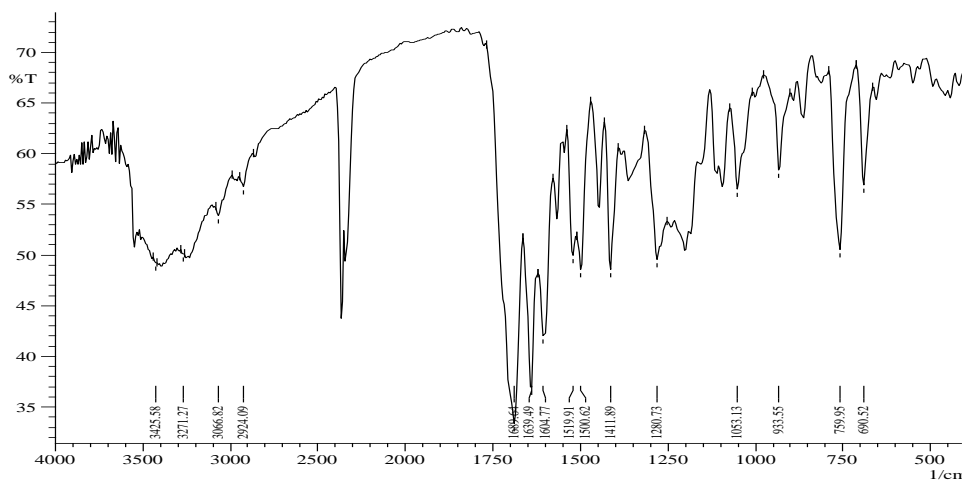
شکل ۶ ساختار و ثابت‌های کوپلاژ

به منظور بررسی ساختار ترکیب‌های ساخته شده از ترکیب 2,3-Dihydrofuro[2,3-c]chromene-4-one طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن گرفته و مورد ارزیابی قرار دادیم. همانطور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ترکیب شماره ۸ در ناحیه ۰-۱۰ ppm و ناحیه وسیع شده ۶-۹ ppm را مشاهده می‌کنید. پیام دو شاخه در ناحیه ۴/۴۱ ppm مربوط به هیدروژن شماره ۱۲ بوده که با هیدروژن شماره ۱۳ در ناحیه ۶/۵۸ ppm با ثابت کوپلاژ ۴ Hz شکافته شده است. دلیل این که هیدروژن شماره ۱۳ جابجایی شیمیایی بالای خود را نشان داده است همجواری با دو گروه الکترون کشنده اکسیژن و گروه کربونیل کتونی می‌باشد. دو پیام دوشاخه نواحی ۶/۵۰ ppm و ۶/۷۲ ppm مربوط به هیدروژن های ۱۷ و ۱۸ بوده که با ثابت کوپلاژ ۸ Hz می‌باشد. هیدروژن شماره ۱۸ به دلیل اثر رزونانسی گروه هیدروکسی در موقعیت ارتو در جابجایی شیمیایی کمتری نسبت به هیدروژن ۱۷ واقع شده است. پیام یکتایی در جابجایی شیمیایی ۶/۶۲ ppm مربوط به هیدروژن شماره ۲۱ می‌باشد. دو پیام نزدیک به هم در جابجایی شیمیایی ۹/۱ - ۸/۹ ppm مربوط به گروه های هیدروکسی است که به دلیل پیوند هیدروژنی با حلال به میدان ضعیف منتقل شده‌اند. پیام های چند شاخه ناحیه آروماتیک ۷/۴ - ۸ مربوط به ۹ هیدروژن حلقه کومارین و هیدروژن‌های ۲۶ تا ۳۰ می‌باشد.



شکل ۷. طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ترکیب ۸

بطور کلی در طیف فروسرخ این ترکیبات وجود نوار جذبی در ناحیه  $1720-1650 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده‌ی فرکانس کششی پیوندهای  $\text{C}=\text{O}$  استر و کتون، وجود نوار جذبی در ناحیه  $1650-1450 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده‌ی فرکانس کششی  $\text{C}=\text{C}$ ، نوار جذبی در ناحیه  $1110-1050 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده‌ی پیوند کششی  $\text{C}-\text{O}$  می باشد. در طیف زیرقرمز (شکل ۸) ترکیب ۸ پیام های ناحیه  $3450-3200 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی گروه هیدروکسیل حلقه بنزن می باشد. پیام ناحیه  $1685 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل کتونی مزدوج با حلقه است که پیام کربونیل استری را در زیر خود مدفون کرده است. پیام موجود در  $1053 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی پیوند  $\text{C}-\text{O}$  حلقه در هیدروفوران می باشد.



