

طراحی، ساخت و بررسی عملکرد زئولیت CaY عامل دارشده با مایع یونی ۴-متیل پیریدینیم کلرید به عنوان یک نانوکاتالیست چندعاملی جدید در سنتز سه جزئی ایزواکسازولون ها

مهدی کلهر^{۱*}، زینب هژبری^۲ و زهرا سیدزاده^۳

۱. دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۲. کارشناس ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۳. دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2023.1973160.2067



20.1001.1.17359937.1401.16.4.4.2

چکیده

در این پژوهش، ابتدا زئولیت CaY از طریق واکنش زئولیت NaY با کلسیم کلرید به دست آمد. سپس از طریق واکنش با پیونددهنده آلی، ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان و در ادامه واکنش با ۴-متیل پیریدینیم عامل دار شد (4-MePyr IL@CaY). ساختار و ریخت این ترکیب نانومتخلخل جدید چندعاملی با طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM)، طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS)، تجزیه وزنسنجی گرمایی (TGA) و جذب و واجذب نیتروژن (BET) بررسی و شناسایی شد. فعالیت کاتالیستی این نانوسامانه چندعاملی در سنتز آسان ترکیب‌های ۴-(آریلیدن)-۳-متیل-۵-(۴H)-ایزواکسازولون‌ها از راه واکنش تراکمی سه‌جزئی بنزآلدهیدهای متفاوت، هیدروکسیل آمین هیدروکلرید و اتیل استواستات، در شرایط سبز بررسی شد. از مزایای بارز این نانوکاتالیست، وجود مکان‌های اسید لویس (Ca^{2+}) و مایع یونی ۴-متیل پیریدینیم کلرید روی یک بستر جامد نانوپروس است که این موضوع در سنتزهای چندجزئی می‌تواند خیلی مهم و رهگشا باشد. سادگی روش کار، قابلیت بازیافت کاتالیست و جداسازی آسان فراورده، بازده بالا و شرایط ملایم از دیگر مزایای این روش است.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست چندعاملی، زئولیت CaY، مایع یونی، ۴-متیل پیریدینیم کلرید، سنتز سه‌جزئی، ایزواکسازولون

مقدمه

طراحی واکنش‌های ایمن و دوست‌دار محیط‌زیست، برای به کمینه‌رساندن آسیب‌های ناشی از کاربرد مواد شیمیایی خطرناک یکی از اهداف اساسی شیمی سبز است. یک روش اصلی برای دستیابی به این هدف، استفاده از کاتالیست‌های سبز در تبدیل‌های شیمیایی است. بنابراین، طراحی و تهیه نانوکاتالیست‌های ناهمگن، به‌ویژه نوع چند عاملی آن، امروزه یک حوزه پژوهشی جذاب است. این مهم در شیمی سنتزی بسیار اهمیت دارد. زیرا امکان ساخت انواع متفاوت مکان‌های فعال را در یک نانوکاتالیست واحد فراهم می‌کند. نانوکاتالیست‌های چند عاملی ناهمگن در واکنش‌های چند مرحله‌ای که به مکان‌های فعال مشابه یا متفاوت در یک ظرف نیاز دارند، سودمند هستند [۱ و ۲]. از کاتالیست‌های متخلخل با سطح جذب بالا و قابلیت چندعاملی‌شدن، می‌توان به زئولیت‌ها اشاره کرد. زئولیت‌ها ساختارهای آلومینوسیلیکاتی با خلل و فرج‌های بسیار ریز کاربردهای فراوانی در صنعت، کشاورزی و زیست‌پزشکی دارند [۱]. از جمله کاربردهای زئولیت‌ها در صنعت می‌توان به حذف فلزهای سنگین و آلاینده‌ها از آب و محیط‌زیست، جذب گاز و بخارهای سمی، جذب مشتق‌های نفتی و ذخیره انرژی [۳ تا ۹] اشاره کرد. همچنین، زئولیت‌ها با داشتن ویژگی‌هایی مانند توانایی تبادل کاتیون‌ها، خاصیت اسیدی مناسب، پایداری گرمایی بالا، عدم حلالیت در حلال‌های آلی، در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به‌عنوان کاتالیست ناهمگن به‌کار برده می‌شود [۱۰ تا ۱۵]. مایع‌های یونی شامل کاتیون آلی بزرگ و یک آنیون معدنی کوچک هستند به‌طوری‌که در دمای زیر 100°C به صورت مایع هستند. این مواد به‌دلیل تنوع ساختاری و شیمیایی و ویژگی‌هایی مانند فعالیت شیمیایی بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی، عدم فراریت، غیرقابل اشتعال، اسیدینگی قابل تنظیم و قابلیت انحلال انتخابی، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. باوجود

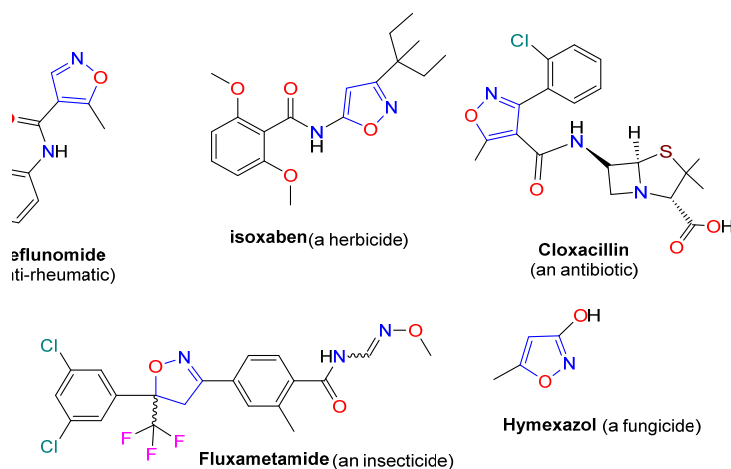
کاربردهای عملی گسترده آن‌ها در زمینه‌های کاتالیستی و تبدیل‌های شیمیایی، همگن‌بودن سامانه‌های مایع‌های یونی، جداسازی و قابلیت بازیافت آن‌ها را از محیط واکنش در خیلی از موارد با مشکلات جدی و سختی‌هایی همراه کرده است. در فناوری شیمیایی جدید، این ضعف می‌تواند از راه تثبیت مایع‌های یونی بر بسترهای جامد و استفاده به‌عنوان کاتالیست‌های ناهمگن با کارایی و مزیت ساختارهای همگن، تا حدود زیادی بهبود یابند [۱۶ تا ۲۰].

