

## نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده: نانوکاتالیزگر جدید و مناسب برای سنتز سبز مشتق-

### های زانتن دی اون در شرایط بدون حلال

خدیجه ربیعی\*، زهرا مصطفی پور

گروه شیمی آلی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۶/۰۲ تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۹/۰۸ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۹/۱۴

#### چکیده

در این پژوهش، نانوکاتالیزگری جدید، ارزان قیمت، دوستدار محیط زیست، با پایداری حرارتی بالا و قابل استفاده مجدد با روش مناسب سنتز شده است. برای این منظور ابتدا، نانو زئولیت کلینوپتیلولیت سنتز شد. در ادامه پژوهش در سه مرحله واکنش نانو زئولیت کلینوپتیلولیت با ترکیب‌های ۳-کلرو-پروپیل تری متوکسی سیلان، هگزامتیلن تتراآمین و کلروسولفونیک اسید، نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده مورد نظر، (D)  $NCP@SiO_3PrHMTASO_3H$  بدست آمد. ساختار نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده سنتز شده، با استفاده از تکنیک‌های گوناگون از قبیل آنالیزهای  $EDS$ ,  $FT-IR$ ,  $XRD$  و  $SEM$  تایید شد. با توجه به کاربرد وسیع زانتن‌ها در صنعت و داروسازی، خواص کاتالیزگری نانوکلینوپتیلولیت سنتز شده، در واکنش سه جزئی سنتز مشتق‌های مختلف زانتن‌دی‌اون تحت شرایط بدون حلال مطالعه شد. در حضور نانوکاتالیزگر سنتز شده‌ی جدید، فرآورده‌های مورد نظر با بازده عالی، زمان واکنش کوتاه و خلوص بالا سنتز شدند. ساختار مشتق‌های زانتن‌دی‌اون تهیه شده با استفاده از داده‌های طیفی و نقطه ذوب شناسایی شد.

کلمات کلیدی:  $NCP@SiO_3Pr HMTA-SO_3H$ ، زانتن، سنتز، سبز، کاتالیزگر، جدید.

#### ۱- مقدمه

ناجور حلقه‌ها در دنیای امروز شیمی، نقش مهم و غیر قابل انکاری دارند. این ترکیب‌ها نه تنها در طبیعت به طور وسیع پراکنده‌اند بلکه اساس و مبنای شیمی آلی، مطالعه ترکیب‌های طبیعی است. زانتن‌ها دسته‌ای مهم از ناجور حلقه‌ها هستند که طیف گسترده-ای از خواص حیاتی و دارویی مانند ضد سرطان، ضد ویروس، ضد باکتری، ضد التهاب و ضد انگل [۶-۱] از خود نشان داده‌اند. علاوه بر این به واسطه ساختار خاص زانتن‌ها، از این ترکیب‌ها به عنوان شناساگر درون سلولی [۷ و ۸] و حسگرهای لومینسانس استفاده شده است [۹-۱۱]. رنگدانه‌های جوهر صندل که در طبیعت قابل جداسازی از بعضی گونه‌های گیاهی می‌باشند، به عنوان منبع اصلی جهت تهیه زانتن‌ها هستند [۱۲].

با توجه به اهمیت زانتن و مشتق‌های آن روش‌های گوناگونی از قبیل: واکنش آریل‌اکسی‌منیزیم هالیدها با تری اتیل ارتوفرمات [۱۳]، واکنش تراکمی بنزالدهید و استوفنون [۱۴]، تراکم همزمان آریل آلدئیدها، -۲ نفتول و ترکیب‌های ۳، ۱-دی‌کربونیل حلقوی در حضور کاتالیزگرهای مختلف [15-18]. واکنش آلدئیدها با دایمدون در حضور کاتالیزگرهای گوناگون مانند مایع‌های یونی، سیلیکاسولفوریک اسید، رزین‌ها، پارا دودسیل بنزن سولفونیک اسید، سدیم دودسیل سولفات، روی اکسید/استیل کلرید، زیرکونیوم تریفلتات، پاراتولوئن سولفونیک اسید و... برای سنتز این ترکیب‌ها گزارش شده است [۳۴-۱۹]. هرچند برخی از این روش‌ها واکنش‌هایی با زمان طولانی یا شرایط سخت و بازده محصول نامطلوب هستند بنابراین بهینه‌سازی روش‌های سنتز زانتن‌ها همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است.

اسیدهای جامد به عنوان کاتالیزگر ناهمگن، در تعداد زیادی از واکنش‌های آلی سنتز ناجورحلقه‌ها به کار رفته‌اند. از ویژگی منحصر به فرد این مواد جداسازی آسان آن‌ها از ترکیب‌های آلی و توسعه شیمی سبز است [۳۷-۳۵]. یکی از مشکلات بسترها برای استفاده به عنوان کاتالیزگر، پایین بودن توانایی جذب است که بر روی فعالیت کاتالیزگر تاثیر منفی دارد. در راستای برطرف کردن این مشکل استفاده از ژئولیت‌ها به دلیل مساحت سطح بالای آن موثر بوده است. در کنار این موضوع ساختار خاص ژئولیت، این بستر را برای کاربردهای گوناگون مستعد ساخته است، به علاوه با تغییر اندازه جاذب‌ها از مقیاس میکرومتر به نانومتر، علاوه بر افزایش ظرفیت، سینتیک فرایند جذب نیز به شدت قابل افزایش است. ژئولیت‌ها بلورهایی از آلومینوسیلیکات‌های هیدراته و دارای عنصرهای گروه اول و دوم جدول تناوبی به خصوص سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریم می‌باشند [۳۸-۴۰]. کلینوپتیلولیت یک ژئولیت طبیعی ارزان قیمت و فراوان است، که نسبت به سایر ژئولیت‌ها پایداری شیمیایی و فیزیکی بیشتری دارد. کلینوپتیلولیت یکی از مفیدترین و مناسب‌ترین انواع ژئولیت است، که با توجه به ویژگی‌های ساختاری آن، سازگار بودن با محیط زیست، غیر سمی بودن، ارزان بودن و افزایش مساحت سطح آن به ویژه هنگام تبدیل شدن به ابعاد نانو دارای کاربردهای متعددی در زمینه‌های گوناگون است [۴۵-۴۱]. استفاده به عنوان بستر برای سوبستراها [۴۶ و ۴۷]، افزودنی در مواد غذایی، الک مولکولی، انتقال داروها [۴۸]، استفاده به عنوان کاتالیزگر در سنتزهای آلی و صنعت از جمله موارد کاربرد این ترکیب‌های معدنی می‌باشد [۴۹-۵۱]. با توجه به اهمیت زانتن‌ها و دامنه‌ی کاربرد وسیع آن‌ها و اهمیت توسعه شیمی سبز در این پژوهش، سنتز مشتق‌های گوناگون زانتن‌دی‌اوان با روشی جدید با استفاده از نانوکلینوپتیلولیت عامل‌دار شده، در شرایط بدون حلال بررسی شده است. برای این منظور ابتدا نانوکلینوپتیلولیت به روش مکانیکی تهیه شده و در ادامه بعد از سه مرحله واکنش به ترتیب با ترکیب‌های ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان، هگزامتیلن تترا آمین و کلروسولفونیک اسید، نانوکلینوپتیلولیت دارای سولفونیک اسید تهیه شد و به عنوان نانو کاتالیزگر مناسب، موثر و جدید برای سنتز زانتن‌ها استفاده شد. با استفاده از این

نانوکاتالیزگر سنتز شده‌ی جدید، مشتق‌های زانتن مورد نظر با بازده عالی، زمان بسیار کوتاه، روش جداسازی آسان و خلوص بالا تهیه شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد شیمیایی و تجهیزات دستگاهی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد نیاز برای این پژوهش از شرکت مرک خریداری و بدون خالص سازی استفاده گردید. زئولیت کلینوپتیلولیت مورد نیاز از معادن سمنان تهیه شد. نقطه ذوب ترکیب‌های تهیه شده توسط دستگاه Yanagimoto بدون تصحیح ثبت شد. طیف مادون قرمز ترکیب‌ها با قرص KBr در دستگاه اسپکتروفوتومتر Perkin-Elmer781 و دستگاه FT-IR مدل Impact 400 Nicolet گرفته شد. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته کربن و هیدروژن توسط دستگاه طیف سنجی Bruker DRX-400 با شاهد داخلی تترامتیل سیلان در حلال دوتره دی‌متیل سولفوکسید بدست آمد. آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه مدل PW1800 انجام شد. طیف پراش پرتو ایکس از خط طیفی  $K\alpha$  فلز مس با طول موج  $1.5406\text{\AA}$  به دست آمد. به منظور بررسی مورفولوژی سطح نانوکاتالیزگر سنتز شده و آنالیز عنصری EDS از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FE-SEM) توسط دستگاه |MIRA3 TESCA| استفاده شد. پیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) توسط صفحه‌های سیلیکاژل SILG/UV 254 دنبال شد.

