

سنتز، شناسایی و بررسی خواص کاتالیزگری چارچوب فلزی-آلی NiCo₂O₄@Ni(BDC) در تهیه ی مشتق های کرومنو [b-3,2] پیریدین

محمدعلی قاسم زاده^{۱*}، بشری میرحسینی اشکوری^{۱،۲}، منظر بانو اثنی عشری^۲

^۱دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاداسلامی قم، قم، ایران

^۲دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاداسلامی تهران شمال، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۹/۱۱

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۸/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۱۲

چکیده

چارچوب های فلزی-آلی به دلیل ویژگی های منحصر به فرد و کاربردهای بالقوه آنها در زمینه های مختلف توجه قابل ملاحظه ای را به خود جلب نموده اند. در این پژوهش یک روش موثر و آسان برای تهیه مشتق های کرومنو [b-3,2] پیریدین از طریق واکنش چند جزئی سالیسیل آلدهیدها، تیول ها و مالونونیتریل در حضور نانوکاتالیزگر NiCo₂O₄@Ni(BDC) گزارش شده است. در این روش محصولات بدست آمده در زمان های کوتاه و راندمان های بالا بدست آمدند. از تکنیک های طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹H NMR) و طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن (¹³C NMR) برای شناسایی ترکیبات ساخته شده استفاده گردید. هم چنین کاتالیزگر تهیه شده با استفاده از تکنیک های میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف سنجی تفرقی انرژی اشعه ایکس (EDX)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و وزن سنجی گرمایی (TGA) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: واکنش های چند جزئی، کرومنو [b-3,2] پیریدین، چارچوب های فلزی-آلی، تابش فراصوت، NiCo₂O₄@Ni(BDC)

۱- مقدمه

همواره در شیمی آلی مهم ترین معیار برای کارایی و قابلیت اجرای یک فرآیند این است که تا حد امکان تعداد مراحل سنتز و مراحل خالص سازی واکنش ها به حداقل برسد. بر این اساس استفاده از واکنش های چند جزئی در انجام واکنش های سنتزی به عنوان راهکاری موثر، مفید و ارزشمند تلقی می شود که در سال های اخیر گسترش فراوانی یافته چرا که منجر به تولید محصولات مطلوب در یک مرحله بدون نیاز به جداسازی حدواسط ها می شوند [۱]. سنتز ترکیبات ناجور حلقه به دلیل کاربرد فراوان آنها همواره مورد توجه بوده است [۲]. در بین این ترکیبات تمایل به سنتز ترکیبات حاوی گروه پیریدین به دلیل کاربرد آنها در داروسازی و فعالیت های بیولوژیکی بیشتر می باشد.

با توجه به اهمیت و ارزش روز افزون ترکیب‌های هتروسیکلی بر پایه‌ی پیریدین‌ها و کرومنو [b-3,2] پیریدین‌ها در زمینه‌های بیولوژیکی، دارویی، پزشکی و غیره... طراحی و توسعه مسیرهایی که بتوان بطور مطلوب تر و موثرتر این دسته از ترکیبات را تهیه نمود همواره مورد بحث و جستجو قرار گرفته است [۳].

چارچوب‌های فلزی-آلی دسته‌ای از مواد هیبریدی هستند که از واحدهای فلزی که توسط مولکول‌های آلی به هم وصل گشته اند، تشکیل شده و ساختاری شبکه‌ای ایجاد می‌کنند. تقریباً تمام فلزات جدول تناوبی، از فلزات قلیایی خاکی تا فلزات واسطه، فلزات پس‌واسطه و لاتانیدها می‌توانند در شکل‌گیری ساختار چارچوب‌های فلزی-آلی دخالت داشته باشند. تعداد زیادی از اتصال دهنده‌های آلی مثل گروه‌های کربوکسیلات، فسفات، سولفونات، آمید، آمین پیریدیل و نیتریل نیز می‌توانند در ساختار این چارچوب‌ها مشاهده شوند. از جمله مزایای کلیدی چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توان به دانسیته‌ی پایین، سطح مقطع بالا و حجم حفره‌های بزرگ آنها اشاره کرد. همچنین با توجه به شیمی شبکه‌ی این دسته از مواد می‌توان دریافت که با افزایش اندازه اتصال دهنده‌ها (درحالی‌که نوع ساختار ثابت باقی می‌ماند)، اندازه حفره‌ها بزرگ می‌شود [۴و۵].

با ساختن چارچوب‌های فلزی-آلی با مواد مناسب، سرعت سنتز، مورفولوژی، خواص فیزیکی شیمیایی، پایداری و کاربردهای بالقوه می‌توان تا حد زیادی بهبود یابد. استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های چند جزئی می‌تواند نقش بسزایی در روند واکنش، سرعت و بازده واکنش داشته باشد [۶و۷].

امروزه استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی نانومتخلخل در نقش کاتالیزگر به‌عنوان ابزاری تأثیرگذار و مفید در انجام واکنش‌های چند جزئی، تهیه‌ی ترکیب‌های آلی را آسان‌تر می‌نماید. این دسته از کاتالیزگرها به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود مانند نسبت سطح به حجم بسیار بالا در مقایسه با حالت تجاری و همچنین قابلیت بازیابی آسان و استفاده مجدد از آنها، انقلاب بزرگی در عرصه شیمی آلی بوجود آورده‌اند [۸]. در این پژوهش در گام نخست چارچوب فلزی-آلی نانومتخلخل NiCo₂O₄@Ni(BDC) با استفاده از روش مناسب تهیه شده و سپس نانوکاتالیزگر تهیه شده با استفاده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتوی ایکس، طیف بینی زیر قرمز، پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری و وزن سنجی گرمایی مورد تأیید و اثبات قرار گرفتند. در ادامه‌ی پژوهش با استفاده از نانو کاتالیزگر تهیه شده مشتق‌های کرومنو [b-3,2] پیریدین را از طریق واکنش سه جزئی سالیسیل آلدهیدها، تیول‌ها و مالونو نیتریل تحت شرایط فراصوت تهیه شدند. در پایان ساختار ترکیب‌های ناجور حلقه‌ی دارویی تهیه شده به وسیله انواع روش‌های طیف بینی مانند طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته‌ی هیدروژن و هسته‌ی کربن و طیف بینی زیر قرمز مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

کلیه مواد شیمیایی مصرفی و حلال های مورد استفاده مانند مشتقات مختلف سالیسیل آلدهید، مشتقات مختلف تیول، مالونیتریل، دی کلرومتان، دی متیل فرمامید، نرمال هگزان، اتیل استات و... با توجه به موارد و مصرف از شرکت های مرک و آلدریج با درجه ی خلوص بالا تهیه شده اند. پیشرفت واکنش و شناسایی اجزای واکنش، به وسیله ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با ضخامت ۲ میلی متر و اندازه ی ۳۵-۲۰ میکرومتر حاوی شناساگر فلورسانس در زیر لامپ UV با طول موج ۲۵۴ نانومتر ساخت شرکت مرک انجام گردیده است. تمام نقطه ذوب هایی که در این پروژه اندازه گیری شده اند به صورت تصحیح نشده بوده و برحسب درجه سانتیگراد می باشند. دمای ذوب ترکیبها در لوله ی موئین سرباز و با استفاده از دستگاه تعیین دمای ذوب ساخت شرکت الکتروترمال مدل A93001 اندازه گیری شده است.

