

## سنتز و شناسایی نانوکاتالیزور هیبریدی مغناطیسی $ZnS/CuFe_2O_4$ و بررسی کاربرد

### آن در سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

علی ملکی\*، فرشته حسن زاده افروزی، شهرزاد بهرامی

آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیزورها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۱۲ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۲۱

#### چکیده

نانوکاتالیزور هیبریدی مغناطیسی  $ZnS/CuFe_2O_4$  برای نخستین بار و با روشی ساده سنتز شد. بررسی و شناسایی این کاتالیزور با استفاده از تکنیک‌های آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDX)، میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) صورت گرفت. نانوذرات سنتزی به عنوان کاتالیزور مغناطیسی و ناهمگن برای سنتز تک ظرف مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران با تراکم دیمدون، آلدئیدهای آروماتیک و مالونونیتریل در حلال اتانول و در دمای اتاق به کار گرفته شد. روش گزارش شده دارای مزایایی چون شرایط ملایم، بازده مناسب، جداسازی ساده فرآورده‌ها از مخلوط واکنش و استفاده از حلال زیست سازگار و کاتالیزور ارزان می‌باشد. نانوکاتالیزور  $ZnS/CuFe_2O_4$  به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی از محیط واکنش جدا شده و چندین بار در واکنش‌های متوالی بدون کاهش چشمگیر در فعالیت کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت.

**کلمات کلیدی:** کاتالیزور هیبریدی، واکنش چندجزئی، مغناطیسی، قابل بازیافت، ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران.

#### ۱- مقدمه

نانومواد به علت ویژگی‌های منحصر به فرد الکتریکی، حرارتی، شیمیایی و فیزیکی خود موضوع تحقیقات علمی بوده‌اند. به تازگی، نانوذرات به خاطر داشتن سطح وسیع، قیمت ارزان و در دسترس بودن، به عنوان جایگزین‌های مناسب به عنوان بستر ظاهر شده‌اند. همچنین نانوذرات مغناطیسی به دلیل کاربرد بالقوه آن‌ها در حوزه کاتالیزور نیز مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. آن‌ها به علت خواص مغناطیسی و اندازه نانو، مزایای هر دو کاتالیزور همگن و ناهمگن مانند پراکندگی بالا، واکنش‌پذیری بالا و جداسازی آسان را دارند و به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی قابل جمع‌آوری اند. این ویژگی موجب کاهش هدر رفت کاتالیزور و افزایش قابلیت استفاده مجدد آن می‌گردد [۱].

به منظور ایجاد ویژگی مغناطیسی، آن‌ها باید یک فلز مناسب مانند کبالت یا آهن داشته باشند؛ به نظر می‌رسد فلز آهن به خاطر هزینه و سمیت کمتر و همچنین توانایی تشکیل هیبرید با فلزات دیگر، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲]. کاتالیزورهای مبتنی بر اکسید مس/آهن سازگار با محیط زیست هستند و به طور گسترده در بیوتکنولوژی و تجزیه و تحلیل مورد استفاده

\* نویسنده مسئول: دانشیار آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیزورها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران mailto:maleki@iust.ac.ir

قرار گرفته‌اند [۲]. اسپینل فریت با فرمول کلی  $MFe_2O_4$  ( $M=Cu, Co, Mg, Mn, Ni, Zn$ ) یک ماده مغناطیسی مهم با ویژگی‌های منحصر به فرد است که دارای کاربردهای گسترده در زمینه‌های گوناگون مانند سنسورها، تصفیه زیست محیطی، مغناطیس و مواد الکتریکی، تصویربرداری روزنانس مغناطیسی، پوشش سرامیک و غیره است [۳، ۴].

فریت‌ها اسپینل معمول با فرمول  $AB_2O_4$  برچسب گذاری می‌شوند، که A و B به ترتیب کاتیونهای دو و سه ظرفیتی هستند. فریت مس یک ساختار عادی اسپینل است که تمام جایگاه‌های  $A (Cu^{2+})$  به صورت تتراهدرال و جایگاه‌های  $B(Fe^{3+})$  به صورت اکتاهدرال با اتم‌های اکسیژن کئوردینه شده‌اند [۵]. ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیزوری فریت‌های اسپینل به اتم‌ها و توزیع آن‌ها در موقعیت‌های A و B بستگی دارد. نانوذرات از نوع اسپینل  $CuFe_2O_4$  به عنوان یک ماده مغناطیسی با مراکز فعال مس است که اخیراً به عنوان کاتالیزور در واکنش‌هایی مانند حلقه زایی آزید-آلکین، باز شدن حلقه اپوکسیدها و جفت شدن اولمان<sup>۱</sup> به کار گرفته شده است [۶].

تلفیق نانومواد یک رویکرد کاملاً جدید در حوزه کاتالیزورهای پیشرفته است به تازگی نانوذرات هیبریدی گوناگونی مانند  $Fe_2O_3/Au@SiO_2$ ، سولفیدهای فلزی  $Fe_2O_3$  با تلفیق گونه‌های مختلف سنتز شده‌اند و برخی از آنها به عنوان کاتالیزورهای کارآمد در واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این دسته از ترکیبات ویژگی‌های جدید و کاربرد منحصر به فردی دارند که در نانوذرات تک جزئی به دست نمی‌آید. در حالیکه هر یک از اجزا موجود در مواد هیبریدی به تنهایی فعالیت کاتالیزوری کمی دارند، هیبرید آنها فعالیت قابل توجهی را نشان می‌دهد [۷]. در واقع وجود فلزات واسطه و اکسید آنها در ساختار کاتالیزورهای هیبریدی موجب اثر هم‌افزایی<sup>۲</sup> شده، شبکه‌ای را ایجاد می‌کند که موجب بهبود خاصیت اسید لوئیس کاتالیزور و افزایش فعالیت آنها در واکنش‌های آلی می‌گردد.

