

کمپلکس شیف باز ۲- (۲-هیدروکسی بنزیلیدین) هیدرازین ۱- کربوتیوآمید حاوی زیرکونیوم اکسید بر روی مزوحفرات KIT-6 به عنوان یک نانوکاتالیزگر گزینش پذیر و قابل بازیافت برای سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران ها

الهام محسنی، بهمن طهماسبی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران.

چکیده: در این کار، لیگاند ۲- (۲-هیدروکسی بنزیلیدین) هیدرازین ۱- کربوتیوآمید (HBHCTA) از واکنش تراکمی بین هیدرازین کربوتیوآمید و ۲-هیدروکسی بنزالدهید تهیه شد. همچنین، مزوحفرات KIT-6 با روشی ساده با استفاده از P123، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS، به عنوان منبع سیلیس) و n-بوتانول سنتز شدند. سپس، سطح مزوحفرات KIT-6 توسط ۳-یدوپروپیل تری متوکسی سیلان (IPTMS) اصلاح و در ادامه با استفاده از HBHCTA عامل دار شد. در نهایت، زیرکونیوم اکسید بر روی آن تثبیت شد که به صورت Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 نامگذاری شد. نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 با استفاده از روش های SEM، WDX، BET و XRD شناسایی شد. سپس، کاربرد کاتالیزگری Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 در سنتز انتخابی مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران بررسی شد. برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور این نانوکاتالیزگر، از حلال سبز استفاده شد. تمام مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران با بازده بالا و در زمان های خیلی کوتاه در حضور این نانوکاتالیزگر سنتز شدند. علاوه بر این، نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 همسان گزینی خوبی در سنتز این ترکیبات نشان داد. همسان گزینی این نانوکاتالیزگر با استفاده از طیف سنجی NMR و خواص فیزیکی مانند نقطه ذوب بررسی شد. این نانوکاتالیزگر قابلیت استفاده مجدد بدون کاهش قابل توجه در عملکرد در سنتز مشتقات سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران دارد.

واژگان کلیدی: مزوحفرات KIT-6، واکنش های چندجزئی، نانوکاتالیزگر قابل بازیافت، تتراهیدروبنزو[b]پیران ها، کمپلکس شیف-باز.

b.tahmasbi@ilam.ac.ir

به آسانی و در یک مرحله سنتز کرد. بنابراین، مزایای اصلی MCRs، سادگی، کارایی، اقتصاد اتمی و گزینش پذیری نسبت به واکنش های مرسوم است [۳-۵]. MCRs نقش مهمی در توسعه شیمی آلی جدید برای سنتز مواد دارویی و پیشرفته دارند [۶]. اکثر ترکیبات آلی هتروسیکلی می توانند توسط MCRs سنتز شوند [۱، ۳، ۷-۱۳]. به طور کلی، بیشتر MCRs در حضور کاتالیزگرهای یونی، اسیدی یا بازی انجام می شوند [۱۴-۱۹]. تاکنون طیف

۱- مقدمه

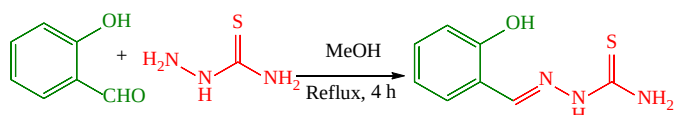
واکنش های چندجزئی (MCRs) به واکنش هایی گفته می شوند که بیشتر از دو واکنش دهنده در یک ظرف با هم ترکیب می شوند و بدون جداسازی واسطه ها، محصول نهایی حاصل می شود [۱-۳]. با استفاده از MCRs، می توان ترکیبات پیچیده و پرکاربرد را

¹ Multi Component Reactions

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز لیگاند HBHCTA

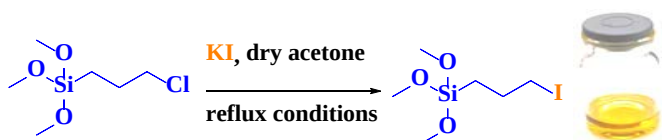
لیگاند HBHCTA با واکنش تراکمی بین هیدرازین کربوتیوآمید و ۲-هیدروکسی بنزالدهید در رفلاکس متانول سنتز شد (طرح ۱). برای این کار، محلول متانولی (۱۰ میلی لیتر) از هیدرازین کربوتیوآمید (۵ میلی مول) و محلول متانولی (۱۰ میلی لیتر) از ۲-هیدروکسی بنزالدهید (۵ میلی مول) مخلوط شدند. مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت در شرایط بازروانی هم زده شد. سپس حجم محلول به نصف کاهش داده شد و تا تشکیل جامد سفید رنگ در یخچال نگهداری شد. جامد سفید رنگ با کاغذ صافی جدا شد و با متانول شستشو داده شد. نهایتاً محصول سنتز شده (لیگاند HBHCTA) در خلاء خشک شد.



