

بررسی ویژگی‌های نانو ذرات روی و کادمیم اکسید به عنوان کاتالیست مؤثر در سنتز بتا استامیدوکتون

مریم لشنی زادگان^{۱*} و هدی میرزازاده^۲

۱- دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد شیمی معدنی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

دریافت: آذر ۱۳۹۲، بازنگری نخست: دی ۱۳۹۲، بازنگری دوم: اسفند ۱۳۹۲، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۳

چکیده: در این پژوهش نانو ذرات روی و کادمیم اکسید با استفاده از روش الگوسازی پلی اتیلن گلیکول و روشی ساده تهیه شدند. نانو مواد سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی جذبی (UV-Vis) و طیف‌سنجی FT-IR شناسایی شدند. نانوذرات روی اکسید میله‌ای با اندازه تقریبی ۱۷۰ nm و نانوذرات کادمیم اکسید کروی با قطر ۲۵ nm و سیمی با اندازه تقریبی ۷۹ nm به دست آمدند. نانوذرات ZnO و CdO سنتز شده به عنوان کاتالیست در واکنش تراکمی چهار جزئی به منظور سنتز بتا استامیدوکتون استفاده شدند که به ترتیب منجر به بازده ۹۹ و ۷۰ درصدی واکنش شدند.

واژه‌های کلیدی: نانو روی اکسید، نانو کادمیم اکسید، کاتالیست، سنتز بتا استامیدوکتون

مقدمه

در مراحل اولیه ساخته می‌شوند می‌توانند با ساختارهایی که در مراحل بعد ساخته می‌شوند واکنش دهند و ترکیب‌های پیچیده‌ای را به وجود آورند که از طریق واکنش‌های کلاسیک ساده تولید نمی‌شوند [۳]. از جمله این ساختارهای هتروسیکل مشتق‌های استامیدو یا آمینو کتون‌ها هستند، این ترکیبات به دلیل ویژگی بیولوژیکی و دارویی مهم هستند [۴] و در تهیه داروهای آنتی بیوتیک مانند نیکوماپسین‌ها به کار می‌روند [۵]. بهترین مسیر برای سنتز این ترکیب‌ها واکنش داکین دوست است [۶]. در این روش α استامیدوکتون‌ها از طریق تراکم یک α -آمینو اسیدبا انیدرید استیک در حضور یک باز از طریق حدواسط آزا لاکتون‌ها تولید می‌شوند [۷]. در سال‌های اخیر روش‌های دیگری برای سنتز بتا استامیدوکتون‌ها از طریق تراکم چند جزئی آریل آلدهید، کتون، استیل کلرید در استونیتریل در حضور کاتالیست‌های اسید لوییس

نانو ذرات اکسیدی ویژگی‌های منحصر به فردی را با توجه به اندازه ذراتشان و سطح گسترده خود دارند. در سال‌های اخیر استفاده از نانو ذرات به عنوان کاتالیست نسبت به نمونه توده‌ای منجر به افزایش بازده واکنش‌ها شده است. در این میان کاتالیست‌هایی مانند روی اکسید، مس اکسید، آلومینیم اکسید و... که کارآمد، ملایم و زیست سازگار باشند از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. واکنش‌های چند جزئی امکان ترکیب بیش از دو ماده را می‌دهند. این واکنش‌ها به دلیل دستیابی به تنوع زیاد فرآورده‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۱]. از ویژگی‌های این واکنش‌ها می‌توان به کاهش مراحل سنتز، صرفه‌جویی در انرژی و کاهش فرآورده‌های زاید اشاره کرد. واکنش‌های چند جزئی برای تهیه ساختارهای هتروسیکل زیاد استفاده می‌شوند [۲]. ساختارهای هتروسیکل که