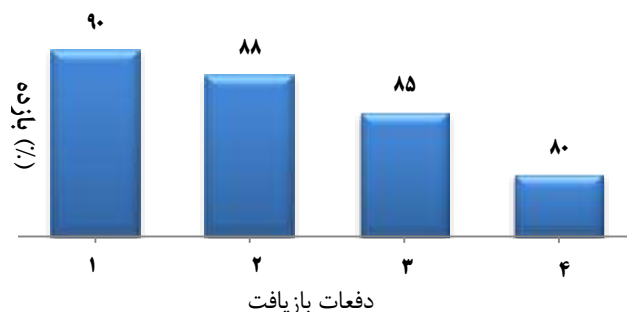
شکل ۸ طیف مادون قرمز ترکیب ۸

یکی دیگر از بارزترین پیام‌ها در طیف فروسرخ ترکیب ۸، وجود نوار جذبی گروه  $\text{OH}$  در ناحیه  $3300 \text{ cm}^{-1}$  می باشد. پیام کششی نسبتاً بلند در ناحیه  $1650-1600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند های  $\text{C}=\text{C}$  می باشد. پیام موجود در  $1110-1050 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی  $\text{C}-\text{O}$  می باشد. دو پیام بلند گروه  $\text{C}=\text{O}$  استری و کتونی در ناحیه  $1720-1650 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است.

### ۳-۳ بررسی بازیافت نانو کاتالیزگر سیلیکا فسفوتنگستیک اسید

در آخرین مرحله از این پژوهش، بازیافت نانوذرات کاتالیزگر و استفاده مجدد از آن را در واکنش مورد بررسی قرار می دهیم (شکل ۹). یکی از مهم ترین مزایای کاتالیزگرهای ناهمگن و جامد امکان بازیافت و استفاده مجدد از آن ها می باشد. به منظور بررسی بازیافت نانوذرات کاتالیزگر و امکان استفاده مجدد از آن، در ابتدا نانوذرات به سادگی از ظرف واکنش جدا شده و سپس برای حذف مواد آلی چندبار با حلال دی کلرومتان شسته شده و به مدت یک ساعت در آن در دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد قرار می دهیم تا خشک شود. سپس از این نانوذرات در همان واکنش استفاده می شود. از آنجا که این نانوذرات در سطح خود گروه های فعال  $\text{OH}$  دارند که می توانند فعالیت شیمیایی سطح را تا میزان بسیار زیادی بالا ببرند، لذا نتایج نشان می دهد که فعالیت

کاتالیزگر نسبت به کاتالیزگر اولیه کاهش قابل توجهی نداشته و این کاهش نیز می تواند ناشی از غیرفعال شدن مکان های فعال کاتالیزگر باشد.



شکل ۹: نمودار عملکرد کاتالیزگر بازیافت شده طی ۴ آزمایش پیاپی

### ۳-۳-۱- بررسی آنالیز پلاسمای جفت شده القایی کاتالیزگر بازیافت شده

به منظور بررسی بیشتر بازیافت این نانوکاتالیزگر از آنالیز پلاسمای جفت شده القایی استفاده شد. به این منظور مقدار مشخص و برابر از نانوکاتالیزگر تازه و ۲ مرتبه بازیافت شده به طور مجزا در ۱ سی سی اسید نیتریک به مدت نیم ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد تحت هم زدن قرار گرفتند. در ادامه به هر کدام ۱۰ سی سی آب مقطر اضافه و با استفاده از کاغذ صافی چند لایه بستر نانو سیلیس جداسازی گردید. زیر صافی به حجم ۵۰ سی سی رسید و با تزریق محلول به دستگاه پلاسمای جفت شده القایی غلظت آنالیت در طول موج نشری تنگستن اندازه گیری شد. نتایج جدول ۵ نشان می دهد غلظت جزء فلزی کاتالیزگر که بیانگر وجود کاتالیزگر بر روی بستر نانوسیلیس است به میزان ۳/۹۳٪ کاهش داشته است که این کاهش می تواند از نشستی فسفوتنگستیک اسید از سطح نانوسیلیس در حین فرایند واکنش یا در حین فرایند بازیافت نانوکاتالیزگر باشد.