طرح ۱. سنتز ۲- (۲-هیدروکسی بنزئیلیدین) هیدرازین-۱- کربوتیوآمید (HBHCTA).

۲-۲- سنتز IPTMS

۱۰ میلی مول از ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان به صورت قطره قطره به مخلوطی از KI (۱۰ میلی مول) و استون خشک (۳۰ میلی لیتر) اضافه شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ °C و تحت اتمسفر N₂ رفلاکس شد (طرح ۲). ۳-یدوپروپیل تری متوکسی سیلان به دست آمده با صاف کردن ساده و شستشو با استون خشک جدا شد. حلال استون تبخیر شد و IPTMS به دست آمد [۳۶].

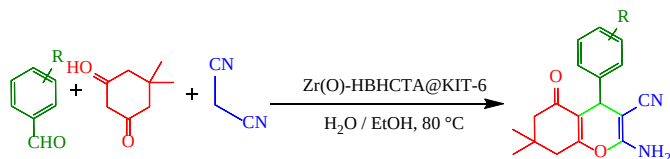


طرح ۲. سنتز ۳-یدوپروپیل تری متوکسی سیلان (IPTMS).

۲-۳- سنتز نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6

مزهفره KIT-6 بر اساس مقاله منتشر شده قبلی گروه تحقیقاتی ما سنتز شد [۳۹]. سپس ۱ گرم از KIT-6 در تولوئن (۲۵ میلی لیتر)

گسترده ای از ترکیبات آلی از طریق فرآیندهای MCRs سنتز شده اند [۱۹-۲۱]. به عنوان مثال، تتراهیدروبنزو [b]پیران ها از طریق تراکم سه جزئی مالونونیتریل، آلدهیدها و دیمدون در حضور کاتالیزگرهای مختلف سنتز شده اند [۲۲، ۲۳]. با این حال، بیشتر کاتالیزگرهای یونی، اسیدی یا بازی قابل بازیافت نیستند. به همین دلیل، گونه های فعال کاتالیزگری روی نانوذرات مختلف -به دلیل مساحت سطح بالا و قابلیت استفاده مجدد نانوذرات- تثبیت شده و سپس در واکنش های چند جزئی مختلف برای سنتز ترکیبات آلی استفاده شده اند [۲۴-۳۰]. بنابراین، تعدادی از گونه های کاتالیزگری یونی، اسیدی، بازی یا فلزی روی نانومواد (مانند سیلیس های مزومتخلخل، نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات بوهمیت، نانوذرات بیوچار و غیره) تثبیت شده اند و کاتالیزگرهای کاربردی و ناهمگن مختلفی برای MCRs تولید کرده اند [۲۴، ۳۱-۳۳]. در میان مواد سیلیسی مزومتخلخل، KIT-6 یک نانوساختار ایده آل برای تثبیت گونه های فعال کاتالیزگری است که دارای مزایای قابل توجهی از قبیل پایداری بالا، مساحت سطح ویژه بالا شامل گروه های سیلانول قابل اصلاح، اندازه منافذ یکنواخت و اندازه منافذ قابل تنظیم می باشد [۳۴]. KIT-6 در طبقه بندی آیوپاک (ایزوترم نوع IV با هیستریزیس H1) به عنوان ماده مزومتخلخل طبقه بندی می شود [۳۵]. گروه های سیلانول بر روی سطح KIT-6 این امکان را فراهم می کنند که به راحتی گونه های مختلف کاتالیزگری با استفاده از پیوندهای کووالانسی بر روی KIT-6 تثبیت شوند و به عنوان کاتالیزگر قابل استفاده مجدد در انواع مختلفی از واکنش های شیمیایی استفاده شوند [۳۶-۳۸]. بنابراین، کاتالیزگرهای تثبیت شده بر روی KIT-6 فعالیت کاتالیزگری بالایی دارند (که می توانند مانند کاتالیزگرهای همگن عمل کنند) و همچنین این کاتالیزگرها قابل بازیافت و استفاده مجدد هستند (که می توانند مانند کاتالیزگرهای ناهمگن عمل کنند). بنابراین، در این کار ابتدا KIT-6 سنتز و سپس با استفاده از IPTMS اصلاح شد. سپس توسط لیگاند HBHCTA برای تثبیت زیرکونیوم اکسید (-Zr(O) HBHCTA@KIT-6) عامل دار شد که نهایتاً به عنوان یک نانوکاتالیزگر قابل بازیافت، گزینش پذیر و کارآمد در سنتز تتراهیدروبنزو [b]پیران ها استفاده شد.



