

تهیه و شناسایی نانومزوپور دی اکسید منگنز/زئولیت-Y و کاربرد آن به عنوان یک نانو کاتالیزگر مؤثر در سنتز اتیل بنزایمیدازولیل-۲-آمینو تیو استات‌ها به وسیله یک واکنش سه جزئی در شرایط سبز

مهدی کلهر*، سیما سمیعی، احمد میرشکرایی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران

چکیده: در این پژوهش، نخست با آگاهی از ویژگی‌ها و برتری‌های انواع بسترهای نانو حفزه، نانو ذره‌های منگنز (II) اکسید روی بستر زئولیت-Y نشانده شده و با استفاده از فناوری‌های گوناگون از جمله *FESEM*, *BET*, *XRD*, *FT-IR* و *EDX* مورد شناسایی قرار گرفت. در ادامه، از زئولیت منگنز دی‌اکسید ($MnO_2@zeolite-Y$) به عنوان یک نانو کاتالیزگر فعال سبز برای سنتز مشتق‌های اتیل ۲-((۱H-بنزو[d]ایمیدازول-۲-یل آمینو)(آریل متیل تیو) استات‌ها به وسیله یک واکنش تک-ظرفی سه جزئی ۲-آمینوبنزایمیدازول، آلدئیدهای آروماتیک و اتیل تیواستات در حلال آب-تانول و دمای اتاق استفاده شد. این روش کاتالیستی، دارای برتری‌های بسیاری مانند استفاده از نانو کاتالیست اسیدی (لوئیس) غیرسمی، ارزان، در دسترس و قابل بازیافت، زمان کوتاه انجام واکنش، سادگی جداسازی فرآورده خالص، استفاده از حلال سبز و شرایط ملایم می‌باشد. همچنین، روش حاضر این نوید را می‌دهد که در آینده بتواند به عنوان یک مسیر سنتزی آسان در تهیه مشتق‌های پتیدی با اتصال سولفیدی بر پایه حلقه بنزایمیدازول در شرایط ملایم استفاده شود.

واژگان کلیدی: واکنش چند-جزئی، نانو زئولیت-Y، منگنز اکسید، ۲-آمینو بنزایمیدازول، اتیل (آریل متیل تیو) استات، شیمی سبز.

KEYWORDS: Multi-component reaction, nano zeolite-Y, MnO_2 , 2-aminobenzimidazole, ethyl (arylmethylthio) acetate, green Chemistry.

مقدمه

واکنشگرها و نانو کاتالیست‌های غیرسمی مهم‌ترین زمینه پژوهش‌های شیمی‌دانان را تشکیل داده است به همین دلیل استفاده از کاتالیست‌های همگن و ناهمگن یکی از اصول پایه‌ای شیمی سبز محسوب می‌شود. به کارگیری کاتالیست‌های جامد ناهمگن به ویژه

امروزه تأکید دانش و فناوری برای تولید و استفاده از منابع سازگار با محیط‌زیست می‌باشد. بنابراین تلاش پژوهشگران و شیمی‌دانان برای اصلاح برخی فرایندها در راستای کاهش مشکل‌ها به علت آلودگی محیط‌زیست می‌باشد. به همین دلیل استفاده از

*E-mail: mekalhor@pnu.ac.ir, mekalhor@yahoo.com

*عهدہ دار مکاتبات

و گاهی دارویی را فراهم آورد. از این رو این واکنش‌ها از کارایی اتمی بالایی برخوردارند. از دیگر برتری‌های واکنش‌های چند جزئی قابلیت ایجاد شمار زیادی از فرآورده‌ها (کتابخانه شیمیایی) است [۱۱-۱۳]. همچنین، امروزه از واکنش‌های چندجزئی برای سنتز ترکیب‌های هتروسیکل با ویژگی‌های یگانه استفاده زیادی می‌شود.

ترکیب‌های هتروسیکل، از جمله هترواتم‌های نیتروژن، نقش مهمی در ساختار مواد دارویی دارند. بنابراین تعجب‌آور نیست که در سال‌های اخیر، ترکیب‌های هتروسیکلی پنج یا شش عضوی مانند بنزایمیدازول‌ها از نظر فعالیت‌های زیستی و دارویی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. افزون بر این، مشتق‌های بنزایمیدازول می‌توانند با DNA ارتباط برقرار کنند. برای همین در داروهایی که هدف آن‌ها DNA و فرایندهای مربوط به DNA است مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۴]. از کاربردهای جالب دیگر بنزایمیدازول‌ها، استفاده از آن‌ها به عنوان مایع‌های یونی [۱۵] و پیش‌سازهای *N*-هتروسیکل کاربن [۱۶، ۱۷] می‌باشد. ترکیب‌های آلی شامل گوانیدین مانند ۲-آمینوبنزایمیدازول [۱۹، ۱۸] در حال حاضر کاربرد گسترده‌ای در طراحی داروهای فارموکولوژی و زیستی با فعالیت بیش‌تر برای از بین بردن باکتری‌های مقاوم دارد [۲۰-۲۳] (شکل ۱)

بنابراین در سال‌های اخیر سنتز ترکیب‌های شامل حلقه بنزایمیدازول اهمیت بیش‌تری یافته است [۲۴]. با در نظر گرفتن این حقایق و در ادامه کارهای پژوهشی این گروه [۲۵-۲۷] در این زمینه تصمیم گرفته شد تهیه، شناسایی و کاربرد نانوحفره زئولیتی (MnO₂@zeolite-Y) به عنوان یک نانوکاتالیزگر مؤثر برای سنتز سریع و آسان اتیل ۲-((۱H-بنزو[d]ایمیدازول-۲-یل-آمینو)(آریل)متیل‌تیو) استات‌ها از مواد خام اولیه شامل ۲-آمینو بنزایمیدازول، آلدئیدهای آروماتیک و اتیل ۲-مرکاپتو استات با یک واکنش سه جزئی و شرایط سبز گزارش شود.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش مواد استفاده شده از درجه سنتزی بوده و از شرکت مرک تهیه شده است. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن (NMR) توسط یک اسپکترومتر ۴۰۰ مگاهرتزی، مدل بروکر آلمان (Bruker) به دست آمد. طیف‌های فروسرخ توسط دستگاه JASCO FT-IR ژاپن مدل ۴۲۰۰ ثبت شد. طیف‌های مواد جامد وسیله قرص‌های KBr گرفته شد.