### ۲-۲- سنتز نانوکلینوپتیلولیت

برای این منظور، ابتدا کلینوپتیلولیت تهیه شده از معادن سمنان در آب دیونیزه به مدت یک ساعت همزده و بعد از صاف کردن در آون با دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد خشک شد. در مرحله‌ی بعد با استفاده از آسیاب مکانیکی نانوکلینوپتیلولیت مورد نظر تهیه شد. به منظور حذف مواد معدنی زائد، نانوکلینوپتیلولیت با محلول یک دهم مولار اسید کلریدریک مخلوط شده و به مدت دو ساعت بر روی همزن قرار داده شد. همین فرآیند با محلول یک دهم مولار سدیم هیدروکسید نیز تکرار شد و در پایان با آب دیونیزه شستشو داده و خشک گردید و در نهایت برای مراحل بعدی آزمایش در محلی خشک نگهداری شد.

### ۳-۲- سنتز نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده ( $\text{NCP@SiO}_3\text{PrHMTASO}_3\text{H}$ )

برای این منظور، ابتدا دو گرم از نانوکلینوپتیلولیت تهیه شده را وزن کرده و به بالن ته گرد  $25$  میلی‌لیتری انتقال داده شد. سپس  $5$  میلی‌لیتر کلروفرم مرک به آن اضافه شد و در دمای اتاق به مدت ده دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه دو میلی‌لیتر (۱۱ میلی‌مول)، ترکیب ۳-کلرو-پروپیل تری‌متوکسی سیلان به بالن اضافه شد و در دمای اتاق به مدت  $5$  ساعت همزده شد. در پایان محتویات بالن به کمک سنترگلاس صاف شده و با کمک کلروفرم ( $5\% \times 3$  میلی‌لیتر) شستشو داده شد و در آون با دمای  $70^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد خشک شد. در مرحله‌ی بعد به منظور سنتز نانوکلینوپتیلولیت آمین‌دار (C)، مقدار یک و نیم

گرم از نانوکلینوپتیلولیت کلروپروپیل سیلیل دار شده‌ی (B) سنتز شده را وزن کرده، به بالن ۲۵ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی انتقال داده شد. مقدار ۵ میلی لیتر کلروفرم مرک به محتویات بالن اضافه شده و به مدت ده دقیقه همزده شد. در ادامه مقدار ۱/۷ گرم (۱۲ میلی مول)، از ترکیب هگزامتیلن تترا آمین را وزن نموده، در دو میلی لیتر کلروفرم حل کرده و به محتویات بالن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. در پایان مخلوط واکنش توسط سنتر گلاس صاف شده و توسط کلروفرم مرک (۳\*۵ میلی لیتر) شستشو داده شد. محصول بدست آمده (C) در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در آخرین مرحله از فرایند تهیه نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده مورد نظر، مقدار ۰/۸ گرم از محصول (C) سنتز شده در مرحله قبل را وزن کرده و به بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی انتقال داده شد. در ادامه ۲ میلی لیتر کلروفرم مرک به آن اضافه شد. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه مقدار ۰/۷ میلی لیتر (۱۰/۵ میلی مول)، ترکیب کلروسولفونیک اسید قطره قطره اضافه شده و به مدت ۸ ساعت همزده شد. در پایان نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده‌ی (D) بدست آمده توسط سنتر گلاس صاف شده و پس از شستشو توسط کلروفرم (۲\*۷ میلی لیتر) در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

#### ۲-۴- بررسی ظرفیت اسیدی نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده‌ی اسیدی (D) به روش تیتراسیون

برای این منظور، در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار نیم گرم از نانوکاتالیزگر اسیدی (D) با محلول سدیم کلرید یک نرمال (۵۰ میلی لیتر) مخلوط شده و به مدت ۸ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای آزمایشگاه همزده شد. در ادامه محتویات بشر به کمک سنتر گلاس صاف شد. سپس دو قطره شناساگر فنل الفثالین به محلول زیر صافی اضافه شده و توسط محلول سدیم هیدروکسید (۰/۱ نرمال) تیتراژ شد. حجم سود مصرف شده برای رسیدن به نقطه هم ارزی، ۱۲/۶۰ میلی لیتر بدست آمد، که نشان دهنده‌ی ۲/۵۲ میلی مول بر گرم گروه اسیدی، بر روی سطح کاتالیزگر اسیدی است.

#### ۲-۵- سنتز ۹- (۴- کلروفنیل)- ۳- و ۳ و ۶ و ۶ و ۳- تترامتیل- ۲ و ۴ و ۵ و ۶ و ۷ و ۹- هگزاهیدر- ۱H- زانتن- ۸ و ۱ (۲H)- دی-

#### اون (3b) در حضور نانوکاتالیزگر (NCP@SiO<sub>3</sub>Pr- HMTA-SO<sub>3</sub>H)

برای این منظور در یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی، دایمدون (۲ میلی مول)، پارا-کلرو بنزآلدهید (۱ میلی مول) ریخته و مقدار ۰/۱۱ گرم نانوکاتالیزگر سنتز شده (D) به مخلوط واکنش اضافه شده تحت شرایط بدون حلال در حمام روغن با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد همزده شد. پیشرفت واکنش به کمک کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. بعد از اطمینان از تکمیل واکنش مخلوط واکنش به کمک حلال دی کلرومتان (۱۰ میلی لیتر) شستشو داده شد تا کاتالیزگر از محصول واکنش جداسازی شود. بعد از اطمینان از جداسازی کاتالیزگر و تبخیر حلال، مشتق زانتن (3b) بدست آمد و در ادامه توسط اتانول نوبلور شد. استفاده از نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده سنتزی ترکیب (3b) با بازده ۹۸ درصد در زمان ۴ دقیقه تهیه شد. ساختار مشتق‌های زانتن تهیه شده به کمک داده‌های طیفی شناسایی و تایید شد. داده‌های طیفی مربوطه در ادامه آورده شده است.

**3,3,6,6-tetramethyl-1-9-phenyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3a):** White Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3065, 2955, 1664, 1460, 1364, 1199, 1152, 1004, 843, 750; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 0.88 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.05-2.23 (q, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 4.50 (s, 1 H, CH), 7.08-7.20 (m, 5 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 27.46, 29.41, 31.96, 32.33, 41.01, 50.87, 115.81, 126.50, 128.18, 128.51, 144.22, 162.37, 196.51.

**9-(4-chlorophenyl)-3,3,6,6-tetramethyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3b):** White Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3065, 2878, 1664, 1474, 1383, 1197, 1152, 1006, 845, 759; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 0.93 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.10-2.28 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 4.55 (s, 1 H, CH), 7.20 (d, 2 H, Ar), 7.35 (d, 2 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 27.37, 29.37, 31.58, 32.29, 40.92, 50.78, 115.32, 128.29, 129.87, 132.08, 144.82, 162.56, 196.47.