طرح ۴. سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6

۲-۵- اطلاعات طیفی تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها

2-amino-7,7-dimethyl-4-(4-nitrophenyl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile:
¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ_H = 8.07-7.96 (m, 2H), 7.67-7.57 (m, 2H), 7.16 (br, 2H), 4.40 (s, 1H), 2.53 (s, 2H), 2.28-2.23 (d, J = 20 Hz, 1H), 2.12-2.07 (d, J = 20 Hz, 1H), 1.03 (s, 3H), 0.94 (s, 3H) ppm.

2-amino-7,7-dimethyl-4-(4-nitrophenyl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile:
¹³C NMR (250 MHz, DMSO): δ_H = 195.6, 163.1, 158.7, 147.8, 147.0, 134.1, 130.0, 121.8, 111.8, 57.4, 49.9, 35.5, 31.8, 28.3, 26.8 ppm.

2-amino-7,7-dimethyl-4-(4-nitrophenyl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile:
 FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3601, 3514, 3394, 3324, 3255, 3211, 3078, 2969, 2939, 2892, 2192, 1934, 1685, 1655, 1601, 1521, 1468, 1417, 1368, 1253, 1214, 1160, 1143, 1107, 1041, 974, 939, 914, 866, 827, 804, 741, 701, 666, 619, 561, 542, 505, 438, 422.

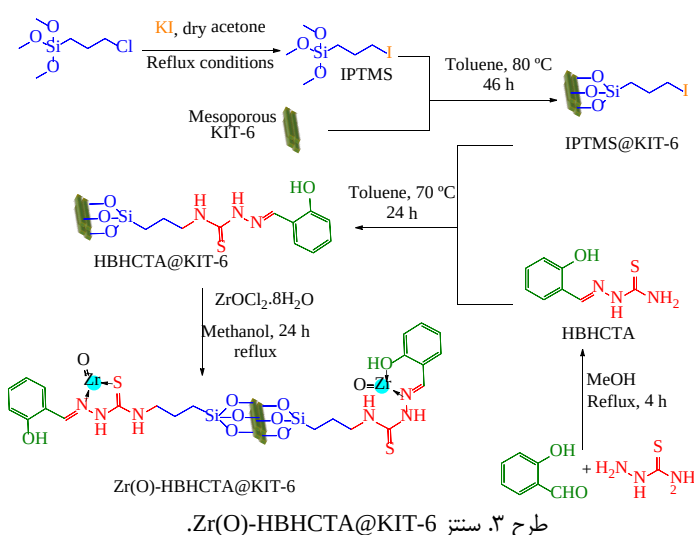
2-amino-4-(4-formylphenyl)-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile:
¹³C NMR (250 MHz, DMSO): δ_H = 195.6, 192.4, 162.9, 158.6, 151.3, 134.9, 129.7, 128.0, 119.3, 112.1, 58.0, 50.0, 35.9, 31.8, 28.3, 26.9 ppm.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6

برای مطالعه ریخت شناسی، شکل و اندازه ذرات Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد (شکل ۱). دو تصویر SEM در مقیاس‌های مختلف (۲۰۰ نانومتر و ۵۰۰ نانومتر) از کاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 در شکل ۱ ارائه شده است.