نانو ذره‌های متخلخل در سنتز آلی و کارخانه‌های شیمیایی جالب و مهم است. آن‌ها دارای برتری‌هایی مانند بهای پایین، ویژگی اسیدی مناسب، و در دسترس، نامحلول بودن در همه‌ی حلال‌های آلی، پایداری گرمایی بالا، قابل دست‌کاری و تبادل یونی، غیرسمی و قابلیت تبدیل و تولید آسان آن‌ها در اندازه‌های نانو هستند [۳-۱]. این مواد به دلیل این ویژگی‌ها افزون بر کاربردهای رو به افزایش در حوزه شیمی دارویی، دارورسانی و صنعت، به عنوان کاتالیست در انواع واکنش‌های آلی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۴]. از جمله این کاتالیست‌ها می‌توان به زئولیت‌ها اشاره کرد. زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های میکرومتخلخل ارزشمندی هستند که به عنوان غربال مولکولی و کاتالیست‌ها عمل می‌کنند. تاکنون چندین بررسی مروری برای این ساختارها صورت گرفته است [۶، ۵]. یکی از ویژگی‌های قابل توجه زئولیت‌ها برای کاربردهای کاتالیستی، توانایی آن‌ها برای مبادله کاتیون‌ها بدون تجزیه ساختار بلوری است [۷]. در این ساختارها به آسانی می‌توان به کمک واکنش هیدروژن‌زدایی سایت‌های پروتون را کاهش و سایت‌های اسید لوئیس را روی بستر زئولیت‌ها افزایش داد. همچنین به وسیله پدیده هیدرولیز می‌توان جابه جایی کاتیون‌های یک ظرفیتی با چند ظرفیتی را میسر نمود [۸]. این موردها می‌تواند تأثیرهای زیادی در فعالیت کاتالیستی این مواد به ویژه در واکنش‌های آلی ایجاد کند [۹]. یکی از مشکل‌های اصلی کاتالیست همگن، جداسازی کاتالیست‌ها از مخلوط در پایان واکنش است که استفاده از کاتالیست‌های همگن بر روی بستر جامد می‌تواند تا حدود زیادی این خطا را رفع کند.

از سویی، واکنش‌های چندجزئی (MCRs) یکی از جذاب‌ترین و موردعلاقه‌ترین بخش‌ها برای بسیاری از شیمی‌دانان است. به‌طور کلی، واکنش‌هایی که در آن بیش از دو ماده اصلی وجود دارد و فرآورده‌هایی را تولید می‌کنند که دارای بسیاری از اتم‌هایی هستند که ماده خام را در ساختار آن تشکیل می‌دهند، به عنوان واکنش چندجزئی شناخته می‌شوند [۱۰]. این واکنش‌ها به دلیل برخورداری از برتری‌های ویژه نسبت به واکنش‌های متداول در شیمی آلی از اهمیت بالایی برخوردارند. واکنش‌های چند جزئی به‌صورت تک ظرف و بدون جدا کردن ترکیب میانی انجام می‌شوند. به همین دلیل در مقایسه با واکنش‌های چند مرحله‌ای تمیزتر، ارزان‌تر و سریع‌ترند. افزون بر این از گزینش‌پذیری و بهره بالاتری نیز برخوردار می‌باشند. در واکنش‌های چندجزئی، مواد اولیه غالباً مولکول‌های کوچکی بوده که ترکیب آن‌ها می‌تواند زمینه تشکیل مولکول‌های بزرگ و پیچیده

روش عمومی تهیه ترکیب‌های 4(a-1)

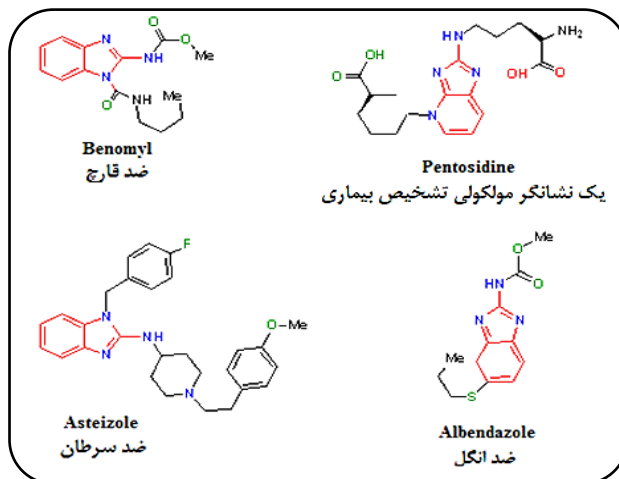
به مخلوطی از ۲- آمینو بنزایمیدازول (۰/۷۵ mmol، ۰/۱ g)، اتیل ۲- مرکاپتواسات (۱/۱۲۵ mmol، ۰/۱۲۳ ml) و آلدهید آروماتیک‌های مربوطه (۰/۷۵ mmol) در اتانول (۲ ml)، مقدار ۱۰٪ وزنی از کاتالیست نانو زئولیت دی اکسید منگنز اضافه نموده و مخلوط واکنش در دمای محیط به هم زده می‌شود. پس از اتمام واکنش رسوب به دست آمده صاف، با محلول اتانول - آب (۱:۱) شسته و در خلا خشک می‌شود. در بیش تر موارد فرآورده خالص به دست آمد. با این وجود ترکیب‌های سنتز شده 4(a-k) در مخلوط اتانول - آب می‌توانند متبلور شوند. همچنین ساختار ترکیب‌های بالا با روش‌های طیف سنجی تأیید شده است که در زیر چند نمونه از آن‌ها گزارش شده است.

داده‌های طیف‌سنجی تعدادی از فرآورده‌ها 4(a-k)

Ethyl 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylamino)(phenyl)methylthio)acetate (4a); White solid; FT-IR (KBr): ν_{\max} = 3380, 3295 (NH), 3055, 2997 (C-H), 1709 (C=O), 1625, 1568, 1458, 1310 (C=N, C=C), 1994 (C-O), 1026, 727, 700 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ_H : 1.07 (t, 3H, J = 7.1 Hz, CH₃), 3.39 (d, 1H, J = 15.40 Hz, SCH₂), 3.54 (d, 1H, J = 15.40 Hz, SCH₂), 3.99 (dd, 2H, J = 1.70 Hz and J = 5.44 Hz, OCH₂), 6.44 (s, 1H, CH), 6.88 (m, 2H, H-Ar), 7.16-7.18 (m, 2H, H-Ar), 7.26-7.31 (m, 1H, H-Ar), 7.36 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H-Ar), 7.55-7.84 (m, 3H, H-Ar and NH), 9.45 (s, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ_C : 14.2, 33.4, 61.1, 61.2, 120.0, 122.4, 127.2, 128.3, 128.8, 129.9, 133.2, 140.3, 153.9, 170.2 ppm.