۲-۲- روش آزمایش

۲-۲-۱- تهیه ی نانو ذرات NiCo_2O_4

نانو ذرات NiCo_2O_4 با استفاده از روش گزارش شده توسط وانگ و همکارانش، سنتز گردید. ابتدا مقدار یک میلی مول نیترات نیکل ۶ آبه و دو میلی مول نیترات کبالت ۶ آبه در ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس محلول تهیه شده در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد و در ادامه مقدار ۱۲ میلی مول اوره به محلول اضافه شد و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. محلول مورد نظر به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد داخل یک اتو کلاو قرار گرفت. پس از ۶ ساعت، محصول بوسیله آهنربا از حلال جدا شد و چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد. سرانجام رسوب تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در کوره خشک گردید [۹].

۲-۲-۲- تهیه ی چارچوب فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$

مقدار ۰/۱ گرم NiCo_2O_4 و ۱۵ میلی لیتر اتانول به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط در دستگاه فراصوت قرار گرفت، سپس ۰/۴۲ گرم نیترات نیکل ۶ آبه و ۰/۱۶ گرم ترفتالیک اسید به مخلوط اضافه شد و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط در دستگاه فراصوت قرار گرفت. در ادامه مخلوط فوق به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط بازروانی قرار گرفت. پس از ۱۲ ساعت محصول بوسیله سانترفیوژ از حلال جدا شد و چندین مرتبه با آب و اتانول شستشو داده شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد [۱۰ و ۱۱].

۳-۲-۲- تهیهی مشتق های کرومنو [b-3,2] پیریدین در حضور ساختار نانومتخلخل فلزی-آلی (NiCo₂O₄@Ni(BDC))

مخلوطی از مشتقات سالیسیل آلدهید (۱/۵ میلی مول)، تیولها (۱/۵ میلی مول) و مالونو نیتریل (۳ میلی مول) در حضور ۰/۰۰۵ گرم از کاتالیزگر NiCo₂O₄@Ni(BDC) در ۵ میلی لیتر حلال اتانول تحت شرایط فراصوت (فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و توان ۸۰ وات) در دمای اتاق در مدت زمان ۱۵ تا ۳۰ دقیقه قرار گرفت. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و با کمک حلال های اتیل استات و هگزان با نسبت ۳:۷ دنبال گردید. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش سرد شد و نانوکاتالیزگر استفاده شده با استفاده از یک آهنربای خارجی جدا شد و توسط حلالهای متانول و استون شسته شده و سپس رسوب بدست آمده بوسیله حلال دی متیل فرمامید به خوبی شسته شد و در پایان توسط اتانول نوبلور گردید.

۳-۲-۲-۱- داده های طیفی برخی از مشتق های کرومنو [b-3,2] پیریدین

داده های طیفی مربوط به برخی از مشتق های کرومنو [b-3,2] پیریدین در ادامه آمده است.

ترکیب شماره 4a: ۴،۲- دی آمینو-۵-((۲-برمو فنیل) تیو)-H₅- کرومنو [b-3,2] پیریدین-۳-کربونیتریل

جامد زرد رنگ (نوبلور شده در حلال اتانول)

M.p 244–246°C, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 5.88 (s, 1H), 6.57 (s, 2H), 6.85–6.89 (m, 2H), 6.98 (s, 2H), 7.04–7.10 (m, 3H), 7.12–7.27 (m, 2H), 7.49–7.52 (d, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 160.5, 158.2, 152.6, 147.2, 145.4, 131.5, 131.0, 125.5, 124.1, 119.4, 118.8, 116.5, 112.5, 110.7, 84.8, 55.4, 38.4; IR (KBr) ν: 3427, 3357, 2205, 1406–1625, cm⁻¹; MS (EI) (m/z): 425 (M⁺); Anal. calcd for C₁₉H₁₃BrN₄O₂S: C 53.66, H 3.08, N 13.17. Found C 53.42, H 3.17, N 13.25.

ترکیب شماره 4g: ۴،۲- دی آمینو-۵-((۴-برمو فنیل) تیو)-H₅- کرومنو [b-3,2] پیریدین-۳-کربونیتریل

جامد زرد رنگ (نوبلور شده در حلال اتانول)

M.p. 259–261°C, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 5.80 (s, 1H), 6.57 (s, 2H), 6.66–6.86 (d, 2H), 6.83–6.86 (d, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.10–7.15 (m, 3H), 7.23–7.27 (d, 1H), 7.31–7.34 (d, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 160.9, 158.2, 152.1, 144.8, 132.0, 131.6, 125.7, 125.3, 124.4, 122.6, 122.3, 118.9, 116.2, 112.5, 110.00, 84.9, 55.3, 38.1; IR (KBr) ν: 3427, 3352, 2211, 1410–1625, cm⁻¹; MS (EI) (m/z): 425 (M⁺); Anal. calcd for C₁₉H₁₃BrN₄O₂S: C 53.66, H 3.08, N 13.17. Found C 53.61, H 3.15, N 13.13.