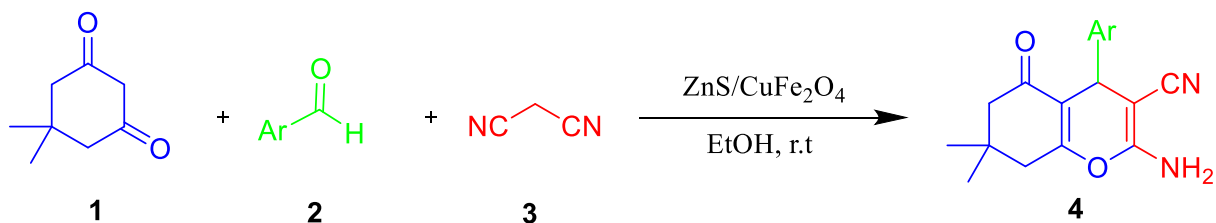
واکنش چندجزئی واکنشی است که در طی آن سه ماده اولیه یا بیشتر در یک ظرف با یکدیگر ترکیب شده، بدون نیاز به جداسازی و خالص سازی حدواسط، فرآورده مورد نظر را که شامل بیشتر اتم‌های اصلی مواد اولیه است، تشکیل می‌دهد. این نوع واکنش‌ها یکی از روش‌های موفق و در حال گسترش در زمینه تولید و سنتز مولکول‌های پیچیده و همچنین افزایش تنوع ساختار محصول است و به عنوان روشی موثر برای سنتز محصولات با بازده بالا، با حداقل مراحل ممکن واکنش و با استفاده از مواد اولیه در دسترس و سازگار با محیط زیست گزارش می‌شوند. این واکنش‌ها به خاطر روش کار ساده، کاهش زمان واکنش، کاهش هزینه‌های آزمایش، گزینش‌پذیری بالا و سازگاری با محیط زیست اهمیت زیادی دارند. این واکنش‌ها در تهیه ترکیبات هتروسیکلی مهمی مانند  $4H$ -پیران مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸].

<sup>1</sup> Ullmann coupling

<sup>2</sup> Synergy

اخیرا مطالعات زیادی روی سنتز، واکنش‌ها و فعالیت‌های بیولوژیکی مولکول‌های ۴H-پیران و مشتقات آن شده است. این ترکیبات دارای فعالیت‌های گسترده دارویی و بیولوژیکی هستند. برخی از آنها به عنوان عوامل ضدسرطان، ضد میکروب، ضد مالاریا، ضد ویروس HIV، ضد التهاب و ... ظاهر شده‌اند. علاوه بر این، آنها دارای فعالیت بالقوه در برابر بسیاری از بیماری‌های تخریب کننده عصب<sup>۳</sup>، مانند بیماری پارکینسون و بیماری آلزایمر هستند. ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران یکی از اعضای مهم این خانواده است که در لوازم آرایشی و رنگدانه‌ها به طور بالقوه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹، ۱۰]. با توجه به ویژگی‌های بیولوژیکی و دارویی سنتز مشتقات ۴H-پیران مورد توجه شیمیدان‌ها قرار گرفته است. از این رو کاتالیزورهای گوناگونی مانند سدیم آلزینات [۱۱]، تری اتانول آمین [۱۲]، مونت موریلونیت [۱۳]، [۱۴] Boron Nitride@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، [۱۵] KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، [۱۶] PPh<sub>3</sub> به تازگی برای توسعه سنتز آنها مورد استفاده قرار گرفته است.

در تحقیق پیش رو، برای نخستین بار هیبریدی سه گانه از فلزات روی، مس و آهن (ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) طراحی، سنتز و شناسایی شد و به عنوان کاتالیزور مغناطیسی و ناهمگن در سنتز تک ظرف<sup>۴</sup> مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران از طریق واکنش سه جزئی دیمدون (۱)، آلدئیدهای آروماتیک (۲) و مالونونیتریل (۳) در حضور نانوکاتالیزور هیبریدی مغناطیسی ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با حلال اتانول در دمای اتاق گزارش شده است.



شکل ۱- واکنش کلی سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی حلال‌ها، مواد شیمیایی از مرک<sup>۵</sup>، فلوکا<sup>۶</sup> یا آلدריך<sup>۷</sup> خریداری شد. نقاط ذوب فرآورده‌ها با دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شد. از دستگاه اولتراسونیک مدل KQ-250 DE با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و قدرت ۲۵۰ وات استفاده شد.

<sup>3</sup> Neurodegenerative

<sup>4</sup> One-pot

<sup>5</sup> Merck

<sup>6</sup> Fluka

<sup>7</sup> Aldrich

الگوی XRD با دستگاه Bruker D8 Advance ثبت شده است. تصاویر FESEM با استفاده از دستگاه Hitachi S-480 تهیه شد. ویژگی مغناطیسی نانوکاتالیزوری بر روی VSM-AGFM در دمای اتاق اندازه گیری شد. طیف‌های مادون قرمز (IR) با یک طیف سنج Shimadzu IR-470 و با استفاده از قرص پتاسیم بروماید ثبت شد. طیف سنجی <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR با استفاده از طیف سنج Bruker DRX-500 Avance به ترتیب در ۵۰۰ و ۱۲۵ مگاهرتز ثبت شد. تجزیه و تحلیل عنصری با استفاده از آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDX) و با دستگاه Numerix DXP-X10 صورت گرفت.

## ۲-۲- روش تهیه ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

برای تهیه کاتالیزور هیبریدی ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، نخست تیواستامید (۱/۶ میلی‌مول، ۰/۱۲ گرم) در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس در ظرفی دیگر، نمک‌های آهن کلراید شش آبه (۲ میلی‌مول، ۰/۵۴ گرم)، مس کلراید چهار آبه (۱ میلی‌مول، ۰/۱۷۱ گرم) و استات روی دو آبه (۱ میلی‌مول، ۰/۲۲ گرم) به ترتیب در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند و به تدریج به محلول آبی حاوی تیواستامید در حال همزدن اضافه شدند. در این مرحله رسوبی سبز رنگ تشکیل گردید و واکنش به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق در حال همزدن ادامه پیدا کرد. مخلوط حاصل ۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا کاملاً پراکنده و پخش شود. در مرحله بعد آمونیاک ۲۵٪ به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش در حال چرخش افزوده شد، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد و دوباره ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. در پایان رسوب حاصل با استفاده از آهن‌ربا از مخلوط واکنش جدا شد، چندین بار با آب مقطر و اتانول شست و شو شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید تا کاتالیزور مغناطیسی ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> فراهم شود.

## ۲-۳- سنتز عمومی مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

در یک بالن ته گرد ده میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، آلدهید آروماتیک (۱ میلی‌مول)، دیمدون (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل (۱/۱ میلی‌مول)، کاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (۵۰ میلی‌گرم) و اتانول (۱ میلی لیتر) قرار داده شد و مخلوط حاصل در دمای اتاق به مدت لازم با استفاده از همزن مغناطیسی چرخانده شد. روند واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد و از پایان واکنش کاتالیزور به راحتی با استفاده از آهن‌ربا جمع آوری و برای استفاده مجدد در واکنش‌های بعدی شستشو و خشک شد. فرآورده‌ها خالص از مخلوط واکنش از طریق تبلور مجدد در اتانول به دست آمد. نقطه ذوب فرآورده‌های سنتزی اندازه‌گیری شد که دارای تطابق با نمونه‌های مرجع بود.