Ethyl 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylamino)(2-chlorophenyl)methylthio) acetate (4c) White solid; FT-IR (KBr): ν_{\max} = 3389, 3306, 3122 (NH), 2974, 1712 (C=O), 1629, 1562, 1462, 1402, 1311 (C=N, C=C), 1190, 1101 (C-O), 1028, 731 (C-Cl), 605 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ_H 1.06 (3H, t, J = 6.2 Hz, CH₃), 3.48 (1H, d, J = 15.1 Hz, SCH₂), 3.60 (1H, d, J = 15.4 Hz, SCH₂), 3.95 (2H, q, J = 6.0, OCH₂), 6.70 (1H, s, CH), 6.90-7.78 (8H, m, H-Ar), 7.93 (1H, s, NH), 10.69 (1H, s, NH) ppm, The NH protons disappeared upon D₂O addition; $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ_C : 14.2, 33.5, 58.3, 61.3, 109.7, 115.7, 119.4, 120.6, 127.9, 128.6, 130.0, 131.9, 137.9, 153.7, 169.9 ppm.

Ethyl 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylamino)(2,4-dichlorophenyl)methylthio) acetate (4e) White solid; FT-IR (KBr): ν_{\max} = 3362, 3309 (NH), 2993, 1718 (C=O), 1622, 1456, 1309 (C=N, C=C), 1202 (C-O), 1030, 856, 743 (C-Cl), 708 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ_H 1.05 (s br, 3H, CH₃), 3.37-3.60 (t br, 2H, SCH₂), 3.94 (s br, 2H, OCH₂), 6.62 (s, 1H, CH), 6.89-7.77 (m, 7H, H-Ar), 7.97 (s, 1H, NH), 10.76 (br, 1H, NH) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ_C : 13.2, 32.4, 56.9, 60.3, 108.7, 114.6, 118.4, 119.6, 127.1, 128.4, 128.9, 131.9, 132.6, 135.9, 152.3, 168.9 ppm.

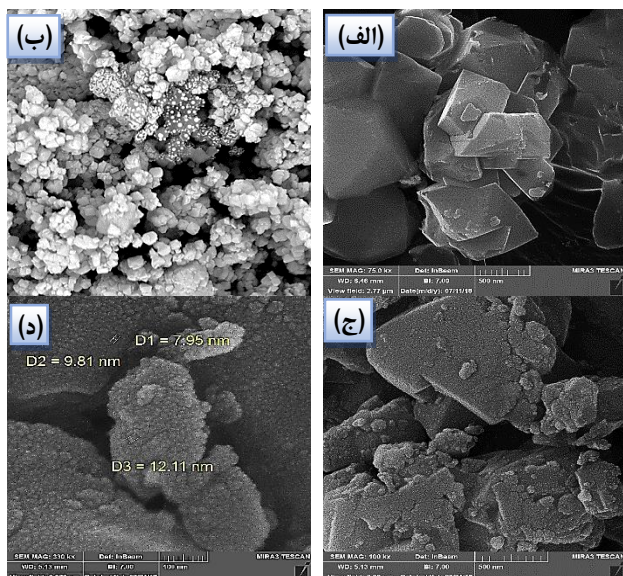


شکل ۱ - تعدادی از داروهای تجاری بر پایه ۲- آمینو بنزایمیدازول

پیشرفت واکنش‌ها به کمک کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) کنترل شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) با استفاده از دستگاه مدل MIRA III از شرکت TESCAN و فیلپس XL30 به دست آمد. هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن (آنالیز BET) در دمای ۱۹۶ درجه سلسیوس با یک سیستم Japan Belsorb II اندازه‌گیری شد. پس از نمونه برداری در خلاء به مدت یک شب در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس خشک می‌شود. پراش (تفرق) پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Bruker D8-Advance مجهز به Cu monochromatized ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) و منبع پرتو ایکس در بازه $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ انجام شد.

روش تهیه نانو کاتالیست زئولیت دی‌اکسید منگنز (Nano- MnO_2 @zeolite-Y)

نخست ۰/۵ گرم نانو زئولیت NaY به مدت ۲۰ دقیقه تحت فراصوت قرار داده می‌شود تا به طور کامل حل شود و سپس MnCl_2 (۰/۵ میلی‌مول) به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه با فراصوت مخلوط می‌شود. سپس ۲-۳ میلی‌لیتر آمونیاک به محلول سوسپانسیون افزوده شد تا محیط قلیایی شود و مخلوط به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۵۰-۶۰ درجه سلسیوس نگه داشته شد. سپس رسوب قرمز رنگ قهوه‌ای با سانتیفریوژ جدا شد و با آب یون‌زدایی شده شسته شد و در دمای ۵۰-۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. در ادامه فرآورده به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت برای حفظ شبکه ساختاری نانو قرار داده شد. سرانجام نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در کوره گرما داده شد.



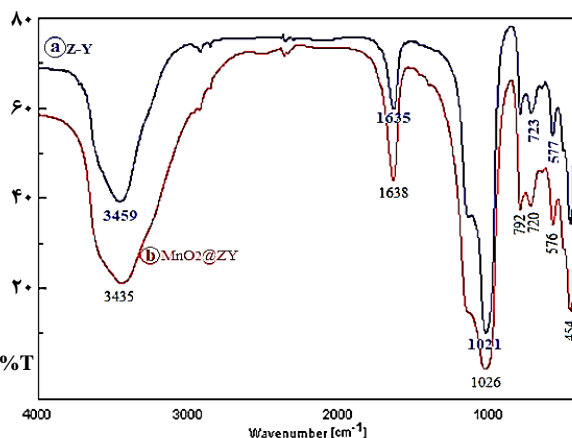
شکل ۳ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) (الف) زئولیت-Y، (ب) منگنز/ زئولیت و (ج،د) نانوساختار اکسید منگنز/ زئولیت (MnO₂@zeolite-Y)

نتیجه‌ها و بحث

توصیف ساختار و ریخت شناسی نانوکاتالیست‌ها یک عامل مهم برای پیش‌بینی عملکرد کاتالیستی آنها است. بنابراین، در مرحله اول این پژوهش، ساختار MnO₂@zeolite-Y با استفاده از فناوری‌های گوناگون مانند FT-IR، EDAX، FE-SEM، BET و XRD شناسایی شده است. در ادامه به بررسی نتیجه‌های به دست آمده از این آنالیزها پرداخته می‌شود. طیف FT-IR از نانوساختارهای زئولیتی در شکل ۲ ارایه شده است. پیک‌های پهن در ناحیه ۳۴۵۹ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند هیدروژنی درون مولکولی O-H گروه‌های سیلانول درونی و ارتعاش کششی هیدروکسیل آب است. درحالی‌که پیک ۱۶۳۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی O-H گروه آب (به زئولیت یا منگنز است). افزون بر این، قله‌ها در حدود ۱۰۲۶ تا ۷۹۲ سانتی‌متر به ترتیب به ارتعاش‌های متقارن و نامتقارن کششی گروه‌های Si-O-Si مربوط می‌شوند.