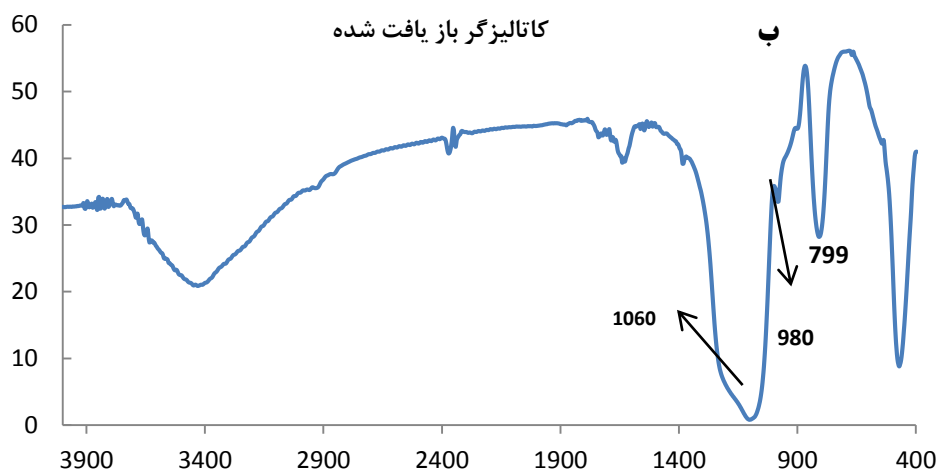
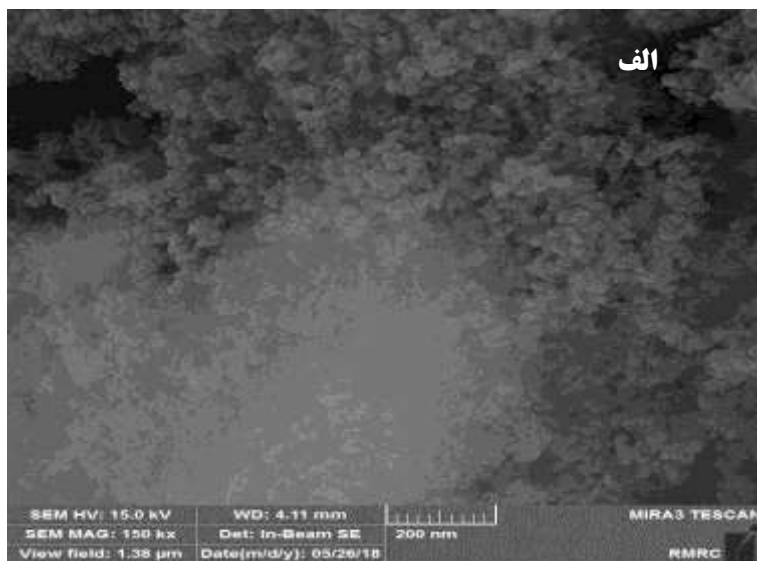
جدول ۵. بازیافت پذیری نانوکاتالیزگر با استفاده از آنالیز ICP

نمونه	نانو کاتالیزگر تازه	نانو کاتالیزگر بازیافتی
W (mg/L)	۱۲/۷	۱۲/۲

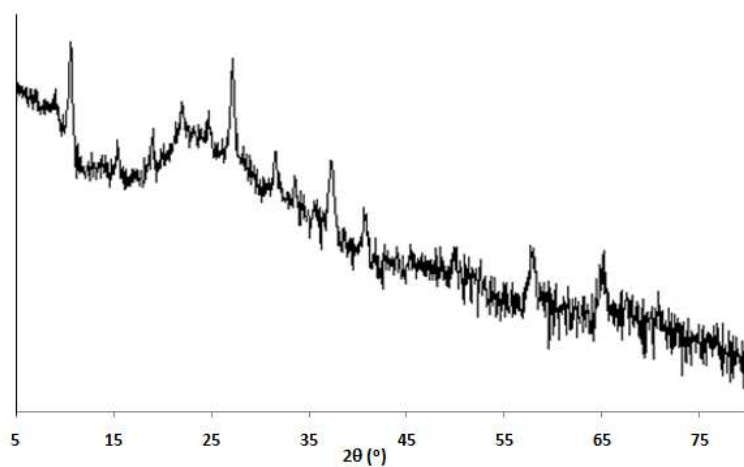
\*کاتالیزگر دو بار بازیافت شده

۳-۳-۲- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف مادون قرمز و پراش پرتوی ایکس (XRD) نانوکاتالیزگر بازیافت شده

شکل ۱۰-الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات کاتالیزگر پس از دوبار بازیافت را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود ذرات تغییر چندانی از نظر اندازه و شکل نسبت به کاتالیزگر اولیه (شکل ۳) نداده اند. طیف فرسرخ نانوکاتالیزگر دو بار بازیافت شده در شکل ۱۰-ب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می کنید پیام های فسفوتنگستیک اسید تغییر مکان فاحشی نداده و بیانگر عدم تغییر در ساختار شیمیایی این نانوکاتالیزگر در طی واکنش باشد.