## ۲-۴- داده‌های طیفی برخی از فرآورده‌ها

۲-آمینو-۴-(۳-نیتروفنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (جدول ۳، 4b)

M.p. = 204-207 °C; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) ν<sub>max</sub> = 1662, 2187, 2958, 3199, 3334, 3433.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 0.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.09-2.24, (2d, J= 16

Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.40 (s, 1H, CH), 7.18 (s, 2H, NH<sub>2</sub>) 7.58–8.06 (m, 4H, ArH).  
<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 27.3, 28.9, 32.4, 36.0, 40.6, 50.4, 57.7, 112.3, 120.0, 122.3, 122.4, 130.6, 134.8, 147.6, 148.3, 159.251, 163.79, 196.2.

۲-آمینو-۴-(۴-کلرو فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتیل (جدول ۳، 4e)

M.p. = 214–217°C; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\max}$  = 1652, 2190, 2960, 3186, 3323, 3384.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 0.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.08–2.22, (2d, J= 16 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.18 (s, 1H, CH), 7.06 (s, 2H, NH<sub>2</sub>) 7.15–7.33 (m, 4H, ArH).

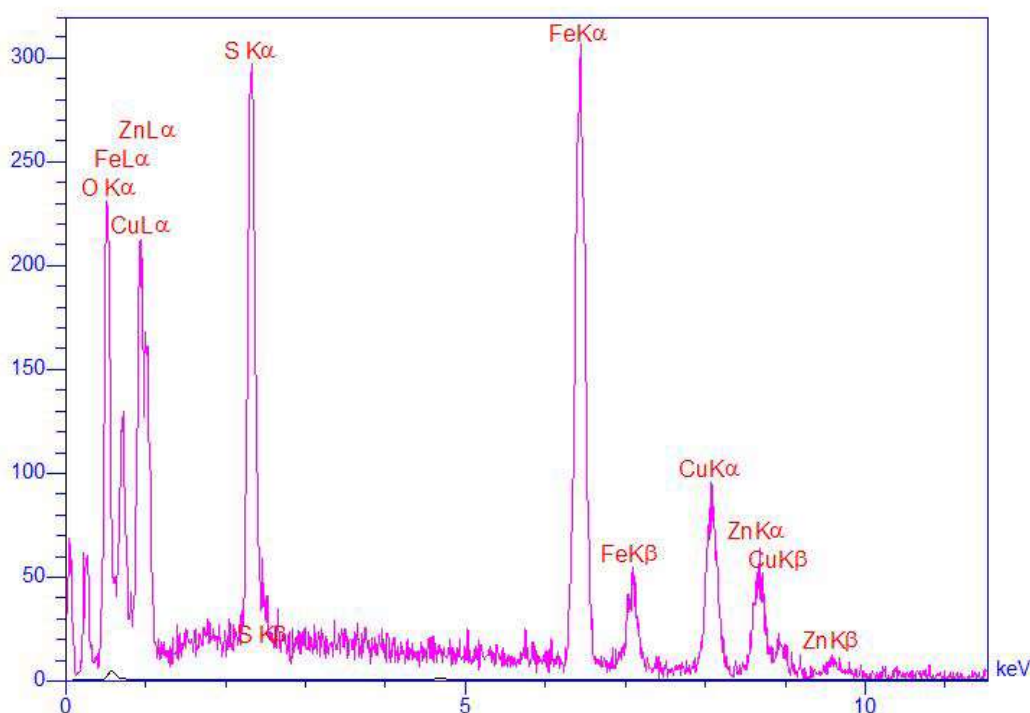
<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 27.4, 28.9, 32.4, 35.7, 50.5, 58.3, 60.3, 112.9, 120.2, 128.9, 129.7, 131.7, 144.3, 159.1, 163.2, 170.9, 196.2.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی نانوکاتالیزور هیبریدی ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

##### ۳-۱-۱- آنالیز عنصری

تجزیه و تحلیل عنصری کاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با استفاده از روش آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDX) انجام شد. این روش برای به دست آوردن ترکیب درصد عناصر در کاتالیزور سنتزی به کار گرفته شد. همانطور که در شکل ۲ مشخص است وجود پیک‌های قوی مربوط به عناصر روی، گوگرد، مس، آهن و اکسیژن نشان دهنده اجزای تشکیل دهنده کاتالیزور سنتزی است. درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در کاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در جدول ۱ ارائه شده است.



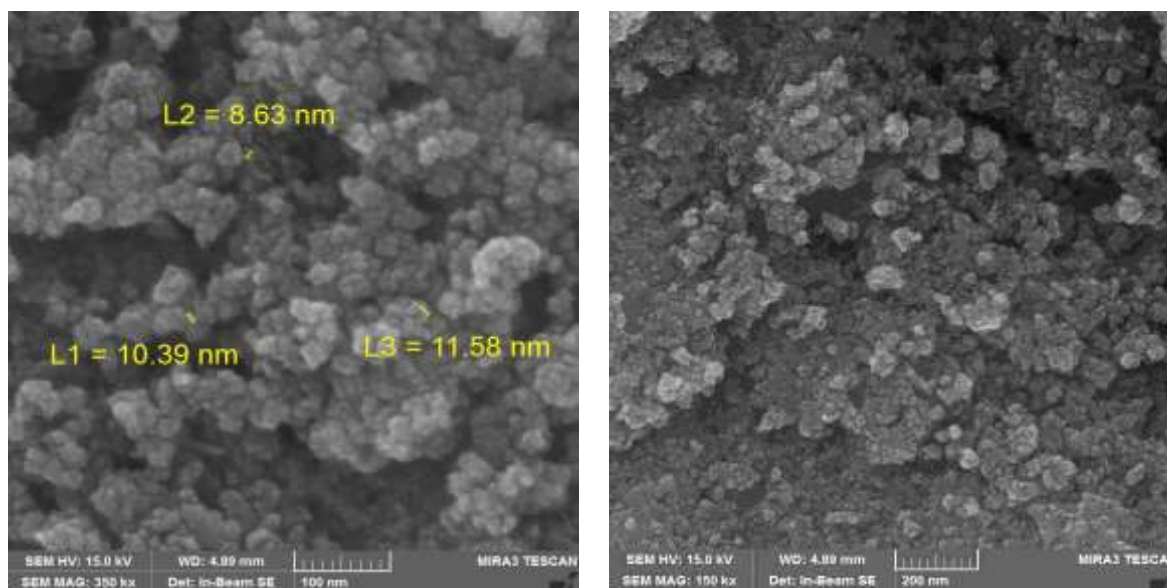
شکل ۲- آنالیز EDX مربوط به نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