به منظور کسب اطلاعات درباره ریخت شناسی و اندازه ذره‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شد. در شکل ۳ تصویرهای زئولیت-Y، منگنز/ زئولیت و نانوساختار اکسید منگنز/ زئولیت (MnO₂@zeolite-Y) نشان داده شده است.

با توجه به بررسی شکل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و محاسبه‌های نرم‌افزاری مربوطه اندازه نانوذره در بازه ۳۲-۸ نانومتر بودند.



شکل ۲ - تصویر FT-IR نانوکاتالیست زئولیت و نانوکاتالیزگر MnO₂@zeolite-Y

Ethyl 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylamino)(4-nitrophenyl)methylthio)acetate (4g); Yellow solid; FT-IR (KBr): ν_{\max} = 3321, 3113 (NH), 3020, 2991 (C-H), 1730 (C=O), 1583, 1465, 1346, 1302 (C=N, C=C), 1167 (C-O), 733 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_H : 1.06 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 3.48 (d, *J* = 15.71 Hz, 1H, SCH₂), 3.61 (d, *J* = 15.61 Hz, 1H, SCH₂), 3.97 (q, *J* = 6.94 Hz, 2H, OCH₂), 6.54 (s, 1H, CH), 6.90-7.19 (m, 4H, H-Ar), 7.82 (d, *J* = 8.4, 2H, H-Ar), 8.02 (s, 1H, NH), 8.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-Ar), 10.84 (s, 1H, NH) ppm, The NH protons disappeared upon D₂O addition. ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ_C : 14.2, 33.3, 40.5, 61.8, 112.0, 120.9, 124.1, 124.5, 128.4, 131.0, 147.4, 153.1, 170.5 ppm.

Ethyl 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylamino)(4-methylphenyl)methylthio)acetate (4h) Yellow solid; FT-IR (KBr): ν_{\max} = 3324, (NH), 3053, 2989 (C-H), 1725 (C=O), 1628, 1601, 1574, 1524, 1464 (C=N, C=C), 1296 (C-O), 1174, 1040, 735 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ_H : 1.06 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz, CH₃), 2.41 (s, 3H, Me), 3.35 (d, 1H, *J* = 15.40 Hz, SCH₂), 3.50 (d, 1H, *J* = 15.40 Hz, SCH₂), 3.97 (q, *J* = 5.65 Hz, 2H, OCH₂), 6.88 (s, 1H, CH), 7.15-7.19 (m, 3H, H-Ar), 7.38-7.43 (m, 3H, H-Ar), 7.71 (br, 1H, NH), 7.94 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-Ar), 9.39 (s, 1H, NH) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ_C : 14.3, 21.8, 33.4, 60.9, 61.2, 120.0, 122.3, 127.0, 129.3, 130.0, 130.1, 133.0, 143.6, 165.6 ppm.

Ethyl 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylamino)(4-methoxyphenyl)methylthio) acetate (4k) Yellow solid; FT-IR (KBr): ν_{\max} = 3335, 3119 (NH), 3065, 2980 (C-H), 1723 (C=O), 1599, 1578, 1526, 1464, 1381 (C=N, C=C), 1297, 1250, 1185 (OCH₂, C-O), 1032, 836, 745 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ_H : 1.20 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 3.71 (d, 1H, *J* = 15.1 Hz, SCH₂), 3.80-3.87 (s, 4H, SCH₂, OMe), 4.10 (q, *J* = 7.05 Hz, 2H, OCH₂), 6.80 (br s, 1H, CH), 7.11-7.15 (m, 4H, H-Ar), 7.40-7.54 (m, 2H, H-Ar), 8.01 (d, *J* = 8.1, 2H, H-Ar), 9.36 (s, 1H, NH), 10.53 (br, 1H, NH) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ_C : 14.5, 38.4, 56.0, 60.9, 61.4, 115.1, 118.8, 119.1, 122.0, 122.2, 128.4, 131.9, 163.5, 164.9 ppm.

جدول ۱ - مقادیرهای تخلخل‌سنجی برای زئولیت-NaY و نانو کامپوزیت MnO₂/Z-Y

P _{APSE} ^e (nm)	D _{Aap} ^d (nm)	V _{BJH} ^c (cm ³ /g)	S _{BET} ^b (m ² /g)	M ^a (%)	مواد
۹/۶۸۲۷	۲/۲۳۵۸	۰/۰۶۶۷	۶۱۹/۶۶	-	Zeolite - NaY
۱۲/۶۰۰۳	۲/۲۴۱۳	۰/۰۶۴۴	۴۷۶/۱۸	۳۵	MnO ₂ /zeolite-Y

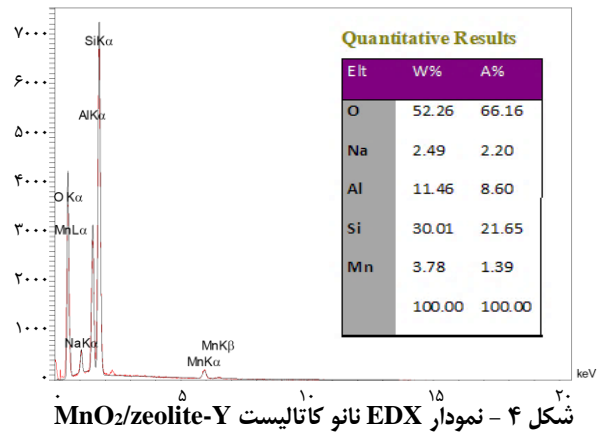
(a) درصد اولیه یون‌های منگنز روی نانوکاتالیست (Initial percentage of manganese ions (b) مساحت ویژه سطوح بیرونی و داخلی نانو ساختار (Specific surface area (c) حجم حفره (Pore volume) (d) قطر متوسط حفره (Average pore size (Estimated using the Temkin method)) (e) اندازه متوسط نانوذرها (Average particle size (Estimated using the Temkin method))

زئولیت از الگوی منحنی هم‌دمای نوع I پیروی میکند که ویژه ترکیب‌های متخلخل بوده و قطر حفره‌های داخلی در آن‌ها زیر ۲ نانومتر می‌باشد، درحالی‌که برای کاتالیزگر نانوزئولیت منگنز اکسید از الگوی منحنی هم‌دمای نوع IV پیروی می‌کند که دارای یک حلقه هیستریسیس کوچک هم بوده و طبق طبقه‌بندی آیوپاک مقدار H₁ آن در بازه P/P^o ۰/۰-۰/۹ می‌باشد. دیدن حلقه هیستریسیسی در منحنی هم‌دمای یک ماده، نشان‌دهنده وجود مزوحفره‌هایی با اندازه‌های ۲-۵۰ nm در ساختار آن ماده است و با مقایسه این حلقه‌ها با حلقه‌های هیستریسیسی مرجع، می‌توان به هندسه حفره‌های درونی پی برد. مقایسه حلقه هیستریسیسی ایجاد شده در منحنی هم‌دمای نانواکسید منگنز/زئولیت، شکل‌گیری ساختار لایه لایه‌ای زئولیت با روزنه‌های زیاد پس از تثبیت MnO₂ روی بستر را به روشنی نشان می‌دهد.