ایزوکسازول و مشتق‌های آن، آزول‌هایی با اتم اکسیژن در کنار نیتروژن در ساختار خود هستند که در زمینه‌های متفاوتی مانند سنتز آلی، ترکیب‌های بلوری مایع [۲۱]، رنگ‌های صافی در مواد عکاسی [۲۲]، سامانه‌های تبدیل رنگ مولکولی [۲۳]، و ذخیره‌سازی‌های نوری و فیلم‌های پژوهشی نوری غیرخطی [۲۴] استفاده می‌شوند. افزون‌براین، از این ترکیب‌ها به‌عنوان پادزیست، حشره‌کش، قارچ‌کش و علف‌کش استفاده شده است [۲۵] (شکل ۱). یکی از پرمصرف‌ترین مشتق‌های این ساختار هتروسیکلی، ایزوکسازول - (۴H) - ۵- اونها - ۳،۴- استخلافی است که به‌عنوان ترکیب‌های زیستی و پزشکی، نقش فعال و قابل توجهی دارند [۲۶ تا ۳۳]. تاکنون، با توجه به اهمیت دارویی و صنعتی این ساختارها، در گزارش‌های بسیاری، سنتز مشتق‌های آن، هدف پژوهشگران شیمی آلی و دارویی بوده است. روش‌های متفاوتی برای سنتز ایزوکسازول‌ها وجود دارد، ولی چهار روش (۱) واکنش اتیل‌استواسات و هیدروکسیل آمین هیدروکلرید با آلدئیدهای آروماتیک [۳۴]، (۲) حلقه‌زایی ارتوپروپیونیل‌اکسیم‌ها [۳۵]، (۳) حلقه‌زایی تراکمی ترکیب‌های ۱،۳-دی‌کربونیل با بنزالدوکسیم‌ها [۳۶] و (۴) واکنش بتاکتواستراها با هیدروکسیل آمین و سدیم هیدروکسید [۳۷] متداول هستند. به‌هرحال، توسعه سنتز مشتق‌های ایزوکسازول بسیار پیچیده و سخت است زیرا کاتالیست‌ها و واکنشگرهای لازم در مقیاس صنعتی در دسترس نیستند و سنتز این گروه از ترکیب‌ها به اندازه کافی

سخت واکنش دارند. تاکنون، اصلاحات متعددی برای به کمینه‌رساندن مشکل‌های ذکر شده برای روش‌های سنتزی ۳-متیل-۴-آریل‌متیلن-ایزوکسازول-۵-(۴H)-اون‌ها انجام شده است، ولی با توجه به اهمیت این ترکیب‌ها، روش‌های بهتری برای توسعه سنتز آن‌ها مورد نیاز است.

توسعه نیافته است. با این‌حال، طیف وسیعی از کاتالیست‌های متنوع برای سنتز ایزوکسازولون‌ها با روش تک-ظرفی استفاده شده است [۳۸ تا ۴۰].

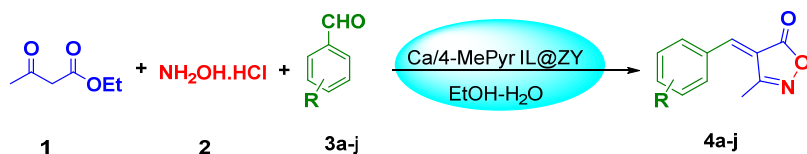
برخی از این روش‌ها معایب و محدودیت‌هایی مانند طولانی‌شدن زمان واکنش، استفاده از کاتالیست‌های اسید یا باز قوی مایع، گران‌قیمت‌بودن کاتالیست‌ها و به‌طور کلی شرایط



شکل ۱ برخی از ترکیب‌های دارویی و زیستی حاوی جزء ایزوکسازول

سه‌جزیی ۳-متیل-۴-آریل‌متیلن-ایزوکسازول-۵-(۴H)-اون‌ها در شرایط سبز گزارش شود (شکل ۲).

در این راستا، در پژوهش حاضر، با نگاه به نکته‌های یادشده و در ادامه کارهای پژوهشی در این حوزه [۴۱-۴۳]، برآن شدیم که ساخت یک نانو کاتالیست جدید زئولیتی چندعاملی قابل‌بازیافت با گروه‌های آلی مایع یونی ۴-متیل‌پیریدینیم کلرید و یون کلسیم



شکل ۲ طرحواره روش سنتز کاتالیستی ترکیب‌های ایزوکسازولون‌ها

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

در راستای انجام این کار پژوهشی از مواد شیمیایی خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. طیفهای فرسوخ با استفاده از قرص پتاسیم برمید در دستگاه FTIR ساخت شرکت JASCO ژاپن مدل ۴۲۰۰ ثبت شد. طیفهای رزونانس مغناطیسی با دستگاه NMR ۵۰۰ یا ۳۰۰ مگا هرتز شرکت Bruker آلمان در حلال دی‌متیل سولفو کسید دوتره (DMSO- d_6) گرفته شده است. طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) با دستگاه شرکت (XL30) فیلیپس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) با دستگاه مدل MIRA III از شرکت TESCAN به دست آمد. همچنین، هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن در دمای 196°C با یک سامانه میکرومیتکس (Micromeritics) ساخت آمریکا، مدل for TriStar II Plus Version 2.03, MicroActive (Serial # 283) به دست آمد.

روش تهیه نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

۱ گرم زئولیت در ۲۰ میلی‌لیتر آب به همراه ۱/۵ میلی‌مول کلسیم کلرید (۰/۲۲۰ گرم) در دمای محیط به مدت ۲۰ ساعت هم‌زده و سپس با گریزانه جدا شد. رسوب به دست آمده معلق در آب، در حمام فراصوت در سه مرحله قرار داده شده و هر بار پس از صاف کردن، با آب شسته و در دمای 50°C تا 60°C خشک شد. از رسوب خشک شده (CaY zeolite)، ۱ گرم برداشته، به بالن محتوی ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن و ۰/۵ میلی‌لیتر ۳-کلروتروئانوکسی سیلان افزوده و در دمای 111°C به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. در ادامه، مخلوط آب-تانول و رسوب به دست آمده مانند مرحله اول سه بار در حمام فراصوت به مدت

۱۰ دقیقه قرار داده شد، سپس با گریزانه جدا و پس از شستشو با آب، در دمای 60°C در آون خشک شد. سپس ۱ گرم از این فرآورده در ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن در داخل بالن ریخته و ۰/۲۵ میلی‌مول ۴-متیل‌پیریدین (۰/۰۲۳۲ گرم) به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. رسوب به دست آمده مانند مرحله پیش، در سه نوبت، تحت عملیات جداسازی با گریزانه، قرار گرفتن در حمام فراصوت و شستشو با آب برای حفظ ساختار نانوکامپوزیت قرار گرفت و در نهایت در دمای 70°C خشک شد.

روش عمومی سنتز مشتق‌های ایزوکسازولون‌های z-4a

یک میلی‌مول (۰/۰۶۹ گرم) از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، یک میلی‌مول (۰/۱۳ میلی‌لیتر) اتیل استواستات و یک مول از آلدهید آروماتیک مربوط در ۱۰ میلی‌لیتر مخلوط آب-اتانول (۱:۹ حجمی) در دمای 50°C حل شده و بلافاصله ۳٪ وزنی (۰/۰۰۴ گرم) از نانوکاتالیست (4-MePyr IL@CaY) به ظرف واکنش افزوده شد (پیشرفت انجام واکنش با سوانگاری لایه نازک، واپایش شد). پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست با صاف کردن جدا و به محلول مخلوط آب و یخ افزوده شد. رسوب به دست آمده با صاف کردن ساده جدا شد و در ادامه با مخلوط آب و اتانول (۸۰:۲۰) شسته شد تا فرآورده به طور خالص به دست آید.

نتیجه‌ها و بحث

ساختار نمونه‌ها با استفاده از داده‌های طیفی و مقایسه شاخصه‌های فیزیکی با منابع گزارش شده مورد تأیید قرار گرفتند.