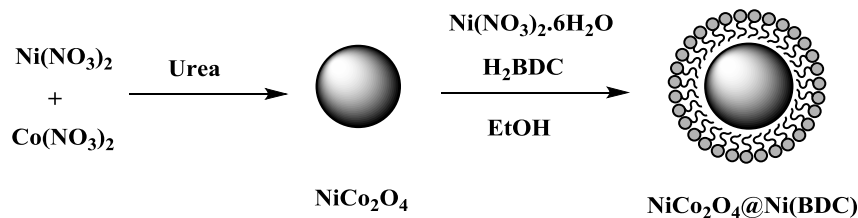
ترکیب شماره 4i: ۴،۲- دی آمینو-۶-هیدروکسی-۵-((۴-برمو فنیل) تیو)-H₅- کرومنو [b-3,2] پیریدین-۳-کربونیتریل

جامد زرد رنگ (نوبلور شده در حلال اتانول)

M.p 238–240°C, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 5.45 (s, 1H), 6.23–6.28 (m, 2H), 6.35 (s, 2H), 6.84–6.89 (m, 3H), 7.43 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 9.37 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 160.3, 156.8, 149.5, 137.9, 137.0, 130.9, 130.4, 129.6, 129.2, 129.1, 127.4, 127.1, 125.1, 122.5, 117.2, 113.7, 87.0, 70.9, 41.9; IR (KBr) ν: 3489, 3373, 3156, 2214, 1652, 1408–1622, cm⁻¹; MS (EI) (m/z): 441 (M⁺); Anal. calcd for C₁₉H₁₃BrN₄O₂S: C 51.71, H 2.97, N 12.70. Found C 51.78, H 2.91, N 12.73.

۳- بحث و نتیجه گیری

به منظور تهیهی چارچوب فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$ ، از واکنش بین نیترات نیکل و نیترات کبالت در حضور اوره، نانو ذرات NiCo_2O_4 سنتز گردیدند، سپس از واکنش بین نانو ذرات حاصل با نیترات نیکل ۶ آبه و ترفتالیک اسید در حضور اتانول، چارچوب فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$ حاصل شد (شکل ۱).

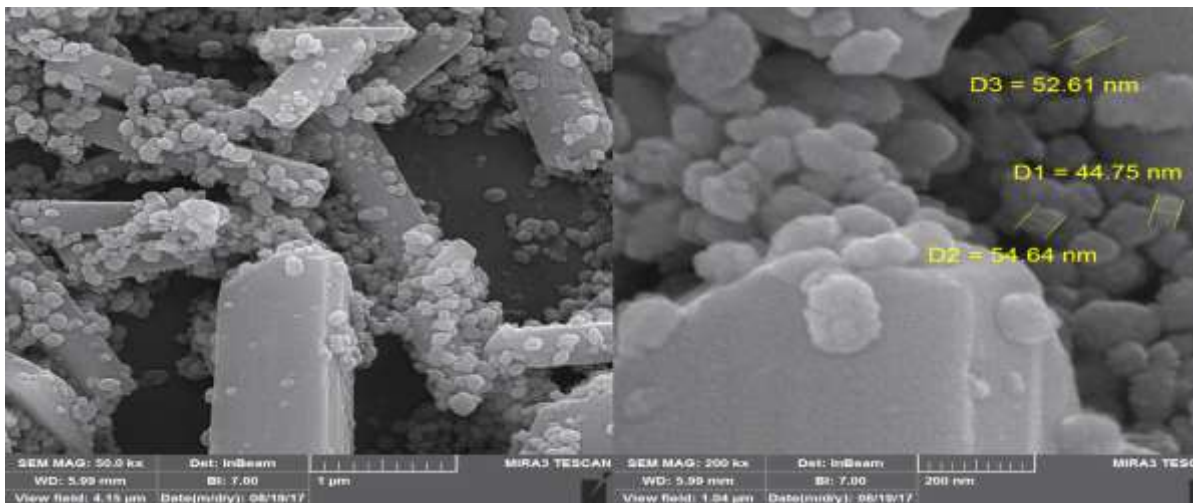


شکل ۱- تهیهی چارچوب فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$

۳-۱- شناسایی و بررسی ساختار چارچوب فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$

۳-۱-۱- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

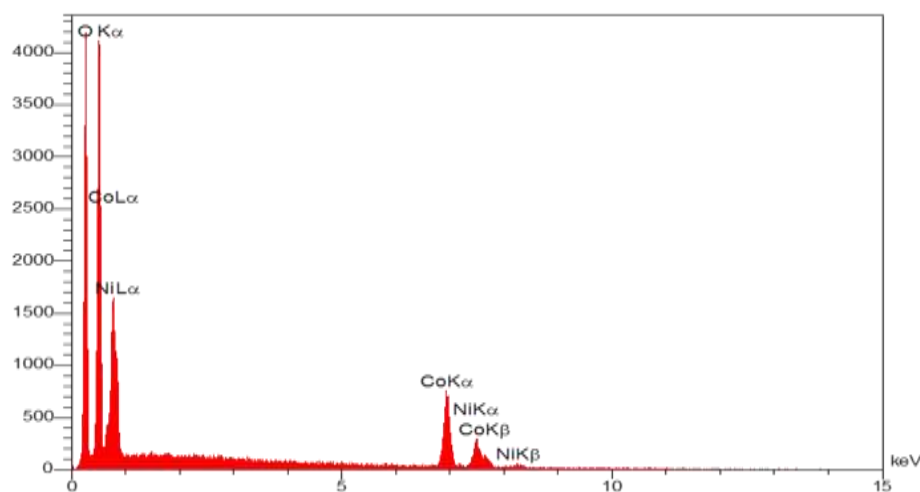
برای تعیین اندازهی ذرات، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) ساختار فلزی-آلی متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$ در شکل ۲ نشان داده شده است. تصویر FE-SEM ارائه شده نشان می‌دهد که ساختار فلزی-آلی نانو متخلخل تهیه شده دارای ساختار ورقه‌ای با قطر متوسط ۵۰ نانومتر هستند که بر روی آن نانوذرات $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$ بصورت کروی و هشتوجهی قرار دارند.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار فلزی-آلی $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$

۳-۱-۲- بررسی طیف تفرق انرژی اشعه ایکس (EDX)