بخش تجربی

مواد

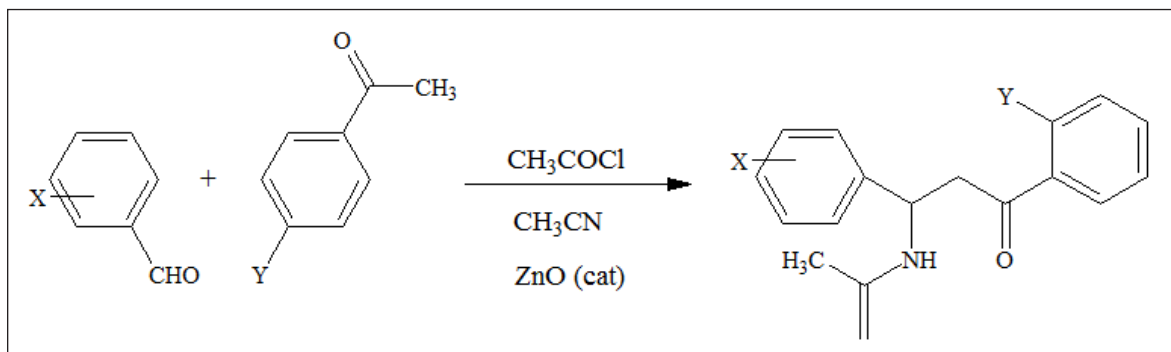
روی استات دو آبه ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹٪
 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۹٪
 (NaOH)، پلیمر پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۴۰۰ با
 خلوص ۹۹٪ $HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_2-OH$ ، کادمیم
 استات دوآبه با خلوص ۹۹٪ $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ، ۴-متیل
 بنزآلدهید ۹۹٪ و ۴-کلروبنزآلدهید از شرکت مرک آلمان خریداری
 شدند.

دستگاه‌های مورد استفاده

آون خلاء برای خشک کردن نمونه، طیف‌سنج زیر قرمز به‌وسیله
 دستگاه Tensor27 DTGS, 400-4000nm Brucker FT-IR،
 قرص جامد حاوی نمونه مربوط ثبت شده است. و طیف‌سنجی
 فرابنفش-مرئی UV-visible absorption spectroscopy: و به منظور ریخت‌شناسی
 ذره از میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips-XL30 استفاده
 شد. طیف‌های فرآورده‌ها با استفاده از GC/GC-Mass مدل
 Agilent technology, 6890series, GC system HP-5-
 phenyl methyl siloxan شناسایی شدند.

یا برونستد مانند $[8CoCl_2]$ ، $[9ZrOCl_2 \cdot 2H_2O]$ ، سولفوریک
 اسید جذب شده روی سطح سیلیکا ژل [۱۰] و $[11ZnO]$ ،
 $[9ZrOCl_2 \cdot 2H_2O]$ ، $[13PMA/SiO_2]$ ، $[12SnCl]_{20} \cdot H_2O$
 گزارش شده است. شکل ۱ شمای واکنش سنتز بتا استامیدوکتون در حضور
 کاتالیست روی اکسید را نشان می‌دهد. در سال‌های اخیر از میان این
 کاتالیست‌ها روی اکسید مورد توجه زیاد قرار گرفته است. از روی
 اکسید پیش‌تر در واکنش‌هایی مانند تهیه نیتریل‌ها از آلدوکسیم [۱۶]،
 نوآرایی بک من [۱۷]، اسیلاسیون فریدل کرافتس [۱۸] و بسیاری
 موارد دیگر هم استفاده شده است.

در این پژوهش به منظور بررسی اثر اندازه کاتالیست در بازده
 واکنش سنتز بتا استامیدوکتون از نانو کاتالیست‌های سنتز شده
 استفاده شد. نظر به این که تعداد زیادی از اتم‌های نانو ذرات روی
 سطح آن‌ها مستقر هستند فعالیت یک کاتالیست متناسب با سطح
 مخصوص کل در واحد حجم هستند. انتظار می‌رود با افزایش
 سطح نانو ذرات عملکرد کاتالیست در واکنش افزایش یابد [۱۹].
 در این پژوهش نخست نانو ذرات روی اکسید و کادمیم اکسید
 طی فرایندی با استفاده از پلیمر تهیه شدند [۱۹]. سپس به عنوان
 کاتالیست در واکنش تراکم چهار جزئی سنتز بتا استامیدوکتون
 به کار گرفته شدند.