داده‌های طیف‌سنجی برخی از فرآورده‌ها

(جدول ۳، ردیف ۴) 4-(4-Methoxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5(4H)-one (4d)

FTIR (KBr, ν_{\max}): 3447, 2924 (CH), 1731 (C=O), 1624 (C=N), 1599, 1427, 1407, 1380 (C=C), 1187, 1110 (C-O), 993, 879, 776, 499 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ_H 8.46 (d, $J = 8.95$ Hz, H-Ar), 7.85

(s, 1H, C=CH), 7.03 (d, $J = 8.95$ Hz, 2H, ArH), 3.93 (s, 3H, OMe), 2.29 (s, 3H, CH₃) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C 169.0 (C=O), 164.7, 162.7 (C=N), 151.7 (C-O), 137.3, 126.2, 115.6, 115.1, 56.3 OMe, 11.7 (CH₃) ppm.

جدول ۳، ردیف ۹) 4-(4-(Dimethylamino)benzylidene)-3-methylisoxazol-5(4H)-one (4i)

FTIR (KBr, ν_{max}): 2924 (CH), 1713 (C=O), 1583 (C=N), 1527, 1437, 1410, 1383 (C=C), 1204, 1103 (C-O), 991, 873, 775, 507 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ_H 8.46 (s, 2H, H-Ar), 7.51 (s, 1H, C=CH), 6.86 (s, 2H, ArH), 3.14 (s, 6H, NMe), 2.21 (s, 3H, CH₃) ppm; ¹³C NMR (500 MHz, DMSO): δ_C 170.3 (C=O), 162.6 (C=N), 154.8, 150.9 (C-O), 138.0, 121.5, 112.1, 109.5, 39.6 (N(CH₃)₂), 11.8 (CH₃) ppm.

جدول ۳، ردیف ۱۰) 4-(2-Hydroxybenzylidene)-3-methylisoxazol-5(4H)-one (4j)

FTIR (KBr), ν_{max} : 3187, 3416 (OH, =CH), 2854 (CH), 1738 (C=O), 1688 (C=N), 1458, 1575 (C=C), 1164, 1269 (C-O) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ_H 11.05 (br, 1H, OH), 8.73 (d, $J = 6.63$ Hz, H-Ar), 8.08 (s, 1H, C=CH), 7.51 (m, 1H, H-Ar), 7.01-6.90 (m, 2H, H-Ar), 2.25 (s, 3H, CH₃) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ_C 168.7 (C=O), 162.6 (C=N), 160.1, 145.5 (C-O), 137.2, 132.7, 119.9, 119.5, 116.8, 116.5, 11.6 (CH₃) ppm.

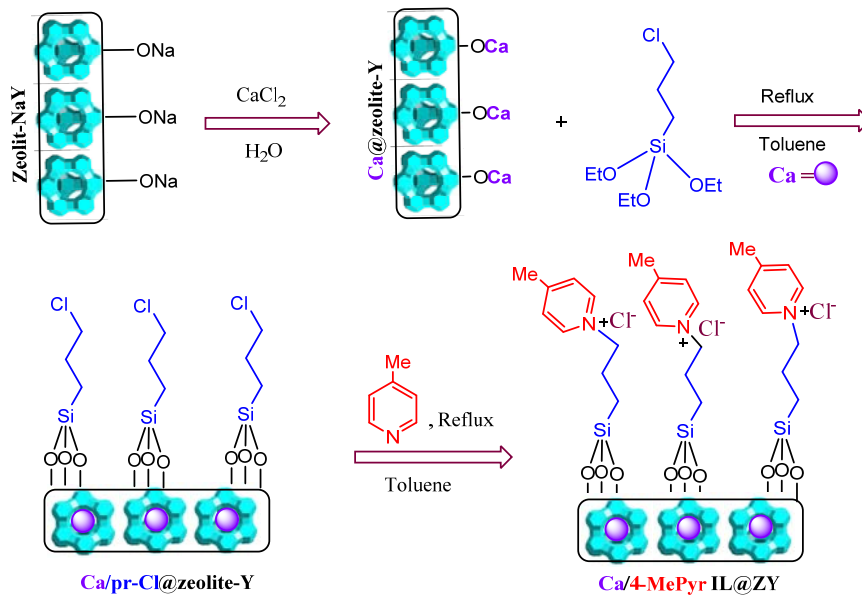
طیف با تغییرهای کم قابل مشاهده است. قله‌های گستره‌های ۱۰۳۲-۱۰۲۱ و ۷۹۲-۷۹۰ cm⁻¹ به ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های Si-O-Si نسبت داده می‌شود. همچنین، ارتعاش خمشی OH با قله گستره ۱۶۳۵-۱۶۴۴ cm⁻¹ تایید شد و ارتعاش کششی هیدروکسیل مربوط به پیوند Si-OH یا کششی OH آب در گستره ۳۴۵۹-۳۴۴۴ cm⁻¹ مشهود است. پدیدارشدن قله ضعیف در ناحیه ۲۹۲۱ cm⁻¹ (مربوط به ارتعاش هیدروژن‌های آلیفاتیک) نسبت به عدم وجود این پیک در طیف زئولیت نشان از پیوند گروه ۳-کلروپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان به بستر زئولیت است. نکته قابل توجه دیگر در طیف‌ها، پدیدارشدن قله در ناحیه ۵۷۷ cm⁻¹ زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده است که نشان می‌دهد با عامل‌دارشدن زئولیت، همچنان ساختار ماده اولیه حفظ شده است [۴۴]. مقایسه نمودارها در شکل یک نشان می‌دهد که ساختار اصلی زئولیت با عامل‌دارشدن به‌طور نسبی تغییر نکرده است و تنها برخی قله‌های طیف FTIR کاتالیست 4-MePyr IL@CaY به عدد موج بالاتر یا پایین‌تر جابه‌جا شده‌اند که این تغییر قله‌ها به احتمال می‌تواند مربوط به تبادل

ساخت و شناسایی نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

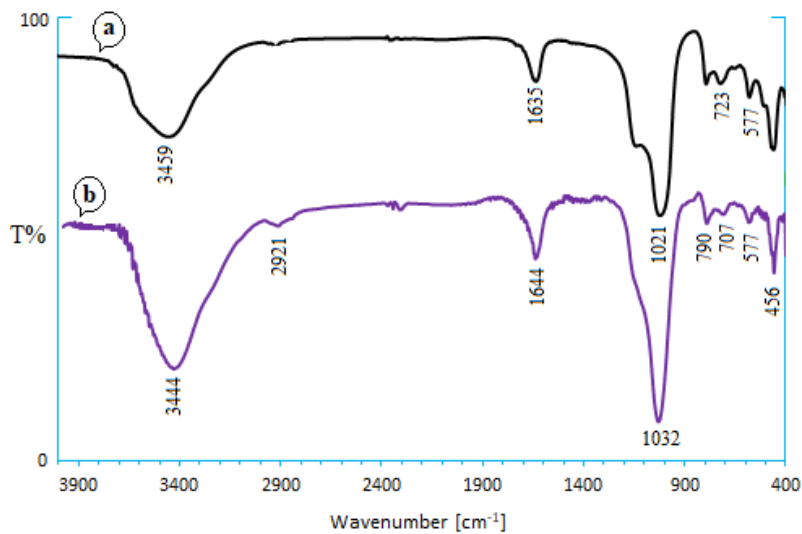
در این پژوهش، ابتدا طراحی و سنتز نانوکاتالیست چند عاملی جدید مایع یونی ۴-متیل‌پیریدینیم کلرید بر پایه زئولیت (4-MePyr IL@CaY)CaY انجام شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در مرحله اول یون‌های Ca(II) به کمک روش تبادل یونی با یون‌های سدیم زئولیت NaY تثبیت شده است. سپس سطح بستر زئولیت CaY با ۳-کلروپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان به‌عنوان یک گروه عاملی پیونددهنده آلی-معدنی برای ساخت Pr-Zeolite اصلاح شد. در مرحله بعدی، نانوکامپوزیت مایع یونی ۴-متیل‌پیریدینیم کلرید بر پایه زئولیت-کلسیم از واکنش ۴-متیل‌پیریدین با Pr-Cl@CaY به‌دست آمد. ساختار و ریخت این نانوکاتالیست با روش‌های متفاوت معمول بررسی شدند.