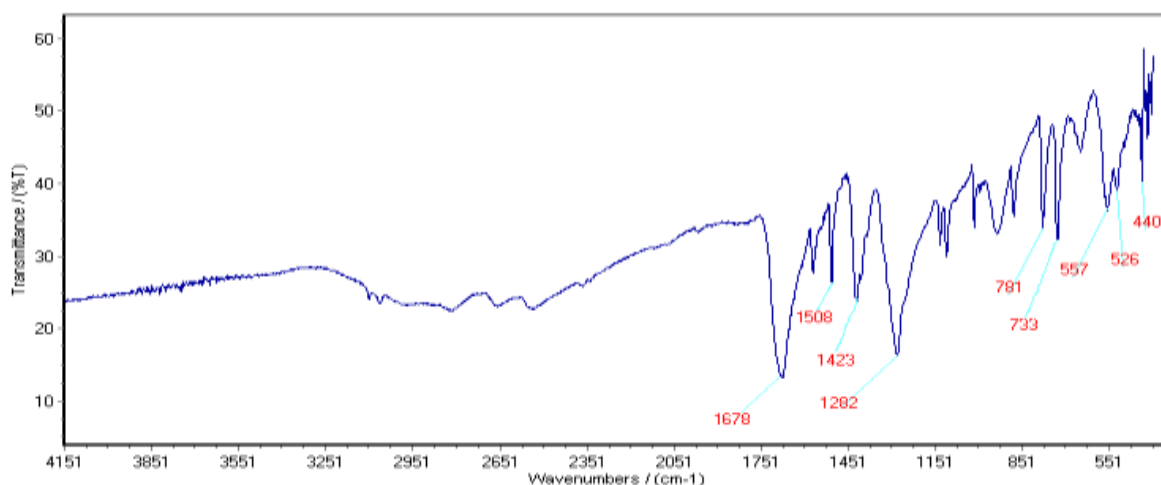
تصویر EDX چارچوب فلزی-آلی متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویر حضور عناصر اکسیژن، کربن، نیکل و کبالت را به عنوان تنها اجزای این ترکیب، نشان می‌دهد. همانگونه که در تصویر نشان داده شده است ساختار فلزی-آلی تهیه شده فاقد هرگونه ناخالصی می باشد.



شکل ۳- طیف تفرق انرژی اشعه ایکس ساختار فلزی-آلی $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$

۳-۱-۳- بررسی طیف مادون قرمز (FT-IR)

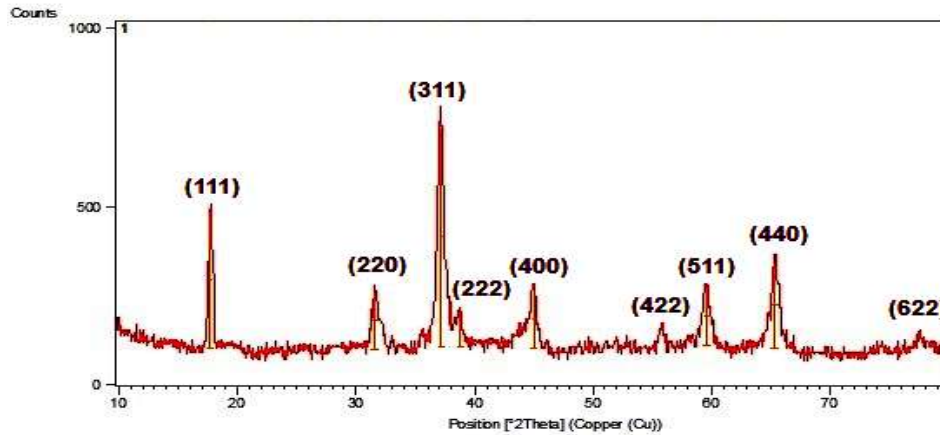
طیف FT-IR ساختار فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$ در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک‌های موجود در محدوده 1678 cm^{-1} و 1423 cm^{-1} مربوط به گروه های کربوکسیلات نامتقارن و متقارن هستند. پیک‌های موجود در 526 cm^{-1} و 557 cm^{-1} نشان دهنده وجود ذرات مغناطیسی مربوط به پیوندهای Ni-O و Co-O هستند.



شکل ۴- طیف زیر قرمز ساختار فلزی-آلی متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$

۳-۱-۴- بررسی طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

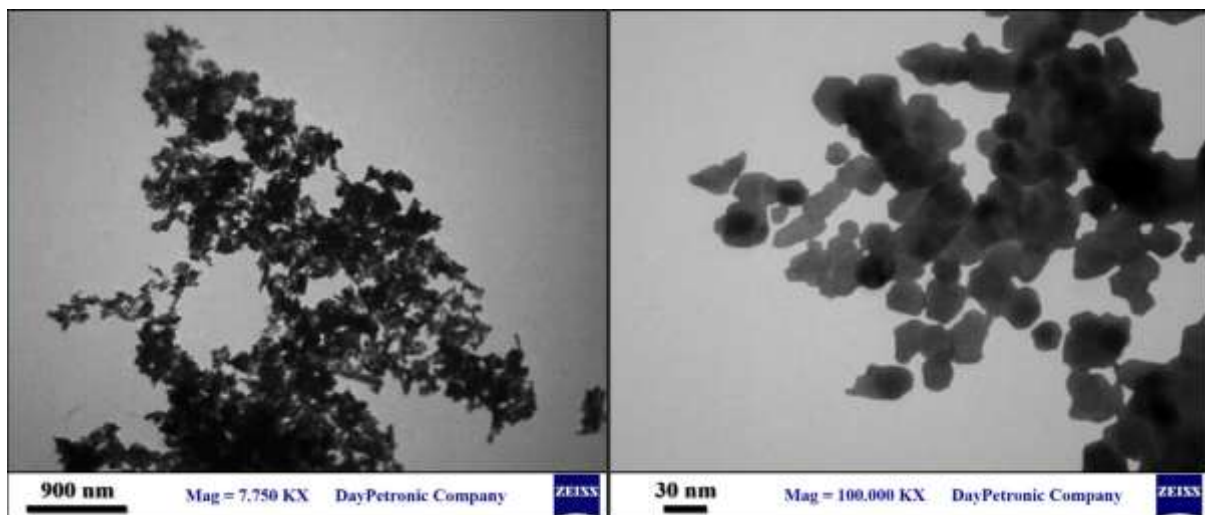
شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکاتالیزگر $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$ را نشان می‌دهد. موقعیت و شدت پیک‌ها با الگوی استاندارد NiCo_2O_4 به خوبی تطابق دارد.



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس ساختار فلزی-آلی متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$

۳-۱-۵- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

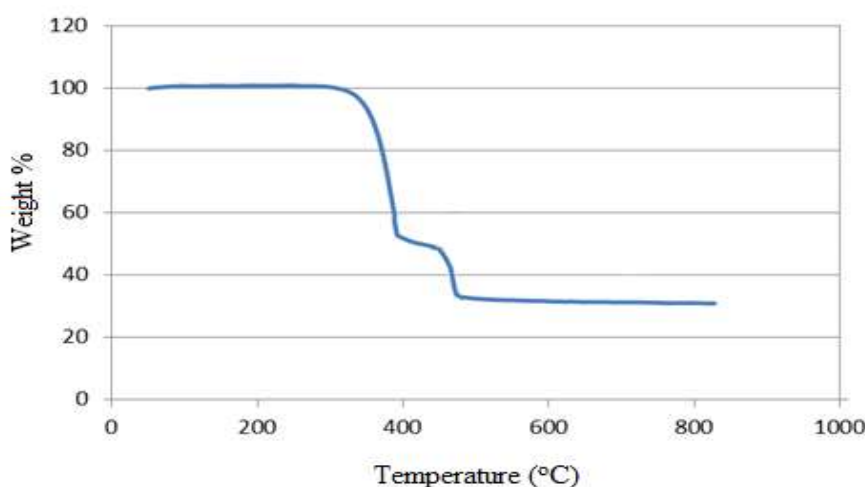
در شکل ۶، مورفولوژی و اندازه ذرات $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شده است. تصویر TEM نشان می‌دهد که سایز ذرات کوچک حدود ۳۰-۵۰ نانومتر می‌باشد که این نتایج توسط تصویر FE-SEM تایید می‌گردد.