جدول ۱. مقادیر کمی عناصر در نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

عناصر	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۳۳/۱۰	۶۲/۰۲
S	۱۰/۰۲	۹/۳۷
Fe	۲۹/۵۰	۱۵/۸۴
Cu	۱۶/۳۷	۷/۷۳
Zn	۱۱/۰۱	۵/۰۵
مجموع	۱۰۰	۱۰۰

### ۲-۱-۳- بررسی تصاویر FESEM

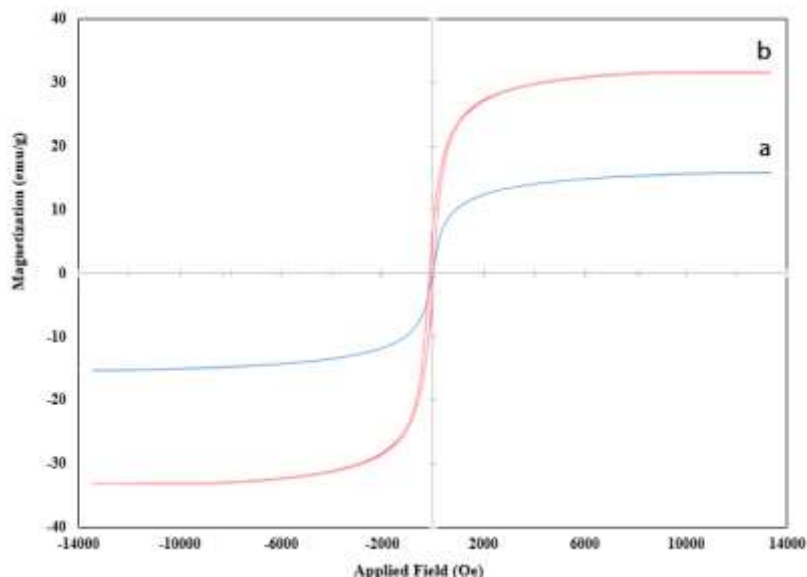
تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از نانوکاتالیزور هیبریدی برای مشاهده توزیع اندازه ذرات، مورفولوژی سطح و حالت تجمع ذرات مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۳). نتایج به دست آمده در دو مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر بزرگ نمایی شده است. تصاویر بیانگر کروی بودن و همگن بودن اندازه ذرات در کاتالیزور سنتزی است. اندازه برخی ذرات به طور تصادفی اندازه‌گیری شد و اندازه بیشتر ذرات در کاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> زیر ۲۰ نانومتر است.



شکل ۳- تصاویر FESEM مربوط به نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### ۳-۱-۳- بررسی ویژگی مغناطیسی

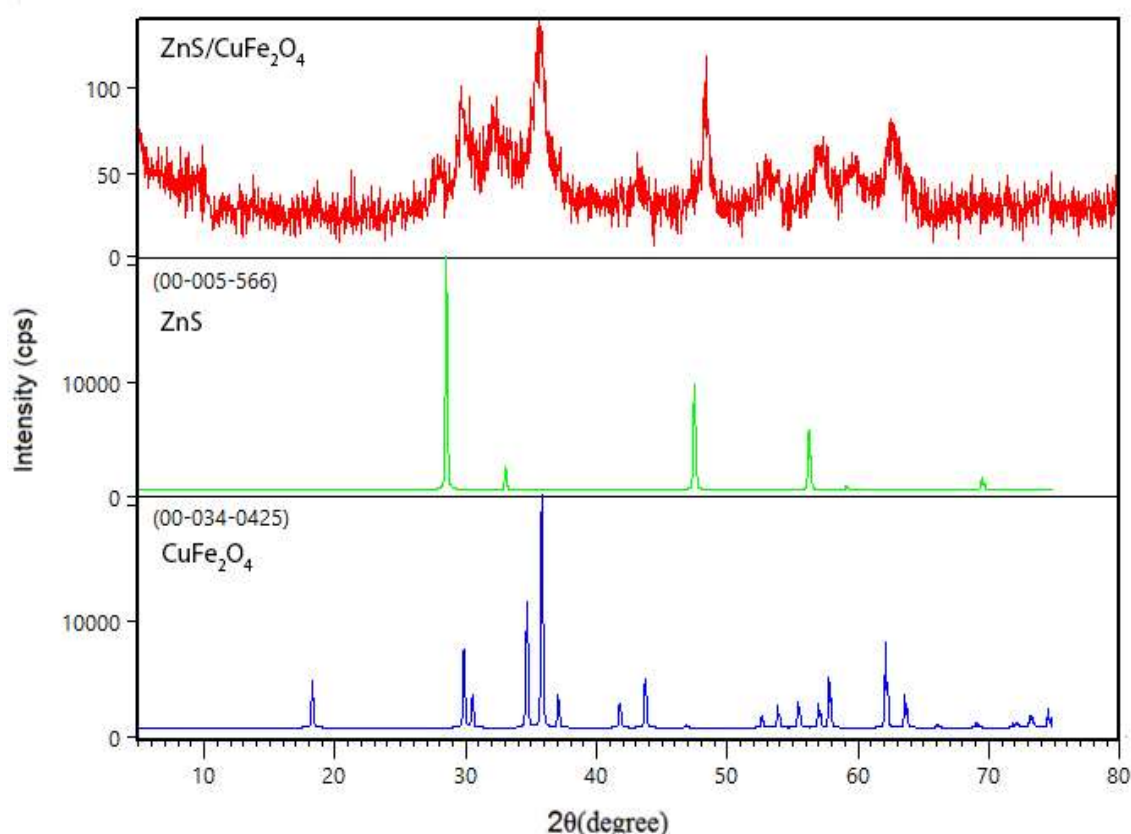
خواص مغناطیسی نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با دستگاه مغناطیس سنج نمونه اشباع (VSM) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود، خاصیت وادارندگی مغناطیسی (Hc) و پسماند مغناطیسی (Mr) تقریباً صفر است. بنابراین رفتار سوپر پارامغناطیسی کاتالیزور تایید می‌شود. مقدار اشباع مغناطیسی برای نانوذرات CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ۳۳/۸۵ emu g<sup>-1</sup> است. این مقدار در نانوکاتالیزور سنتزی ۱۵/۸۸ emu g<sup>-1</sup> است که این کاهش به سبب وجود ZnS غیر مغناطیسی در ساختار کاتالیزور سنتزی است.