شکل ۱ شمای واکنش سنتز بتا استامیدوکتون از طریق تراکم چهار جزئی

تهیه نانو ذرات روی اکسید

سیس مخلوط آب و یخ به مقدار ۵۰ میلی لیتر فراهم آورده شد و این مخلوط آب و یخ به رسوب افزوده شد. پس از جامد شدن رسوب در آب و یخ رسوب را از آب جدا کرده و ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان به آن افزوده شد، پس از حل شدن رسوب کاتالیست به صورت جامد باقی ماند که پس از صاف شدن دوباره مورد استفاده قرار گرفت. محلول زیر صافی در دمای اتاق گذاشته شد و با بخار شدن حلال، فراورده به دست آمد. آزمایش کاتالیستی با واکنشگرهای ۴-متیل بنزآلدئید و ۴-کلروبنزآلدئید نیز انجام شد. سپس تجزیه فراورده ها با استفاده از کروماتوگرافی گازی مجهز به شناساگر جرمی صورت پذیرفت.

برای تهیه نانو ذرات روی اکسید، با استفاده از ۲/۴۷ گرم روی استات دوآبه و ۷ گرم سدیم هیدروکسید، محلول ۷/۵ مولار از روی استات دوآبه و سدیم هیدروکسید تهیه شد. سپس ۴ میلی لیتر از این محلول به ارلن حاوی ۱۰ میلی لیتر پلی اتیلن گلیکول ($M_w = 400$) و ۵۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد. محلول به دست آمده در دمای اتاق ۷ روز قرار داده شد. رسوب به دست آمده سانتیفوژ شد و چندین مرتبه با آب و الکل شست و شو داده شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در آون خلا قرار داده شد [۲۰].

نتیجه‌ها و بحث

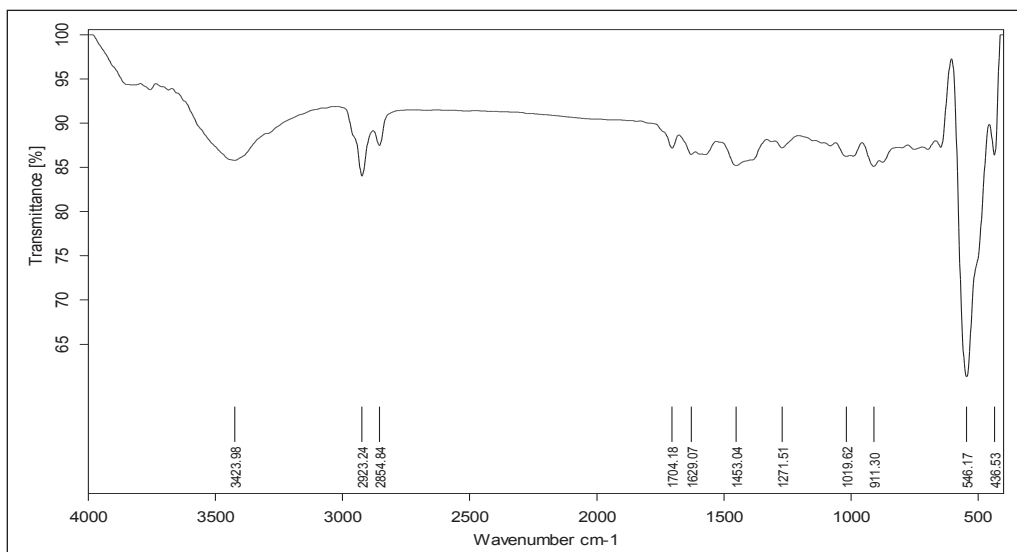
شناسایی نانو ذرات روی و کادمیم اکسید به وسیله طیف‌سنجی FT-IR، UV-Vis و SEM انجام شد. شکل ۲ طیف FT-IR نانو روی اکسید را نشان می‌دهد، پیک قوی در 546 و 436 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Zn-O است. پیک‌های 2923 ، 2854 ، 1453 ، 1271 و 1018 cm^{-1} مربوط به ناخالصی پلی اتیلن گلیکول است. شکل ۳ طیف UV-Vis نانو ساختارهای روی اکسید سنتز شده را نشان می‌دهد. در این طیف یک بیشینه جذب در 375 nm دیده می‌شود که نسبت به نمونه توده‌ای دارای جابه‌جایی آبی است که می‌تواند به علت اندازه ذرات است [۲۰]. قسمتی از طیف SEM نمونه‌های سنتز شده، در شکل ۴ آورده شده است. این شکل‌ها توزیع خوب اندازه ذرات روی اکسید را نشان می‌دهد. داده‌های به دست آمده از طیف UV-Vis و نانو ساختارهای کادمیم اکسید با آنچه در مرجع [۱۹] گزارش شده است مطابقت دارد. پس از به‌کارگیری این نانو ذرات در واکنش کاتالیستی، نتیجه‌های واکنش تراکم چهار جزئی بین آلدهید، کتون، استیل کلرید و استو نیتریل در واکنش داکین در حضور کاتالیست در جدول ۱ بیان شده است. بر اساس جدول ۱ آلدهیدهای آروماتیک یا استوفنون‌ها با دارا بودن ویژگی دهندگی و پذیرندگی الکترون، استوامید و کتون‌هایی با بازده بالا بدون هیچ فراورده جانبی تولید می‌کنند. این جدول نشان می‌دهد که قبلاً این واکنش با ماده اولیه ۴-کلروبنزآلدئید در شرایط بازروانی بازده ۹۲٪ را در مدت زمان ۵/۵ ساعت داده

