

# ساخت نانوکاتالیست جدید مغناطیسی زئولیت-Y عامل دار شده با مایع یونی N-متیل ایمیدازولیم کلرید (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و کاربرد آن در سنتز سبز و سه-جزئی ۲-آمینو-۴H-بنزو- و نفتو- پیرانها

مهدی کلهر\*<sup>+</sup>، پوریا نوزارع، سعید عظیمی، اسماعیل وصالی، عزت‌اله نجفی  
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، ابتدا زئولیت-NaY نانومتخلخل از طریق واکنش با ۳-کلروپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (پیونددهنده آلی) و در ادامه با گروه N-متیل ایمیدازول عامل دار شد. سپس نانوذرات مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) به کمک انرژی فراصوت در داخل منافذ زئولیت تشکیل و تثبیت گردید (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). ساختار مایع یونی-زئولیت تهیه شده به عنوان یک نانوهمبند مغناطیسی با استفاده از تکنیک‌های طیف‌سنجی FT-IR، EDX، TGA، TEM، VSM و XRD مورد شناسایی و تایید قرار گرفت. در ادامه، عملکرد کاتالیستی آن در سنتز تعدادی از مشتقات ۴-آریل-۲-آمینو-بنزوپیران (کرومن) یا-نفتوپیران (بنزو کرومن) از طریق واکنش تراکمی سه جزئی آلدئیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و دیمدون یا بتانفتول، مورد بررسی قرار گرفت. مزایای این روش شامل استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی ارزان قیمت، ایمن و قابل استفاده مجدد، جداسازی آسان کاتالیست ناهمگن از محیط واکنش به کمک یک آهن‌ریا، زمان کوتاه انجام واکنش، بازده بالا، جداسازی آسان و سریع محصول و استفاده از حلال غیرسمی آب است که موجب شده این روش در عین سادگی، در حوزه «شیمی سبز» قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** مایع یونی N-متیل ایمیدازولیم، زئولیت-Y مغناطیسی، نانوکاتالیست، سنتز سبز و سه-جزئی، ۴H-کرومن و ۴H-بنزو کرومن

**KEYWORDS:** N-methylimidazolium ionic liquid, Magnetic zeolite-Y, Nanocatalyst, Green and three-component synthesis, 4H-chromene and 4H-benzochromene

## مقدمه

حوزه را به سوی این هدف مهم سوق دهد. کاتالیست‌های ناهمگن به‌راحتی (با صرف هزینه و زمان کمتر) از مخلوط واکنش جدا می‌شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی‌گردند، ولی به دلیل عدم حلالیت در محیط واکنش فعالیت آن‌ها محدود می‌گردد. برای رفع این محدودیت می‌توان عملکرد کاتالیست‌های ناهمگن را با کنترل

امروزه یکی از نکات بنیادی پژوهش‌های علمی، رعایت اصول شیمی سبز توسط پژوهشگران این حوزه می‌باشد. شیمی سبز به انجام واکنش‌های شیمیایی سالم با مواد اولیه دوستدار محیط زیست و ایجاد محصولات بی‌خطر با حداکثر بازده می‌پردازد. بنابراین بکارگیری کاتالیزورهای ناهمگن می‌تواند پژوهشگران این

+E-mail: mekalthor@pnu.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

واسطه و یا عوامل اسیدی و بازی، امروزه مایعات یونی را نیز بر روی این بستر تثبیت کرده‌اند [۲۰].

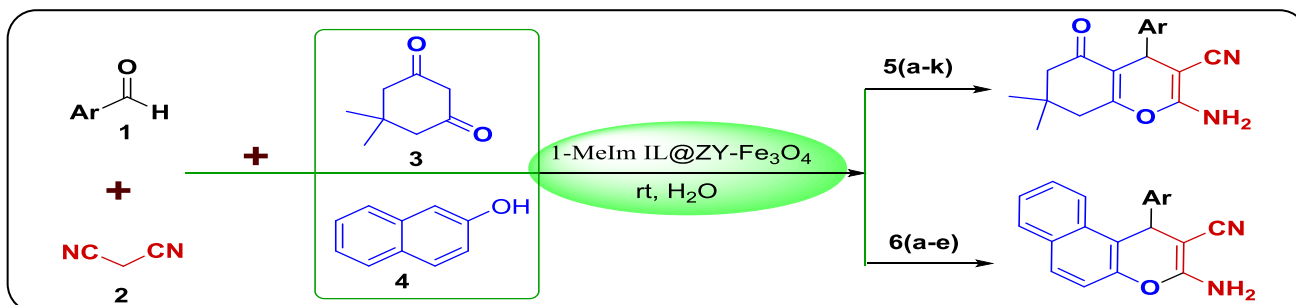
از سوی دیگر، نانوذرات مغناطیسی (MNPs) به دلیل پتانسیل آنها برای کاربردهای پزشکی در زمینه‌هایی مانند دارورسانی، تصویربرداری تشدید مغناطیسی، حسگرهای زیست مولکولی، جداسازی بیولوژیکی، مغناطیسی و همچنین فرآیندهای کاتالیستی مورد توجه محققین قرار گرفته است [۲۸-۲۱، ۱۲]. همچنین، مطالعات اخیر نشان می‌دهد که اگر نانوذرات مغناطیسی روی یک بستر جامد زئولیتی بصورت هسته-پوسته تثبیت شوند، علاوه بر اینکه به عنوان کاتالیزور عالی (در نقش اسید لوئیس) برای واکنش‌های آلی عمل می‌کنند، فرآیند جداسازی آسان و سریع کاتالیزور ناهمگن از محیط واکنش، از طریق یک آهن‌ربا را نیز بسیار تسریع می‌کنند.

۲- آمینو-کرومن یا بنزوکرومن‌ها نمایانگر دسته‌ی مهمی از ترکیبات شیمیایی هستند که اجزای اصلی سازنده بسیاری از فراورده‌های طبیعی بوده و به صورت گسترده به عنوان رنگ‌دانه، مواد آرایشی شیمیایی، زراعی و بیولوژیکی به کار می‌روند [۲۹]. اهمیت کنونی مشتقات ۲-آمینو-۴H-کرومن‌ها (یا بنزوکرومن‌ها) مربوط به پتانسیل آن‌ها برای کاربرد در درمان بیماری‌های التهابی انسان، ناشی از فاکتور مرگ توموری- $\alpha$  (بیماری‌های واسطه‌ای مانند آرتریت پسوریازیس و روماتوئید) و همچنین درمان سرطان است [۳۰، ۳۱]. با توجه به اهمیت بیولوژیکی این ترکیبات، تاکنون روش‌های مختلف برای سنتز این ترکیبات گزارش شده است که می‌توان به روش‌ها با بکارگیری کاتالیست‌های همگن و ناهمگن مانند اوره [۳۲]، لیپاز [۳۳]، نانوذرات مغناطیسی-سیلیکاتی عامل‌دار شده با سدیم پلی اسپاراتات در شرایط بدون حلال [۳۴]، نانوذرات  $MgFe_2O_4$  در حلال اتانول [۳۵]، کمپلکس کومارین-کبالت در حلال آب-اتانول [۳۶]، مایع یونی هگزایل‌ایمیدازولیوم در حلال اتانول [۳۷]، ۳-کربوکسی-۱-سولفوپیریدینیوم کلرید [۳۸]، کمپلکس مس-آمین تثبیت‌شده روی زئولیت-Y در حلال اتانول-آب [۳۹]، نانو کامپوزیت مغناطیسی مس ( $MnCoFe_2O_4@GT@Cu$ ) در شرایط بدون حلال [۴۰] و اکسید روی بر پایه زئولیت-Y [۴۱] اشاره نمود. اگر چه بیشتر این روش‌ها دارای یک یا چند مزیت خوب هستند ولیکن در حالت کلی، بیشتر روش‌های گزارش شده برای سنتز این ترکیبات ممکن است دارای معایبی مانند استفاده از حلال‌های آلی پرخطر، طولانی بودن زمان انجام واکنش، سخت بودن شرایط واکنش نیز باشند.

با نگاه به نکته‌های یادشده و در ادامه کارهای پژوهشی در این زمینه، تصمیم گرفتیم در این‌جا، طراحی، ساخت، شناسایی و عملکرد نانو ساختار زئولیت مغناطیسی عامل‌دار شده با مایع یونی

متغیرهایی همچون اندازه و ساختار و افزایش سطح جذب بهبود بخشید. فناوری نانو، می‌تواند سطح فعال بسیار زیادی را برای این کاتالیست‌ها فراهم آورد. مزایای نانوکاتالیست‌ها شامل صرفه اقتصادی، بازده و ایمنی بالا، گزینش‌پذیری عالی و کاربرد بهینه از مواد شیمیایی اولیه می‌باشند. همچنین می‌توان سطح جذب این نانوکاتالیست‌ها را با استفاده از یک بستر متخلخل برای تثبیت کاتالیزور، افزایش داد. این نانوکاتالیست‌ها با داشتن دو ویژگی مطلوب شامل جداسازی آسان و سطح جذب زیاد مانند پلی میان کاتالیست‌های ناهمگن و همگن قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. از جمله موادی که در ساخت این نوع از نانوکاتالیست‌ها رهگشا هستند می‌توان به زئولیت‌ها اشاره کرد. زئولیت‌ها ساختارهای آلومینوسیلیکاتی با خلل و فرج‌های بسیار ریز می‌باشند که با داشتن مزایایی از قبیل خاصیت اسیدی مناسب، قیمت ارزان، نامحلول بودن در همه‌ی حلال‌های آلی، پایداری حرارتی بالا، قابلیت تبادل کاتیون، سازگار با محیط زیست، در بسیاری از واکنش‌ها بعنوان کاتالیزور به کاربرده شده است [۵-۳]. علاوه بر این، زئولیت-Y و زئولیت-Y نشانده شده با فلز واسطه به طور فزاینده‌ای به عنوان بستر ایده‌آل برای کاتالیزورهای همگن مانند گروه‌های اسیدی [۹-۶]، مایعات یونی [۱۰، ۱۱]، نانوکاتالیست‌های مغناطیسی دو عاملی [۱۲] و غربال‌های مولکولی هسته-پوسته دو عاملی [۱۳] و کاتالیزورهای کارآمد در ساخت ترکیبات آلی، هتروسیکلیک و غیره استفاده شده‌اند [۱۷-۱۴]. با توجه به دانش و آگاهی نوپسندگان، استفاده از مایع یونی ایمیدازولیوم کلرید بر بستر زئولیت-Y مغناطیسی به عنوان نانوکاتالیست چندعملکردی کارآمد در ساخت ترکیبات هتروسیکل کرومن‌ها هنوز گزارش نشده است.