**3,3,6,6-tetramethyl-9-(p-tolyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3c):** Pail Yellow Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3067, 2952, 1665, 1462, 1363, 1197, 1148, 1003, 840; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 0.89 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.07-2.27 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 4.45 (s, 1 H, CH), 7.00-7.12 (q, 4 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 21.09, 27.52, 29.31, 31.67, 32.30, 40.96, 50.86, 115.84, 128.09, 128.72, 129.14, 135.85, 141.30, 162.23, 196.55.

**9-(4-methoxyphenyl)-3,3,6,6-tetramethyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3d):** White Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3067, 2955, 1669, 1617, 1510, 1459, 1361, 1253, 1194, 1031, 843; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 0.91 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.08-2.4 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.54 (s, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 3.70 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.47 (s, 1 H, CH), 6.80 (d, 2 H, Ar), 7.15 (d, 2 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 26.21, 28.45, 30.90, 31.61, 49.70, 54.60, 110.84, 114.19, 120.02, 128.65, 145.51, 158.63, 162.72, 195.78.

**3,3,6,6-tetramethyl-9-(4-nitrophenyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3e):** Yellow Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3075, 2954, 2877, 1664, 1521, 1461, 1352, 1197, 1136, 1005, 845, 759; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 0.93 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.10-2.28 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 4.55 (s, 1 H, CH), 7.20 (d, 2 H, Ar), 7.35 (d, 2 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 27.37, 29.37, 31.58, 32.29, 40.92, 50.78, 115.32, 128.29, 129.87, 132.08, 144.82, 162.56, 196.47.

**9-(3-chlorophenyl)-3,3,6,6-tetramethyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3f):** White Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3065, 2955, 1662, 1468, 1363, 1203, 1149, 1004, 877; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 0.92 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.10-2.32 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.56 (s, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 4.50 (s, 1 H, CH), 7.08-7.26 (m, 4 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 27.44, 29.29, 31.81, 32.30, 40.91, 50.77, 115.15, 126.71, 127.05, 128.42, 129.32, 133.93, 146.20, 162.68, 196.39.

**9-(3-methoxyphenyl)-3,3,6,6-tetramethyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3g):** White Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3065, 2954, 1664, 1474, 1383, 1197, 1152, 845, 750; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 0.91 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.10-2.30 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.55 (s, 1 H, CH), 6.70 (m, 3 H, Ar), 7.25 (m, 1 H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 26.21, 28.45, 30.90, 31.62, 49.82, 54.61, 110.84, 114.19, 120.02, 128.65, 145.51, 158.63, 162.72, 195.78.

**3,3,6,6-tetramethyl-9-(m-tolyl)-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3h):** Color less Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3065, 2954, 1664, 1474, 1383, 1197, 1152, 845, 759; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/δ p.p.m: 0.99 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.09 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.17-2.23 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.46 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 4.71 (s,

1 H, CH), 6.80-7.14 (m, 4 H, Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/ $\delta$ p.p.m: 21.62, 27.47, 29.39, 31.82, 32.34, 41.05, 50.90, 115.88, 115.98, 125.33, 127.34, 128.01, 129.56, 137.50, 144.10, 162.31, 196.52.

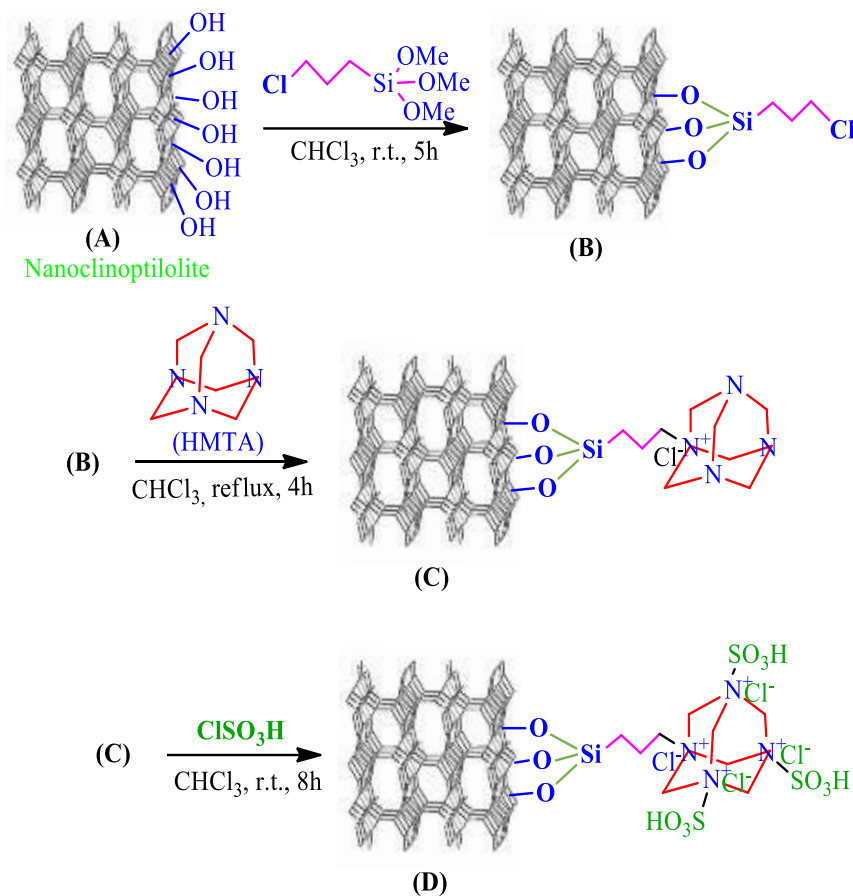
**9-(2-hydroxyphenyl)-3,3,6,6-tetramethyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3i):** Yellow solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3434, 3067, 2955, 1669, 1617, 1510, 1459, 1361, 1194, 1031, 845, 759;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/ $\delta$  p.p.m: 0.88 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.07-2.23 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 4.51 (s, 1 H, CH), 7.08-7.22 (m, 4 H, Ar), 8.30 (s, 1H, OH).

**9-(2-chlorophenyl)-3,3,6,6-tetramethyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1H-xanthene-1,8(2H)-dione (3j):** White Solid; IR (KBr)/ (cm<sup>-1</sup>): 3065, 2956, 1665, 1466, 1357, 1203, 1155, 1008, 794;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/ $\delta$  p.p.m: 0.89 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.00-2.25 (q, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 4 H, 2CH<sub>2</sub>), 4.80 (s, 1 H, CH), 7.09-7.27 (m, 4 H, Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)/ $\delta$ p.p.m: 27.44, 29.35, 31.58, 32.29, 40.92, 50.78, 115.32, 128.29, 129.87, 132.08, 144.82, 162.56, 196.47.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- سنتز و شناسایی نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شدهی (D)