تهیه نانو ذرات کادمیم/اکسید

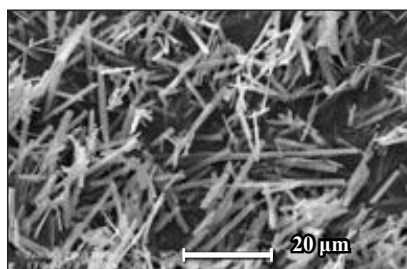
به منظور تهیه نانو کادمیم اکسید ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به ۱۰ میلی لیتر پلی اتیلن گلیکول ($M_w = 400$) در یک ارلن افزوده شد. سپس مقدار ۲/۸ گرم (0.07 مول) سدیم هیدروکسید به محلول فوق افزوده شد، محلول کاملاً شفاف به دست آمده شد. سپس ۱/۳۳ گرم (۵ میلی مول) از کادمیم استات را در یک بالن ژوژه ۱۰ به حجم رسانده شد. ۴ میلی لیتر از این محلول به ارلن حاوی پلیمر، آب، سدیم هیدروکسید افزوده شد. محلول به دست آمده در دمای اتاق به مدت ۲ روز قرار داده شد. سپس رسوب به دست آمده به وسیله سانتیفوژ جمع‌آوری و چندین مرتبه با آب و الکل شست و شو داده شد. رسوب به دست آمده کادمیم هیدروکسید بود، که در آون خلاء به مدت ۱۲ ساعت و در دمای 60 °C قرار گرفت سپس با قرار دادن در کوره به مدت ۲ ساعت با دمای 400 °C به کادمیم اکسید تبدیل شد [۱۹].