امروزه، مایعات یونی به عنوان کاتالیست‌های سبز مورد استقبال روزافزون قرار گرفته‌اند. با توجه به ویژگی‌های خاص مایع‌های یونی، این نمک‌های آلی به‌عنوان کاتالیست‌های همگن و یا حلال سبز شناخته می‌شوند. مایعات یونی با داشتن شاخصه‌هایی مانند قطبش‌پذیری بالا، غیرفرار بودن، پایداری و مقاومت قابل قبول در برابر گرمای زیاد (حدود  $300^\circ C$ ) هم به‌عنوان کاتالیست‌ها، هم در نقش حلال در بسیاری از واکنش‌های شیمی آلی استفاده شده‌اند [۱۹ و ۱۸]. اما ایرادی که کاربرد کاتالیستی آنها را دچار اختلال می‌کند جداسازی دشوار محصول و کاتالیست از محیط واکنش است. یکی از راه‌کارها برای رفع این مشکل تثبیت مایع یونی روی یک بستر متخلخل جامد می‌باشد. به نوعی با تثبیت مایع یونی روی بستر جامد، کاتالیست همگن به کاتالیست ناهمگن تبدیل می‌شود. بنابراین به منظور افزایش کارایی کاتالیست‌ها بر پایه‌ی زئولیت و استفاده بهینه از این بستر کاتالیستی، علاوه بر کاتیون‌های فلزات



طرح ۱- مسیر سنتزی مشتقات ۲-آمینو-۴H-بنزو- و نفتو پیران در حضور نانوکاتالیزور 1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### روش تهیه نانوکاتالیست 1-MeIm IL@ZY

به یک بالن محتوی ۱ گرم زئولیت و ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن، ۰/۵ میلی‌لیتر ۳-کلروپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان افزوده شد و روی هیتر-همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. رسوب حاصل در حمام فراصوت در سه مرحله ۱۰ دقیقه‌ای قرار داده شده و هربار با آب شستشو داده شد و در دمای ۷۰ °C خشک گردید. سپس ۱ گرم از این فراورده (Pr-Cl@ZY) در ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن در داخل بالن ریخته و ۰/۲۵ میلی‌مول ۱-متیل‌ایمیدازول (۰/۲۰۵ گرم) به آن افزوده و به مدت ۴۸ ساعت رفلاکس شد. رسوب به‌دست آمده مانند مرحله پیش، در سه نوبت، تحت عملیات جداسازی با سانتریفیوژ، قرار گرفتن در حمام فراصوت و شستشو با آب قرار گرفت و در دمای ۷۰ °C خشک شد.

#### روش تهیه نانوکاتالیست 1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

به منظور تهیه‌ی نانو کاتالیزور مغناطیسی نهایی، یک گرم از نانو کامپوزیت تهیه شده در مرحله‌ی قبلی، به بالن دو دهانه در حمام فراصوت افزوده شد. سپس مقدار دو میلی‌مول از نمک FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O و یک میلی‌مول FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O با نسبت مولی ۲ به ۱ در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به بالن اضافه شد. مخلوط واکنش تا دمای ۶۰ °C حرارت داده شد و سپس تحت اتمسفر نیتروژن، به آن قطره قطره محلول آمونیاک ۲۵٪ در طی هم‌زدن اضافه شد. بعد از نیم ساعت هم‌خوردن با آغاز واکنش و تولید نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، رنگ محلول قهوه‌ای متمایل به تیره شده و نانو ذرات به طور هم‌زمان در حفره‌های زئولیت تهیه و تثبیت شدند. بعد از اتمام زمان واکنش، رسوبات ته‌نشین شده به وسیله‌ی آهنربا جداسازی شده، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و در نهایت در آون خلا در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۵ ساعت خشک شد. ساختار نانو زئولیت مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه عاملی مایع یونی ایمیدازولی، با استفاده از آنالیزهای مختلف معمول مورد شناسایی قرار گرفت.

N-متیل‌ایمیدازولیوم کلرید (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)، به‌عنوان یک نانوکاتالیست جدید موثر با قابلیت جداسازی سریع از ظرف واکنش برای سنتز سه-جزئی مشتقات ۲-آمینو-۴H-بنزو پیران یا نفتوپیران از مواد اولیه آلدئیدها، مالنونیتریل و دیمدون یا بتانفتول، تحت یک واکنش تراکمی سه‌جزئی در حلال آب را گزارش نماییم (طرح ۱).

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت های مرک و آلدریچ خریداری شده‌اند. نقطه ذوب ترکیبات سنتز شده با استفاده از دستگاه تعیین نقطه ذوب الکتروترومال ۹۲۰۰ به دست آمده‌است. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با استفاده از طیف‌سنج مدل JASCO 4200-A گزارش شده‌است. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) ترکیبات با استفاده از دستگاه (۴۰۰ و ۵۰۰ MHz) بروکر (Bruker) آلمان در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره (DMSO-d<sub>6</sub>) گرفته شده‌است. تصاویر 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. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن (آنالیز BET) در دمای ۱۹۶ °C با یک سیستم USA Micromeritics اندازه‌گیری شد. بعد از نمونه‌برداری در خلاء به مدت یک شب در دمای ۱۵۰ °C خشک شد. پراش (تفرق) اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Bruker D8-Advance مجهز به Cu monochromatized (λ = 0.154 nm) و منبع اشعه ایکس در محدوده ۲۰° < 2θ < 90° انجام شد. تجزیه‌ی وزن‌سنجی گرمایی (TGA) با کمک یک دستگاه مدل TA-Q600 ساخت آمریکا تحت جو نیتروژن با برنامه دمایی ۱۰ °C/min و محدوده ۳۰-۷۰۰ °C انجام شده‌است. مغناطش کاتالیست با دستگاه مغناطوسنج نمونه‌ی ارتعاشی (VSM) مدل NDKF شرکت مغناطیس دقیق کویر در دمای محیط (آزمایشگاه دانشگاه کاشان) اندازه‌گیری شد.

NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H$  55.8, 117.2, 120.7, 121.2, 122.5, 122.6, 123.2, 124.7, 126.4, 127.3, 127.5, 128.2, 130.9, 133.3, 135.0, 143.3, 148.3, 148.4, 160.9 ppm.

**3-Amino-1-(2-methoxyphenyl)-1H-benzof[chromene-2-carbonitrile (6b):** FT-IR (KBr,  $\nu$ ): 3458, 3345 (NH<sub>2</sub>), 2965 (C-H), 2183 (CN), 1649 (C=N), 1592, 1473, 1438 (C=C), 1234, 1179 (C-O), 1024, 1011 (C-N), 814, 748, 527, 338 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_H$  3.88 (s, 3H, OMe), 5.59 (s, 1H, CH), 6.75-6.79 (m, 1H, H-Ar), 6.82-6.88 (m, 3H, NH<sub>2</sub> and H-Ar), 7.04 (d, 1H,  $J = 8.88$  Hz, H-Ar), 7.11-7.15 (m, 1H, H-Ar), 7.32 (d, 1H,  $J = 8.92$  Hz, H-Ar), 7.39-7.42 (m, 2H, H-Ar), 7.74 (d, 1H,  $J = 8.24$  Hz, H-Ar), 7.88-7.91 (m, 2H, H-Ar) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_C$  31.5 (C-H), 55.9 (OMe), 56.8 ( $\equiv$ C-C $\equiv$ N), 111.6, 115.8, 116.6 (C $\equiv$ N), 120.4, 121.0, 122.8, 124.8, 127.1, 127.9, 128.4, 128.5, 129.1, 130.2, 130.6, 133.5, 147.1, 155.6, 160.1 ppm.

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی نانوذرات 1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

در ادامه مطالعات در مورد طراحی و کاربرد نانوکاتالیست‌های مغناطیسی بر پایه زئولیت/مابع یونی، در اینجا یک روش شماتیک و مرحله به مرحله سنتز نانوکاتالیست زئولیت مغناطیسی عامل دار شده با گروه نمک آلی ایمیدازولی ارائه می‌شود (طرح ۲). توصیف ساختار و ریخت شناسی نانوکاتالیست‌ها یک عامل مهم برای پیش‌بینی عملکرد کاتالیزوری آنها است. بنابراین، در مرحله اول این تحقیق، ساختار 1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با استفاده از تکنیک‌های مختلف شناسایی شده است. در ادامه به بررسی نتایج حاصل از این آنالیزها پرداخته می‌شود. طیف FT-IR مرحله‌ای سنتز نانو ساختار مغناطیسی در شکل ۱ ارائه شده است. در شکل ۱a که متعلق به زئولیت-NaY می‌باشد پیک پهن در ناحیه ۳۴۴۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی پیوند هیدروژنی درون مولکولی O-H گروه‌های سیلانول داخلی (Si-OH) و یا گروه هیدروکسیل آب جذب شده در منافذ زئولیت است، درحالی‌که پیک ۱۶۳۳ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش خمشی O-H گروه آب متصل به سیلان یا آب جذب شده است. علاوه بر این، جذب قوی در ۱۰۱۴ cm<sup>-1</sup> و جذب ضعیف در ۷۸۷ cm<sup>-1</sup> با ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های Si-O-Si مطابقت دارد. نگاه اجمالی به طیف ۱b و کاتالیست مغناطیسی نهایی (۱c)، بجز چند جابجایی عدد فرکانس‌ها، تفاوت چندانی بین طیف کلی زئولیت و حدواسط مابع یونی ایمیدازولیوم-زئولیت مشاهده نمی‌شود. عدم ظهور سایر نوارهای جذبی گروه‌های عاملی آلی می‌تواند ناشی از غلظت کم متصل شده به بستر و منافذ فاز جامد باشد. البته پیک ضعیف ظاهر شده در ناحیه ۲۹۱۶ cm<sup>-1</sup> می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک پیونددهنده آلی (۳-کلروپروپیل تری‌انوکسی سیلان) باشد. همچنین نوار جذبی پدیدار شده در ناحیه ۵۷۹ cm<sup>-1</sup> در طیف ۱c، می‌تواند تاییدکننده ارتعاش‌های کششی پیوند Fe-O باشد [۴۲].