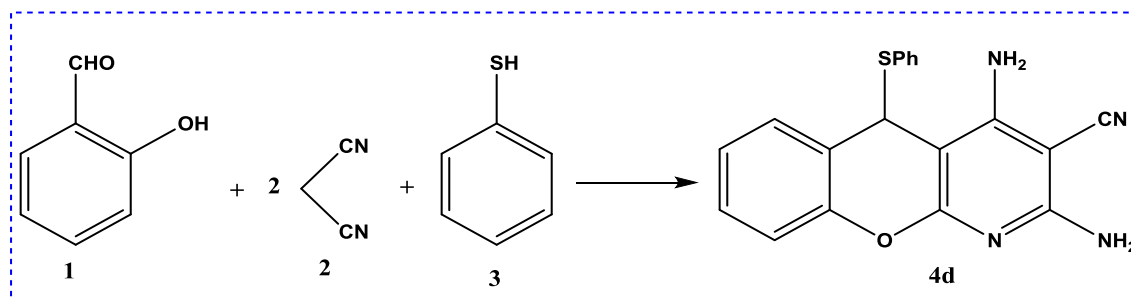
شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ساختار فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(BDC)}$

۳-۱-۶- بررسی منحنی وزن سنجی گرمایی (TGA)

شکل ۷ منحنی وزن سنجی گرمایی (TGA) نانو کاتالیزگر $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ را نشان می‌دهد. این منحنی کاهش وزن را در دو مرحله نشان می‌دهد، نخستین کاهش وزن در دمای زیر 350°C ، مربوط به خروج مولکول‌های آب موجود در تخلخل و مولکول‌های حلال دی متیل فرمامید به دام افتاده حین سنتز ترکیب است و در این مرحله کاهش (۲۵٪-۲۳٪) در وزن مشاهده شده است. پس از اولین کاهش وزن، منحنی TGA در دمای 380°C تا 430°C به حالت مسطح می‌رسد که این نشان دهنده‌ی پایداری چارچوب ساختار $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ در دمای جذب مهمان و تجزیه‌ی چارچوب است. در مرحله‌ی دوم تخریب تجزیه‌ی بخش‌هایی از اسکلت آلی در 450°C رخ داده است.

شکل ۷- منحنی وزن سنجی گرمایی ساختار فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ ۳-۲- بررسی اثر کاتالیزگری $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ در واکنش سنتز کرومنو [b-3,2] پیریدین‌ها

در ابتدای این پژوهش در جهت یافتن شرایط ایده‌آل برای انجام این واکنش چند جزئی، واکنش بین سالیسیل آلدهید، تیوفنول و مالونونیتریل به عنوان واکنش نمونه انتخاب گردید (شکل ۸) و سپس با بررسی پارامترهای مختلف بر روی این واکنش، شرایط ایده‌آل برای سنتز این ترکیبات انتخاب گردید.



شکل ۸- واکنش مدل در تهیه‌ی کرومنو [b-3,2] پیریدین

واکنش مدل در حضور کاتالیزگرهای Cu(BDC) ، Fe_3O_4 ، AgI ، CuO ، NEt_3 و $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ انجام شد. در تمامی موارد واکنش مدل تا پیشرفت کامل پیشرفت. نتایج بدست آمده از استفاده کاتالیزگرهای گوناگون در جدول ۱ آمده است. با مقایسه بازده مربوط به هر کاتالیزگر این نتیجه حاصل می‌شود که چارچوب فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ بهترین نتیجه را از میان سایر کاتالیزگرها نشان داد که منجر به تشکیل محصول با بازده ۹۶٪ در مدت زمان ۲۵ دقیقه گردید.

جدول ۱. بررسی اثر کاتالیزگرهای مختلف در تهیه‌ی کرومونیو [b-3,2] پیریدین^۱

بازده(٪) ^۲	کاتالیزگر	ردیف
۶۵	NEt_3	۱
۷۲	CuO	۲
۴۵	AgI	۳
۵۵	Fe_3O_4	۴
۸۰	Cu(BDC)	۵
۹۶	$\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$	۶

^۱ شرایط واکنش: سالیسیل آلدهید (۱/۵ میلی مول)، تیوفنول (۱/۵ میلی مول) و مالونونیتریل (۳ میلی مول) تحت شرایط فراصوت در حضور حلال اتانول (۵ میلی لیتر)
^۲ محصول جداسازی شده.

برای تعیین بهترین مقدار کاتالیزگر در واکنش به نحوی که بیشترین بازده با حداقل مقدار کاتالیزگر به دست آید، واکنش مدل در حضور مقادیر مختلف چارچوب فلزی-آلی نانو متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ به عنوان مناسب‌ترین کاتالیزگر انجام شد. نتایج این قسمت از پژوهش در جدول ۲ آمده است، در تمامی موارد واکنش مدل تا کامل شدن پیش رفت. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که مقدار بهینه برای کاتالیزگر شرایطی است که ۰/۰۰۵ گرم از چارچوب فلزی-آلی نانو متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ در واکنش استفاده می‌شود. همانطور که در جدول نشان داده شده است مقادیر کمتر از این مقدار باعث کاهش بازده می‌شود.

جدول ۲. بهینه سازی مقدار کاتالیزگر در تهیه‌ی کرومونیو [b-3,2] پیریدین^۱

بازده (٪) ^۲	مقدار کاتالیزگر (گرم)	شماره واکنش
۰	۰	۱
۵۳	۰/۰۰۱	۲
۷۹	۰/۰۰۲	۳
۹۶	۰/۰۰۵	۴
۹۶	۰/۰۱	۵

^۱ شرایط واکنش: سالیسیل آلدهید (۱/۵ میلی مول)، تیوفنول (۱/۵ میلی مول) و مالونونیتریل (۳ میلی مول) در حضور مقادیر مختلفی از $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ در حلال اتانول تحت شرایط فراصوت
^۲ محصول جداسازی شده.