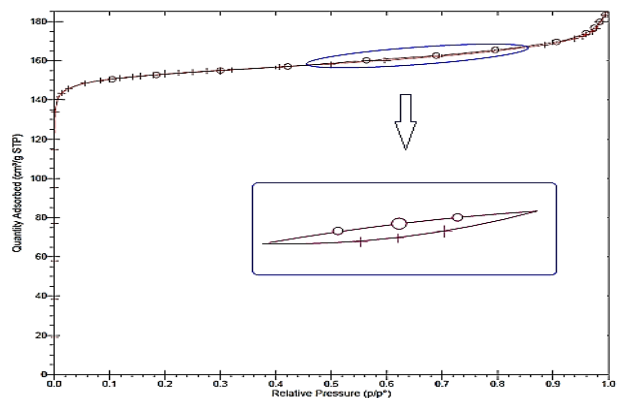
برای بررسی تشکیل لایه نانو زئولیت از تجزیه XRD استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانو ساختار MnO₂/zeolite-Y در شکل ۶ نشان داده شده است. این شکل پیک‌های کریستالوگرافی را در ۲θ: ۲۹/۸۲°، ۳۸/۰۸°، ۴۳/۴۳°، ۴۹/۹۹°، ۵۸/۵۱° و ۶۴/۲۷° نشان می‌دهد. مقایسه این الگو با الگو پراش نانوبلورهای منگنز اکسید تتراگونال (MnO₂: 65-2821 الگوی مرجع) نشان داد که ذره‌های MnO₂ روی زئولیت-NaY نشاندهنده شده است. همچنین اندازه ذره‌های متوسط نانو ذره‌ها با استفاده از فرمول دبای - شرر (معادله (۱)) مورد بررسی قرار گرفت.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

در این فرمول D: اندازه بلور، k: شکل فاکتور، λ: طول موج پرتو ایکس، β: عرض کامل در نصف بیشینه (FWHM) و θ زاویه



شکل ۴ - نمودار EDX نانو کاتالیست MnO₂/zeolite-Y



شکل ۵ - منحنی هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن برای نانو کامپوزیت MnO₂/zeolite-Y

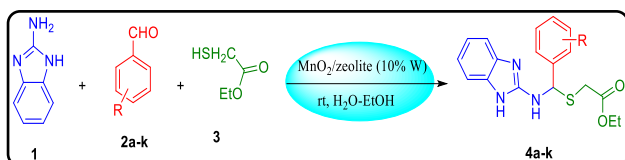
از آنالیز انرژی پراش پرتو ایکس (EDX) نیز برای بررسی و مطالعه بیشتر استفاده شد. نمودار EDX برای نانو کاتالیزگر MnO₂@zeolite-Y در شکل (۴) آورده شده است که حضور همه عناصر تشکیل‌دهنده نانو کامپوزیت (O و Si، Al، Na، Mn) را تأیید می‌کند. مقادیرهای پارامترهای ساختاری که با استفاده از آنالیز BET^۱ به دست آمده است در جدول ۱ خلاصه‌بندی شده است. مقادیرهای S_{BET} نشان‌دهنده مجموع سطوح بیرونی ذره‌های زئولیت بوده و سطوح داخلی تحت عنوان حفره شناخته می‌شود. مقدار عددی S_{BET} برای زئولیت به‌تنهایی برابر با ۶۱۹/۶۶ m²/g و برای نانو کاتالیزگر اکسید منگنز برابر با ۴۷۶/۱۸ m²/g می‌باشد. کاهش سطح نانو کامپوزیت تهیه شده نشان داد که فرایند تبادل یونی برای زئولیت ساختاری به‌خوبی انجام شده است.

منحنی هم‌دمای جذب/واجذب نیتروژن کاتالیزگر نانوزئولیت منگنز اکسید در شکل ۵ نشان داده شده است. این منحنی برای

(۱) Brunauer-Emmett-Teller

جدول ۲ - بهینه کردن شرایط واکنش سنتز ترکیب 4f به وسیله واکنش بین ۴- نیترو بنزالدئید ، ۲- آمینو بنزایمیدازول و اتیل ۲- مرکاپتواسات در دمای محیط و حضور درصدهای وزنی گوناگون نانو کاتالیست MnO₂/zeolite-Y

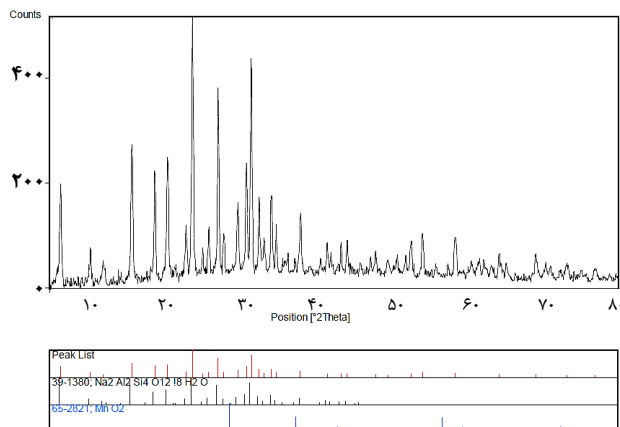
شماره واکنش	درصد مولی کاتالیست	حلال	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۲	اتانول	۱۰۰	۵۰
۲	۵	اتانول	۳۵	۷۱
۳	۱۰	اتانول	۲۵	۸۷
۴	۱۵	اتانول	۶۰	۶۱
۵	۱۰	آب	۴۰	۵۰
۶	۱۰	آب/اتانول (۱:۱)	۱۲	۹۲
۷	۱۰	دی متیل فرمامید	۳۵	۷۲
۸	۱۰	استو نیتریل	۴۵	۵۲
۹	۱۰	دی کلرومتان	۹۰	۳۵
۱۰	۱۰	تولون	۱۲۰	۱۵
۱۱	-	آب/اتانول (۱:۱)	۱۲۰	۱۰



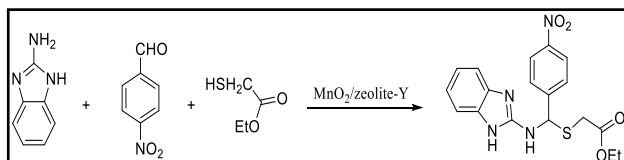
طرح ۲ - مسیر سنتزی ترکیب‌های 4a-k

به ترتیب به دو گروه NH و C=O مربوط می‌شود. در طیف ¹H NMR یک پیک تکی در ناحیه ۸۴/۱۰-۱۰/۱۰ ppm مربوط به پروتون NH حلقه بنزایمیدازول است. سیگنال‌های دیگر نیز در منطقه‌های مورد انتظار دیده شد.