### روش عمومی سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۴H-کرومن و بنزوکرومن

مخلوطی از آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول، ۰/۰۶۶ گرم)، دیمدون (۱ میلی مول، ۰/۱۴ گرم) یا بتانفتول (۱ میلی مول، ۰/۱۴ گرم) و ۷ میلی گرم از کاتالیست (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) در یک بالن حاوی ۵ میلی لیتر آب مخلوط شده و در دمای ۳۰°C توسط همزن مغناطیسی همزده می‌شود. پس از اتمام واکنش (پیشرفت واکنش با TLC کنترل می‌گردد)، ابتدا توسط یک آهن‌ربا کاتالیست جمع‌آوری شده و از محیط واکنش خارج گردید. سپس رسوب با کمک کاغذ صافی جدا شد. در اکثر موارد محصول به دست آمده خالص است و در صورت نیاز می‌توان فرآورده حاصل را در حلال اتانول نوبلور نمود.

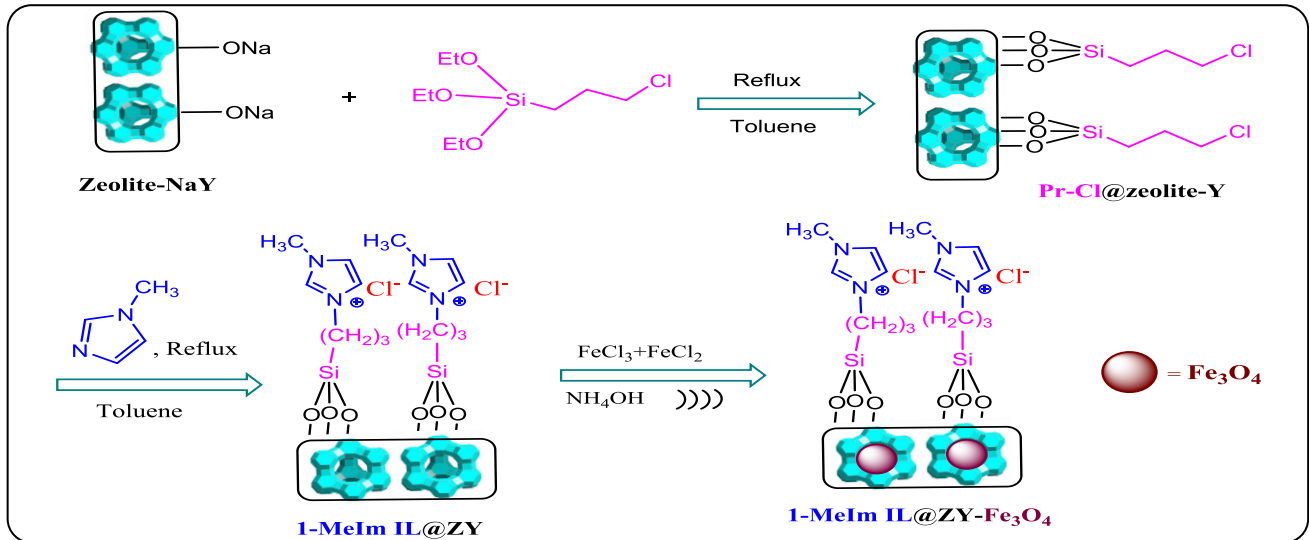
### داده‌های طیف‌سنجی تعدادی از محصولات 5a-k و 6a-e

**2-Amino-7,7-dimethyl-5-oxo-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile (5a):** FT-IR (KBr,  $\nu$ ): 3395, 3323, 3212 (NH<sub>2</sub>), 2960 (C-H), 2199 (CN), 1681 (C=O), 1660, 1597, 1371 (C=C), 1248, 1213 (C-O), 1036 (C-N), 695 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H = 0.97$  (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 2.12 (d,  $J = 15.00$  Hz, 1H), 2.27 (d,  $J = 15.00$  Hz, 1H), 2.50-2.57 (m, 2H), 4.20 (s, 1H), 6.99 (s, 2H), 7.18 (t,  $J = 5.00$  Hz, 3H), 7.25-7.28 (t,  $J = 7.12$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_C = 26.8, 28.4, 31.8, 35.6, 50.0, 58.4, 112.8, 119.7, 126.5, 127.1, 128.3, 144.7, 158.5, 162.5, 195.6$  ppm.

**2-Amino-7,7-dimethyl-4-(2-nitrophenyl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile (5h):** FT-IR (KBr,  $\nu$ ): 3458, 3376 (NH<sub>2</sub>), 2927 (C-H), 2196 (CN), 1614 (C=O), 1519, 1351 (NO<sub>2</sub>), 1382 (C=C), 1213, 1142 (C-O), 1066 (C-N), 743, 407 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H = 0.88$  (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 2 (d,  $J = 16.40$  Hz, 1H), 2.2 (d,  $J = 16.40$  Hz, 1H), 2.43 (Distorted AB System, 2H), 4.94 (s, 1H), 7.22 (s, 2H), 7.36 (d,  $J = 7.61$  Hz, 1H), 7.42 (t,  $J = 7.23$  Hz, 1H), 7.66 (t,  $J = 7.23$  Hz, 1H), 7.82 (d,  $J = 7.61$  Hz, 1H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_C = 27.1, 28.7, 30.4, 32.3, 50.1, 56.8, 112.8, 119.5, 124.1, 124.3, 128.2, 130.7, 139.4, 149.4, 159.6, 163.2, 196.3$  ppm.

**2-Amino-7,7-dimethyl-5-oxo-4-(p-tolyl)-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile (5i):** FT-IR (KBr,  $\nu$ ): 3498, 3403, 3324 (NH<sub>2</sub>), 2962 (C-H), 2193 (CN), 1678 (C=O), 1644, 1604, 1367 (C=C), 1277, 1215 (C-O), 1035 (C-N), cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_H = 0.94$  (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 2.04-2.16 (m, 3H), 2.22 (s, 3H), 6.01 (s, 1H), 6.50-6.53 (m, 2H), 6.97-7.01 (m, 5H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_C = 21.0, 27.5, 28.9, 32.1, 35.4, 50.7, 60.4, 113.8, 119.8, 127.4, 129.0, 136.1, 141.3, 158.5, 161.9, 195.8$  ppm.

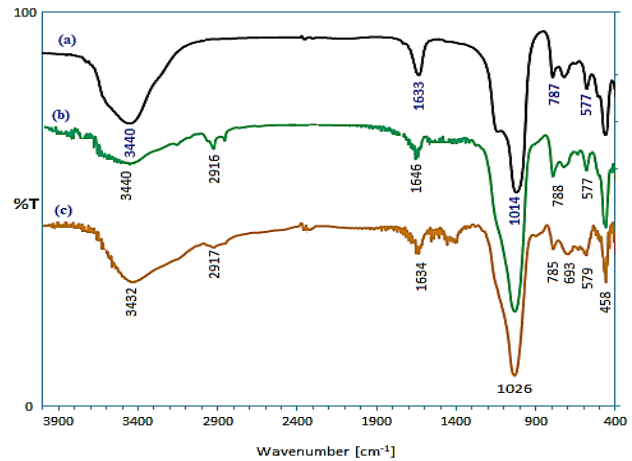
**3-Amino-1-(3-nitrophenyl)-1H-benzof[chromene-2-carbonitrile (6c):** FT-IR (KBr,  $\nu$ ): 3452 (NH<sub>2</sub>), 3084, 2921 (C-H), 2225 (CN), 1590 (C=C), 1529, 1354 (NO<sub>2</sub>), 1215 (C-O), 952 (C-N), 817, 737, 673, 620 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_H$  5.21 (s, 1H, CH), 7.17 (d,  $J = 8.40$  Hz, 1H, H-Ar), 7.34 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.76-7.60 (m, 6H, H-Ar), 7.92 (d,  $J = 7.65$  Hz, 1H, H-Ar), 8.13 (s, 1H, H-Ar), 8.27 (d,  $J = 7.65$  Hz, 1H, H-Ar) ppm; <sup>13</sup>C



طرح ۲- سنتز مرحله به مرحله مایع یونی ۱-متیل ایمیدازولیوم کلرید بر پایه نانو زئولیت-Y مغناطیسی

حفرات (ذرات) را بطور حدودی ۲۴-۱۷ نانومتر نشان می‌دهند. الگوی EDS در شکل ۳، حضور تمام عناصر موجود در ساختار نانوکاتالیست (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) شامل سیلیسیم، آلومینیم، اکسیژن، سدیم، کربن، نیتروژن و آهن را بطور کمی تایید می‌نماید. همچنین، در جدول کمی پیوست این طیف، نسبت سیلیکون به آلومینیم (Si/Al) حدود ۲/۸۴ به دست آمد که حفظ ساختار زئولیت نوع Y (Si/Al= ۲/۷۷) را تایید می‌کند. کمی افزایش این نسبت اتصال ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان (پیوند دهنده) را به بستر زئولیت از طریق پیوند کوالانسی نشان می‌دهد.