برای تعیین گروه‌های عاملی این کاتالیست، طیف فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) نمونه در هر مرحله از سنتز گرفته شد (شکل ۴). پیک پدیدار شده در ناحیه ۴۵۸ cm⁻¹ زئولیت، مربوط به ارتعاش خمشی Si-O است که در هر دو

تعدادی از یون های Ca^{2+} (کاتیون سنگین تر) با یون سبک تر Na^+ باشد [۴۵].



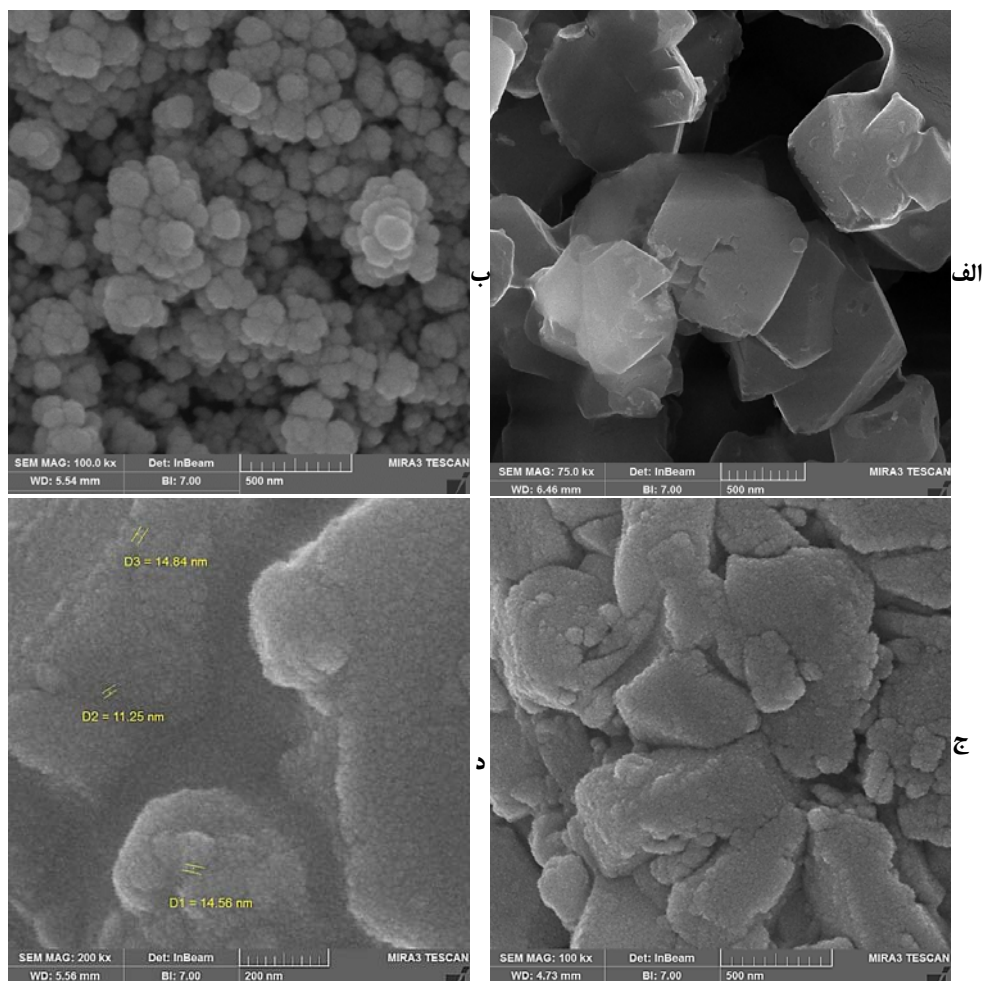
شکل ۳ مسیر طرحواره ساخت نانوکاتالیست $4-MePyr\ IL@CaY$



شکل ۴ طیف های FTIR مقایسه ای، زئولیت (a) و نانوکاتالیست $4-MePyr\ IL@CaY$ (b)

می‌دهد. مقایسه تصویر زئولیت اولیه و دو مرحله عامل‌دار شدن نشان از حفظ ساختار نانوکاتالیست است.

تصویرهای FESEM که اندازه ذره‌ها، شکل و ریخت ساختار کاتالیست را نشان می‌دهد در شکل ۵ آورده شده‌اند. این تصویرها ابعاد ذره‌ها را بین ۱۱ تا ۱۴ نانومتر نشان



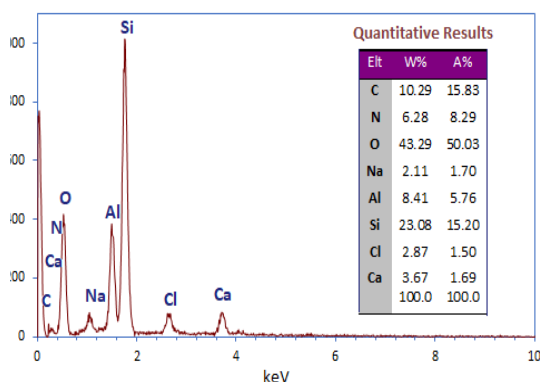
شکل ۵ تصویرهای FESEM زئولیت NaY (الف)، زئولیت CaY (ب) و کاتالیست 4-MePyr IL@CaY (ج و د)

نسبت سیلیکون به آلومینیم (Si/Al) حدود ۲/۷۴ به دست آمد که حفظ ساختار زئولیت نوع Y را تایید می‌کند.

طیف EDS نانوکاتالیست ساخته شده در شکل ۶ نشان داده شده است. حضور تمام عناصر تشکیل دهنده (N, C, Cl, Na, Al, Si, O, Ca) در طیف نانوکاتالیست تهیه شده، قابل رویت است. همچنین، در جدول کمی پیوست این طیف،

نمودارهای همدمای جذب/وا جذب نیتروژن کاتالیست 4-MePyr IL@CaY و زئولیت اولیه در شکل ۷ نشان داده شده است. این نمودار برای زئولیت از الگوی همدمای نوع I پیروی می‌کند که ویژه ترکیب‌های متخلخل است که قطر حفره‌های داخلی در آن‌ها زیر ۲ نانومتر است، در حالی که برای نانوزئولیت اصلاح شده از الگوی همدمای نوع IV پیروی می‌کند که دارای یک حلقه پسماند کوچک است. مشاهده حلقه پسماند در نمودارهای همدمای یک ماده، نشان‌دهنده وجود مزوحفراتی با ابعاد ۲ تا ۵۰ nm در ساختار آن ماده است. نگاه به حلقه پسماند ایجاد شده در همدمای نمونه نانوحفره فرآورده نهایی، شکل‌گیری ساختار زئولیت با منافذ زیاد پس از تثبیت گروه آلی پیریدینیم کلرید و یون‌های کلسیم را برپستر به روشنی نشان می‌دهد.