اثر کاتالیستی نانو اکسید سنتز شده

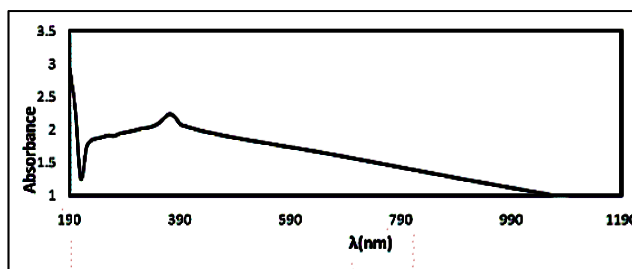
به منظور بررسی اثر کاتالیستی، مقدار ۲/۵ میلی مول از آلدهید، ۲/۵ میلی مول از استوفنون، ۰/۷۵ میلی لیتر استیل کلرید، ۰/۲۵ میلی لیتر استو نیتریل و ۱ میلی مول کاتالیست سنتز شده را در یک بالن ۱۰ میلی لیتری تحت شرایط بازروانی یا دمای اتاق با استفاده از همزن مغناطیسی خوب مخلوط شد هر ۳۰ دقیقه یک بار با TLC دنبال شد. بعد از گذشت مدت زمان مشخص واکنش کامل شد،



شکل ۲ طیف FT-IR نمونه نانو روی اکسید سنتز شده



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو روی اکسید



شکل ۳ طیف الکترونی نانو روی اکسید

جدول ۱ شرایط انجام واکنش داکین

شرایط واکنش	واکنشگر واکنش	کاتالیست	مدت زمان واکنش (ساعت)	بازده*
دمای اتاق	۴-کلروبنزآلدهید	نانو روی اکسید	۳	۸۳٫۷
دمای اتاق	۴-متیل بنزآلدهید	نانو روی اکسید	۳	۹۸٫۹
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	نانو روی اکسید	۱	۸۴٫۹
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	نانو روی اکسید	۵	۹۸٫۹
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	روی اکسید	۵٫۵	۹۲٫۰
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	نانو کادمیم اکسید	۱۸	۶۴٫۶
بازروانی	۴-متیل بنزآلدهید	نانو کادمیم اکسید	۱۸	۷۱٫۱
بازروانی	۴-کلروبنزآلدهید	کادمیم اکسید	۱۸	۳۵٫۰

* بازده واکنش‌ها با استفاده از کروماتوگرافی گازی به دست آمده است.

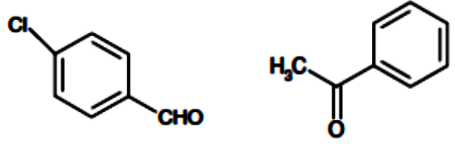
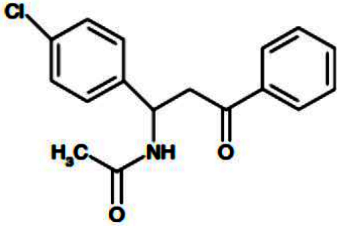
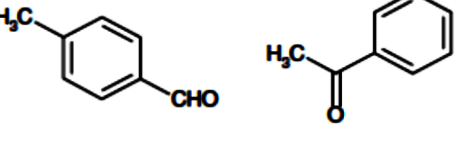
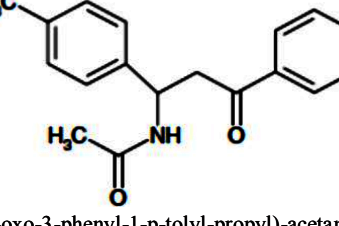
حمله نوكلئوفيل آسانتر از زمانى است كه گروههاى الكترون دهنده روى آلدهيد قرار داشته باشد. به عبارت ديگر، ZnO انوليزه شدن استوفنون را تسهيل مى كند. حضور استيل كلريد براى اين تغيير ساختار لازم است. چون بدون حضور استيل كلريد مخلوط واكنش هيچ كدام از فراوردهها را بعد از ۲ ساعت نمى دهد. هم چنين سنتز بتا استاميدوكتون بدون كاتاليسست امكان پذير نيست. برترى ZnO نسبت به CdO در بازده واكنش را اين طور مى توان توجيه كرد كه ZnO نسبت به CdO بهتر به اكسيژن آلدهيد كئوردينه مى شود و آلدهيد را بهتر براى حمله نوكلئوفيلي آماده مى كند [۲۱]. براساس جدول ۱ بازده واكنش در حضور نانو كاتاليسستها نسبت به نمونه توده اى افزايش داشته است. فراوردههاى توليد شده با واكنشگر به كار برده شده در جدول ۲ آمده است.