روش اندازه گیری سطح ویژه (BET) جهت بررسی میزان تخلخل و سطح ویژه مواد از اهمیت بالایی برخوردار است. شکل ۴، نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن را برای زئولیت تازه و زئولیت/مایع یونی/ مغناطیسی نشان می‌دهد که دارای منحنی جذب نوع IV است و برای ترکیب‌های متخلخل کاربرد دارد. حلقه پسماند ایجاد شده در این منحنی طبق طبقه‌بندی آیوپاک مقدار H<sub>1</sub> آن در محدوده ۰/۹ P/P<sup>۰</sup> - ۰/۴ می‌باشد که مشخص می‌کند نانو ساختار زئولیت مغناطیسی، بصورت لایه لایه با منافذ زیاد هستند. داده‌های ساختاری آنالیز BET نشان می‌دهد که سطح جذب ویژه<sup>۱</sup> نانوکاتالیست حدود ۴۰/۲۴ m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>، میانگین قطر حفره<sup>۲</sup> حدود ۱۳/۶۸ nm و حجم کل منافذ<sup>۳</sup> در حدود ۰/۰۳۴ cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> است. بطور کلی باید نانو ساختارها بستر جذب بالایی نشان دهند (برای زئولیت اولیه ۴۱۹ m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)، پس این مقدار کم ممکن است ناشی از پر شدن حفرات نانوکاتالیست توسط گروه‌های عاملی آلی و نانوذرات مغناطیسی باشد [۴۳].



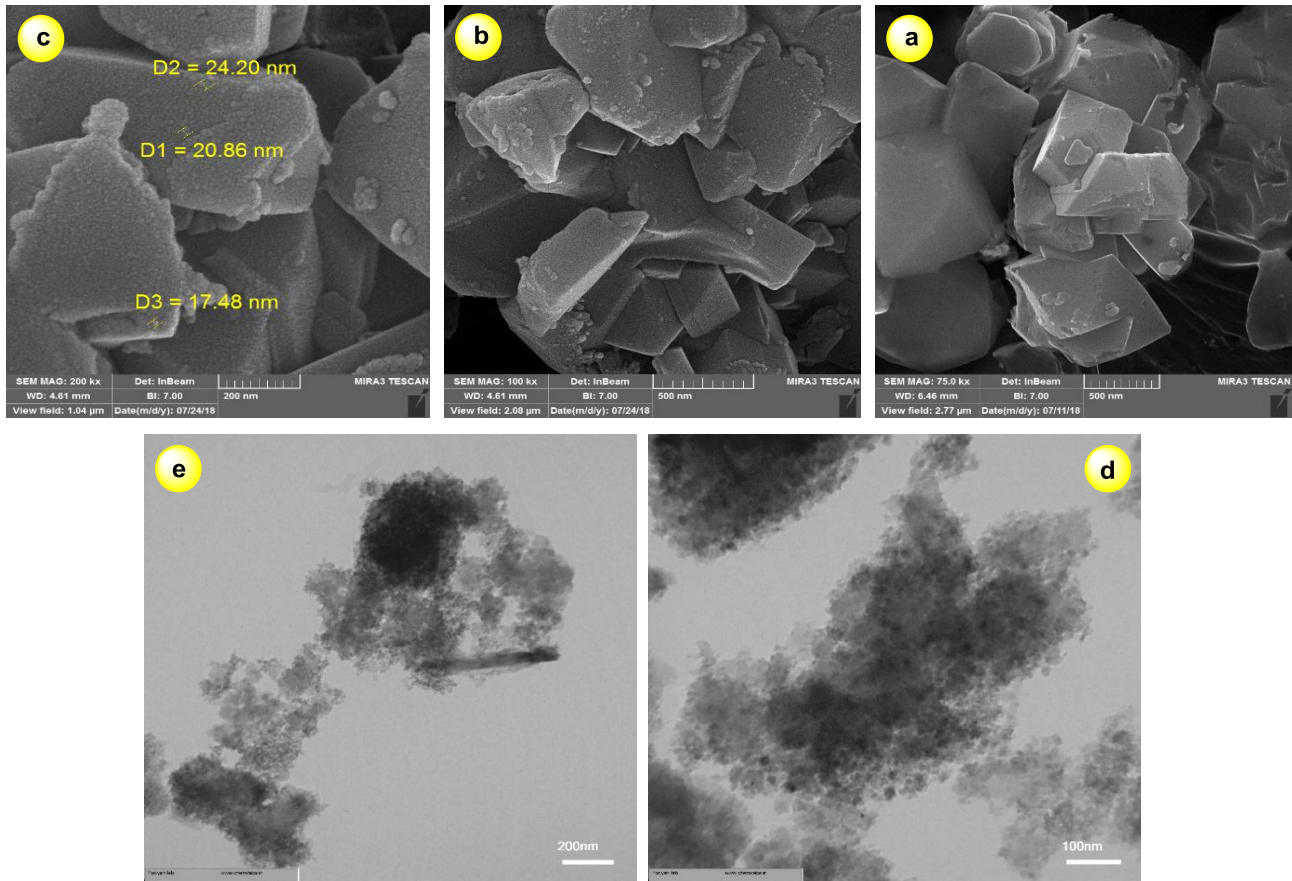
شکل ۱- طیف مادون قرمز ساختارهای (a) زئولیت-Y، (b) زئولیت-ایمیدازولیوم کلرید و (c) نانوکاتالیست نهایی (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

اندازه، شکل و ریخت نانوزئولیت مغناطیسی عامل دار شده با مایع یونی ۱-متیل ایمیدازولیوم کلرید به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. این تصاویر که در شکل ۲ آورده شده است نشان می‌دهد ریخت شناسی کاتالیست به صورت ذراتی به شکل کروی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)، احتمالاً نقاط تیره‌تر) و اشکال چندوجهی (زئولیت-Y مزوپور) است و در فرایند عامل دار شدن یعنی پیوند گروه مایع یونی ۱-متیل ایمیدازولیوم کلرید به بستر زئولیت و تثبیت نانوذرات مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) در داخل حفرات زئولیت ساختار اولیه و کلی نانوکاتالیست حفظ شده است. همچنین این تصاویر ابعاد

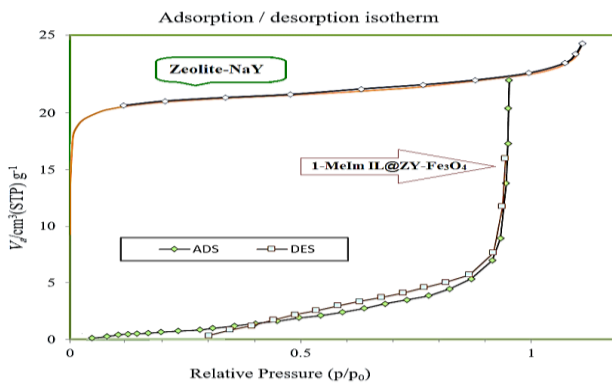
(۱) BET Surface Area

(۳) Total pore volume(p/p<sub>0</sub>=0.990)

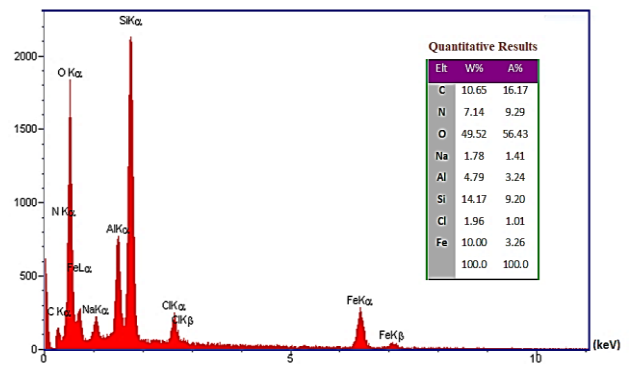
(۲) Mean pore diameter



شکل ۲- تصویرهای TEM و FESEM (a) زئولیت NaY، (b) زئولیت-ایمیدازولیوم کلرید، (c, d, e) نانوکاتالیست (1-Melm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)



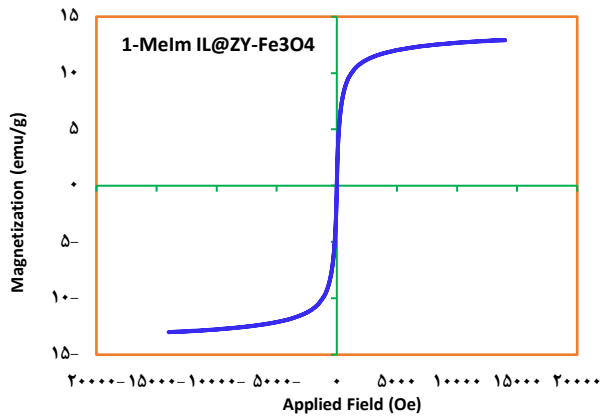
شکل ۴- نمودار همدمای جذب و واجذب (BET) زئولیت-Y و نانوکاتالیست عامل‌دار شده (1-Melm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)



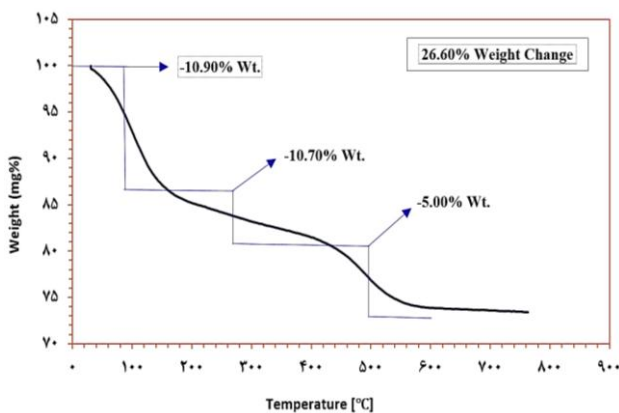
شکل - طیف EDS نانوکاتالیست (1-Melm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

همچنین در شکل پیک‌های کریستالوگرافیک در ۲۰°های (شاخص‌های بلوری): (۲۲۰) °۳۰/۱۷، (۳۳۱) °۳۵/۹۲، (۴۰۰) °۴۳/۵۲، (۴۴۲) °۵۲/۶۷، (۵۱۱) °۵۷/۵۷، (۴۴۰) °۶۳/۱۷ و (۵۳۳) °۷۳/۰۷ نمایان شده است که به نانوبلورهای اکسید آهن مربوط می‌شود [۴۴]. پس الگو پراش نانوکاتالیست، نشان می‌دهد که ساختار کریستالی 1-Melm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بعد از عامل‌دار شدن حفظ شده است.