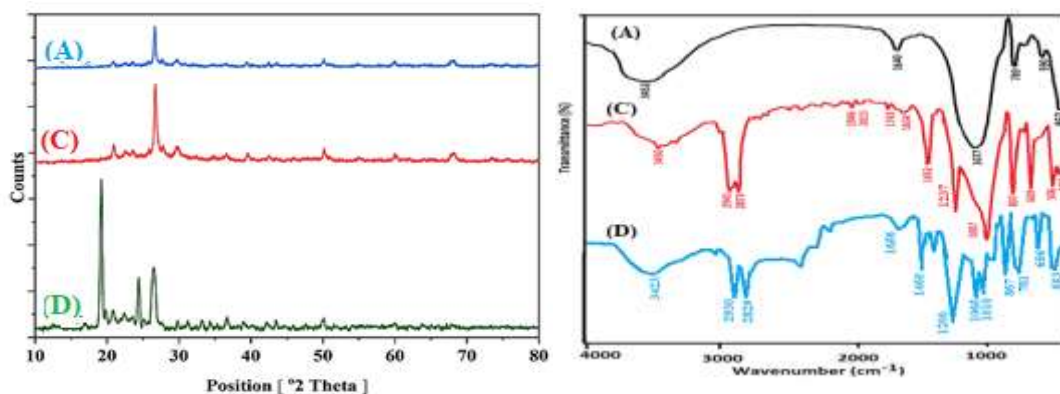
با توجه به اهمیت زانتن‌ها و دامنه کاربرد این ترکیب‌ها در زمینه‌های گوناگون و به منظور توسعه شیمی سبز مبتنی بر فناوری نانو، در این پژوهش بر آن شدیم تا از طریق سنتز نانو کاتالیزگری جدید، غیر سمی، ارزان و با قابلیت عملکرد بالا روشی جدید برای سنتز زانتن‌ها با استفاده از واکنش دایمدون و مشتق‌های بنزالدهید تحت شرایط بدون حلال ارایه دهیم. در راستای این منظور با توجه به خواص زئولیت‌ها بویژه کلینوپتیلولیت، کلینوپتیلولیت مورد نظر از معادن سمنان تهیه و طی مراحل مختلف، نانو کلینوپتیلولیت عامل دار شدهی مورد نظر (D) سنتز شد. واکنش‌های انجام شده در طرح (1) نشان داده شده است. همان طور که در این طرح نشان داده شده است، نانوکلینوپتیلولیت سنتز شده با ترکیب ۳-کلرو-پروپیل تری‌متوکسی سیلان واکنش داده تا اتصال نانوکلینوپتیلولیت با ترکیب ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان انجام شود. در ادامه واکنش محصول بدست آمده (B) با ترکیب هگزامتیلن تترا آمین در کلروفرم مرک و دمای اتاق واکنش داده تا اتصال آمین از طریق واکنش جایگزینی هسته دوستی نیتروژن آمین با کلر موجود در سطح نانوکلینوپتیلولیت انجام شود. در آخرین مرحله نانوکلینوپتیلولیت آمین دار شده (C) با ترکیب کلروسولفونیک اسید در دمای آزمایشگاه و در حضور کلروفرم مرک واکنش داده شده تا طی واکنش جانشینی هسته دوستی نیتروژن با کلر موجود در ترکیب کلروسولفونیک اسید، محصول مورد نظر (D) سنتز شود طرح (۱).



طرح (۱)- سنتز نانوکلینوپتیلولیت دارای گروه‌های عاملی سولفونیک اسید

ساختار نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده به کمک تکنیک‌های گوناگون SEM, XRD, FT-IR, EDS شناسایی و تایید شد. مقایسه طیف مادون قرمز نانوکلینوپتیلولیت (A) و نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده (C) و (D) سنتز شده وجود گروه‌های عاملی و اتصالات مورد نظر را تایید می‌کند شکل (۱). همان طور که در طیف (A) از شکل (۱) نشان داده شده است، نوارهای جذبی ظاهر شده در عدد موجی  $3452\text{ cm}^{-1}$  و  $1640\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و ارتعاش خمشی گروه‌های OH موجود در ساختار نانوکلینوپتیلولیت است. ارتعاش‌های کششی T-O اتصالات Si-O, Si-O-Si و Al-O ساختار نانو زئولیت کلینوپتیلولیت (A) موجب ظهور نوار جذبی در عدد موجی  $1077\text{ cm}^{-1}$  شده است، که ارتعاش خمشی مربوط به این اتصالات در عدد موجی  $462\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است [۵۲]. در طیف مادون قرمز نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده (C)، (نمودار C- شکل ۱)، ارتعاش‌های کششی T-O اتصالات Si-O, Si-O-Si و Al-O ساختار نانو زئولیت کلینوپتیلولیت (C) به صورت نوار قوی در محدوده‌ی عدد موجی  $1070\text{ cm}^{-1}$  -  $1007\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. وجود نوارهای جذبی در عددهای موجی  $2930$ ،  $2829$ ، و  $1460\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب، ارتعاش‌های کششی نامتقارن، متقارن و خمشی مربوط به اتصالات C-H را نشان می‌دهند. همچنین ارتعاش کششی اتصال C-N بصورت نوار جذبی قوی در عدد موجی  $1237\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که تایید کننده تشکیل نانو کلینوپتیلولیت (C)

است. از بررسی طیف مادون قرمز نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده (D) شکل (۱) مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی نامتقارن گروه‌های هیدروکسیل مربوط به سولفونیک اسید و نانو زئولیت کلینوپتیلولیت بصورت نوار جذبی پهن در عدد موجی  $cm^{-1}$   $3423^1$  ظاهر شده است و ارتعاش خمشی مربوطه در عدد موجی  $1656$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در عدد موجی  $1010$  و  $1200$   $cm^{-1}$  به دلیل ارتعاش‌های کششی اتصال‌ها در  $O=S=O$  می‌باشد. نوار جذبی در عدد موجی  $1290$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی اتصال  $N-SO_2$  که تایید کننده ساختار نانوکلینوپتیلولیت (D) است [۵۳-۵۵].

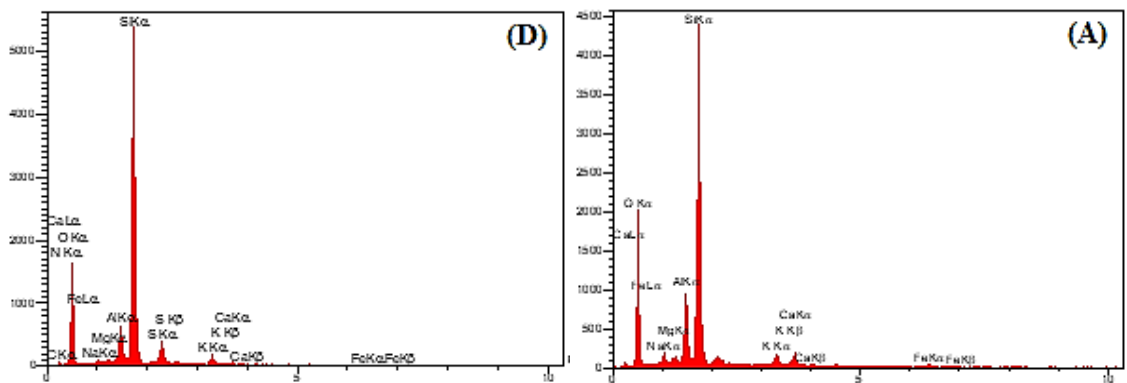


شکل (۱)-طیف FT-IR نانوکلینوپتیلولیت (A)، (C) و (D) شکل (۲)-الگوی XRD نانوکلینوپتیلولیت (A)، (C) و (D)