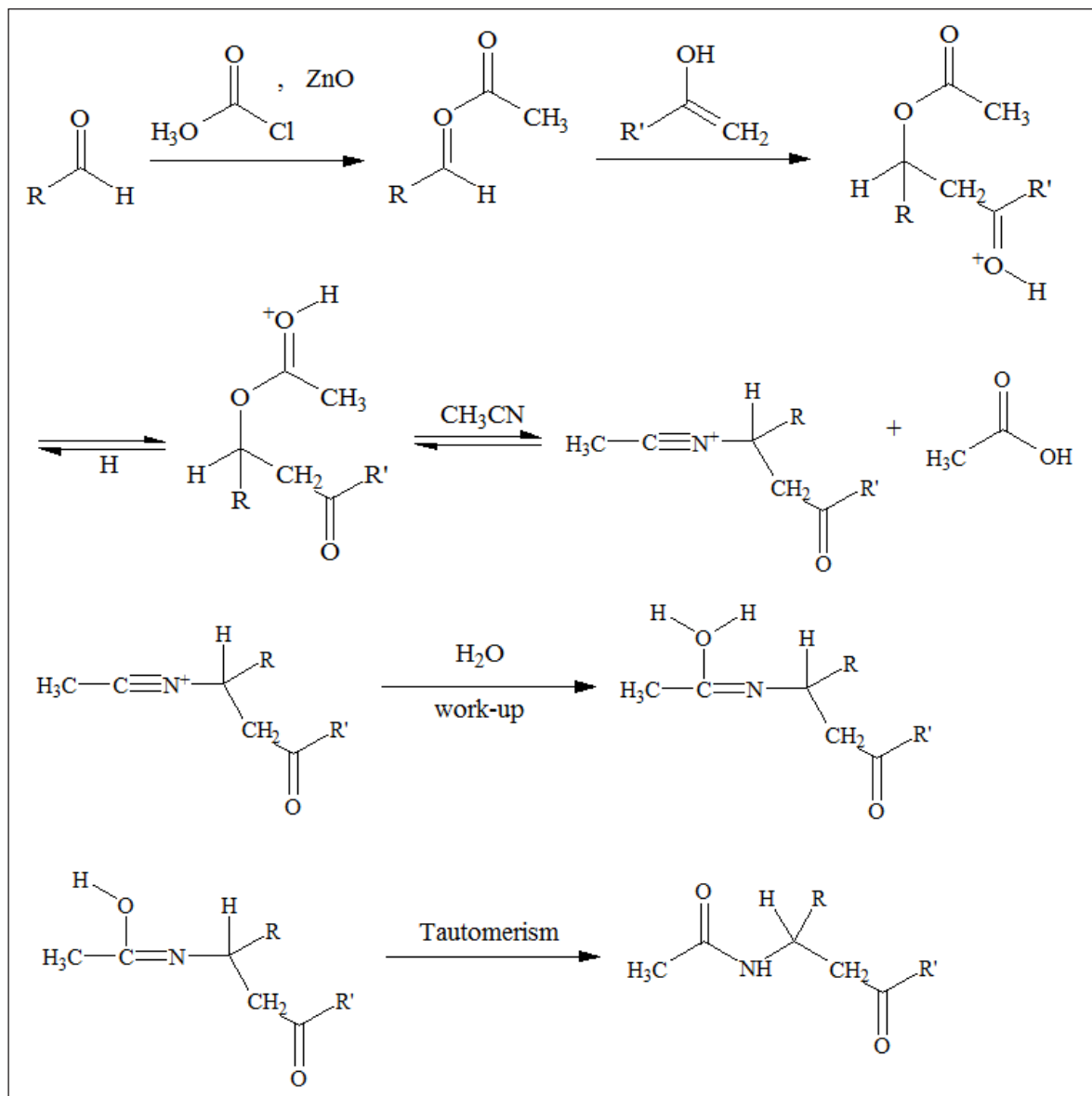
نتيجه گيرى

اين پژوهش يك روش ساده براى تهيه بتا استاميدوكتون از طريق تراكم يك آريل آلدهيد، يك استوفنون، استيل كلريد واستو نيتريل در حضور ZnO يا CdO به عنوان كاتاليسست را پيشنهاده