برای بررسی تشکیل لایه نانو و بلوری بودن ساختار نانوکاتالیست 1-Melm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> از طیف‌نگاری پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل پیک‌های کریستالوگرافیک را در ۲۰°ها با شاخص‌های بلوری: (۱۱۱) °۶/۴۲، (۲۲۰) °۱۰/۳۷، (۳۱۱) °۱۱/۹۸، (۳۲۲) °۱۵/۸۲، (۴۴۰) °۱۸/۹۳، (۵۵۱) °۲۰/۵۲، (۵۵۳) °۲۳/۸۷، (۵۵۵) °۳۱/۵۷ و (۸۴۰) °۳۴/۰۷ نشان می‌دهد که برای بلورهای زئولیت-Y می‌باشد [۴۳].



شکل ۶- منحنی مغناطیس سنج برای نانوکاتالیست (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

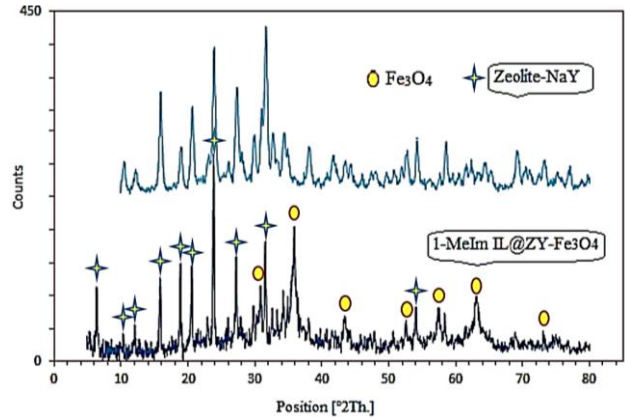


شکل ۷- نمودار تجزیه حرارتی (TGA) نانو کاتالیست (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

که می‌تواند مربوط به از دست دادن گروه‌های آلی شامل پروپیل و مایع یونی موجود در سطح زئولیت باشد. بنابراین، می‌توان پی‌برد که سطح نمونه با گروه‌های آلی عامل‌دار شده است. سومین کاهش وزن در گستره دمایی ۴۳۰-۶۵۰ °C به مقدار ۵ درصد وزنی نمونه می‌تواند مربوط به تخریب ساختار زئولیت باشد. مجموع این کاهش وزن در حدود ۲۶ درصد وزنی نمونه است.

#### رفتار کاتالیستی 1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

انواع روش‌های طیف‌بینی، طیف‌نگاری و تصویربرداری ثابت کرد که نانوساختار 1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به بدرستی تهیه شده است. پس از سنتز و شناسایی نانو کاتالیست، با نگاه به تجربه‌های پیشین و برای ارزیابی و بهینه‌سازی شرایط روش پیشنهادی، بررسی فعالیت کاتالیستی نانوساختار مغناطیسی فوق در تهیه‌ی سریع و آسان مشتقات ۲-آمینو-۴H- کرومن‌ها از طریق واکنش مواد اولیه ۴-کلروبنزآلدئید، مالونونیتریل و دی‌مدون، به‌عنوان یک واکنش الگو انجام شد.



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای نانو ساختار (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

علاوه بر این اندازه متوسط نانوساختار با استفاده از فرمول دبای- شرر مورد بررسی قرار گرفت.

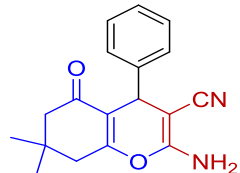
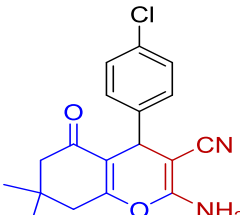
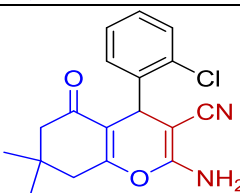
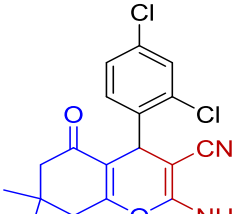
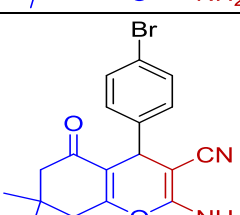
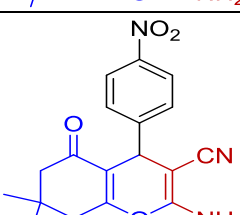
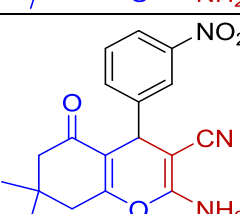
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

در این فرمول D: اندازه کریستال، k: شکل فاکتور، λ: طول موج اشعه ایکس، β: عرض کامل در نصف حداکثر (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است. اندازه متوسط نانوذرات مغناطیسی از طریق حل این معادله، حدود ۱۷/۹۵ نانومتر و برای زئولیت حدود ۵۰/۰۰ نانومتر بدست آمد. آزمون مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) می‌تواند برای شناسایی خواص مغناطیسی یک ماده استفاده شود. شکل ۶، منحنی مغناطیس نانوکاتالیست (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) را نشان می‌دهد. اندازه مغناطیس اشباع برای این ساختار حدود ۱۳/۰ emu/g بدست آمد. اگرچه قرار گرفتن نانوذرات مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) در داخل منافذ زئولیت بصورت هسته-پوسته، سبب کاهش خاصیت مغناطیسی گردیده است، ولیکن مغناطیس کافی برای اینکه کاتالیست به‌آسانی از مخلوط واکنش توسط یک آهن‌ربا بازیابی و جدا شود هنوز وجود دارد.

پایداری گرمایی کاتالیست به وسیله تجزیه‌ی وزن‌سنجی گرمایی (TGA) بررسی شد (شکل ۷). همانطور که مشاهده می‌شود اولین کاهش وزن در گستره دمایی ۳۵-۱۵۰ °C است که مربوط به از دست دادن باقیمانده حلال و یا آب موجود در سطح نمونه و داخل حفره‌ها به مقدار ۱۰/۹۰ درصد وزنی نمونه است. دومین کاهش وزن در گستره دمایی ۱۵۰-۴۳۰ °C به مقدار ۱۰/۷۰ درصد وزنی نمونه است.

(۱) Bragg diffraction angle

جدول ۲- سنتز محصولات ۴-آریل-۲-آمینو-۴H-کرومن‌ها از طریق واکنش تک-ظرف سه‌جزئی مواد اولیه مالونیتریل، دیمدون و آلدئیدهای آروماتیک مختلف در حضور ۷ میلی‌گرم نانوکاتالیست و دمای محیط

کد	ساختار محصول	زمان (دقیقه)	نقطه ذوب (°C)	بازده (%)	مرجع
۵a		۲۷	۲۲۴-۲۲۵ (الف) (۲۲۴-۲۲۵) (ب)	۹۶	۳۹
۵b		۳۰	۲۱۷ (۲۰۷-۲۰۸)	۹۶	۳۹
۵c		۳۳	۲۰۲-۲۰۳ (۲۱۳-۲۱۶)	۹۳	۳۵
۵d		۳۲	۱۲۰-۱۲۲ (۱۱۶-۱۱۷)	۹۳	۴۶
۵e		۳۲	۱۹۸-۱۹۹ (۲۰۶-۲۰۹)	۹۱	۴۵
۵f		۲۴	۱۷۹-۱۸۱ (۱۷۵-۱۷۷)	۹۸	۳۹
۵g		۲۶	۲۰۲-۲۰۳ (۲۱۴-۲۱۶)	۹۰	۳۹

جدول ۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش، برای تهیهی فرآورده ۲-آمینو-۴H-کرومن (4b) در حضور 1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

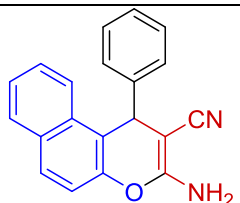
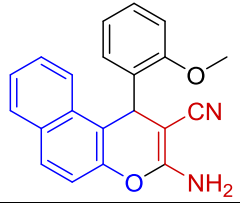
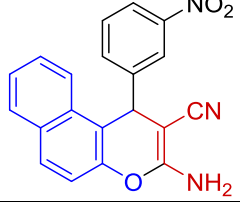
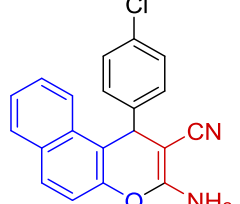
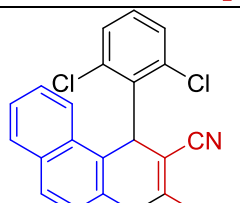
کد	کاتالیست (میلی‌گرم) 1-@ZY-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (MeIm IL)	حلال	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده الف (%)
۱	-	اتانول	۲۵	۶۰	-
۲	-	اتانول	۷۰	۶۰	۱۰
۳	۳/۵	اتانول	۷۰	۳۰	۷۵
۴	۷	اتانول	۷۰	۲۵	۸۴
۵	۷	آب-اتانول (۱-۱)	۷۰	۲۵	۸۸
۶	۷	آب	۷۰	۲۵	۹۷
۷	۷	آب	۲۵	۳۰	۹۶
۸	۳/۵	آب	۲۵	۳۰	۸۶
۹	۱۰	آب	۲۵	۳۰	۹۶
۱۰	۷	آب	۵۰	۳۰	۹۷
۱۱	۷	متانول	۲۵	۳۰	۸۰
۱۲	۷	استونیتریل	۲۵	۳۰	۵۰
۱۳	۷	اتیل استات	۲۵	۳۰	۳۸
۱۴	γ (Zeolite-NaY)	آب	۲۵	۳۰	۳۵
۱۵	γ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	آب	۲۵	۳۰	۶۵
۱۶	γ (1-MeIm IL@ZY)	آب	۲۵	۳۰	۷۸

الف) بازده مربوط به فرآورده‌های جدا شده است.