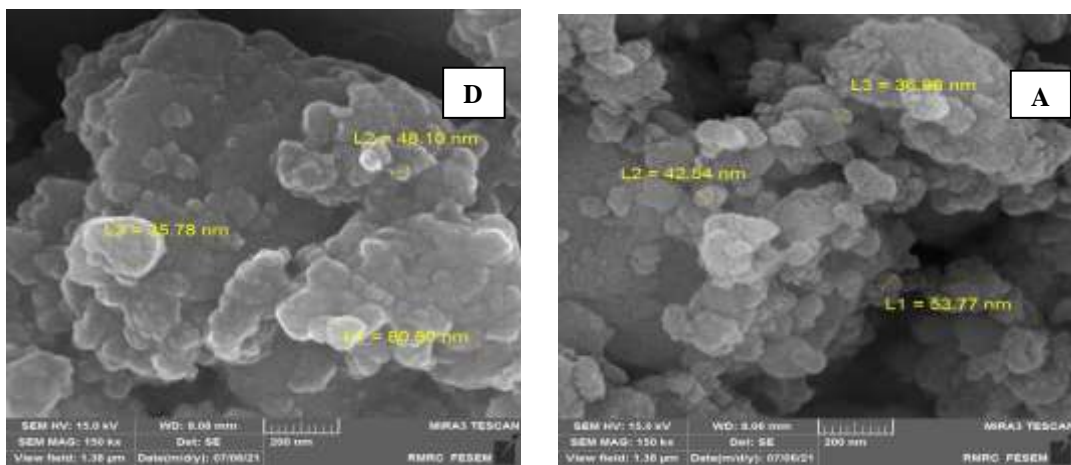
شکل (۲)، الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانو زئولیت کلینوپتیلولیت خالص (A)، عامل دار شده (C) و (D) را نشان می‌دهد. وجود پیک‌های متعدد در محدوده  $2\theta = 16-70^\circ$  تایید کننده ساختار کریستالی نانو زئولیت کلینوپتیلولیت است، که مطابق با اطلاعات (JCPDS 39-1383) می‌باشد. پیک اصلی در محدوده  $2\theta = 27^\circ$  ظاهر شده است، که در هر سه الگوی پراش پرتو ایکس (A, C و D) وجود دارد، که اثبات کننده عدم تخریب ساختار کریستالی نانوکلینوپتیلولیت طی انجام واکنش‌های عامل دار شدن است (شکل ۲). ظاهر شدن پیک‌های اضافه‌تر علاوه بر پیک‌های اصلی در نمودار پراش پرتو ایکس نانوکلینوپتیلولیت اسیدی (D) در محدوده  $2\theta = 18$  و  $24^\circ$  به دلیل تشکیل جاذبه‌های هیدروژنی بین گروه‌های عاملی سولفونیک اسید موجود در سطح نانوکلینوپتیلولیت اسیدی (D) است، که باعث افزایش خصلت کریستالی شده است [۵۳ و ۵۵].

مقایسه نتایج آنالیز EDS نانوکلینوپتیلولیت خالص (شکل ۳-تصویر A) و نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده (D)، شکل (۳-تصویر D)، اتصال گروه‌های عاملی مورد نظر را تایید می‌کند. وجود عناصر کربن، نیتروژن و گوگرد در تصویر (D) شکل (۳) اثبات کننده این موضوع است. بررسی آنالیز FE-SEM نانوکلینوپتیلولیت (A) و نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده (D) تشکیل صفحه‌های کروی-مکعبی شکل نانومتری با متوسط اندازه  $37$  تا  $81$  نانومتر را تایید می‌کند، که با نتایج محاسبه اندازه نانو ذرات با استفاده از رابطه دبای-شرر از طریق داده‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های مورد نظر، مطابقت دارد.





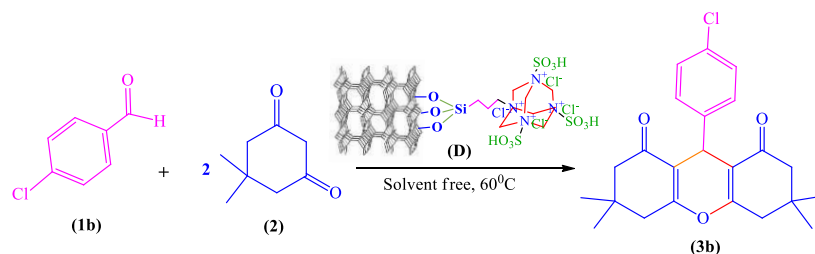
شکل (۳) - آنالیز EDS مربوط به نانوکلینوپتیلولیت خالص (A) و عامل دار شده (D)



شکل (۴) - آنالیز FE-SEM مربوط به نانوکلینوپتیلولیت خالص (A) و عامل دار شده (D)

### ۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزگری نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده (D) در واکنش سنتز زانتن دی اون (3b)

با توجه به اهمیت ترکیب‌های زانتن و کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف اعم از صنعت و داروسازی، در ادامه‌ی پژوهش به منظور ارزیابی روشی مناسب، سبز و با بازده بالا، واکنش سنتز زانتن مورد نظر در حضور نانوکاتالیزگر سنتز شده بررسی شد. در راستای این هدف، واکنش پارا-کلروبنزآلدهید و دایمدون بعنوان واکنش مدل در نظر گرفته شد (۲).



طرح (۲) - سنتز ۹-(۴-کلروفنیل)-۳- و ۳ و ۶ و ۶ - تترامتیل - ۳ و ۴ و ۵ و ۶ و ۷ و ۹ - هگزاهیدرو - ۱ H - زانتن ۱ و ۸ - (۲H) - دی اون (3b)

در ادامه به منظور بررسی فعالیت نانوکاتالیزگر سنتز شده، مقدار یک میلی مول پارا-کلروبنزالدهید، دو میلی مول دایمدون و مقادیر مختلف از نانوکلینوپتیلولیت دارای گروه‌های عاملی سولفونیک اسید (D)، درون بالن ۲۵ میلی لیتر مجهز به همزن مغناطیسی، در شرایط بدون حلال، واکنش داده شد و بازده محصول زانتن مربوطه بررسی شد. نتایج در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱. بهینه سازی مقدار  $\text{NCP@SiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{-HMTA-SO}_3\text{H}$  در واکنش تهیه (3b) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد

ردیف	مقدار کاتالیزگر (گرم)	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (درصد)
۱	۰/۰۰۳	۵	۴۰
۲	۰/۰۰۵	۵	۵۰
۳	۰/۰۰۷	۵	۵۵
۴	۰/۰۰۹	۵	۶۵
۵	۰/۰۱۱	۵	۸۰
۶	۰/۰۱۴	۵	۸۰
۷	۰/۰۱۹	۵	۸۰
۸	۰/۰۲۴	۵	۸۰
۹	بدون کاتالیزگر	۵	-

با توجه به نتایج مشاهده شده در جدول (۱)، در غیاب کاتالیزگر هیچ محصولی تشکیل نشده است. با افزایش مقدار کاتالیزگر به ۰/۰۱۱ گرم بازده محصول مورد نظر به ۸۰ درصد در زمان ۵ دقیقه رسیده است. با افزایش بیش از این مقدار کاتالیزگر تغییری در بازده محصول مشاهده نشد. در ادامه پژوهش، به منظور افزایش بازده محصول، تاثیر دما در واکنش تهیه مشتق زانتن (3b) با استفاده از واکنش پارا-کلرو بنزالدهید، دایمدون و نانوکلینوپتیلولیت اسیدی (D) (۰/۰۱۱ گرم) بررسی شد. نتایج مربوطه در جدول (۲) آورده شده است.

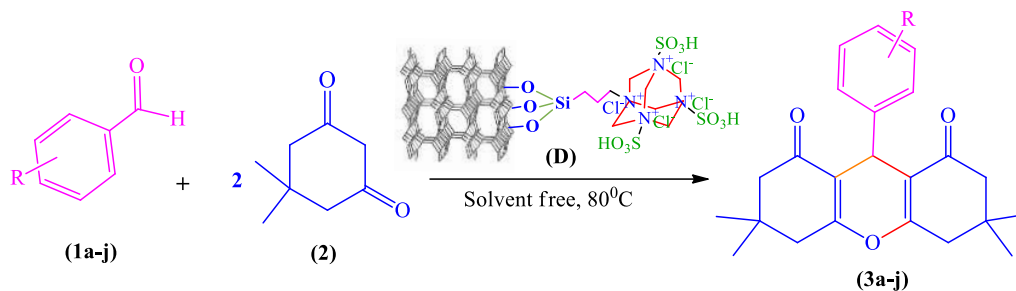
جدول ۲- بررسی تاثیر دما بر بازده تشکیل محصول (3b) در حضور ۰/۰۱۱ گرم نانوکلینوپتیلولیت اسیدی (D)

ردیف	دما (درجه سانتی گراد)	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)
۱	دمای آزمایشگاه	۱۰	۵۵
۲	۵۰	۷	۷۰
۳	۶۰	۵	۸۰
۴	۷۰	۵	۹۰
۵	۸۰	۴	۹۸
۶	۹۰	۴	۹۸
۷	۱۰۰	۴	۹۸

با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول (۲)، با استفاده از ۰/۰۱۱ گرم نانو کاتالیزگر جدید سنتز شده و افزایش دما به ۸۰ درجه سانتی گراد بازده محصول زانتن (3b) به ۹۸ درصد در مدت زمان ۴ دقیقه تغییر یافت و افزایش دما بعد از این مقدار تاثیری

بر بازده محصول نداشت. استفاده از نانوکلینوپتیلولیت دارای گروه عاملی سولفونیک اسید (D)، تشکیل محصول (3b) را در دمای پایین‌تر ممکن ساخته و سازگار با اصول شیمی سبز است.