سازوکار پیشنهادی واکنش برای تهیه ترکیب‌های استر 4a-k در طرح ۳ ارائه شده است. در ابتدا، نانوذره‌های اکسید منگنز-ژئولیت، گروه کربونیل آلدئید را به منظور تشکیل حدواسط 2'a-k فعال می‌کند و سپس ۲-آمینو بنزایمیدازول به عنوان یک هسته‌دوست، برای تهیه حدواسط ۵ حمله می‌کند، که به دنبال اکسایش کاتالیستی و حذف یک مولکول آب، ترکیب (I) تشکیل می‌شود. باز-شیف (I)، یک ساختار پایدار با نقطه ذوب بالا است که می‌تواند جدا شود. در مرحله دوم فعال‌سازی کاتالیستی، حمله نوکلئوفیلی جفت‌الکترون تیول استر (۶) به منظور تولید فرآورده پایانی صورت می‌گیرد.



شکل ۶ - الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نانو ساختار MnO₂/zeolite-Y



طرح ۱ - واکنش الگو برای بهینه کردن شرایط واکنش سنتز ترکیب 4g با حلال‌های گوناگون و مقادیر متفاوت کاتالیست

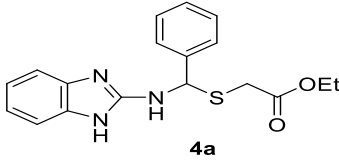
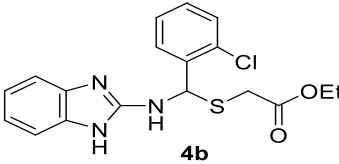
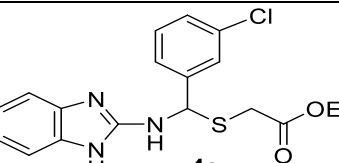
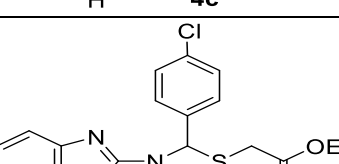
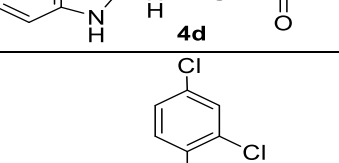
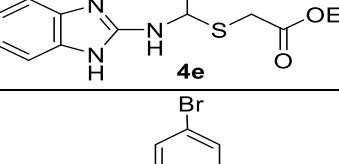
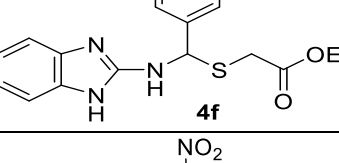
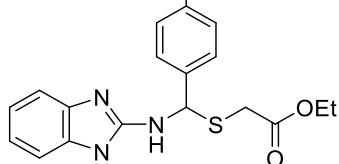
پراش براگ^۱ است. اندازه متوسط ذره‌ها به وسیله حل این معادله، ۴۶ نانومتر به دست آمد.

پس از سنتز و شناسایی نانو کاتالیست ژئولیت، با در نظر گرفتن واکنش سنتز اتیل ۲-(۱H-بنزو[d]ایمیدازول-۲-یل آمینو) (۴- نیتروبنزین) متیل تیو استات با مواد اولیه ۲-آمینو بنزایمیدازول، ۴- نیتروبنزالدئید و اتیل ۲- مرکاپتواسات به عنوان یک واکنش الگو (طرح ۱)، به منظور تعیین حلال مناسب و درصد مناسب کاتالیزگر، تست‌هایی با حلال‌های گوناگون و مقادیر مشخص شده در جدول ۲ انجام شد. همان‌گونه که از جدول مشخص است حلال آب-اتانول با ۱۰ درصد وزنی کاتالیزگر، به بازده بالاتری منجر می‌شود.

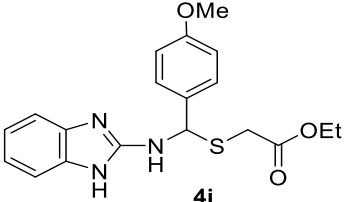
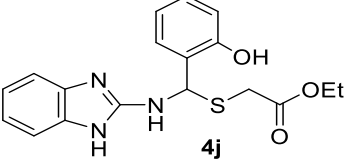
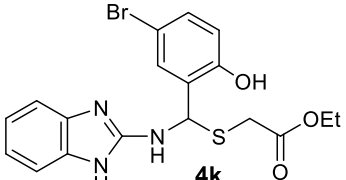
پس از بهینه کردن شرایط و یافتن روش کلی، این واکنش با آلدئیدهای آروماتیک گوناگون دارای استخلاف‌های کشنده و دهنده انجام شد و اتیل- بنزو ایمیدازول-۲- آمینو تیو استات‌ها با بازده بالا سنتز شدند طرح (۲). نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده شده است. ساختار فرآورده‌ها با استفاده از داده‌های طیف‌سنجی تعیین و تأیید شد. در طیف‌های FT-IR این ترکیب‌ها، دو پیک تیز در منطقه بین ۳۳۹۱-۳۱۰۹ و یک باند قوی در ناحیه بین ۱۷۰۵-۱۷۳۰