پایداری گرمایی کاتالیست با تجزیه گرمایی TGA- DTA مطالعه شد (شکل ۸). همان‌طور که مشاهده می‌شود، نخستین کاهش وزن در گستره دمایی ۴۰ تا ۱۵۰ °C است که مربوط به از دست دادن باقیمانده حلال و آب موجود در سطح نمونه و داخل حفره‌ها است. دومین کاهش وزن در گستره دمایی ۱۵۰ تا ۳۲۰ °C است که می‌تواند مربوط به از دست دادن گروه‌های آلی موجود در سطح زئولیت باشد. بنابراین، می‌توان پی برد که سطح نمونه با گروه‌های آلی عامل‌دار شده است. سومین کاهش وزن در گستره دمایی ۳۲۰ تا ۶۵۰ °C مربوط به تخریب ساختار زئولیت است. مجموع این کاهش در حدود ۲۱ درصد وزنی است.



شکل ۶ طیف EDS نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) و تعیین تخلخل کاتالیست‌ها از اهمیت بالایی برخوردارند. مساحت سطح ویژه، قطر متوسط و حجم حفره‌ها در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

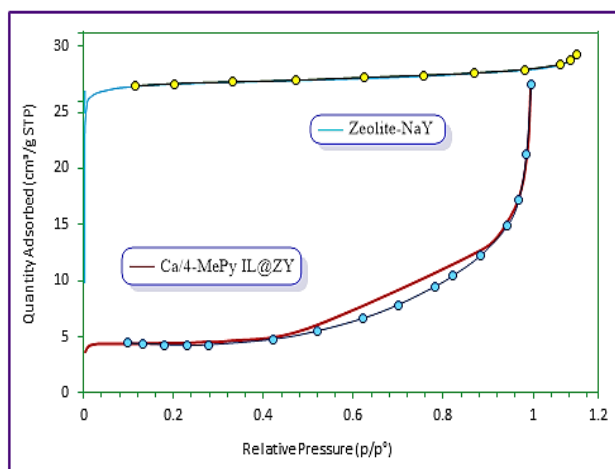
جدول ۱ مقادیر تخلخل سنجی برای زئولیت NaY، زئولیت

CaY و نانوهیبرید 4-MePyr IL@CaY

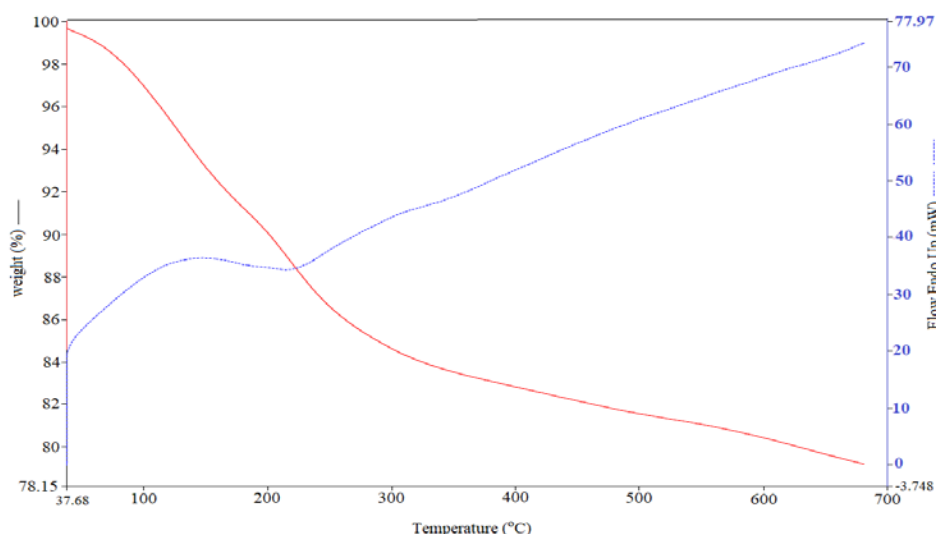
مواد	S_{BET}^a ($m^2.g^{-1}$)	V_{BJH}^b ($cm^3.g^{-1}$)	V_{Max}^c ($cm^3.g^{-1}$)	D_{Aap}^d (nm)	P_{APS}^c (nm)
Zeolite-NaY	۴۴۱	۰٫۰۳۲۰	۰٫۲۲۸۲	۲٫۲۱۳۰	۱۳٫۵۹
Zeolite-CaY	۶۵	۰٫۰۳۷۸	۰٫۰۲۸۸	۹٫۴۹۹۴	۹۱٫۶۹
4-MePyr IL@CaY	۱۳۹	۰٫۰۴۰	۰٫۰۶۹۲	۷٫۰۲۳۷	۴۹٫۸۶

a: مساحت ویژه b: حجم حفره‌ها c: بیشینه حجم حفره‌ها در $p/p_0 = 0.17$ d: قطر متوسط حفره e: اندازه متوسط نانوذره‌ها

در مقایسه با نانوزئولیت اولیه، کاهش سطح نانوکامپوزیت تهیه شده نشان می‌دهد که فرایند تبادل یونی و تثبیت مایع یونی برای زئولیت ساختاری به خوبی انجام شده است. این کاهش می‌تواند ناشی از پرشدن حفره‌ها با گروه‌های عاملی آلی و شعاع بزرگتر کلسیم باشد [۴۶].



شکل ۷ نمودارهای هم‌دمای جذب و واجذب نانوساختار زئولیت NaY و نانوکاتالیست عامل‌دار شده 4-MePyr IL@CaY



شکل ۸ نمودارهای تجزیه گرمایی (TGA-DTA) نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

و ۴-متوکسی‌بنزآلدئید در آب/اتانول به‌عنوان یک واکنش‌الگو در حضور ۵ درصد وزنی کاتالیست 4-MePyr IL@CaY در دمای $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ انجام شد. سپس، برای تعیین نوع حلال، بهترین دما و درصد مناسب کاتالیست، آزمون‌هایی با حلال‌های متفاوت و مقادیرهای متفاوت کاتالیست در دماهای متفاوت انجام شد که نتیجه‌ها در جدول

رفتار کاتالیستی 4-MePyr IL@CaY

پس از سنتز و شناسایی نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY، بررسی فعالیت کاتالیستی آن در تهیه آسان مشتق‌های ایزوکسازولون‌ها انجام شد. با نگاه به تجربه‌های پیشین و برای ارزیابی و بهینه‌سازی شرایط روش پیشنهادی، ابتدا واکنش هیدروکسیل آمین هیدروکلرید با اتیل‌استواسنات

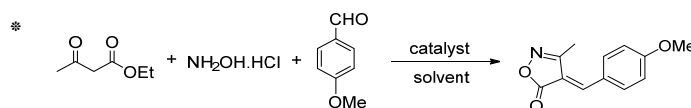
بیشتر از کاتالیست یا افزایش دما منجر به بازده بهتری نشد. همچنین، واکنش در حضور زئولیت NaY، زئولیت CaY و کاتالیست Pr-Cl@CaY و شرایط بهینه انجام شد، اما بازده فرآورده در حد نانوکاتالیست چند عاملی هدف به دست نیامد.