شکل ۱۰- تصویر SEM (الف) و FT-IR (ب) نانو ذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید باز یافت شده



شکل ۱۱- تصویر مربوط به آنالیز XRD نانو ذرات سیلیکا فسفوتنگستیک اسید دو بار باز یافت شده



انالیز XRD از کاتالیزور بازیافتی پس از دوبار متوالی حفظ ساختار کاتالیزگر را نشان می‌دهد (شکل ۱۱)، همانطور که مشاهده می‌شود زوایای ۲۵/۴۳، ۱۷/۸۲، ۱۴/۶۵، ۱۰/۵۴ درجه مربوط به وجود فسفوتنگستیک اسید در کاتالیزگر است که بدون تغییر باقی مانده است.

#### ۴- نتیجه گیری

یک روش مؤثر و سازگار با محیط زیست برای سنتز دیاستروگزين مشتق‌های 2,3-Dihydrofuro [2,3-c]chromene-4-one توسط کاتالیزگر نانو سیلیکا فسفوتنگستیک اسید طی واکنش تک‌مرحله‌ای، چندجزیی، تک‌ظرف و در شرایط بدون حلال گزارش شده است. این واکنش کاربرد جدیدی از نانوسیلیکا فسفوتنگستیک اسید را در تراکم همزمان ایلید پیریدینیوم فنانسیل برمید، مشتق‌های بنزآلدهید و ۴-هیدروکسی کومارین نشان می‌دهد. جداسازی آسان، ارزان قیمت بودن کاتالیزگر، زمان کوتاه واکنش، قابلیت بازیافت کاتالیزگر بدون از دست دادن فعالیت آن و استفاده از شرایط ملایم واکنش از مزایای روش حاضر می‌باشد. روش آزمایشگاهی برای این واکنش به طور چشمگیری ساده بوده و واکنش نیازی به حلال‌های سمی و گران قیمت ندارد. از طرف دیگر میزان استفاده از پیریدین نسبت به دیگر مراجع و روش‌های موجود نصف شده است.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله به‌خاطر این کار پژوهشی که در قالب یک طرح تحقیقاتی به انجام رسیده، از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام‌نور صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 2192.
- [2] H. Maryam, Gh. Farshid, U. Zakieh, *J. Of Applied Chemistry*, **47** (1397) 145, in Persian.
- [3] M. Leila, T. Maryam, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 343, in Persian.
- [4] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *Journal of the American Chemical Society*. **125** (2003) 1905.
- [5] Z. Konya, V. F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, A. P. Alivisatos, G. A. Somorjai, *Catalysis Letters*. **81** (2002) 137.
- [6] J. Pandey, R. Khare, M. Kamboj, S. Khare and R. Singh, *Asian Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, **1** (2011) 272.
- [7] Vivek Polshettiwar, Rajender S. Varma, *Green Chemistry*. **12** (2010) 743.
- [8] R. Mohammad Ali, Sh. Maryam, A. Masomeh, *J. Of Applied Chemistry*, **50** (1398) 169, in Persian.

- [9] Xiang Kai FU, Jing Rong CHEN, Long Qin LI, Qiang WANG, Yan SUI, *Chinese Chemical Letters*. **14** (2003) 515.
- [10] Q. F. Wang, X.-K. Song, J. Chen, C.-G. Yan, *Journal of Combinatorial Chemistry*. **11** (2009) 1007.
- [11] X. Lin, Z. Mao, X. Dai, P. Lu, Y. Wang, *Chemical Communications*. **47** (2011) 6620.
- [12] Z. Zareai, M. Khoobi, A. Ramazani, A. Foroumadi, A. Souldozi, K. Slepokura, T. Lis, A. Shafiee, *Tetrahedron*. **68** (2012) 6721.
- [13] E. Altieri, M. Cordaro, G. Grassi, F. Risitano, A. Scala, *Tetrahedron*. **66** (2010) 9493.
- [14] S. M. Rajesh, S. Perumal, J.C. Menendez, S. Pandian, R. Murugesan, *Tetrahedron*. **68** (2012) 5631.
- [15] Q.F. Wang, H. Hou, L. Hui, C.G. Yan, *Journal of Organic Chemistry*. **74** (2009) 7403.
- [16] A. Kumar, S. Srivastava, G. Gupta, *Green Chemistry*. **14** (2012) 3269.
- [17] A.T. Khan, M.S. Lal, R. Basha, *Synthesis*. **45** (2013) 406.
- [18] J. Safaei-Ghomi, P. Babaei, H. Shahbazi-Alavi, S. Zahedi, *Journal of Saudi Chemical Society*. **11** (2016) 929.
- [19] J. Safari, S.H. Banitaba, Sh. D. Khalili, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **335** (2011) 46.
- [20] J. Safari, Sh. D. Khalili, S.H. Banitaba, *Synthetic Communications*. **41**(2011) 2359.
- [21] J. Safari, S.H. Banitaba, Sh. D. Khalili, *Chinese Journal of Catalysis*. **32** (2011) 1850.
- [22] S.H. Banitaba, *Iranian Chemical Communication*. **6** (2018) 325.