شکل ۴- آنالیز VSM نمونه‌های (a) ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b) CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### ۴-۱-۳- آنالیز XRD

آنالیز پراش پرتو ایکس جهت بررسی ماهیت بلوری و اندازه ذرات استفاده شد. الگوی XRD گرفته شده از نانوکاتالیزور هیبریدی در شکل ۵ نشان داده شده است. در راستای بررسی تشکیل نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، الگوی XRD آن با کارت‌های استاندارد CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و ZnS مقایسه شده است. همانگونه که در شکل ۵ قابل مشاهده است CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با کارت استاندارد 34-0425 دارای پیک‌های شاخص در  $2\theta$  (۲۹/۹۱، ۳۵/۸۶، ۵۷/۰۴، ۶۲/۲) بوده و دارای ساختار تتراگونال می‌باشد و ZnS با کارت استاندارد 5-566 دارای پیک‌های شاخص در  $2\theta$  (۲۸/۵۶، ۴۷/۵۲، ۵۶/۳) بوده و دارای ساختار کریستالی مکعبی است. الگوی XRD نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> دارای پیک‌های شاخص در  $2\theta$  (۲۹/۸۰، ۳۲/۲۱، ۳۵/۷۱، ۴۳/۳۱، ۴۸/۴۰، ۵۷/۲۵، ۵۹/۶۶، ۶۲/۶۳) است که در تطابق با پیک‌های شاخص ZnS و CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بوده و تایید کننده تشکیل نانوکاتالیزور هیبریدی است.



شکل ۵- طیف سنجی XRD نانو کاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### ۳-۲- بررسی کاربرد کاتالیزوری ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش، تراکم سه جزئی از دیمدون (۱ میلی‌مول)، ۲-کلرو بنزآلدئید (۱ میلی‌مول) و مالونونیتریل (۱/۱ میلی‌مول) به عنوان یک واکنش مدل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۲ خلاصه شده است. در داده‌های ردیف‌های ۱ و ۲ واکنش بدون کاتالیزور و بدون حلال در دو شرایط دمایی انجام شد. با توجه به این داده‌ها تاثیر دما در بازده واکنش ناچیز تشخیص داده شد و مشاهده شد که واکنش بدون حلال و کاتالیزور بازده کمی داشت. از این رو در داده ردیف ۳ واکنش در حضور حلال و بدون وجود کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت که در این شرایط نیز در بازده واکنش تغییری حاصل نشد. بنابراین واکنش الگو در حضور حلال و در مقادیر مختلف کاتالیزور به منظور بهینه سازی مقدار کاتالیزور مورد آزمایش قرار گرفت. در داده‌های ردیف‌های ۳ تا ۹ مقدار کاتالیزور از ۱۰ میلی‌گرم به ۶۰ میلی‌گرم در حضور حلال اتانول افزایش یافت که بهترین زمان و بازده در حضور مقدار ۵۰ میلی‌گرم نانو کاتالیزور مشاهده شد. با افزایش مقدار کاتالیزور از ۵۰ به ۶۰ میلی‌گرم بهبودی در بازده واکنش ایجاد نشد. در گام بعدی واکنش‌های دیگری برای تاثیر حلال در حضور مقدار بهینه کاتالیزور ترتیب داده شد و طبق داده‌های ردیف‌های ۱۰ و ۱۱، بازده واکنش در حلال آب و شرایط بدون حلال کاهش یافت. بنابراین شرایط بهینه برای واکنش الگو مقدار ۵۰ میلی‌گرم کاتالیزور با حلال اتانول و در دمای اتاق تعیین شد.



جدول ۲. بهینه سازی مقدار کاتالیزور و حلال در سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

ردیف	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	حلال	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده <sup>۱</sup> (%)
۱	—	—	r.t.	۶۰	ناچیز
۲	—	—	۸۰	۶۰	۲۰
۳	—	اتانول	r.t.	۶۰	۲۰
۴	۱۰	اتانول	r.t.	۴۰	۳۰
۵	۲۰	اتانول	r.t.	۴۰	۴۴
۶	۳۰	اتانول	r.t.	۳۵	۵۶
۷	۴۰	اتانول	r.t.	۲۰	۸۱
۸	۵۰	اتانول	r.t.	۱۲	۸۷
۹	۶۰	اتانول	r.t.	۱۲	۸۷
۱۰	۵۰	آب	r.t.	۳۰	۸۲
۱۱	۵۰	—	r.t.	۳۰	۷۵

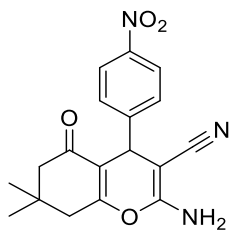
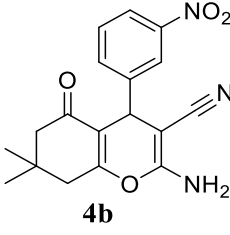
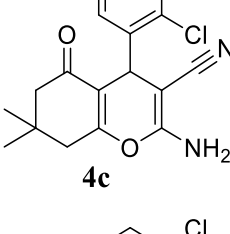
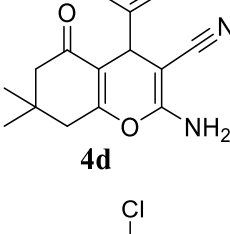
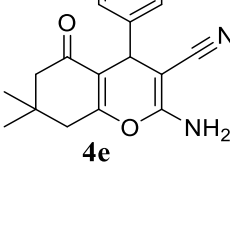
<sup>۱</sup> بازده بر اساس فرآورده جداسازی شده

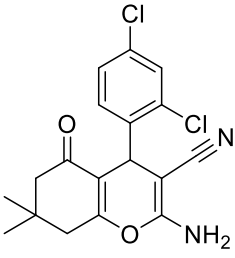
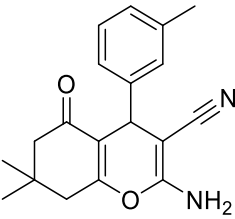
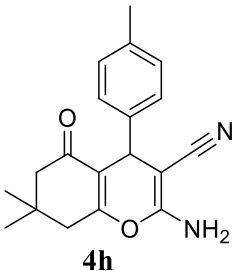
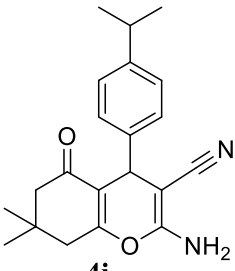
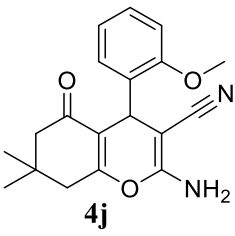
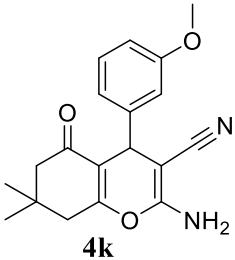
برای توسعه روش ارائه شده واکنش انواع گوناگون آلدئیدهای آروماتیک با دیمدون و مالونونیتریل در حضور کاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (۵۰ میلی گرم)، در حلال اتانول (۱ میلی لیتر) و در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۳ نتایج استفاده از طیف گسترده‌ای از آلدئیدهای حاوی استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده را در شرایط بهینه نشان می‌دهد که طبق آن همه انواع آلدئیدها فرآورده‌های متناظر را با بازده مناسبی بدست می‌دهند. همانطور که انتظار می‌رفت، آلدئیدهای دارای استخلاف الکترون‌کشنده (مانند نیترو) در واکنش تراکمی زمان کمتری نسبت به آلدئیدهای حاوی استخلاف الکترون‌دهنده (مانند استخلاف‌های آلکیل، آلکوکسی و هیدروکسی) داشتند.