به منظور تعیین حلال و درصد مناسب کاتالیست، تست‌هایی با حلال‌های مختلف و مقادیر مشخص شده در جدول ۱ انجام شد طبق جدول ۱، در شرایط بهینه، بهترین بازده (۹۶٪) زمانی بدست آمد که مقدار ۵ درصد وزنی/وزنی (۷ میلی‌گرم) از کاتالیست (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)، در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس و حلال آب در مدت ۳۰ دقیقه استفاده شد (جدول ۱، ردیف ۷).

پس از بهینه‌کردن شرایط و یافتن روش کلی، این واکنش با آلدئیدهای آروماتیک مختلف دارای استخلاف‌های الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده انجام شد و بدین ترتیب فرآورده‌های ۴-آریل-۲-آمینو-۴H-کرومن‌ها (5a-k) با بازده بالا سنتز شدند. همچنین در ادامه پروژه با همان شرایط بهینه و استفاده از واکنشگر بتا نفتول (۴) بجای دیمدون مشتقات ۴-آریل-۲-آمینو-۴H-بنزو کرومن‌ها (6a-e) بدست آمد (طرح ۱). نتایج در جدول ۲ و ۳ آورده شده است. مقایسه‌ی انواع مشتق‌های آلدئید در جدول ۲ و ۳، نشان می‌دهد که بازده محصولات با حضور استخلاف الکترون‌کشنده افزایش داشته است که این نکته به‌علت فعال کردن بیشتر کربن گروه کربونیل برای تسریع در حمله هسته‌دوستی می‌تواند باشد.

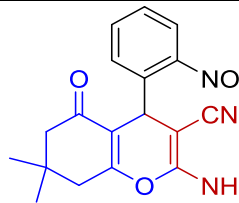
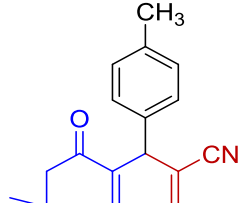
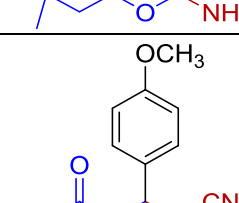
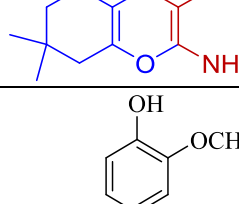
جدول ۳- سنتز فرآورده‌های ۴-آریل-۲-آمینو-۴H-بنزوکرومن از طریق واکنش سه‌جزئی مواد اولیه مالونونیتریل، بتانفتول و آلدئیدهای آروماتیک مختلف در شرایط واکنش الگو

مرجع	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	زمان (دقیقه)	ساختار محصول	کد	شماره
۴۱	۹۲	۲۸۱-۲۸۲ (الف) (۲۸۰-۲۸۲) (ب)	۳۴		۶a	۱
۴۱	۹۳	۲۱۹ (۲۲۰-۲۲۲)	۳۷		۶b	۲
۴۱	۹۳	۲۳۴-۲۳۵ (۲۳۴-۲۳۶)	۳۵		۶c	۳
۴۱	۹۱	۱۷۶ (۱۷۴-۱۷۵)	۳۶		۶d	۴
۴۱	۹۲	۲۰۴-۲۰۶ (۲۰۶-۲۰۸)	۳۷		۶e	۵

(الف) نقاط ذوب بدست آمده (ب) نقاط ذوب گزارش شده در منابع

فرایند بازیافت کاتالیست (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) برای واکنش الگو آزمایش شد و نتیجه‌ها نشان داد که تکرارپذیری واکنش الگو تا بیش از شش دوره، کاهش محسوسی در بازده و زمان انجام واکنش ایجاد نمی‌کند و این داده‌ها پایداری، فعالیت و حفظ ساختار کلی این کاتالیست را ثابت می‌کند. مقایسه طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) نانوکاتالیست تازه و نانوکاتالیست بازیافتی پس از ۶ نوبت استفاده نشان داد که تغییر محسوسی در این مقایسه بجز کمی تغییر در شدت قله‌ها و کمی جابه‌جایی در عدد موجی مشاهده نمی‌شود (شکل ۸).

ادامه جدول ۲

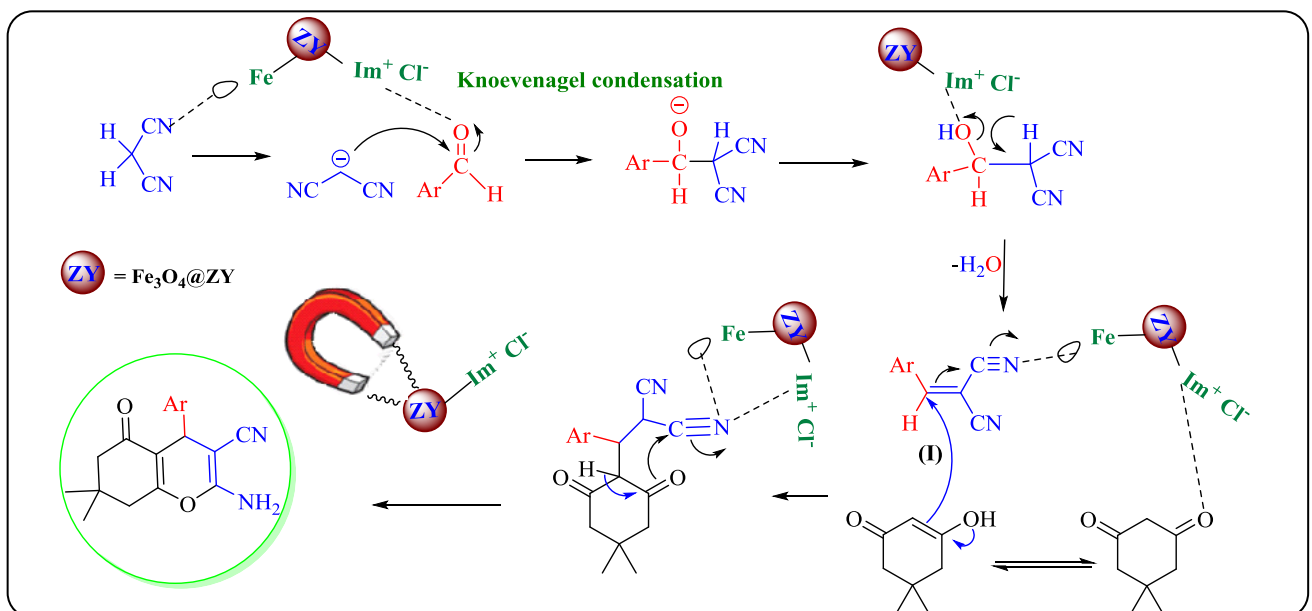
مرجع	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	زمان (دقیقه)	ساختار محصول	کد	شماره
۳۹	۹۴	۲۲۳-۲۲۴ (۱۸۰-۱۸۲)	۲۵		۵h	۸
۳۹	۸۹	۲۱۷-۲۱۹ (۲۱۱-۲۱۳)	۳۵		۵i	۹
۳۹	۹۲	۲۰۴-۲۰۶ (۱۹۷-۱۹۹)	۳۳		۵j	۱۰
۴۶	۹۴	۲۲۷-۲۲۹ (۲۲۷-۲۲۸)	۳۲		۵k	۱۱

(الف) نقاط ذوب بدست آمده (ب) نقاط ذوب گزارش شده در منابع

سازوکار واکنش کاتالیستی، آلدئید آروماتیک، دیمدون یا بتانفتول و مالونونیتریل برای سنتز ۲-آمینو-۴H-کرومن‌ها در طرح ۳ آورده شده است. در اینجا کاتالیست با فعال کردن کربن الکترون دوست گروه عاملی آلدئید و کربن هسته‌دوست مالونونیتریل، شرایط انجام تراکم نووناگل با حذف یک مولکول آب و تشکیل حدواسط (I) را تسریع می‌کند. وجود گروه‌های الکترون کشنده روی آلدئید و کم شدن دانسیته الکترونی حلقه، موجب حمله نوکلئوفیلی آسان‌تر نسبت به استخلاف‌های الکترون دهنده روی آلدئید خواهد بود. در مرحله دوم از طریق اوربیتال خالی Fe (با اتصال کوردینانسیون به گروه کربونیل دیمدون و نیتروژن گروه سیانید)، همچنین بخش مثبت مایع یونی ایمیدازولیومی نانوکاتالیست و در ادامه از طریق نوآرای کتو-انول، حمله هسته‌دوستی بین مولکولی و درون مولکولی (حلقه‌زایی) و سپس توتومری شدن، محصول نهایی واکنش تشکیل می‌شود.