۲ قابل مشاهده است. برپایه داده‌های موجود در جدول، شرایط بهینه در حضور مقدار ۳ درصد مولی (۴ میلی‌گرم) از نانوکاتالیست، دمای ۵۰ °C، مدت ۱۲ دقیقه و حلال آب-اتانول با بازده ۹۵٪ به دست آمد (جدول ۲، ردیف ۴). استفاده

جدول ۲. بهینه‌سازی شرایط واکنش* سنتز ایزوکسازول 4d در حضور نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY

بازده الف (%)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	حلال	کاتالیست (میلی‌گرم) (4-MePyr IL@CaY)	ردیف
۳۰	۶۰	۲۵	آب	۶	۱
۶۰	۳۵	۵۰	آب	۶	۲
۶۵	۳۰	۸۰	آب	۶	۳
۸۰	۱۰	۵۰	آب-اتانول (۱:۱)	۶	۴
۹۵	۱۰	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	۶	۵
۹۵	۱۲	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	۴	۶
۸۸	۲۵	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	۲	۷
۷۵	۴۰	۲۵	آب-اتانول (۱:۹)	۴	۸
۸۸	۲۰	۵۰	اتانول	۴	۹
۹۰	۱۲	۵۰	متانول	۴	۱۰
۴۵	۱۲	۵۰	استونیتریل	۴	۱۱
-	۱۲	۵۰	تولون	۴	۱۲
-	۱۲	۴۰	دی‌کلرو متان	۴	۱۳
۳۰	۱۲	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	Zeolite-NaY (۴)	۱۴
۷۵	۱۲	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	Zeolite-CaY (۴)	۱۵
۷۵	۱۲	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	Pr-Cl@CaY (۴)	۱۶
-	۴۰	۵۰	آب-اتانول (۱:۹)	-	۱۷

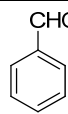
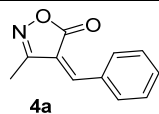
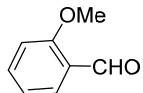
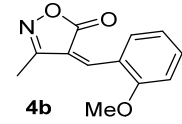
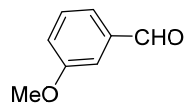
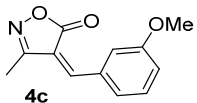
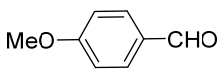
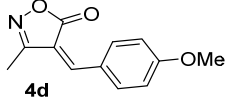
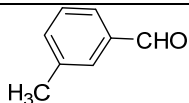
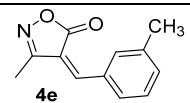
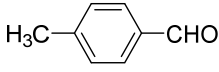
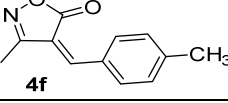
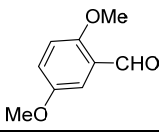
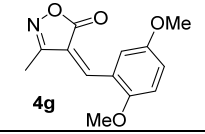
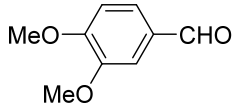
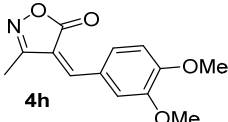
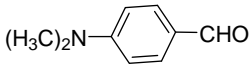
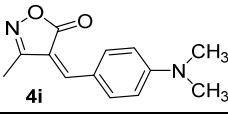
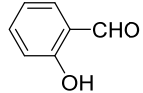
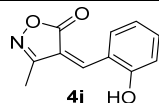
الف: فرآورده چنانچه



سنتز مشتق‌های z-4a در جدول ۳ آورده شده‌اند. تلاش برای سنتز ساختارهای آلدهید آروماتیک با استخلاف‌های الکترون‌کشنده انجام شد، ولیکن در این واکنش فرآورده‌ای به دست نیامد.

پس از بهینه کردن شرایط و یافتن روش کلی، این واکنش با انواع آلدهیدهای آروماتیک با استخلاف‌های الکترون‌دهنده انجام شد و بدین ترتیب فرآورده‌های ایزوکسازولون z-4a با بازده خوب در حضور نانوکاتالیست و در مخلوط حلال‌های آب-اتانول سنتز شدند (شکل ۲). نتیجه‌های به دست آمده از

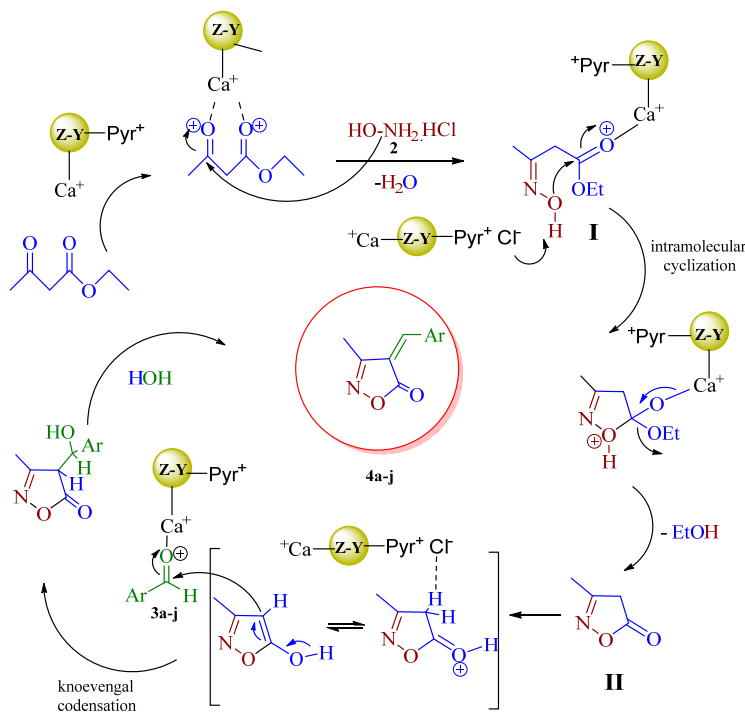
جدول ۳ سنتز ترکیب‌های ۴a-۱ در حضور ۳ درصد وزنی نانوکاتالیست (4-MePyr IL@CaY) و در شرایط بهینه

ردیف	آلدهید	فراورده	زمان (دقیقه)	بازده (%) (الف)	نقطه ذوب (C°)	
					تجربی	گزارش شده
۱			۱۸	۹	۱۳۵-۱۳۶	[۴۱] (۱۳۶-۱۳۸) (ب)
۲			۱۸	۸۹	۱۶۰-۱۵۸	[۴۱] (۱۶۰-۱۶۱)
۳			۱۶	۹۰	۱۳۵-۱۳۳	[۴۱] (۱۳۳-۱۳۷)
۴			۱۲	۹۵	۱۷۵-۱۷۳	[۴۱] (۱۷۳-۱۷۷)
۵			۱۸	۹۰	۱۴۴	[۴۱] (۱۴۴-۱۴۷)
۶			۱۴	۹۲	۱۳۵	[۴۱] (۱۳۳-۱۳۰)
۷			۱۴	۸۹	۱۷۶-۱۷۴	[۴۱] (۱۷۴-۱۷۶)
۸			۱۵	۹۰	۱۴۰-۱۳۹	[۴۱] (۱۳۸-۱۴۰)
۹			۱۰	۹۷	۲۲۱	[۴۷] (۲۲۱-۲۲۰)
۱۰			۱۲	۹۵	۱۹۶-۱۹۵	[۴۷] (۱۹۵-۱۹۸)