بود [۱۱]. در همين شرايط با همان ماده اوليه اما با استفاده از كاتاليسست نانوروى اكسيد سنتز شده در مدت زمان فقط ۱ ساعت بازده ۸۴٫۹٪ به دست آمد. با پيشرفت واكنش در مدت زمان ۵ ساعت بازده بالاى ۹۸٪ به دست آمد. با استفاده از نانو روى اكسيد سنتز شده در دماى اتاق بدون استفاده از بازروانى و در مدت زمان کوتاه تر نسبت به وقتى كه روى اكسيد به كار رفته بود، بازده ۸۳٫۷٪ به دست آمد. با استفاده از واكنشگر ۴-كلروبنز آلدهيد و نانو كادميم اكسيد سنتز شده با ساختار سيمي در مدت زمان ۱۸ ساعت بازده ۶۴٫۶٪ به دست آمد در صورتى كه اگر از كادميم اكسيد استفاده شود بازده ۳۵٪ مى شود [۱۰] مكانيسم واكنش مربوطه كه با كاتاليسست روى اكسيد انجام گرفته است در شكل ۵ آمده است. هر چند نقش كاتاليسست چندان واضح نيست، پيشنهاده شده است كه نخست آلدهيد به حدواسط ۱ آسيله مى شود كه با فرم انولى مشتقات استوفنون، پس از مبادله پروتون از حدواسط ۲، حدواسط ۳ را ايجاد مى كند. ZnO به اكسيژن آلدهيد كئوردينه مى شود و آلدهيد را براى حمله نوكلئوفيلي آماده مى كند. وجود گروههاى الكترون كشنده روى آلدهيد و كم شدن دانسيته الكترونى حلقه،

جدول ۲ واكنشگرها و فراوردهها در واكنش داكين

واكنشگرها	فراوردهها
 <p>4-chloro-benzaldehyde Acetophenon</p>	 <p>N-[1-(4-Chloro-phenyl)-3-oxo-3-phenyl-propyl]-acetamide</p>
 <p>4-methyl-Benzaldehyde</p>	 <p>N-(3-oxo-3-phenyl-1-p-tolyl-propyl)-acetamide</p>



شکل ۵ مکانیسم سنتز بتا استامیدوکتون

بازده بیشتری به دست آید.

سپاسگزاری

بدین وسیله از دانشگاه الزهرا به خاطر کمک‌ها و حمایت‌های این پژوهش سپاسگزاری به عمل می‌آید.

می‌دهد. این روش دارای مزیت‌های آسان بودن کار، بی‌نیازی به حلال و در راستای شیمی سبز بودن است. نتیجه‌ها نشان داد که جدا شدن آسان کاتالیست از محیط واکنش با استفاده از نانو کاتالیست‌ها مانند نانو روی اکسید و نانو کادمیم اکسید نسبت به کاتالیست متداول در واکنش‌های چهار جزئی، در مدت زمان کمتر،