با توجه به خواص نانوکاتالیزگر ناهمگن سنتز شده و تاثیر آن در تهیه‌ی زانتن با بازده بالا، زمان کوتاه، روشی آسان، سازگار با محیط زیست و خلوص بالا، مشتق‌های گوناگون زانتن تحت شرایط بهینه بدست آمده سنتز شد طرح (۳). نتایج در جدول (۳) آورده شده است.



طرح (۳)- سنتز مشتق‌های گوناگون زانتن دی‌اون در حضور نانو کلینوپتیلولیت اسیدی (D) تحت شرایط بدون حلال

ساختار فرآورده‌های سنتز شده به کمک داده‌های طیفی  $^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$  و FT-IR شناسایی شد. در طیف  $^1\text{H NMR}$  پیک در جابه‌جایی شیمیایی محدوده  $\delta=4/6$  ppm نشان دهنده‌ی پروتون CH هست. پروتون‌های مربوط به حلقه آروماتیک در محدوده جابه‌جایی شیمیایی  $\delta=6/8-8/0.2$  ppm ظاهر شده‌اند. پروتون‌های متیل در محدوده جابه‌جایی شیمیایی  $\delta=0/8-1/0.2$  ppm ظاهر می‌شوند. پروتون‌های موقعیت آلفا نسبت به کربونیل در  $\delta=2/51$  ppm و پروتون‌های متیلنی در موقعیت گاما نسبت به کربونیل نیز در محدوده جابه‌جایی شیمیایی  $\delta=2/0.2-2/30$  ppm ظاهر می‌شوند.

جدول ۳- سنتز مشتق‌های گوناگون زانتن با استفاده از واکنش مشتق‌های گوناگون بنزآلدهید، دایمدون در حضور ۰/۱۱ گرم نانوکاتالیزگر NCP@SiO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-HMTA-SO<sub>3</sub>H در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط بدون حلال

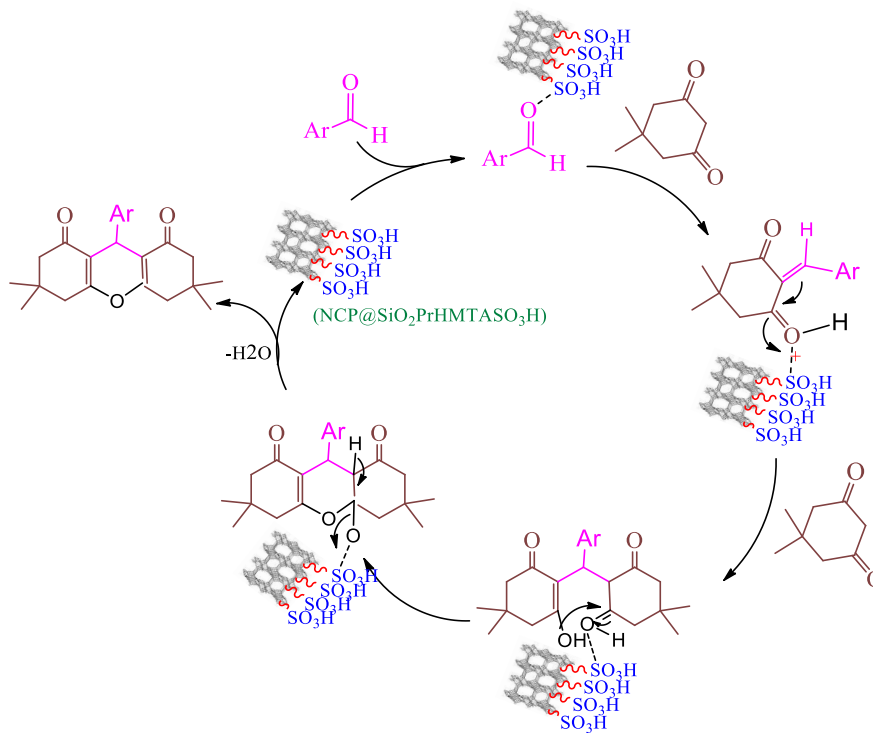
بازده (درصد)	دمای ذوب (گزارش شده) <sup>0</sup> C مشاهده شده	زمان (دقیقه)	محصول	آلدهید	ردیف
۹۶	[۲۸] (۲۰۲-۲۰۴) ۲۰۳-۲۰۵	۷	3a	بنزآلدهید	۱
۹۸	[۲۸] (۲۳۰-۲۳۲) ۲۳۱-۲۳۳	۴	3b	پارا-کلروبنزآلدهید	۲
۹۵	[۲۸] (۲۱۵-۲۱۷) ۲۲۳-۲۲۵	۶	3c	پارا-متیل بنزآلدهید	۳
۹۶	[۲۹] (۲۴۱-۲۴۳) ۲۴۷-۲۴۵	۸	3d	پارا-متوکسی بنزآلدهید	۴
۹۸	[۲۸] (۲۱۹-۲۲۱) ۲۲۷-۲۲۹	۳	3e	پارا-نیتروبنزآلدهید	۵
۹۸	[۲۹] (۱۸۴-۱۸۶) ۱۸۸-۱۹۰	۵	3f	متا-کلروبنزآلدهید	۶

۹۷	۱۸۱-۱۸۳	۵	3g	متا-متوکسی بنزالدهید	۷
۹۷	(۱۷۱-۱۷۳)[۲۹]	۵	3h	متا-متیل بنزالدهید	۸
	۲۰۰-۱۹۸				
۹۲	(۲۳۱-۲۳۳)[۲۹]	۹	3i	ارتو-هیدروکسی بنزالدهید	۹
	۲۳۶-۲۳۴				
۹۲	(۲۲۵-۲۲۷)[۲۹]	۱۲	3j	ارتو-کلروبنزالدهید	۱۰
	۲۲۱-۲۲۳				