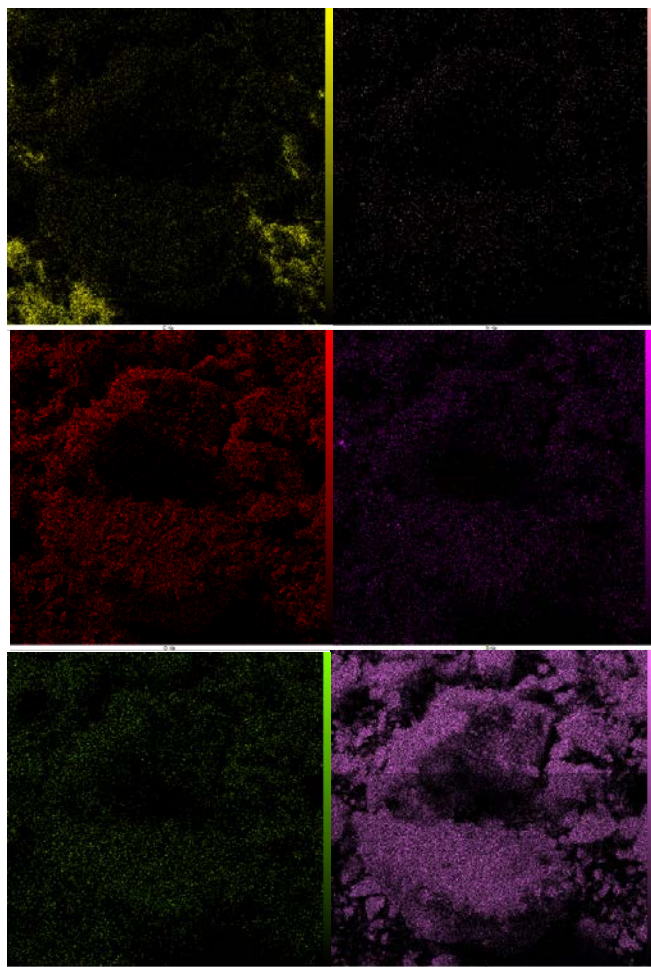
پراکنده شد. ۱/۵ میلی‌لیتر از IPTMS اضافه و به مدت ۴۶ ساعت در دمای ۸۰ °C هم‌زده شد. KIT-6 اصلاح‌شده (IPTMS@KIT-6) با استفاده از صاف کردن ساده جدا و در دمای اتاق خشک شد. سپس، IPTMS@KIT-6 (۱ گرم) و HBHCTA (۱ میلی‌مول) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ °C در تولوئن هم‌زده شدند. KIT-6 عامل‌دار شده (HBHCTA@KIT-6) جدا شد و با استفاده از DMSO و سپس اتانول شسته شد. در مرحله پایانی، HBHCTA@KIT-6 (۱ گرم) با $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی‌مول) در متانول به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط بازروانی هم‌زده شد. زیرکونیوم اکسید تثبیت‌شده روی سطح KIT-6 (Zr(O)-HBHCTA@KIT-6) با استفاده از صاف کردن ساده و شستشو با آب و اتانول جداسازی شد (طرح ۳).



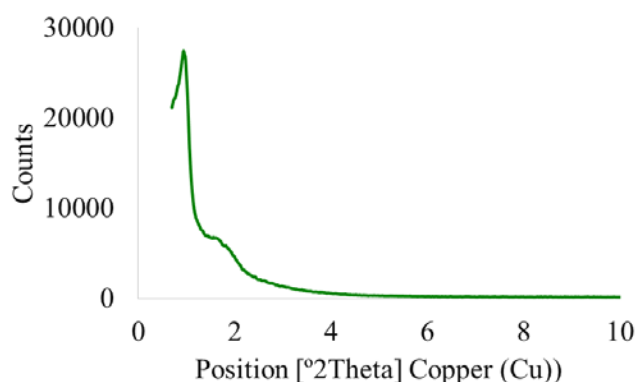
طرح ۳. سنتز Zr(O)-HBHCTA@KIT-6

۲-۴- روش سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6

مخلوطی از دیمدون (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل (۱ میلی‌مول)، آلدهید (۱ میلی‌مول) و کاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 (۲۵ میلی‌گرم) در دمای ۸۰ °C در مخلوط حلال‌های $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ با نسبت یکسان هم‌زده شد (طرح ۴). زمان واکنش با TLC در یک حلال تانک با نسبت ۲:۸ از n-هگزان:استون کنترل شد. پس از پایان واکنش، حلال اضافه شد و کاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 با استفاده از صاف کردن ساده جدا شد. در نهایت، محصول تتراهیدروبنزو[b]پیران نوبلورده شد.