- [1] Mukhopadhyay, M.; Bhatia, B.; Iqbal, J.; Tetrahedron Lett., 38, 1083-1087, 1997.
- [2] Beck, B.; Hess, S.; Domling, A.; Bioorg. Med. Chem. Lett., 10, 1701-1705, 2000.
- [3] Pandey, G.; Singh, R. P.; Garg, A.; Singh, V. K.; Tetrahedron Lett., 35, 1307-1310, 2005.
- [4] (a) Casimir, J. R.; Turetta, C.; Ettouati, L.; Paris, J.; Tetrahedron Lett., 36, 4797-4802, 1995. (b) Godfrey, A. G.; Brooks, D.A.; Peters, M.; McCarthy, J.R.; Mitchell, D. J.; Org. Chem., 68, 2623-2626, 2003.
- [5] (a) Dahn, U.; Hagenmaier, H.; Hohne, H.; Konig, W.A.; Wolf, G.; Zahner, H.; Arch. Microbiol., 107, 249-251, 1976. (b) Kobinata, K.; Uramoto, M.; Kusakabe, H.; Nakamura, G.; Isono, K.; Agric. Biol. Chem., 44, 1709-1715, 1980.
- [6] Dakin, H. D.; West, R. J.; Biol. Chem., 78, 745-749; 1928. Buchanan, G. L.; Chem. Soc. Rev., 17, 91-97, 1988.
- [7] Bhatia, B.; Reddy, M. M.; Iqbal, J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 713, 1994.
- [8] Bahulayan, D.; Das, S. K.; Iqbal, J.; J. Org. Chem., 68, 5735-5740, 2003.
- [9] Yakaiah, T.; Reddy, G.; Lingaiah, B. P. V.; Narsaiah, B.; Rao, P. S.; Synth. Commun., 35, 1307-13011, 2005.
- [10] Maghsoodlou, M.; Hassankhani, A.; Shaterian, H.; Habib-Khorasani, S.M.; Mossadegh, E.J.; Tetrahedron Lett., 48, 1729-1732, 2007.
- [11] HosseiniSarvari, M.; Synthesis., 5, 787-793, 2005.
- [12] Cadierno, V.; Francos, J.; Gimeno, J.; Chem Commun (Camb), 46, 4175-4177, 2010.
- [13] Das, B.; Kumar, R.A.; Thirupathi, P.; Srinivas, Y.; Synth Commun., 39, 3305-3314, 2009.
- [14] Heravi, M.M.; Daraie, M.; Behbahani, F.K.; Malakooti, R.; Synth Commun., 40, 1180-1186, 2010.
- [15] Anary-Abbasinejad, M.; Anaraki-Ardakani, H.; Hassanabadi, A.; Synth Commun., 38, 3706-3716, 2008.
- [16] Sharghi, H.; HosseiniSarvari, M.; Synthesis., 8, 1057-1061, 2002.
- [17] HosseiniSarvari, M.; Sharghi, M.; J. Org. Chem., 69, 6953-6957, 2004.
- [18] Singh, S.C.; Swarnkar, R.K.; Gopal. R.; J. Nano part Res., 11, 1831-1837, 2009.
- [19] Lashanizadegan, M.; Mirzazadeh, H.; Ceramic Processing Research., 13, 389-391, 2012.
- [20] Xianming, Hou.; Feng, Zh.; Bo, Y.; Material Lett., 61, 2551-2555, 2007.
- [21] Karimi-Jaberi, Z.; Mohammadi, K.; J. Scientific World, 2012, 1-4, 2011.

Nanozinc and cadmium oxide as effective catalysts in dakin reaction

M. Lashany-Zadegan^{1,*} and H. Mirzazadeh²

1. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Al-Zahra, Tehran, Iran

2. MSc. in Inorganic Chemistry, University of Al-Zahra, Tehran, Iran

Received: December 2013, First Revised: January 2014, Second Revised: February 2014, Accepted: April 2014

Abstract: In the present study, zinc and cadmium oxides nanoparticles were prepared by simple method including polyethylene glycol as template. The obtained nano materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), optical absorption measurement, and FTIR spectroscopy. The ZnO nanorods with length about 170 nm and CdO nanoparticles and nanowires with 25 nm and 79 nm, respectively are obtained. Then the synthesized ZnO and CdO nanoparticles were used in condensation reaction for preparing beta acetamido ketones as catalyst with 80% and 70% yield, respectively.

Keywords: Nano zinc oxide, Nano cadmium oxide, Catalyst, Beta acetamidoketon synthesis