برای بررسی اثر حلال، واکنش مدل در حلال‌های گوناگونی همچون اتانول، تولوئن، استونیتریل، آب، دی متیل فرمامید، و در شرایط بدون حلال انجام شد. در تمامی موارد واکنش تا کامل شدن پیش رفت، نتایج این بررسی در جدول ۳ آمده است. بهترین نتیجه در حضور حلال اتانول حاصل شد که محصول مورد نظر در زمان ۲۵ دقیقه و بازده ۹۶٪ به دست آمد.

جدول ۳. بررسی اثر حلال بر روی واکنش تهیه کروموفور [b-3,2] پیریدین^۱

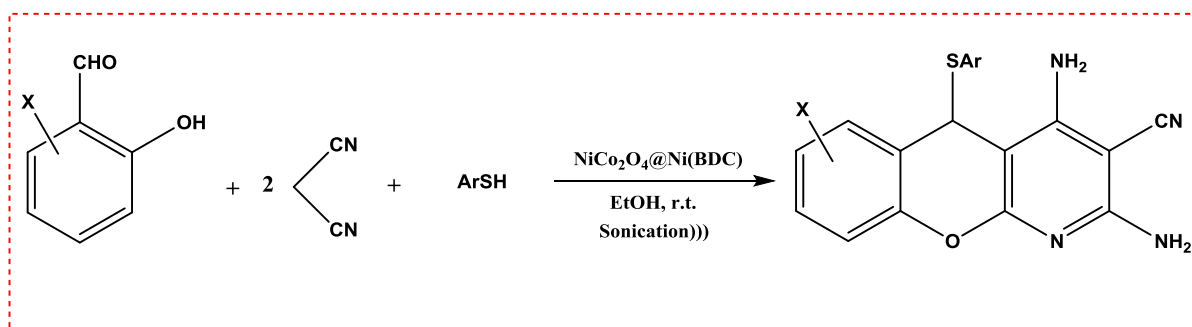
شماره واکنش	شرایط	بازده (%) ^۲
۱	بدون حلال	۲۰
۲	دی متیل فرمامید	۵۰
۳	آب	۳۵
۴	استونیتریل	۴۵
۵	تولوئن	۷۶
۶	اتانول	۹۶

^۱ شرایط واکنش: سالیسیل آلدهید (۱/۵ میلی مول)، تیوفنول (۱/۵ میلی مول) و مالونونیتریل (۳ میلی مول) تحت شرایط فراصوت در

حضور $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{BDC})$

^۲ محصول جداسازی شده

پس از بهینه‌سازی شرایط واکنش از نظر نوع کاتالیزگر، مقدار کاتالیزگر و حلال در این مرحله از پژوهش با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی نانو متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{BDC})$ تحت شرایط فراصوت و در حضور حلال اتانول با استفاده از واکنش تراکمی سه جزئی سالیسیل آلدهیدها، تیول‌ها و مالونونیتریل مشتق‌های کروموفور [b-3,2] پیریدین سنتز گردیدند که بازده و زمان لازم برای تعدادی از مشتق‌های کروموفور [b-3,2] پیریدین‌ها با استفاده از نانو کاتالیزگر در جدول ۴ آورده شده است. (شکل ۹).



شکل ۹- تهیهی مشتق‌های کروموفور [b-3,2] پیریدین‌ها در حضور چارچوب‌های فلزی-آلی نانو متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{BDC})$

نتایج ارائه شده در جدول ۴ نشان می‌دهد که سالیسیل آلدهیدهای مختلف می‌توانند محصولات با بازده خوب و درجه خلوص بالا تولید کنند. داده‌های جدول نشان می‌دهد که سالیسیل آلدهیدهایی دارای گروه الکترون کشنده مانند نیترو و کلرو در مدت زمان طولانی تری و همراه با بازده کمتری نسبت به آلدهیدهایی دارای گروه الکترون دهنده مانند هیدروکسی واکنش می‌دهند. همچنین نتایج گزارش شده نشان می‌دهد تیول‌های دارای استخلاف الکترون دهنده واکنش پذیری بیشتری نسبت

به تیول‌های دارای استخلاف الکترون کشنده داشته و محصول‌های مربوطه را با بازده بیشتر و در زمان کوتاهتری تولید می‌نمایند.

جدول ۴. تهیهی مشتق‌های کرومنو [b-3,2] پیریدین‌ها حضور چارچوب فلزی-آلی نانو متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ ^۱

ردیف	سالیسیل آلدهید (X)	تیول (Ar)	محصول	زمان	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب گزارش شده [منبع] (°C)
۱	هیدروژن	۲-برمو	4a	۳۰	۹۲	۲۴۲-۲۴۴	[۱۲] ۲۴۴-۲۴۶
۲	۵-برمو	۴-متیل	4b	۲۶	۹۰	۲۱۵-۲۱۷	[۱۳] ۲۰۶-۲۰۸
۳	۵-برمو	هیدروژن	4c	۳۰	۸۷	۲۱۷-۲۱۹	[۱۳] ۲۱۵-۲۱۷
۴	هیدروژن	هیدروژن	4d	۲۵	۹۶	۲۲۱-۲۲۳	[۱۳] ۲۲۰-۲۲۲
۵	۵-کلرو	هیدروژن	4e	۳۰	۹۰	۱۸۲-۱۸۴	[۱۳] ۱۸۱-۱۸۳
۶	۵-نیترو	هیدروژن	4f	۲۳	۸۸	۲۱۹-۲۲۱	[۱۳] ۲۱۶-۲۱۸
۷	هیدروژن	۴-برمو	4g	۲۸	۹۲	۲۵۸-۲۶۰	[۱۲] ۲۵۹-۲۶۱
۸	هیدروژن	۴-متیل	4h	۱۵	۹۶	۲۲۶-۲۲۸	[۱۳] ۲۲۳-۲۲۵
۹	۴-هیدروکسی	۴-برمو	4i	۲۰	۹۲	۲۳۶-۲۳۸	[۱۲] ۲۳۸-۲۴۰

^۱ شرایط واکنش: سالیسیل آلدهید (۱/۵ میلی مول)، تیول (۱/۵ میلی مول) و مالونونیتریل (۳ میلی مول) تحت شرایط فراصوت در حضور