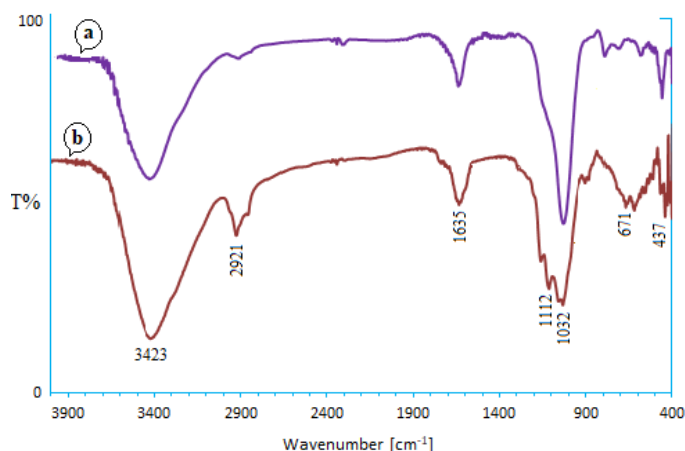
(الف) فراورده جدا شده (ب) نقاط ذوب گزارش شده در منابع

فرایند بازیافت کاتالیست (4-MePyr IL@CaY) برای واکنش الگو آزمایش شد و نتیجه‌ها نشان داد که تکرارپذیری واکنش الگو تا بیش از پنج 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 ۵ نوبت استفاده در شکل ۱۰ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییر محسوسی در این مقایسه بجز کمی تغییر در شدت قله‌ها و کمی جابه‌جایی در عدد موجی مشاهده نمی‌شود. مقایسه عملکرد کاتالیست نانومتخلخل چند عاملی ساخته‌شده و برخی کاتالیست‌های پیشین در جدول ۴ آورده شده است که نشان می‌دهد این نانوکاتالیست از نظر برخی شرایط انجام واکنش نسبت به سایر کاتالیست‌های گزارش شده، برتری دارد.

سازوکار پیشنهادی برای سنتز ۳-متیل-۴-ایزوکسازولون‌ها در طرحواره شکل ۹ آورده شده است. ابتدا کاتالیست به‌عنوان اسید لویس گروه کربونیل آلدهید را فعال کرده، با حمله هسته‌دوستی هیدروکسیل آمین به مرکز الکترون دوست گروه کربونیل مولکول اتیل‌استواتات و با حذف یک مولکول آب موجب انجام تراکم نووناگل و تشکیل یک اکسیم می‌شود (حدواسط I). سپس با حمله درون مولکولی هیدروکسیل اکسیم به مرکز کربونیل فعال شده گروه استری و حذف یک مولکول اتانول، فراورده حدواسط ایزوکسازول (II) تشکیل می‌شود. در ادامه، این حدواسط با حذف یک هیدروژن اسیدی به احتمال به کمک مایع یونی بازی پیریدینی و حمله آنیون به دست آمده به مرکز کربن گروه کربونیل آلدهید آروماتیک فعال شده و حذف یک مولکول آب طی واکنش تراکمی نووناگل منجر به تشکیل فراورده نهایی مورد نظر می‌شود.



شکل ۹ طرحواره سازوکار تهیه مشتق‌های ایزوکسازولون در حضور نانوکاتالیست 4-MePyr IL@CaY



شکل ۱۰ طیف‌های FTIR نانوکاتالیست‌های تازه (a) و استفاده‌شده در پنج نوبت (b)

جدول ۴ مقایسه کاتالیست‌های متفاوت به کار برده شده در سنتز ترکیب ۴d و شرایط متفاوت انجام واکنش

ردیف	کاتالیست	شرایط	بازده (%)	مرجع
۱	NH ₂ MMT (0.01)	آب یون زدوده، زمان ۲۵ دقیقه، دمای ۳۰ C°	۹۶	۳۸
۲	CH ₃ COONa (100 mol%)	اتانول-آب، نور (hv)، زمان ۱۰ دقیقه، دمای محیط	۸۲	۳۹
۳	nano Fe ₂ O ₃ (1 mol%), AcONa	امواج ریز موج، بدون حلال، ۹۰ C°، زمان ۹۰ دقیقه	۹۰	۴۰
۴	Potassium phthalimide (10 mol%)	آب، زمان ۷۰ دقیقه، دمای محیط	۹۶	۴۷
۵	Citric acid (1 mmol)	آب، زمان ۵ ساعت، دمای محیط	۹۰	۴۸
۶	MnO ₂ @zeolite-Y (5 wt.%)	بدون حلال، زمان ۵ دقیقه، دمای ۱۰۰ C°	۹۷	۴۱
۷	Pyridine (1 mmol)	اتانول، دمای ۷۸ C°، زمان ۶۰ دقیقه	۷۷	۴۹
۸	Ca/4-MePy IL@ZY (4mg)	اتانول-آب، زمان ۱۲ دقیقه، دمای محیط	۹۵	این پژوهش

نتیجه‌گیری

متفاوت، هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید و اتیل‌استواتات، در شرایط ملایم بررسی و گزارش شد. بررسی فرایند قابل بازیافت بودن نانوکاتالیست برای واکنش الگو نشان داد که این کاتالیست تا بیش از ۵ دوره به خوبی می‌تواند بدون کاهش محسوس بازده، فعالیت خود را حفظ کند. از مزایای این روش می‌توان به ساخت یک نانوجندسازه ژئولیتی شامل مکان‌های اسید لوییس (Ca²⁺) و مایع یونی بازی (نمک آلی) اشاره کرد. دیگر مزایای این روش شامل زمان کوتاه انجام واکنش، بازده

در این پژوهش، برای نخستین بار طراحی، سنتز و شناسایی یک نانوسامانه جدید چندعاملی آلی-فلزی برپایه یک بستر ژئولیتی (4-MePyr IL@CaY) با موفقیت انجام شد. پس از شناسایی ساختار و ریخت‌شناسی این ترکیب نانومتخلخل جدید چندعاملی با روش‌های دستگاهی معمول، کاربرد آن را در تهیه آسان فراورده‌های ۴-(آربیلیدن)-۳-متیل-۵-(۴H)-ایزوکسازولون‌ها از راه واکنش تراکمی سه‌جزئی بنزآلدهیدهای

بالا، قابلیت بازیافت کاتالیست و به دست آوردن فراورده خالص به آسانی است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه پیام نور صمیمانه سپاسگزارند.