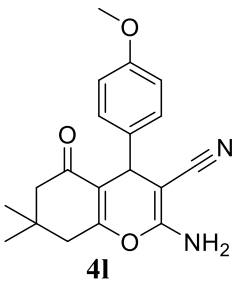
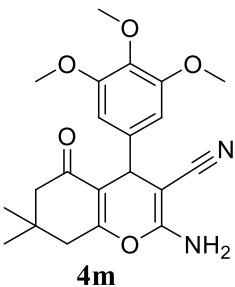
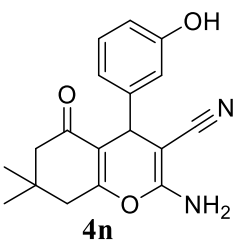
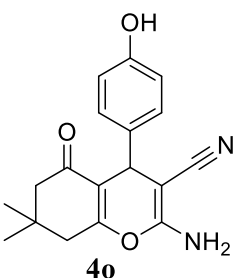
در این واکنش بنزآلدئیدها با استخلاف‌های گوناگون در واکنش با دیمدون و مالونونیتریل به عنوان یک الکتروفیل عمل می‌کنند. هر عاملی که گروه کربونیلی بنزآلدئیدها را به الکتروفیل بهتری تبدیل کند موجب کاهش زمان واکنش می‌گردد. مشاهدات تجربی نشان می‌دهد که بنزآلدئیدهای حاوی استخلاف‌های الکترون‌کشنده مانند نیترو (داده‌های ردیف‌های ۱ و ۲) زمان واکنش کمتری دارند که این امر ناشی از اثر الکترون‌کشندگی رزونانسی گروه نیترو است که سبب کاهش دانسیته الکترونی حلقه‌ی آریلی بنزآلدئید و در نتیجه فعال شدن گروه کربونیل به عنوان الکتروفیل می‌شود. اما مدت زمان واکنش برای بنزآلدئیدهای دارای استخلاف‌های الکترون‌دهنده (داده‌های ردیف‌های ۷ تا ۱۵) بیشتر است که ناشی از اثر الکترون‌دهندگی القایی استخلاف‌های آلکیل و الکترون‌دهندگی رزونانسی استخلاف‌های آلکوکسی و هیدروکسی است که موجب افزایش دانسیته الکترونی حلقه آریلی این دسته از بنزآلدئیدها و کاهش فعالیت گروه کربونیلی به عنوان الکتروفیل در واکنش می‌گردد. اما برای بنزآلدئیدهای حاوی استخلاف هالوژن کلر پیش بینی روند سرعت واکنش ساده نیست. در واقع هالوژن‌ها همزمان از نظر القایی کشنده و از نظر رزونانسی دهنده الکترون هستند و بنابر اندازه هالوژن، موقعیت آن روی حلقه آریلی و الکترون‌گاتیوی آن اثرات

متفاوتی را روی دانسیته الکترونی حلقه آریلی و در نتیجه سرعت واکنش می گذارند. نتایج تجربی برای داده‌های ردیف‌های ۳ تا ۶ نشان می‌دهد که سرعت این دسته از بنزآلدهیدها در این واکنش به بنزآلدهیدهای حاوی استخلاف الکترون‌کشنده نزدیک است.

جدول ۳. تهیه مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران با استفاده از نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

ردیف	آلدهید آروماتیک	فرآورده	زمان (دقیقه)	بازده <sup>۱</sup> (%)	نقطه ذوب (°C)	
					مشاهده شده	گزارش شده
۱	۴-نیترобенزآلدهید		۱۲	۸۳	۱۷۶-۱۸۲	[۱۷]۱۷۶-۱۸۳
۲	۳-نیترобенزآلدهید		۱۲	۸۵	۲۰۴-۲۰۷	[۱۸]۲۰۴-۲۰۶
۳	۲-کلروبنزآلدهید		۱۲	۸۷	۲۱۲-۲۱۵	[۱۹]۲۱۳-۲۱۵
۴	۳-کلروبنزآلدهید		۱۵	۸۲	۲۲۸-۲۳۲	[۲۰]۲۲۹-۲۳۲
۵	۴-کلروبنزآلدهید		۱۵	۸۳	۲۱۴-۲۱۷	[۱۹]۲۱۴-۲۱۶