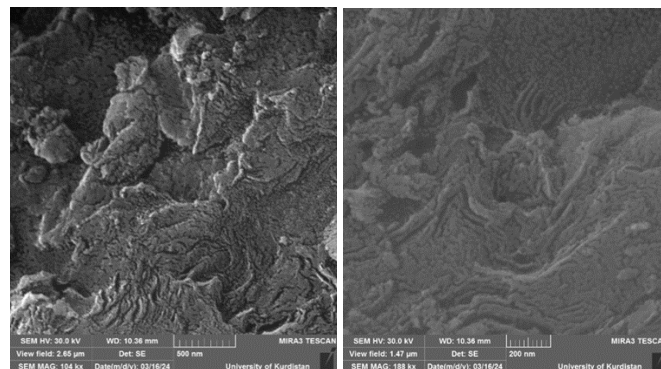


شکل ۲. تعیین ترکیب عنصری و توزیع عناصر تشکیل دهنده نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 با استفاده از WDX.



شکل ۳. الگوی XRD از نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6

آنالیز جذب/وا جذب نیتروژن و نمودار BJH برای توصیف خواص ساختاری و اسکلتی Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 استفاده شدند. نمودارهای ایزوترم، BJH و BET به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده‌اند و تمام داده‌های آن‌ها در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. همانطور که نشان داده شده است، مساحت سطح KIT-6 و Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 به ترتیب برابر ۶۱۱ متر

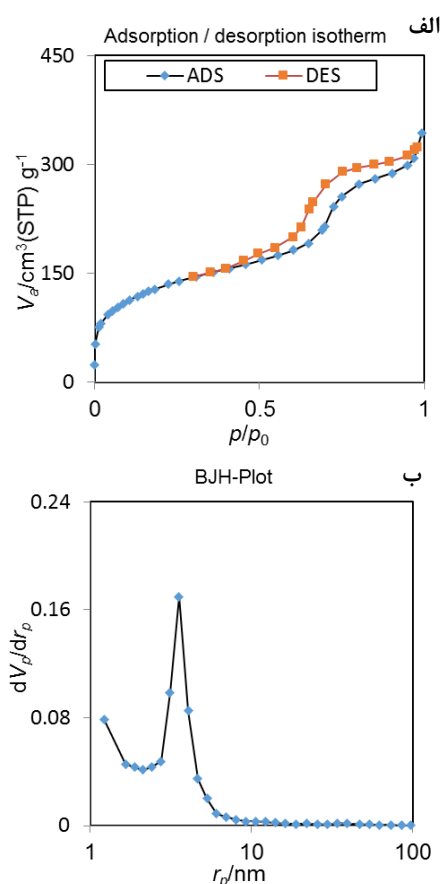


شکل ۱. تصاویر SEM از کاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6.

به منظور تعیین ترکیب و توزیع عنصری Zr(O)-HBHCTA@KIT-6، آنالیز طیف‌سنجی اشعه ایکس با پراکندگی طول موج (WDX) انجام شد (شکل ۲). آنالیز WDX نشان می‌دهد که این کاتالیزگر از گونه‌های Si، O، C، N، S و Zr تشکیل شده است. بر اساس نتایج WDX، عناصر S، C و N در ساختار Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 وجود دارند که نشان دهنده اصلاح سطح KIT-6 و عامل‌دار شدن آن با لیگاند HBHCTA است. همچنین، آنالیز WDX نشان داد که این کاتالیزگر دارای عنصر زیرکونیوم است. بنابراین تثبیت کمپلکس Zr بر روی سطح KIT-6 تأیید شد. آنالیز WDX مربوط به Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 نشان داد که گونه‌های Si، O، C، N، S و Zr به صورت همگن در ساختار این کاتالیزگر توزیع شده‌اند.

روش پراش پرتو ایکس (XRD) یک ابزار قدرتمند برای تعیین ساختار بلوری یا بی شکل بودن مواد است. موقعیت یا شدت پیک در الگوی XRD به عوامل مختلفی مانند ساختار بلوری، نظم منافذ، خلوص یا اندازه بلور بستگی دارد. بر این اساس، الگوی XRD با زاویه کم برای Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوی XRD از Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 سه پیک بازتابی در موقعیت‌های 2θ برابر با $1/94^\circ$ ، $1/64^\circ$ و $1/89^\circ$ نشان می‌دهد که مربوط به شکل منظم کانال‌های مزوخره KIT-6 است. بنابراین، ساختار بلوری و نظم منافذ کانال‌های KIT-6 پس از تثبیت کمپلکس Zr(O) پایدار مانده است. هرچند که شدت این پیک‌ها نسبت به الگوی XRD استاندارد مزوخره KIT-6 کاهش یافته است که نشان‌دهنده تثبیت موفقیت‌آمیز کمپلکس Zr(O) بر روی KIT-6 است.