مراجع

- [1] Bacakova, L.; Vandrovcova, M.; Kopova, I.; Jirka, I.; *Biomater. Sci.* 6, 974-989, 2018.
- [2] Jagadeesan, D.; *Appl. Catal. A*, 511, 59-77, 2016.
- [3] Aghabozorg, H.R.; Amir-Moghadam, H.; *J. Appl. Res. Chem.* 6, 73-80, 2013.
- [4] Moshoeshoe, M.; Nadiye-Tabbiruka, M.S.; Obuseng, V.; *Am. J. Mater. Sci.* 7, 196-221, 2017.
- [5] Samadi, S.; Karkhaneh, A.; Moghaddamborna, M.; Zakaria, S.A.; *J. Appl. Res. Chem.* 13, 61-71, 2019.
- [6] Khodadadi, B.; Aghamiri, F.; Bordbar, M.; *J. Appl. Res. Chem.* 14, 37-47, 2020.
- [7] Ehsani, A.; Moftakhar, M.K.; Kalhor, M.; *J. Energy Storage* 55, 105489, 2022.
- [8] Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y.; *Adv. Mater.* 29, 1701139, 2017.
- [9] Mofarahi, M.; Gholipour, F.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 200, 1-10, 2014.
- [10] Nazari, M.; Yaripour, F.; *J. Appl. Res. Chem.* 15, 73-89, 2021.
- [11] Karami, H.; Kazemini, M.; Sultanali, S.; Rashidzade, M.; *J. Appl. Res. Chem.* 15, 106-117, 2022.
- [12] Kalhor, M.; Banibairami, S.; Mirshokraie, S.A.; *Green Chem. Lett. Rev.* 11, 334-344, 2018.
- [13] Horta-Fraijo, P.; Smolentseva, E.; Simakov, A.; José-Yacaman, M.; Acosta, B.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 312, 110707, 2018.
- [14] Kalhor, M.; Zarnegar, Z.; Seyedzade, Z.; Banibairami, S.; *Cur. Org. Syn.* 17, 117-130, 2020.
- [15] Zendehdel, M.; Bodaghifard, M.A.; Behyara, H.; Mortezaei, Z.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 266, 83-89, 2018.
- [16] Jiang, W.; Dong, L.; Li, H.; Jia, H.; Zhu, L.; Zhu, W.; Li, H.; *J. Mol. Liq.* 274, 293-299, 2019.
- [17] Khodadadi, S.; Konozi, E.; Ezabadi, A.; Niazi, A.; *J. Appl. Res. Chem.* 15, 24-33, 2021.
- [18] Singhal, S.; Agarwal, S.; Singh, M.; Rana, S.; Arora, S.; Singhal, N.; *Ionic liquids: J. Mol. Liq.* 285, 299-313, 2019.
- [19] Hosseini, M.; Jalili Jahani, N.; *J. Appl. Res. Chem.* 13, 89-103, 2019.
- [20] Fehrmann, R.; Riisager, Haumann, M.; "Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications", Wiley-VCH Verlag GmbH, USA, 2014.
- [21] Han, J.; Guo, H.; Wang, X.G.; Pang, M.L.; Meng, J.B.; *Chin. J. Chem.* 25, 129-131, 2007.
- [22] Aret, E.; Meekes, H.; Vlieg, E.; Deroover, G.; *Dyes Pigm.* 72, 339-344, 2007.
- [23] Biju, S.; Reddy, M.L.P.; Freire, R.O.; *Inorg. Chem. Commun.* 10, 393-396, 2007.
- [24] Zhang, X.H.; Zhan, Y.H.; Chen, D.; Wang, F.; Wang, L.Y.; *Dyes Pigm.* 93, 1408-1415, 2012.
- [25] Clemens Lamberth, J.; *J. Heterocycl. Chem.* 55, 2035-2045, 2018.
- [26] Santos, M.M.; Faria, N.; Iley, J.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20, 193-195, 2010.
- [27] Karabasanagouda, T.; Adhikari, A.V.; Girisha, M.; *Indian J. Chem.* 48, 430-437, 2009.
- [28] Kamal, A.; Bharathi, E.V.; Reddy, J.S.; *Eur. J. Med. Chem.* 46, 691-703, 2011.
- [29] Kan, H.; Adachi, I.; Kido, R.; Hirose, K.; *J. Med. Chem.* 10, 411-418, 1967.

- [30] Diana, P.; Carbone, A.; Barraja, P.; Kelter, G.; Fiebig, H.H.; Cirrincione, G.; *Bioorg. Med. Chem.* 18, 4524-4529, 2010.
- [31] Ishioka, T.; Tanatani, A.; Nagasawa, K.; Hashimoto, Y.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13, 2655-2658, 2003.
- [32] Kafle, B.; Aher, N.G.; Khadka, D.; Park, H.; Cho, H.; *Chem. Asian J.* 6, 2073-2079, 2011.
- [33] Panathur, N.; Gokhale, N.; Dalimba, U.; Koushik, P.V.; Yogeewari, P.; Sriram, D.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 25, 2768-2772, 2015.
- [34] Villemin, D.; Martin, B.; Garrigues, B.; *Synth. Commun.* 23, 2251-2257, 1993.
- [35] Nakamura, I.; Okamoto, M.; Terada, M.; *Org. Lett.* 12, 2453-2455, 2010.
- [36] Donleavy, J.J.; Gilbert, E.E.; *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1072-1076, 1937.
- [37] Lowe, D.B.; Magnuson, S.; Ning, Q.; Campbell, A.M.; Cook, J.; Hong, Z.; Wang, M.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 14, 3155-3159, 2004.
- [38] Safari, J.; Ahmadzadeh, M.; Zarnegar, Z.; *Catal. Commun.* 86, 91-95, 2016.
- [39] Saikh, F.; Das, J.; Ghosh, S.; *Tetrahedron Lett.* 54, 4679-4682, 2013.
- [40] Fozooni, S.; Hosseinzadeh, N.G.; Hamidian, H.; Akhgar, M.R.; *J. Braz. Chem. Soc.* 24, 1649-1655, 2013.
- [41] Kalhor, M.; Samiei, S.; Mirshokraie, S.A.; *Silicon* 13, 201-210, 2021.
- [42] Kalhor, M.; Sajjadi, S.M.; Dadras, A.; *RSC Adv.* 10, 27439-27446, 2020.
- [43] Kalhor, M.; Orouji, Z.; Khalaj, M.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 329, 111498, 2021.
- [44] Perez-Pariente, J.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A.; *Appl. Catal.* 31, 35-64, 1987.
- [45] Yang, C.; Xu, Q.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 1675-1680, 1997.
- [46] Endang, P.S.; Rahadian, A.R.; Ulva, T.I.M.; Alvin, R.W.; Rendy, M.I.; Nurul, W.; *Mater. Sci. Forum.* 964, 199-208, 2019.
- [47] Kiyani, H.; Ghorbani, F.; *J. Saudi Chem. Soc.* 21, S112-S119, 2017.
- [48] Rikani, A.; Setamdideh, D.; *Orient. J. Chem.* 32, 1433-1437, 2016.
- [49] Ablajan, K.; Xiamuxi, H.; *Chin. Chem. Lett.* 22:151-154, 2011.

Design, fabrication and catalytic performance of zeolite CaY functionalized with 4-methylpyridinium chloride ionic liquid as a new multifunctional nanocatalyst in the three-component synthesis of isoxazolones

Mehdi Kalhor^{1,*}, Zeinab Hozhabri² and Zahra Seyedzade³

1. Associate Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran.

2. Master of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran.

3. PhD of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, first zeolite CaY was obtained through the reaction of zeolite NaY with CaCl₂. Then it was functionalized by reaction with an organic linker, 3-chloropropyl triethoxysilane, followed by reaction with 4-methylpyridine (4-MePyr IL@CaY). The structure and morphology of this new multi-functional nanoporous material were investigated and identified using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray (EDS), thermogravimetric analysis (TGA-DTA) and Brunauer-Emmet-Teller (BET) instrumental analyses. The catalytic activity of this multifactorial nanosystem in the easy synthesis of 4-(arylidene)-3-methyl-5-(4*H*)-isoxazolones was investigated through the three-component condensation reaction of various benzaldehydes, hydroxylamine hydrochloride and ethyl acetate under green conditions. One of the obvious advantages of this nanocatalyst is the presence of Lewis acid (Ca²⁺) sites and ionic liquid 4-methylpyridinium chloride on a nanoporous solid substrate, which can be very important and instructive in multi-component syntheses. Simplicity of process, catalyst recyclability and easy product separation, high yield and mild conditions are other advantages of this procedure.

Keywords: Multi-functional nanocatalyst, Zeolite CaY, Ionic liquid, 4-methylpyridinium chloride, Three-component synthesis, Isoxazolone