$\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$

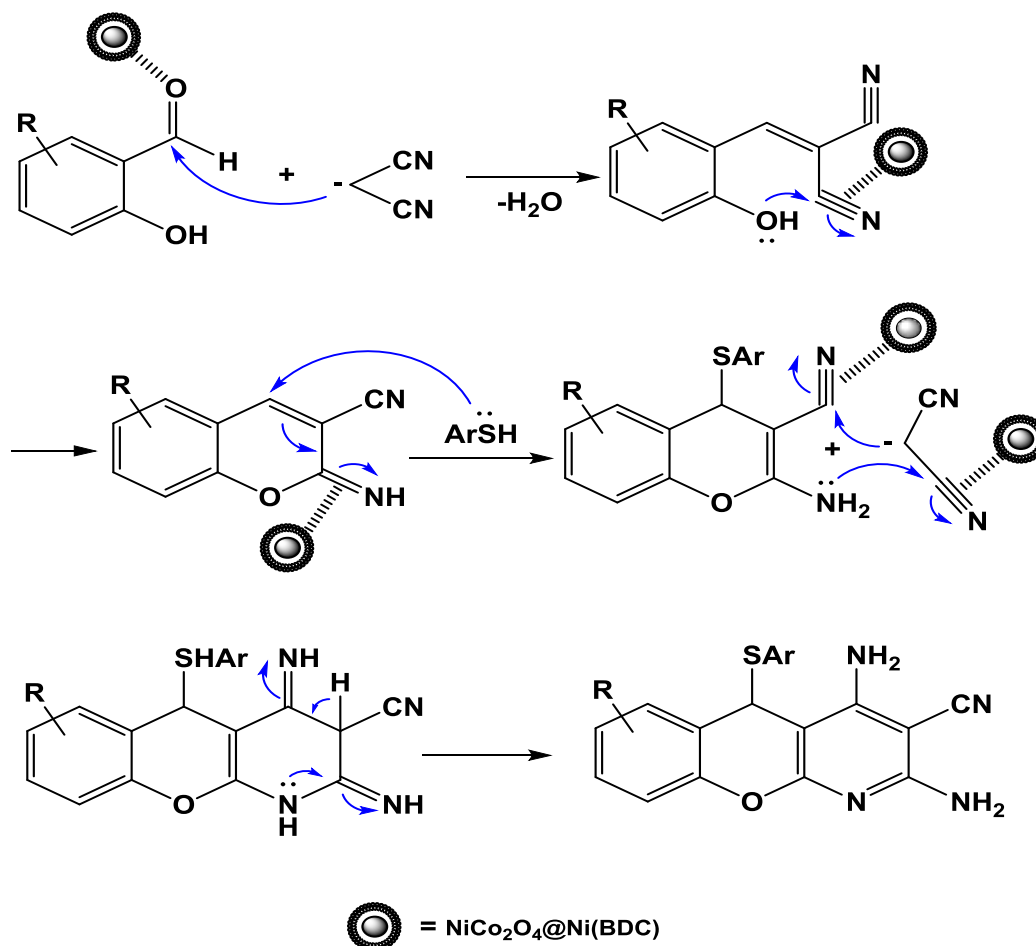
^۲ محصول جداسازی شده.

به منظور نشان دادن مزیت پژوهش حاضر، فعالیت کاتالیزگری $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ با سایر کاتالیزگرها مقایسه شد. همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده است، چارچوب فلزی-آلی نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ فعالیت بالاتری را در مقایسه با سایر کاتالیزگرها به منظور تهیهی مشتق‌های کرومنو [b-3,2] پیریدین نشان داد و محصولات مربوطه با بازده‌های عالی و زمان‌های کوتاه تحت شرایط فراصوت در دمای اتاق حاصل تهیه شدند.

جدول ۵. مقایسه‌ی فعالیت کاتالیزگری $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ با کاتالیزگرهای گزارش شده در پژوهش‌های قبلی در تهیهی کرومنو [b-3,2] پیریدین‌ها^۱

ردیف	کاتالیزگر	شرایط واکنش	زمان/بازده (%)	منبع
۱	K_2CO_3	اتانول-آب/بازروانی	۳-۴ ساعت/۹۳-۶۰	[۱۳]
۲	Et_3N	اتانول/بازروانی	۳-۵ ساعت/۸۶-۵۱	[۱۴]
۳	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$	اتانول-آب/بازروانی	۴۰-۸۰ دقیقه/۹۷-۸۲	[۱۲]
۴	ZrP_2O_7	اتانول/بازروانی	۴۰-۵۷ دقیقه/۹۱-۸۲	[۱۵]
۵	SnO	اتانول/بازروانی	۵۰-۶۰ دقیقه/۸۸-۸۰	[۱۶]
۶	$\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$	فراصوت/دمای اتاق	۱۵-۳۰ دقیقه/۹۶-۸۷	پژوهش حاضر

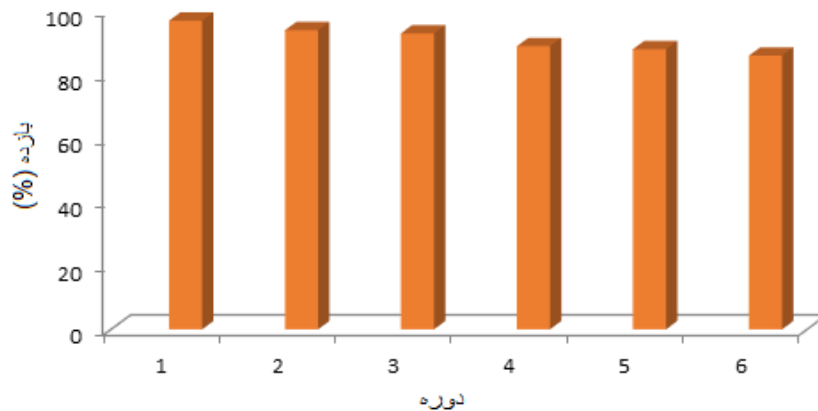
سازوکار پیشنهادی برای تهیهی کرومنو [b-3,2] پیریدین در حضور چارچوب فلزی-آلی نانو متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{BDC})$ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. بر این اساس پیش بینی می‌شود که کاتالیزگر به عنوان یک لوئیس اسید عمل می‌کند [۱۷ و ۱۸] و سبب فعالتر شدن گروههای کربونیل سالیسیل آلدهید و نیتریل برای حملهی نوکلئوفیلها به آنها می‌شوند، در ادامه حد واسطی حاصل می‌شود که تحت یک حلقه زایی درون مولکولی منجر به تهیهی محصول می‌شود.