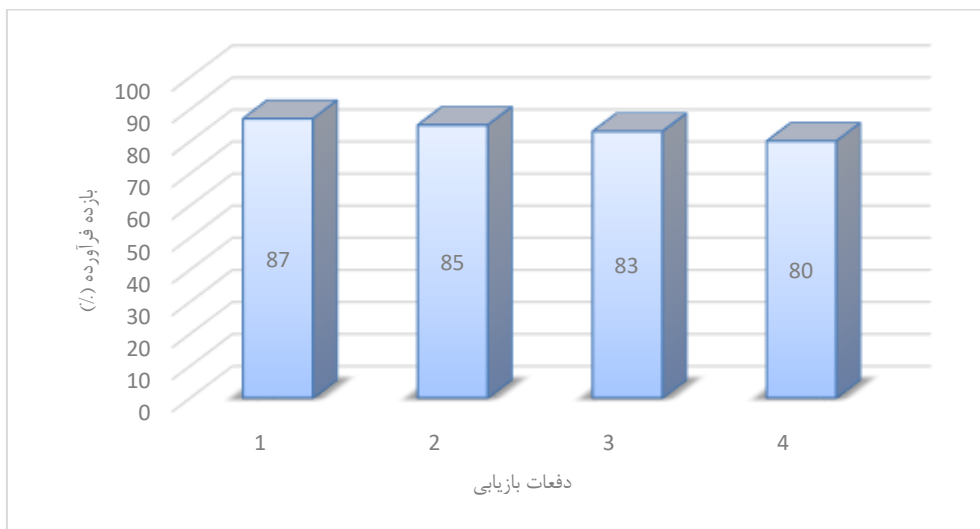
[۲۱]۱۱۸-۱۲۰	۱۱۸-۱۲۰	۸۳	۱۳	 <p><b>4f</b></p>	۲،۴-دی کلروبنزآلدهید	۶
[۲۲]۱۹۸-۲۰۰	۱۹۷-۲۰۰	۷۲	۴۰	 <p><b>4g</b></p>	۳-متیل بنزآلدهید	۷
[۲۳]۲۱۵-۲۱۸	۲۱۵-۲۱۸	۷۰	۴۰	 <p><b>4h</b></p>	۴-متیل بنزآلدهید	۸
[۲۲]۱۹۸-۲۰۰	۱۹۷-۲۰۰	۷۸	۴۰	 <p><b>4i</b></p>	۴-ایزوپروپیل بنزآلدهید	۹
[۱۷]۲۰۳-۲۰۷	۲۰۲-۲۰۴	۷۶	۴۰	 <p><b>4j</b></p>	۲-متوکسی بنزآلدهید	۱۰
[۲۴]۱۹۷-۱۹۹	۱۹۷-۲۰۰	۷۳	۴۰	 <p><b>4k</b></p>	۳-متوکسی بنزآلدهید	۱۱

[۲۵]۱۹۶-۱۹۸	۱۹۴-۱۹۷	۷۵	۴۰	 <p style="text-align: center;"><b>4l</b></p>	۴-متوکسی بنزآلدهید	۱۲
[۲۶]۱۷۵-۱۷۹	۱۷۵	۷۶	۳۵	 <p style="text-align: center;"><b>4m</b></p>	۳،۴،۵-تری متوکسی بنزآلدهید	۱۳
[۲۷]۲۳۴-۲۳۵	۲۳۳-۲۳۵	۷۲	۴۵	 <p style="text-align: center;"><b>4n</b></p>	۳-هیدروکسی بنزآلدهید	۱۴
[۲۸]۲۰۸-۲۱۰	۲۰۸-۲۱۰	۷۰	۵۰	 <p style="text-align: center;"><b>4o</b></p>	۴-هیدروکسی بنزآلدهید	۱۵

<sup>۱</sup> بازده بر اساس فرآورده جداسازی شده

### ۳-۳- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور

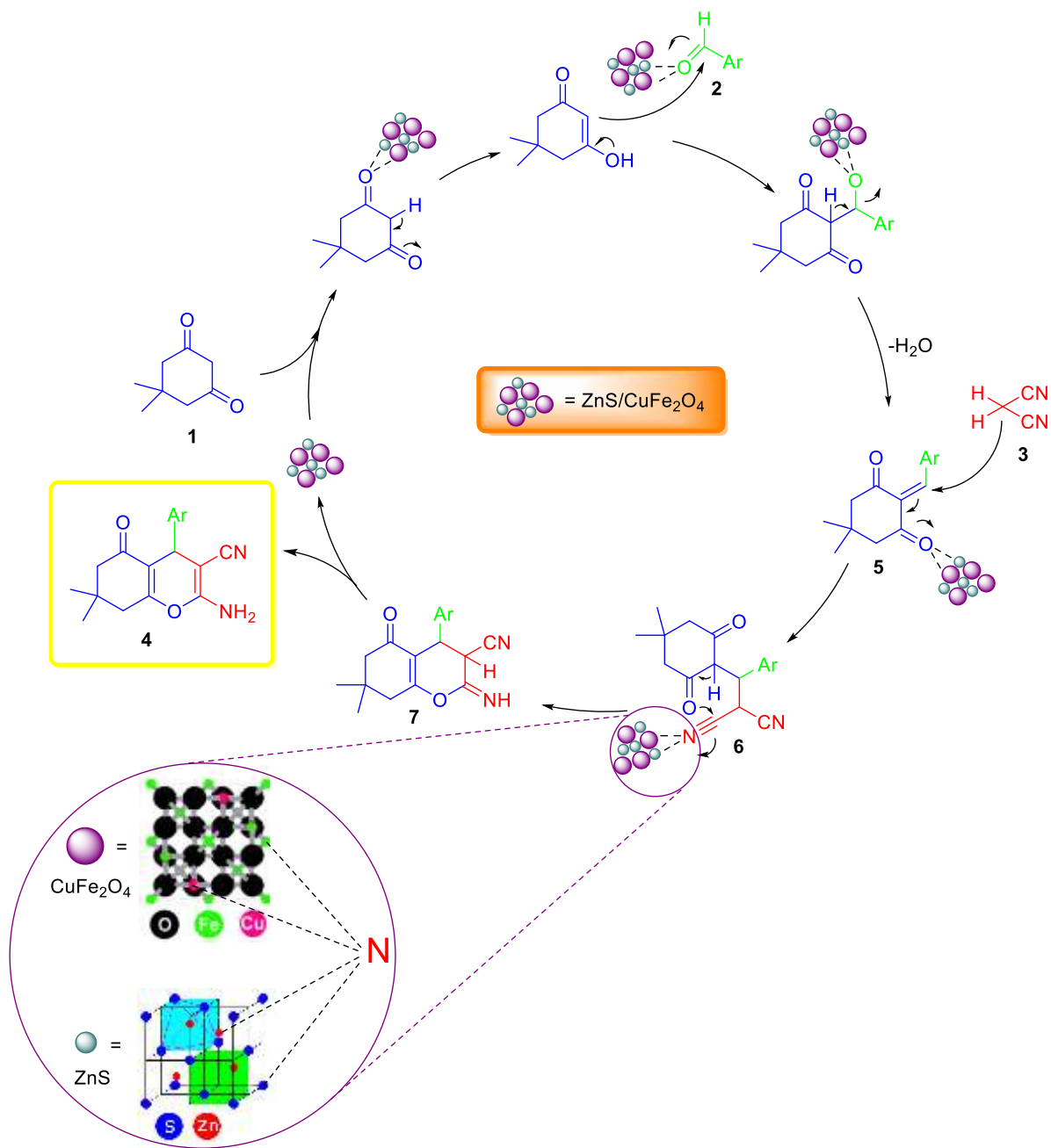
یک پارامتر مهم در کاتالیزور ناهمگن، قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور است. از این رو، مجموعه‌ای از آزمایش‌ها برای بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> برای سنتز ۲-آمینو-۴-(۲-کلرو فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۸،۷،۶،۵-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (جدول ۳، 4c) انجام شد. در این راستا، پس از پایان واکنش، نانوکاتالیزور با یک آهن‌ربای خارجی جمع‌آوری، با آب و اتانول شسته شد، خشک گردید و در واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. مطابق شکل ۶ کاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به طور موثر دست کم سه بار بدون کاهش چشمگیری در فعالیت آن مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۶- بازیافت نانوکاتالیزور  $ZnS/CuFe_2O_4$  در سنتز 4c