الف-بازده محصول جداسازی شده

### ۳-۳- ساز و کار پیشنهادی در سنتز زانتن دی اون ها با استفاده از نانوکلینوپتیلولیت عامل دار شده (D)

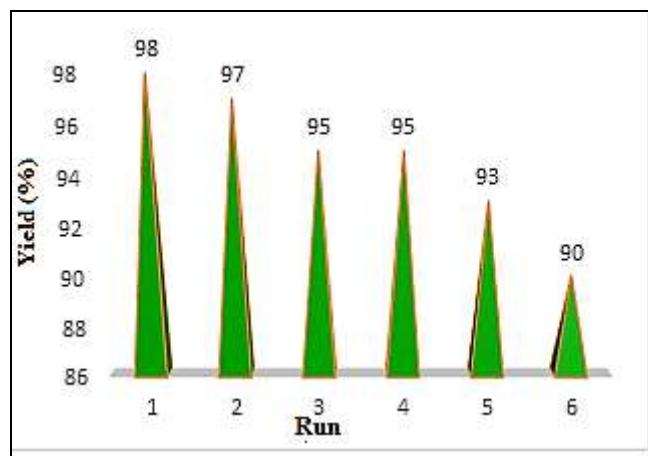
با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول (۳)، با استفاده از نانو کاتالیزگر جدید سنتز شده، ترکیب‌های زانتن دی اون با بازده عالی و در زمان بسیار کوتاه تهیه شدند. ساز و کار پیشنهادی تاثیر نانو کاتالیزگر در واکنش تراکمی دایمدون و مشتق‌های بنزالدهید در طرح (۳) آورده شده است. همان طور که در این طرح نشان داده شده است، گروه‌های عاملی سولفونیک اسید در سطح نانوکلینوپتیلولیت سنتز شده از طریق ایجاد جاذبه‌های هیدروژنی بین مولکولی با گروه کربونیل در آلدهید، موجب فعال شدن آن شده و فعالیت کربن کربونیل برای جذب هسته دوست (دایمدون) افزایش می‌یابد. هم چنین گروه‌های هیدروکسیل در سولفونیک اسیدهای موجود در سطح نانو کاتالیزگر (D) با کربونیل دایمدون جاذبه هیدروژنی بین مولکولی تشکیل داده و باعث فعال شدن آن می‌شود. از طرفی ساختار خاص نانو کاتالیزگر سنتز شده و مساحت سطح بالای آن بستری مناسب برای افزایش تعداد برخوردها بین مواد اولیه ایجاد نموده و با توجه به تمام موارد ذکر شده، واکنش دایمدون و آلدهید تسریع شده و حدواسط مورد نظر در زمان کوتاه و با بازده مناسب تشکیل می‌شود. ایجاد برهم کنش‌های بین مولکولی هیدروژنی بین گروه‌های سولفونیک اسید کاتالیزگر اسیدی و گروه کربونیل در حدواسط و مواد واکنش دهنده (دایمدون)، واکنش افزایش مایکل دایمدون فعال شده و حدواسط آلفا-بتا-غیراشباع تشکیل شده در محیط را تسریع کرده و ترکیب حدواسط دی ال به سرعت تشکیل می‌شود. هم چنین تشکیل جاذبه‌های هیدروژنی بین مولکولی بین هیدروکسیل‌های ترکیب دی ال و گروه‌های سولفونیک اسید نانو کاتالیزگر، موجب سهولت حذف آب و تسریع در تشکیل فرآورده زانتن دی اون مد نظر با بازده بالا می‌شود [۵۶-۵۸]. طرح (۳) موارد ذکر شده را نشان می‌دهد.



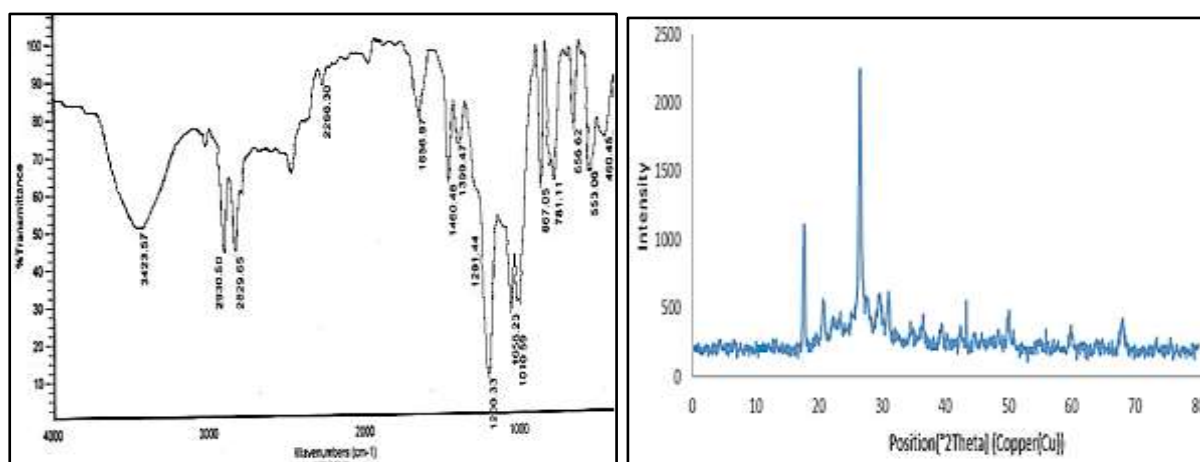
طرح (۳)- ساز و کار پیشنهادی سنتز زانتن دی‌اوان با استفاده از نانوکلینوپتیلولیت عامل‌دار شده (D)

### ۳-۴- بررسی قابلیت استفاده مجدد از نانوکلینوپتیلولیت اسیدی (D)

با توجه به اهمیت قابل استفاده مجدد بودن کاتالیزورها، در ادامه‌ی این پژوهش، بازیابی و کاربرد مجدد نانوکلینوپتیلولیت عامل‌دار شده‌ی سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، واکنش سنتز زانتن با استفاده از مشتق پاراکلروبنزالدهید و دایمدون در حضور نانوکلینوپتیلولیت اسیدی (D) مد نظر قرار گرفت و نانوکاتالیزگر بازیابی شده برای استفاده مجدد در واکنش فوق استفاده شد. بازده محصول زانتن (3b)، طی شش دفعه تکرار واکنش مشخص شد نتایج شکل (۵) نشان می‌دهد، بازده واکنش در استفاده‌های مجدد از این کاتالیزگر خوب بوده و تا ۶ بار استفاده مجدد، کاهش چشمگیری مشاهده نمی‌شود. هم‌چنین به منظور اطمینان از عدم تخریب ساختار کاتالیزگر، آنالیز مادون قرمز و پراش پرتو ایکس از کاتالیزگر، بعد از بازیابی بدست آمد. با توجه به گراف پراش پرتو ایکس کاتالیزگر که در شکل (۶) نشان داده شده است، عدم تخریب ساختار به وضوح مشخص است. در بررسی طیف مادون قرمز کاتالیزگر بازیابی شده (D) که در شکل (۷) نشان داده شده است، وجود نوارهای جذبی تایید کننده‌ی حفظ اتصال گروه‌های مد نظر در سطح نانو کاتالیزگر بازیابی شده است.



شکل (۵) - بررسی قابلیت استفاده مجدد نانو کلینوپتیلولیت اسیدی (D) در سنتز زانتن (3b)



شکل (۶) - طیف XRD نانو کلینوپتیلولیت اسیدی (D) بازیابی شده، شکل (۷) - طیف FT-IR نانو کلینوپتیلولیت (D) بازیابی شده

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانو کاتالیزگری جدید، ارزان قیمت، سازگار با محیط زیست، با قابلیت استفاده مجدد و دارای پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا، با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی سنتز شد و ساختار آن با کمک تکنیک‌های آنالیزی گوناگون شناسایی و مورد تایید قرار گرفت. با توجه به اهمیت توسعه‌ی روش‌های سبز و مناسب برای سنتز ترکیب‌های ارزشمند زانتندی‌اون، نانو کلینوپتیلولیت اسیدی سنتز شده در این پژوهش، به عنوان نانو کاتالیزگر جدید و مناسب برای سنتز زانتندی‌اون‌ها در شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از این نانو کاتالیزگر، ترکیب‌های زانتندی‌اون با بازده عالی، زمان بسیار کوتاه، درجه خلوص بالا، جداسازی آسان در دمای نسبتاً پایین تهیه شدند. هم‌چنین بعد از شش بار استفاده از نانو کلینوپتیلولیت عامل‌دار شده، مشتق زانتندی‌اون با بازده خوب تهیه شد، که قابلیت استفاده مجدد این نانو کاتالیزگر جدید را تایید می‌کند. ساختار مشتق‌های زانتندی‌اون سنتز شده با کمک داده‌های طیفی و نقطه ذوب شناسایی و تایید شد.