شکل ۱۰- سازوکار پیشنهادی برای تهیه مشتق های کرومنو [b-3,2] پیریدین

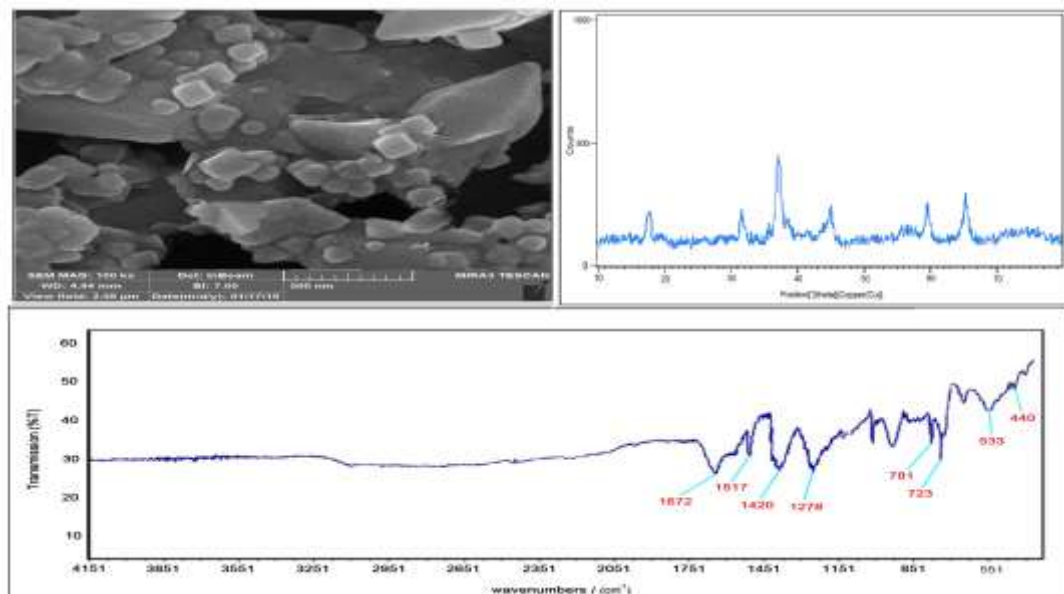
۳-۳- بازیافت کاتالیزگر و استفاده مجدد از آن

در ادامه این پژوهش بازیافت و کاربرد مجدد این کاتالیزگر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۱۱ آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که بازده واکنش در استفاده‌های مجدد از این کاتالیزگر قابل قبول بوده و تا ۶ بار استفاده مجدد، کاهش بازده چشمگیری مشاهده نمی‌گردد. این نتایج نشان می‌دهد که این کاتالیزگر می‌تواند چندین بار در واکنش بدون کاهش فعالیت چشمگیر استفاده شود.



شکل ۱۱- بازیابی کاتالیزگر فلزی-آلی نانو نانومتخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{BDC})$

در ادامه‌ی پژوهش به منظور اثبات پایداری و عملکرد نانوکاتالیزگر بازیابی شده، پس از ۶ بار استفاده مجدد از $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{BDC})$ ، از تکنیک‌های طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (FE-SEM) استفاده شد. همان طور که نتایج شکل ۱۲ در مقایسه با آنالیزهای اولیه نشان می‌دهد، تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین ساختار نانوکامپوزیت تازه ساخته شده و بازیافتی وجود ندارد. این واقعیت‌ها ثابت می‌کند که ظاهر و ساختار کاتالیزگر بازیابی شده در استفاده‌های مجدد حفظ شده است و هیچ تغییر شکل قابل توجهی پس از ۶ بار بازیابی وجود ندارد.



شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، الگوی پراش پرتو ایکس و طیف زیر قرمز کاتالیزگر فلزی-آلی $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}(\text{BDC})$ پس از ۶ بار بازیابی

۴- نتیجه گیری

در سال‌های اخیر تهیهی کرومونا [b-3,2] پیریدین‌ها به دلیل کاربردهای گسترده‌ای که دارند مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش سعی بر آن شد تا با رویکردی جدید، ساختار فلزی-آلی نانو متخلخل $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{Ni(BDC)}$ تهیه شده و پس از شناسایی و تایید، از آن به عنوان کاتالیزگر نانو در تهیه ترکیب‌های هتروسیکلی استفاده گردد. بررسی‌ها نشان داد که نانوکاتالیزگر استفاده شده دارای عملکرد چشمگیری بوده و علاوه بر قابلیت بازیابی مناسب منجر به تهیهی ترکیب‌های ناجور حلقه در زمان‌های کوتاه و بازده‌های عالی شد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد قم و دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] A. Dömling and I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3168.
- [2] B. Khalili, N. Mahmoodi, H. Afrand, *J. Of Applied Chemistry*, 52 (1398) 199, in Persian.
- [3] M. B. Deshmukh, S. M. Salunkhe, D. R. Patil and P. V. Anbhule, *Eur. J. Med. Chem.* 44 (2009) 2651.
- [4] D. J. T. Ryan, J. Kuppler, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, D. Y. Mark, D. Young, D. Zhao, W. Zhuang and H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 3042.
- [5] M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 15.
- [6] S. Sajjadifar, Z. Arzehgar, S. Rezayati, *J. Of Applied Chemistry*, 51 (1398) 213, in Persian.
- [7] I. Ahmed and S. H. Jung, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 197.
- [8] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 427 (2004) 523.
- [9] J. Wang, Y. Zhang, J. Ye, H. Weia, J. Haoa, J. Mua, S. Zhaoa and S. Hussaina, *RSC Adv.* 6 (2016) 70077.
- [10] S. Farhadi, M. A. Ghasemzadeh and S. Aghaei, *ChemistrySelect*, 4 (2019) 729.
- [11] M. A. Ghasemzadeh, M. Azimi-Nasrabad, S. Farhadi and B. Mirhosseini-Eshkevari, *J. Organomet. Chem.* 900 (2019) 12093.
- [12] M. A. Ghasemzadeh, M. H. Abdollahi-Basir and M. Babaei, *Green Chem. Lett. Rev.* 8 (2015) 40. S. Mishra and R. Ghosh, *Synth. Commun.* 42 (2012) 2214.
- [13] M. N. Evdokimov, A. S. Kireev, A. A. Yakovenko, M. Y. Antipin, I. V. Magedova and A. Kornienkob, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 9309.
- [14] J. Safaei-Ghomi, M. Kiani, A. Ziarati and H. Shahbazi-Alavi, *J. Sulfur Chem.* 35 (2014) 450.

-
- [15] J. Safaei-Ghomi, H. Shahbazi-Alavi and E. Heidari-Baghbahadorani, *RSC Adv.* 4 (2014) 50668.
- [16] D. Chanda, J. Hnat, M. Paidar and K. Bouzek, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 5713.
- [17] L. Maria Aguirre-Díaz, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla and M. Ángeles Monge, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6132.