### ۳-۳- مکانیزم واکنش

مکانیزم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران در شکل ۷ آورده شده است. در مکانیزم پیشنهادی  $ZnS/CuFe_2O_4$  به عنوان یک اسید لوئیس، خاصیت الکتروفیلی گروه‌های کربونیل موجود در دیمدون (۱) و آلدهید (۲) را با استفاده از یک برهم کنش قوی افزایش می‌دهد. مولکول (۵) محصول تراکم نونناگل کاتالیز شده با اسید لوئیس بین آلدهید و دیمدون است. در ادامه این مولکول به عنوان پذیرنده مایکل، مورد حمله مالونونیتریل قرار می‌گیرد یک حلقه‌زایی درون مولکولی انجام می‌شود که باعث تشکیل حدواسط (۷) می‌شود و سپس طی یک توتومری فرآورده (۴) تشکیل می‌گردد.



شکل ۷- مکانیزم پیشنهادی برای سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران توسط نانوکاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### ۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه روشی کارآمد، ساده برای دستیابی به طیف گسترده‌ای از مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران با ویژگی‌های جالب دارویی در حضور نانوکاتالیزور مغناطیسی ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به عنوان یک کاتالیزور هیبریدی جدید از طریق یک تراکم سه جزئی تک ظرف از دیمدون، آلدهیدهای آروماتیک و مالونونیتریل در حلال اتانول و در دمای اتاق ارائه شد. از مزایای کلیدی این روش شرایط واکنش ملایم، بازده مناسب، جداسازی آسان فرآورده‌ها از مخلوط واکنش و استفاده از حلال زیست سازگار و

کاتالیزور ارزان قیمت است. علاوه بر این کاتالیزور ZnS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> دارای قابلیت استفاده مجدد در واکنش‌های متوالی بدون کاهش قابل ملاحظه در فعالیت آن می‌باشد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

از حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه علم و صنعت تهران در این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

#### ۶- مراجع

- [1] R. Bavandpour, H. Karimi-Maleh, M. Asif, V.K. Gupta, N. Atar, M. Abbasghorbani, *J. Mol. Liq.*, **213** (2016) 369.
- [2] A.S. Kumar, M.A. Reddy, M. Knorn, O. Reiser, B. Sreedhar, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013** (2013) 4674.
- [3] M. El-Remaily, A. Manaf-Ali, A. Abu-dief, *Tetrahedron*, **71** (2015) 2579.
- [4] H. Hou, G. Xu, S. Tan, Y. Zhu, *Infrared Phys. Technol.*, **85** (2017) 261.
- [5] A.V. Nakhate, G.D. Yadav, *ChemistrySelect*, **2** (2017) 2395.
- [6] P. Paramasivan, P. Venkatesh, *PHYSICA E.*, **84** (2016) 258.
- [7] K.M. Yeo, J. Shin, I.S. Lee, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 64.
- [8] A. Mehdi, A. Ali, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 285, in Persian.
- [9] Y.B. Wagh, Y.A. Tayade, S.A. Padvi, B.S. Patil, N.B. Patil, D.S. Dalal, *Chin. Chem. Lett.* **26** (2015) 1273.
- [10] SH. Tayebbeh, A. Ali, T. Elham, *J. Of Applied Chemistry*, **43** (1396) 255, in Persian.
- [11] M.G. Dekamin, S.Z. Peyman, Z. Karimi, S. Javanshir, M.R. Naimi-Jamal, M. Barikani, *Int. J. Biol. Macromol.*, **87** (2016) 172.
- [12] B. Maleki, S. Sheikh, *Org. Prep. Proced. Int.*, **47** (2015) 368.
- [13] D.D. Pham, G. Vo-Thanh, T.N. Le, *Synth. Commun.*, **47** (2017) 1684.
- [14] A. Molla, S. Hussain, *RSC Adv.*, **6** (2016) 5491.
- [15] I. Kharbangar, M.R. Rohman, H. Mecadon, B. Myrboh, *Int. J. Org. Chem.*, **2** (2012) 5.
- [16] H. Ramadoss, H. Kiyani, S.S. Mansoor, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **36** (2017) 19.
- [17] A. Maleki, R. Ghalavand, R. Firouzi Haji, *Appl. Organomet. Chem.*, **32** (2018) e3916.
- [18] T. Shamsi, A. Amoozadeh, S.M. Sajjadi, E. Tabrizian, *Appl. Organomet. Chem.*, **31** (2017) e3636.
- [19] S.F. Hojati, A. Amiri, N. MoeiniEghbali, S. Mohamadi, *Appl. Organomet. Chem.*, **32** (2018) e4235.
- [20] L. Chen, J. Lin, B. Chen, L. Zhao, *Res. Chem. Intermediat.*, **43** (2017) 6691.
- [21] H. Naeimi, M.F. Zarabi, *Res. Chem. Intermediat.*, **44** (2018) 3227.
- [22] K. Niknam, N. Borazjani, R. Rashidian, A. Jamali, *Chinese J. Catal.*, **34** (2013) 2245.
- [23] S. Nemouchi, R. Boulcina, B. Carboni, A. Debache, *C. R. Chim.*, **15** (2012) 394.
- [24] B. Maleki, H. Eshghi, M. Barghamadi, N. Nasiri, A. Khojastehnezhad, S. Sedigh Ashrafi, O. Pourshiani, *Res. Chem. Intermediat.*, **42** (2016) 3071.

- [25] M. Behrooz, A. J. Sedigheh, B. Mehdi, R. A. Hosseinasghar, V. Hojat, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 209, in Persian.
- [26] R. Heydari, R. Shahraki, M. Hossaini, A. Mansouri, *Res. Chem. Intermediat.*, **43** (2017) 4611.
- [27] S.S. Katkar, M.K. Lande, B.R. Arbad, S.T. Gaikwad, *Chin. J. Chem. Phys.*, **29** (2011) 199.
- [28] P. Sharma, M. Gupta, R. Kant, V.K. Gupta, *RSC Adv.*, **6** (2016) 32052.