(۱) Bragg diffraction angle

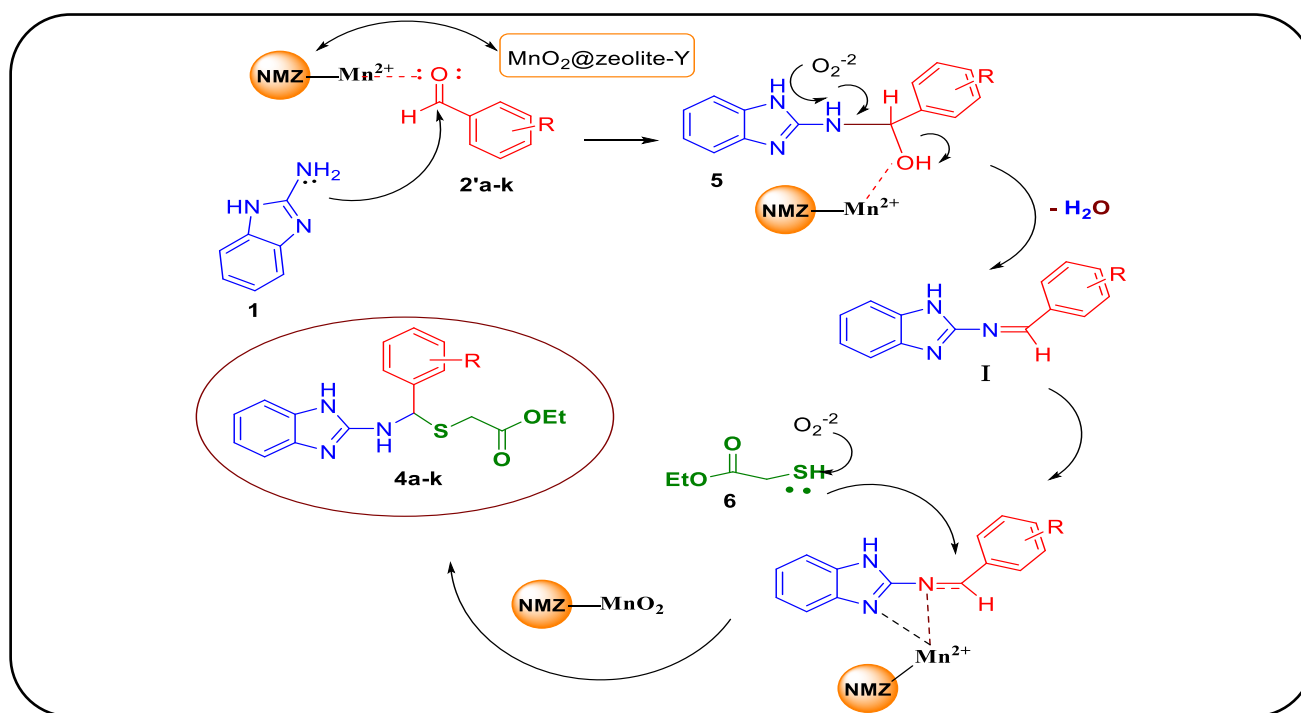
جدول ۳ - سنتز اتیل-۲- (۱H-بنزو [d] ایمیدازول-۲-ایل آمینو) (آریل) متیل تیو استات‌ها از واکنش سه جزئی ۲- آمینو بنزایمیدازول، آلدئیدهای گوناگون و اتیل-۲- مرکاپتواسنات در حضور ۱۰٪ درصد مولی کاتالیست و دمای محیط

شماره واکنش	فراورده	زمان (دقیقه)	بازده* (%)	نقطه ذوب (°C)
۱	 4a	۱۵	۱۳۰ (۱۳۱) ^{۲۵}	۸۵
۲	 4b	۱۸	۱۶۵-۱۶۷ (۱۶۵) ^{۲۵}	۹۱
۳	 4c	۱۵	۱۳۵ (۱۳۴) ^{۲۵}	۸۷
۴	 4d	۱۵	۱۸۶ (۱۸۴-۱۸۷) ^{۲۵}	۹۲
۵	 4e	۱۵	۱۵۹-۱۵۸	۹۰
۶	 4f	۱۵	۲۱۴ (۲۱۶-۲۱۹) ^{۲۵}	۸۹
۷	 4g	۱۲	۱۹۳-۱۹۵ (۱۹۶-۱۹۷) ^{۲۵}	۹۲
۸	 4h	۲۰	۱۷۳-۱۷۴ (۱۷۲-۱۷۵) ^{۲۵}	۸۰

ادامه جدول ۳ - سنتز اتیل-۲- (۱H-بنزو [d] ایمیدازول-۲-یل آمینو) (آریل) متیل تیو استات‌ها از واکنش سه جزئی ۲- آمینو بنزایمیدازول، آلدیدهای گوناگون و اتیل-۲- مرکاپتو استات در حضور ۱۰٪ درصد مولی کاتالیست و دمای محیط

شماره واکنش	فرآورده	زمان (دقیقه)	بازده* (%)	نقطه ذوب (°C)
۹		۱۸	۱۹۶-۱۹۹ (۱۹۸-۲۰۲) ^{۲۵}	۸۹
۱۰		۲۰	۱۹۴ (۱۹۱-۱۹۴) ^{۲۵}	۸۵
۱۱		۲۰	۲۱۴-۲۱۷ (۲۱۶-۲۱۹) ^{۲۶}	۸۹

* بازده‌ها مربوط به فرآورده‌های جداسازی شده هستند.



طرح ۳ - سازوکار پیشنهادی برای سنتز ترکیب‌های 4a-k

پس از بازیافت کاتالیست (جدا کردن از محیط واکنش، شستشو با آب و اتانول و خشک کردن در آون)، دوباره در همان واکنش استفاده شد که نتیجه‌ها در جدول (۴) آورده شده است. نتیجه‌های جدول

در ادامه برای بررسی فعالیت کاتالیست در به کارگیری دوباره آن، واکنش ۲- آمینو بنزایمیدازول، اتیل-۲- مرکاپتو استات و پارانیتره بنزآلدئید در حضور (۱۰ درصد وزنی MnO₂@zeolite-Y) انجام شد.

یک واکنش تراکمی تک-ظرفی سه جزئی ۲- آمینو بنزایمیدازول، اتیل ۲-مرکاپتو استات با آلدئیدهای آروماتیک انجام شد. زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، قابلیت بازیافت چندین باره کاتالیزگر و به دست آوردن فراورده خالص به آسانی، این روش را در زمهری « شیمی سبز » قرار داده است. در این متدلوژی، بهره این واکنش ها و زمان انجام در مقایسه با شرایط بدون کاتالیز، بسیار خوب و خیلی کوتاه می باشد و این روش می تواند در سنتز این دسته از ترکیب های با اهمیت زیستی به طور قوی مورد استفاده قرار گیرد.

قدردانی

نویسندگان از حمایت های دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۸/۰۸/۱۳۹۸؛ تاریخ پذیرش: ۲۸/۱۱/۱۳۹۸

جدول ۴ - بررسی فعالیت کاتالیز در به کارگیری مجدد در واکنش تهیه فراورده 4g

بازده	زمان (دقیقه)	شماره واکنش
۹۲	۱۲	۱
۹۲	۱۲	۲
۹۰	۱۵	۳
۸۸	۲۰	۴

نشان می دهد که فعالیت نانو کاتالیزگر برای این واکنش تا ۴ نوبت به تقریب حفظ شده و کاهش کمی در بازده واکنش ایجاد می شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش طراحی، سنتز و شناسایی یک نانو کاتالیزگر زئولیت-Y/دی اکسید منگنز (MnO₂/zeolite-Y) با موفقیت انجام شد و بررسی کاربرد آن در سنتز آسان فراورده های اتیل-۲-(۱H)-بنزو[*d*]ایمیدازول-۲-یل آمینو(آریل)متیل تیو) استات ها به وسیله