جدول ۳- مقایسه روش حاضر با سایر روش‌ها در سنتز فرآورده ۴a

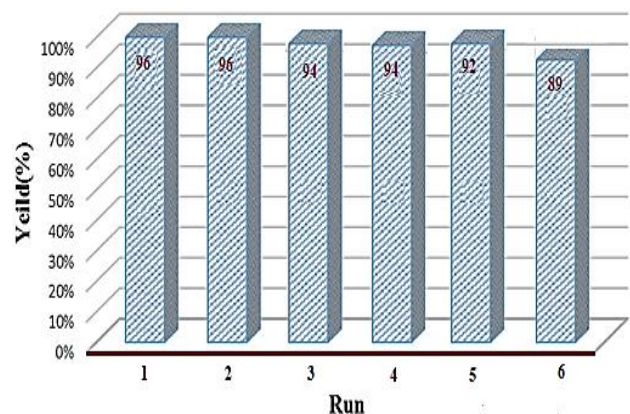
ردیف	کاتالیست	شرایط	زمان (دقیقه)	بازده (%)	مرجع
۱	MNPs-SPAsp <sup>(a)</sup> (50 mg)	بدون حلال، ۱۲۰ °C	۳۰	۹۲	۳۴
۲	Urea (10 mol%)	آب-اتانول، دمای محیط	۱۸۰	۹۰	۳۲
۳	MNPs/TCH/Cu (7 mg)	آب، ۷۰ °C	۱۷	۹۴	۲۴
۴	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /DABCO <sup>(b)</sup> (0.05 g)	آب، ۸۰ °C	۲۵	۹۰	۴۷
۵	NH <sub>4</sub> F, (0.2 mmol)	آب-اتانول، دمای محیط	۱۶	۹۵	۴۸
۶	Nano CP zeolite (0.01 g)	آب، بازروانی	۱۵	۹۵	۴۹
۷	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles (3 mg)	اتانول، ۶۵ °C	۱۲	۷۴	۳۵
۸	Co(MCG)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (19 mg)	اتانول، بازروانی	۲۰	۸۸	۳۶
۹	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Im IL (4 mg)	اتانول، بازروانی	۳۰	۸۶	۳۷
۱۰	1-MeIm IL@ZY-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (7 mg)	آب، ۲۵ °C	۲۷	۹۶	روش حاضر

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane<sup>(b)</sup>Sodium polyaspartate<sup>(a)</sup>طرح ۳- سازوکار تهیه‌ی ۴-آریل-۲-آمینو-۴H-کرومن‌ها در حضور نانوکاتالیست (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

به منظور بررسی کارایی روش ارائه شده برای سنتز فرآورده ۵a، مقایسه‌ای بین روش سنتزی حاضر با تعدادی از روش‌های گزارش شده اخیر از نظر شرایط واکنش صورت گرفت (جدول ۳). همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود با در نظر گرفتن بازده، زمان، مقدار مصرفی کاتالیست و سایر شرایط واکنش، روش حاضر کارایی بسیار خوبی در سنتز سبز فرآورده‌های ۴-فنیل-۲-آمینو-۴H-کرومن‌ها دارد.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، برای نخستین بار طراحی، سنتز و شناسایی یک نانوکاتالیست مغناطیسی جدید با گروه عاملی مایع یونی ۱-متیل ایمینازولیم کلرید برپایه یک بستر زئولیتی (1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) با موفقیت



شکل ۸- تکرارپذیری کاتالیست 1-MeIm IL@ZY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> برای واکنش الکو در سنتز ۴-کلروفنیل-۲-آمینو-۴H-کرومن

### قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه پیام نور صمیمانه سپاسگزارند.

انجام شد. پس از شناسایی ساختار و ریخت‌شناسی این ترکیب نانومتخلخل با روش‌های دستگاهی معمول، کاربرد آن را در تهیه آسان فرآورده‌های ۴-آریل-۲-آمینو-۴H-کرومن- و بنزوکرومن‌ها از مسیر یک واکنش تراکمی سه‌جزیی بین مشتق‌های آلدهید آروماتیک، دیمدون یا بتانفتول و مالونونیتریل در حلال آب و دمای محیط مورد سنجش قرار گرفت. این روش دارای مزیت‌هایی مانند استفاده از حلال غیرسمی آب، تنوع مواد واکنش‌گر، کوتاهی زمان انجام واکنش، جداسازی آسان محصولات خالص، بازده عالی محصولات و کاربرد یک نانوکاتالیست مغناطیسی قابل بازیافت (جداسازی سریع و آسان از محیط واکنش به کمک یک آهن‌ربا)، ایمن و ارزان قیمت می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۱۶

### مراجع

- [1] Lu J., Toy P.H., [Organic Polymer Supports for Synthesis and for Reagent and Catalyst Immobilization](#). *Chem. Rev.*, **109**(2): 815-838 (2009).
- [2] Jagadeesan D., [a review: Multifunctional Nanocatalysts for Tandem Reactions: A Leap Toward Sustainability](#). *Appl. Catal. A-Gen.*, **511**: 59-77 (2016).
- [3] Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V., [A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites](#). *Am. J. Mater. Sci.* **7**: 196-221 (2017).
- [4] Liang J., Liang Z., Zou R., Zhao Y., [Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks](#). *Adv. Mater.* **29**: 1701139 (2017).
- [5] Li Y., Li L., Yu J., [Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry](#). *Chem.* **3**: 928-949 (2017).
- [6] Massah A.R., Kalbasi R.J., Shafiei A., [ZSM-5-SO<sub>3</sub>H as a Novel, Efficient, and Reusable Catalyst for the Chemoselective Synthesis and Deprotection of 1,1-Diacetates under Eco-friendly Conditions](#). *Monatsh. Chem.* **143**: 643-652 (2012).
- [7] Kalhor M., Seyedzade, Z., [Ni@Zeolite-Y Nano-Porous: Preparation and Application as a High Efficient Catalyst for Facile Synthesis of Quinoxaline, Pyridopyrazine, and Indoloquinoxaline Derivatives](#). *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **38**: 27-41 (2019).
- [8] زهرا سیدزاده، مهدی کلهر، سید احمد میرشکرای، قاسم رضانژاد، [نانو زئولیت-Y عامل دار شده با یون‌های سولفونیک اسید و کلسیم: ساخت و بررسی عملکرد کاتالیستی آن در سنتز چهارجزئی مشتق‌های بنزایمیدازولو پیریمیدو پیریمیدین‌ها، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱\(۴\): ۱-۱۲ \(۱۴۰۱\)](#).
- [9] Kalhor M., Banibairami S., [Design of a New Multi-functional Catalytic System Ni/SO<sub>3</sub>H@zeolite-Y for Three-component Synthesis of N-Benzo-Imidazo- or -Thiazole-1,3-Thiazolidinones](#). *RSC Adv.*, **10**: 41410-41423 (2020).
- [10] Kalhor M., Orouji Z., Khalaj M., [4-Methylpyridinium Chloride Ionic Liquid Grafted on Mn@zeolite-Y: Design, Fabrication and Performance as a Novel Multi-functional Nanocatalyst](#)

- in the Four-Component Synthesis of Pyrazolophthalazine-Diones. *Micropor. Mesopor. Mater.* **329**: 111498 (2022).
- [11] Arya K., Rawat D.S., Sasai H., Zeolite Supported Brønsted-Acid Ionic Liquids: an Eco-approach for Synthesis of Spiro[indole-pyrido[3,2-e]thiazine] in Water under Ultrasonication. *Green Chem.* **14**: 1956–1963 (2012).
- [12] Kalhor M., Zarnegar Z., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>H@zeolite-Y as a Novel Multi-functional and Magnetic Nanocatalyst for Clean and Soft Synthesis of Imidazole and Perimidine Derivatives. *RSC Adv.*, **9**: 19333-19346 (2019).
- [13] Wang W., Xue K., Pan P., Duan J., Preparation of Bifunctional Core-shell Structured Cu/TS-1@MCM-41 Molecular Sieves for Synthesis of Aniline by Benzene in One Step Amination. *Micropor. Mesopor. Mater.* **277**: 163-170 (2019).
- [14] Kalhor M., Banibairami S., Mirshokraie S.A., Ni@zeolite-Y Nanoporous; a Valuable and Efficient Nanocatalyst for the Synthesis of N-Benzimidazole-1,3-Thiazolidinones. *Green Chem. Lett. Rev.* **11**: 334-344 (2018).
- [۱۵] نسترن پارسافرد، اثر زئولیت‌ها بر عملکرد کاتالیستی Pt/(13X, HY & HZSM-5)-HMS مزوپور/میکرو کامپوزیت‌های در فرایند ایزومریزاسیون گزینشی نرمال هپتان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۱): ۴۹-۶۰** (۱۴۰۱).
- [۱۶] مهدی کلهر، سیما سمیعی، سید احمد میرشکرایی، تهیه و شناسایی نانومزوپور دی اکسید منگنز/زئولیت-Y و کاربرد آن به‌عنوان یک نانو کاتالیزگر مؤثر در سنتز اتیل بنزایمیدازولیل-۲-آمینو تیو استات‌ها از طریق یک واکنش سه‌جزئی در شرایط سبز، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۱): ۲۷-۳۷** (۱۴۰۱).
- [17] Miskolczi N., Juzsakova T., Sója J., Preparation and Application of Metal Loaded ZSM-5 and *y*-Zeolite Catalysts for Thermo-catalytic Pyrolysis of Real End of Life Vehicle Plastics Waste. *J. Energy Inst.* **92**: 118-127 (2019).
- [18] Song H., Li R., Jin F., Li Z., Chen J., Efficient and Reusable Zeolite-immobilized Acidic Ionic Liquids for the Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers. *Mol. Catal.*, **455**: 179-187 (2018).
- [۱۹] مریم درگاهی، سیده لیلا موسوی، بررسی اثر طول زنجیر آلکیلی و نوع آنیون بر روی ویژگی‌های ترموفیزیکی مایع‌های یونی با استفاده از دو نسخه از معادله‌های حالت SAFT، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۳): ۱۶۴-۱۵۱** (۱۳۹۶).
- [20] Kalhor M., Zarnegar Z., 1-Methylimidazolium Ionic Liquid Supported on Ni@zeolite-Y: Fabrication and Performance as a Novel Multi-Functional Nanocatalyst for One-pot Synthesis of 2-Aminothiazoles and 2-Aryl Benzimidazoles. *Res. Chem. Intermed.*, **48**: 519–540 (2022).
- [21] Rossi L.M., Costa N.J., Silva F.P., Wojcieszak R., Magnetic Nanomaterials in Catalysis: Advanced Catalysts for Magnetic Separation and Beyond. *Green Chem.*, **16**: 2906-2933 (2014).