## ۵-تشریح و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی قم تقدیر و تشکر بعمل می‌آورند.

## ۶-مراجع

- [۱] R. Giri, J. R. Goodell, C. Xing, A. Benoit, H. Kaur, H. Hiasa, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **18** (2010) 1456.
- [2] S. Zukić, E. Veljović, S. Špirtović-Halilović, S. Muratović, A. Osmanović, S. Trifunović, I. Novaković, D. Završnik, *Croat. Chem. Acta.* **91** (2018) 1.
- [3] A. Ilangovan, K. Anandhan, K. M. Prasad, P. Vijayakumar, R. Renganathan, D. A. Ananth, T. Sivasudha, *Med. Chem. Res.* **24** (2015) 344.
- [4] K. Chibale, M. Visser, D. V. Schalkwyk, P. J. Smith, A. Sarvanaamuthu, A. H. Fairlamb, *Tetrahedron* **59** (2003) 2289.
- [5] E. Veljović, S. Špirtović-Halilović, S. Muratović, M. Salihović, I. Novaković, A. Osmanović, D. Završnik, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* **9** (2018) 777.
- [6] S. Ramit, K. B. Gupta, S. Upadhyay, M. Dhiman, V. Jaitak, *Bioorg. Med. Chem.* **26** (2018) 266.
- [7] R. M. Ion, *Prog. Catal.* **6** (1997) 55.
- [8] J. Liu, Z. Diwu, W. Y. Leung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **11** (2001) 29030.
- [9] M. Ahmad, T. A. King, D. K. KO, B. H. Cha, J. Lee, *J. Phys. Appl. Phys.* **35** (2002) 1473.
- [10] A. Singh, P. Kumari, A. Raghuvanshi, S. M. Mobin, P. Mathur, *Appl. Organomet. Chem.* **32** (2018) 4071.
- [11] Z. Arzehgar, A. Aydi, M. Mirzaei, M. Heydari, *Asian J. Green Chem.* **2** (2018) 281.
- [۱۲] J. Kinjo, H. Uemura, T. Nohara, M. Yamashita, N. Marubayashi, K. Yoshihira, *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 5599.
- [۱۳] G. Casiraghi, G. Casnati, M. Cornia, *Tetrahedron, Lett.* **14** (1973) 679.
- [۱۴] C. W. Kuo, J. M. Fang, *Synth. Commun.* **31** (2001) 877.
- [۱۵] B. Das, K. Laxminarayana, M. Krishnaiah, Y. Srinivas, *Synlett* (2007) 3107.
- [16] A. Kumar, L. Rout, L. S. K. Achary, R. S. Dhaka, P. Dash, *Sci. Rep.* **7** (2017) 42975.
- [17] F. G. Nikfarjam, M. M. Hashemi, A. Ezabadi, *J. Nano. med.* **3** (2020) 1020.
- [18] A. Chaudhary, J. M. Khurana, *Curr. Org. Synth.* **15** (2018) 341.
- [۱۹] M. Salami, A. Ezabadi, *Res. Chem. Intermed.* **45** (2019) 3673
- [20] A. N. Dadhania, K. P. Vaibhav, K. R. Dipak, *J. Saudi Chem. Soc.* **21** (2017) 163.
- [21] F. A. Darweesh, S. K. Salama, I. A. Abdelhamid, A. H. M. Elwahy, *Synth. Commun.* **51** (2021) 471.
- [22] G. Karthikeyan, A. Pandurangan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **36** (2009) 311.
- [23] L. Li- Bin, J. Tong-Shou, H. Li-Sha, L. Meng, L. Tong-Shang, *E-J. Chem.* **3** (2006) 117.

- [24] M. T. Maghsoodlou, S. M. Habibi-Khorassani, Z. Shahkarami, N. Maleki, M. Rostamizadeh, *Chin. Chem. Lett.* **21** (2010) 686.
- [25] I. Mohammadpoor- Baltork, M. M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, H. R. Tavakoli, *Chin. Chem. Lett.* **22** (2010) 9.
- [26] M. Bayat, H. Imanieh, S. H. Hossieni, *Chin. J. Chem.* **27** (2009) 2203.
- [27] A. Maleki, S. Javanshir, S. Sharifi, *Curr. Chem. Lett.* **3** (2014) 125.
- [28] B. Karami, Sh. Nejati, Kh. Eskandari, *Curr. Chem. Lett.* **4** (2015) 169.
- [29] B. Mombaini, A. Kiasat, A. Ezabadi, *Orient. J. Chem.* **31** (2015) 483.
- [30] A. M. Bhat, A. M. Naglah, S. A. Ansari, H. M. Al-Tuwajiri, A. A. Dhfyan, *Molecules* **26** (2021) 3667.
- [31] P. Mane, B. Shinde, P. Mundada, V. Gawade, B. Karale, A. Burungale, *Res. Chem. Intermed.* **46** (2020) 231.
- [32] M. Salam, A. Ezabadi, *Res. Chem. Intermediat* **45** (2019) 3673.
- [33] H. A. Bhatt, V. R. Shah, R. M. Rawal, *World Sci. News* **118** (2019) 100.
- [34] M. M. Hosseini, E. Kolvari, M. Vahidian, R. Bagheri, *J. Appl. Chem.* **11** (2017) 109.
- [35] M. Havaei, B. Karami, S. Khodabakhshi, *Curr. Chem. Lett.* **3** (2014) 167.
- [36] K. S. Kanakikodi, S. R. Churipard, A. B. Halgeri, S. P. Maradur, *Sci. Rep.* **10** (2020) 13103.
- [37] M. Akhtarkavian, Z. Rafiee, *J. Appl. Chem.* **15** (2020) 9.
- [38] A. Szymaszek, B. Samojeden, M. Motak, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **55** (2019) 1429.
- [39] C.T. Campbell, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1712.
- [40] M. Rahmani, M. Sasan, *J. Appl. Chem.* **11** (2017) 83.
- [41] N. Rajic, D. Stojakovi, N. Daneu, A. Recnik, *J. Phys. Chem. Solid.* **72** (2011) 800.
- [42] A. Nezamzadeh-Ejehieh, Z. Salimi, *Appl. Catal. A.* **390** (2010) 110.
- [43] P. Ambrozova, J. Kynicky, T. Urubek, V. D. Nguyen, *Molecules* **22** (2017) 1107.
- [44] R. Akbari, G.R. Moradi, S. Sharifnia, *Ultrasonic Sonochem.* **37** (2017) 490.
- [45] F. Rahmani, M. Haghghi, M. Amini, *J. Ind. Eng. Chem.* **31** (2015) 142.
- [46] A. Nezamzadeh-Ejehieh, S. Tavakoli-Ghinani, *Comptes. Rendus. Chimie.* **17** (2014) 49–61.
- [47] R. Tayebee, M. Jarrahi, *RSC Adv.* **5** (2015) 21206.
- [48] G. S. P. Soyly, Z. Ozcelik, I. Boz, *J. Chem. Eng.* **162** (2010) 162.
- [49] M. Akgul, A. Karabakan, *Microporous Mesoporous Mater.* **131** (2010) 238.
- [50] M. Akgul, B. Ozyagci, A. Karabakan, *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (2013) 240.
- [51] R. Mohammadzadeh Kakhki, A. Karimian, H. Hasan-Nejad, F. Ahsani, *J. Inorg. Organometll. Poly. Mater.* **2** (۲۰۱۹) 19.
- [52] Th. Perraki, G. Kakali, F. Kontoleon, *Micropor. Mesopor. Mat.* **61** (2003) 205.
- [53] R. Tayebee, M. Jarrahi, *RSC Adv.* **5** (2015) 21206.
- [54] Kh. Ezzayani, A. B. Khelifa, E. S. Amanb, F. Loiseaub, H. Nasri, *J. Mol. Struct.* **1137** (2017) 412.



- 
- [55] M. A. Zolfigol, A. Khazaei, A. R. Moosavi-Zare, A. Zare, Zh. Asgari, V. Khakyzadeh, A. Hasaninejad, *J. Indust. Eng. Chem.* **19** (2013) 721.
- [56] M. A. Bhat, A. M. Naglah, S. A. Ansari, H. M. Tuwajiria, A. A. Dhfyah, *Molecules* **26** (2021) 3667.
- [57] M. M. Heravi, H. Alinejhad, Kh. Bakhtiari, M. Saeedi, H. A. Oskooie, F. F. Bamoharram, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **25** (2011) 399.
- [58] F. Ghoreyshi Kahangi, M. Mehrdad, M. M. Heravi, S. Sadjadi, *Sci. Rep.* **10** (2020) 15285.