مراجع

- [1] Sheldon R.A., Downing R.S., [Heterogeneous Catalytic Transformations for Environmentally Friendly Production](#), *Applied Catalysis A*, **189**: 163-183 (1999).
- [2] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.A., [New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants](#), *Catalysis Today*, **106**: 190-192 (2005).
- [3] رحمانی ن.، باقری گرمارودی ا.، خان محمدی خرمی م.ر.، [بهینه سازی شرایط سنتز نانو زئولیت ZSM-5 بدون قالب با استفاده از طراحی آزمایش](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۳)**: ۲۷ تا ۳۶ (۱۳۹۷).
- [4] بنی هاشمی س.ف.، احمدپور ع.، پاکیزه م.، پورافشاری چنار م.، [سنتز نانوذره های سیلیکالیت-۱ و بررسی تاثیر تعداد مرحله های جوانه نشانی روی پایه های جوانه نشانی شده برای ساخت غشای زئولیتی با کیفیت بالا](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۱(۱)**: ۱ تا ۱۱ (۱۳۹۱).
- [5] Lu A.-H., Salabas E.L., Schuth, F., [Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **46**: 1222-1244 (2007).
- [6] Sun S.H., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A., [Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices](#), *Science*, **287**: 1989-1992 (2000).
- [7] Aroon M.A., Ismail A.F., Matsuura T., Montazer-Rahmati M.M., [Performance Studies of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation](#), *Separation and Purification Technology*, **75**: 229-242 (2010).
- [8] Koohsaryan E., Anbia M., [Nanosized and Hierarchical Zeolites](#), *Chinese Journal of Catalysis*, **37**: 447-467 (2016).

- [9] Shantz D.F., Lobo R.F., [Guest-Host Interactions in Zeolites as Studied by NMR Spectroscopy: Implications in Synthesis, Catalysis and Separations](#), *Topics in Catalysis*, **9**: 1–11 (1999).
- [10] Thomas J.M., Catlow C.R.A., [New Light on the Structure of Aluminosilicate Catalysts](#), *Progress in Inorganic Chemistry*, **35**: 1-49 (1987).
- [11] Corma A., [Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions](#), *Chemical Reviews*, **95**: 559-614 (1995).
- [12] Ugi I., Dömling A., Hörl W., [Multicomponent Reactions in Organic-Chemistry](#), *Endeavour*, **18**: 115-121 (1994).
- [13] Plunkett M., Ellman J.A., [Combinatorial Chemistry and New Drugs](#), *Scientific American*, **276**: 68–73 (1997).
- [14] Tietze L.F., Modi A., [Multicomponent Domino Reactions for the Synthesis of Biologically Active Natural Products and Drugs](#), *Medicinal Research Reviews*, **20**: 304–322 (2000).
- [15] Weber L., [Multicomponent Reactions and Evolutionary Chemistry](#), *Drug Discovery Today*, **7**: 143–147 (2002).
- [16] Lootiens F.G., Regenfuss P., Zechel A., Dumortier L., Clegg R.M., [Binding Characteristics of Hoechst 33258 with Calf Thymus DNA, Poly\[d\(A-T\)\] and d\(CCGGAATTCCGG\): Multiple Stoichiometries and Determination of Tight Binding with a Wide Spectrum of Site Affinities](#), *Biochemistry*, **29**: 9029-9039 (1990).
- [17] Wasserscheid P., Welton T., ["Ionic Liquids in Synthesis"](#), Wiley-VCH, Weinheim, (2007).
- [18] Lin I. J. B. Vasam C. S., [Preparation and Application of N-heterocyclic Carbene Complexes of Ag\(I\)](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **251**: 642-670 (2007).
- [19] Nolan S.P., [N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis](#), Wiley-VCH, Weinheim, (2006).
- [20] Joseph J., Suman A., Nagashri K., Joseyphus R. S., Balakrishnan N., [Synthesis, Characterization and Biological Studies of Copper \(II\) Complexes with 2-Aminobenzimidazole Derivatives](#), *Journal of Molecular Structure*, **1137**: 17-26 (2017).
- [21] Rosenberg A.J., Williams T.M., Jordan A.J., Clark D.A., [Synthesis of 2-Amino-Imidazo \[4, 5-b\] Pyridines](#), *Organic & Biomolecular Chemistry*, **11**: 3064-3072 (2013).
- [22] Frei R., Breitbach A.S., Blackwell H.E., [2-Aminobenzimidazole Derivatives Strongly Inhibit and Disperse *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **51**: 5226-5229 (2012).
- [23] Joseph J., Suman A., Balakrishnan N., [Design, Synthesis, Characterization and Biological Studies of Copper \(II\) Complexes with 2-Aminobenzimidazole Derivatives as Biomimetic Agents](#), *Applied Organometallic Chemistry*, **31**: 3585 (2017).
- [24] Li F., Kang Q., Shan H., Chen L., Xie J., [Regioselective N-Alkylation Of 2-Aminoimidazoles With Alcohols To 2-\(N-Alkylamino\)Imidazoles Catalyzed by the \[Cp*IrCl₂\]₂/K₂CO₃ System](#), *European Journal of Organic Chemistry*, **2012**: 5085-5092 (2012).
- [25] Cheng C.C., Shippy G.W. Jr., Yang Z., Sun B., Kawahata N., Soucy K. A., Soriano A., Orth, P., Xiao L., Mann P., Black T., [Discovery and Optimization of Antibacterial AccC Inhibitors](#), *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **19**: 6507-6514 (2009).

- [26] Yarie M., Zolfigol M.A., Baghery S., Alonso, D.AKhosnood A., Kalhor M., Bayatd Y., Asgarid A., Design and Preparation of [4,40-Bipyridine]-1,10- Dium Trinitromethanide (BPDNTM) as a Novel Nanosized Ionic Liquid Catalyst: Application to the Synthesis of 1-(Benzoimidazolylamino)Methyl-2- Naphthols, *New Journal of Chemistry*, **41**: 4431-4440 (2017).
- [27] Mobinikhaledi A., Foroughifar N., Kalhor M., An Efficient One-Pot Synthesis of Novel Ethyl 2-((1H-Benzo[D]Imidazol-2-Ylamino)(Aryl)Methylthio) Cetates using A Ni(NO₃)₂.6H₂O, as a Homogeneous Catalyst, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **39**: 509-511 (2009).
- [28] Kalhor M., A One-Pot Synthesis of Some Novel Ethyl 2-((1H-Benzo[d]Imidazol-2-Ylamino)(Aryl)Methylthio)Acetates by Nano-CuY Zeolite as an Efficient and Eco-Friendly Nanocatalyst, *Organic Chemistry Research*, **1**: 59-65 (2015).
- [29] Kalhor M., Banibairami S., Mirshokraie S.A., Ni@Zeolite-Y Nanoporous; A Valuable and Efficient Nanocatalyst for the Synthesis of Nbenzimidazole-1,3-Thiazolidinones, *Green Chemistry Letters and Reviews*, **11**: 334-344 (2018).