- [22] Neuberger T., Schöpf B., Hofmann H., Hofmann M., Von Rechenberg B., [Superparamagnetic Nanoparticles for Biomedical Applications: Possibilities and Limitations of a New Drug Delivery System](#). *J. Magn. Magn. Mater.*, **293**(1): 483-496 (2005).
- [۲۳] رضا علیزاده، سوده عابدینی، غلامرضا نبی بیدهندی، قاسم عموعابدینی، حذف فلز سرب از پساب صنایع باتری‌سازی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۰**(۱): ۷۷-۷۱ (۱۳۹۰).
- [۲۴] علی اصغر وزینی، علیرضا پورعلی، مهدی کلهر، طراحی و ساخت کمپلکس تیوکربوهیدرازید/مس بر پایه نانوذرات مغناطیسی و بکارگیری آن به عنوان یک نانوکاتالیزگر کارآمد و قابل بازیافت جدید برای سنتز چندجزئی ۲-آمینو-۴H-کرومن ها در محیط آبی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱**(۱): ۲۳-۱ (۱۴۰۱).
- [25] Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J., [Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine](#). *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**: R167 (2003).
- [26] Lim C.W., Lee I.S., [Magnetically Recyclable Nanocatalyst Systems for the Organic Reactions](#). *Nano Today*, **5**: 412-434 (2010).
- [27] Hootifard G., Sheikhhosseini E., Ahmadi S.A., Yahyazadehfard M., [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@iron-based Metal-Organic Framework Nanocomposite \[Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF \(Fe\) NC\] as a Recyclable Magnetic Nanocatalyst for the Environment-friendly Synthesis of Pyrano\[2,3-d\]pyrimidine Derivatives](#). *Front. Chem.*, **11**: 1193080 (2023).
- [28] Sheikhhosseini E., Yahyazadehfard M., [Synthesis and Characterization of an Fe-MOF@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocatalyst and its Application as an Organic Nanocatalyst for One-pot Synthesis of Dihydropyrano\[2,3-c\]Chromenes](#). *Frontiers in Chemistry*, **10**: 984502 (2022).
- [29] Ellis G.P., *The Chemistry of Heterocyclic Compounds in Chromenes, Chromanes, and Chromones*. ed. by A. Weissberger, EC Taylor (1977).
- [30] Kemnitzer W., Kasibhatla S., Jiang S., Zhang H., Zhao J., Jia S., Vaillancourt L., [Discovery of 4-Aryl-4H-Chromenes as a New Series of Apoptosis Inducers Using a Cell- and Caspase-Based High-Throughput Screening Assay. 2. Structure-activity Relationships of the 7- and 5-, 6-, 8-Positions](#). *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**: 4745-4751 (2005).
- [31] Gourdeau H., Leblond L., Hamelin B., Desputeau C., Dong K., Kianicka I., Custeau D., Bourdeau C., Geerts L., Cai S.X., Drewe J., Labrecque D., Kasibhatla S., Tseng B., [Antivascular and Antitumor Evaluation of 2-Amino-4-\(3-Bromo-4,5-Dimethoxy-Phenyl\)-3-Cyano-4H-Chromenes, a Novel Series of Anticancer Agents](#). *Mol. Cancer Ther.*, **3**: 1375-1383 (2004).
- [32] Brahmachari G., Banerjee B., [Facile and One-pot Access to Diverse and Densely Functionalized 2-Amino-3-cyano-4 H-pyrans and Pyran-annulated Heterocyclic Scaffolds via an Eco-Friendly Multicomponent Reaction at Room Temperature Using Urea as a Novel Organo-Catalyst](#). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**(3): 411-422 (2014).

- [33] Yang F., Wang H., Jiang L., Yue H., Zhang H., Wang Z., Wang L., [A Green and One-pot Synthesis of Benzo\[g\]chromene Derivatives Through a Multi-component Reaction Catalyzed by Lipase](#). *RSC Advances*, **5**: 5213-5216 (2015).
- [34] Mobinikhaledi A., Moghanian H., Ghanbari M., [Synthesis and Characterization of Sodium Polyaspartate-Functionalized Silica-Coated Magnetite Nanoparticles: A Heterogeneous, Reusable and Magnetically Separable Catalyst for the Solvent-free Synthesis of 2-amino-4H-chromene Derivatives](#). *Applied Organometallic Chemistry*, **32(3)**: e4108 (2018).
- [35] Eshtehardian B., Rouhani M., Mirjafary Z., [Green Protocol for Synthesis of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Study of Their Activity as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Chromene and Pyran Derivatives Under Ultrasound Irradiation](#). *Journal of the Iranian Chemical Society*, **17(2)**: 469-481 (2020).
- [36] Sharghi H., Razavi S.F., Aberi M., Sabzalizadeh F., Karbalaeei-Heidari H.R., [Nanostructured Coumarin-Based Cobalt Complex as an Efficient, Heterogeneous and Recyclable Catalyst for the Three-Component Synthesis of Benzo \[b\] Pyran and 3, 4-dihydropyrano \[c\] Chromene Derivatives](#). *Journal of the Iranian Chemical Society*, **18**: 1-15 (2021).
- [37] Muhammad S., Ali F. I., Javed M.N., Wasim A.A., Bari A., Rafique F., Hashmi I. A., [Effect of Supramolecular Polymeric Aggregation in Room Temperature Ionic Liquids \(RTILs\) on Catalytic Activity in the Synthesis of 4H-chromene Derivatives and Knoevenagel Condensation](#). *Journal of Molecular Liquids*, **322**: 114503 (2020).
- [۳۸] مسعود مختاری، محمد نیک پسند، سنتز تک ظرفی تتراهیدروکرومنوکرومن دی اونها با استفاده از ۳-کربوکسی ۱-سولفوپیریدینیوم کلرید به عنوان کاتالیست، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۸(۲)**: ۶۹-۷۶ (۱۳۹۸).
- [39] Azizi Amiri M., Firouzzadeh P.G., Tajbakhsh M., Asghari, S., [Copper-amine Complex Immobilized on Nano NaY Zeolite as a Recyclable Nanocatalyst for the Environmentally Friendly Synthesis of 2-Amino-4H-Chromenes](#). *Appl. Organomet. Chem.*, **36**: E6886 (2022).
- [40] Mobinikhaledi A., Ahadi N., Haseli M., [The Use of MnCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@GT@Cu Magnetic Nanoparticles in the Synthesis of Benzopyrans](#). *Org. Prep. Proced. Int.*, **54**: 465-472 (2022).
- [41] Kalhor M., Bigdeli M., Mirshokraie S.A., Moghanian H., [ZnO@zeolite-Y Mesoporous as an Eco-friendly and Efficient Nanocatalyst in the Three-Component Synthesis of 2-Amino-Benzochromenes](#). *Org. Chem. Res.*, **6**: 219-232 (2020).
- [42] Perez-Pariente J., Martens J.A., Jacobs P.A., [Crystallization Mechanism of Zeolite Beta from \(TEA\)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O Containing Aluminosilicate Gels](#). *Appl. Catal.* **31**: 35-64 (1987).
- [43] Endang P.S., Rahadian A.R., Ulva T.I.M., Alvin R.W., Rendy M.I., Nurul W., [The MnO<sub>2</sub>/Zeolite NaY Catalyzed Oxidation of CO Emission in Catalytic Converter System](#). *Mater. Sci. Forum*. **964**: 199-208 (2019).
- [44] Xu H., Tong N., Cui L., Lu Y., Gu H., [Preparation of Hydrophilic Magnetic Nanospheres with high Saturation Magnetization](#). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311**: 125-130 (2007).

- [45] Shirini F., Abedini M., Zarrabzadeh S., Seddighi M., [Efficient Synthesis of 4H-Pyran Derivatives Using a Polymeric Catalyst Based on PVP](#). *J. Iran. Chem. Soc.* **12**: 2105–2113 (2015).
- [46] Lian XZ., Huang Y., Li YQ., Zheng YJ., [A Green Synthesis of Tetrahydrobenzo\[b\]pyran Derivatives through Three-Component Condensation Using N-Methylimidazole as Organocatalyst](#). *Monatsh. Chem.*, **139**: 129–131 (2008).
- [47] Davarpanah J., Kiasat A. R., Noorizadeh S., Ghahremani M. [Nano Magnetic Double-charged diazoniabicyclo \[2.2. 2\] Octane Dichloride Silica Hybrid: Synthesis, Characterization, and Application as an Efficient and Reusable Organic–inorganic Hybrid Silica with Ionic Liquid Framework for One-pot Synthesis of Pyran Annulated Heterocyclic Compounds in Water](#). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **376**: 78-89 (2013).
- [۴۸] متین اسدی،، سپیده احسانی فر،، مسعود مختاری،، سنتز تک ظرف مشتقات تتراهیدرو[b] پیران و پیرانوپیرازولها با استفاده از آمونیوم فلئورید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۸(۲): ۹۷-۱۰۶ (۱۳۹۸).
- [49] Baghbanian S. M., Rezaei N., Tashakkorian H., [Nanozeolite Clinoptilolite as a Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Various 2-Amino-4H-chromene Derivatives in Aqueous Media](#). *Green Chemistry*, **15(12)**: 3446-3458 (2013).