مربع بر گرم و $458/77$ متر مربع بر گرم است. همچنین، حجم منافذ $KIT-6$ و $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$ به ترتیب برابر $0/85$ سانتی متر مکعب بر گرم و $0/52$ سانتی متر مکعب بر گرم است. همچنین، قطر منافذ $KIT-6$ و $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$ به ترتیب برابر $5/64$ نانومتر و $4/58$ نانومتر است. این کاهش در ویژگی‌های ساختاری کاتالیزگر نسبت به $KIT-6$ ، عامل دار کردن موفقیت آمیز $KIT-6$ و تثبیت $Zr(O)-HBHCTA$ بر روی $KIT-6$ را تأیید می‌کند.



شکل ۴. (الف) ایزوترم‌های جذب-واذب N_2 و (ب) نمودار BJH مربوط به $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$.

جدول ۱. پارامترهای ساختاری $KIT-6$ و $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$

نمونه	S_{BET} (m^2/g)	قطر حفرات (nm)	حجم حفرات (cm^3)
$KIT-6$	$611 [40]$	$5/64 [40]$	$0/85 [40]$
$Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$	$458/77$	$4/58$	$0/52$

۳-۲- کاربرد نانوکاتالیزگر $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$ در سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران

تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها یکی از گروه‌های مهم ترکیبات هتروسیکل آلی حاوی هترو اتم اکسیژن می‌باشند که به دلیل داشتن خواص دارویی و زیستی از اهمیت زیادی برخوردار هستند. از این رو، طراحی و توسعه روش‌های جدید برای سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها یک زمینه مهم برای شیمی‌دانان آلی محسوب می‌شود. بنابراین در این کار از نانوکاتالیزگر $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$ برای سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها استفاده شد. در مرحله اول، برای به دست آوردن بهترین شرایط لازم برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور نانوکاتالیزگر $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$ ، واکنش سه جزئی بین مالونونیتریل، ۴-کلروبنزآلدهید و دیمدون به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. این واکنش در حضور مقادیر مختلف از نانوکاتالیزگر $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$ ، انواع حلال‌ها و دماهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲). واکنش نمونه در حضور مقادیر متفاوتی از کاتالیزگر بررسی شد و مقدار ۲۵ میلی گرم از کاتالیزگر $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. زیرا نتایج قابل قبولی برای واکنش نمونه در حضور ۱۰ میلی گرم از کاتالیزگر مشاهده نشد. همچنین افزایش مقدار کاتالیزگر به ۳۰ میلی گرم، تغییر چندانی در نتیجه واکنش نداشت. هنگام بررسی نوع حلال واکنش، حلال‌های اتانول، آب، مخلوط آب: اتانول، n-هگزان و DMSO مورد بررسی قرار گرفتند، که مخلوط آب: اتانول به عنوان بهترین حلال برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران انتخاب شد. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود ۲۵ میلی گرم از کاتالیزگر $Zr(O)-HBHCTA@KIT-6$ در حلال آب: اتانول و در دمای $80^\circ C$ بهترین شرایط برای انجام این واکنش می‌باشد.

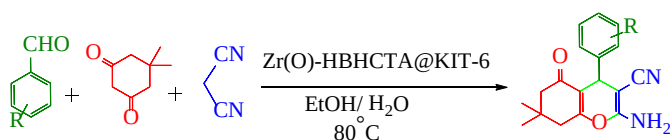
پس از تعیین شرایط بهینه واکنش، مشتقات مختلفی از آلدهیدها برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران مورد مطالعه قرار گرفتند (طرح ۵). نتایج این بررسی‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. بازده بالای محصولات و زمان واکنش کم از مزایای این روش است. آلدهیدهایی دارای گروه الکترون‌کشنده (Cl ، NO_2 و Br) و الکترون‌دهنده (OH ، OMe و Me) در موقعیت‌های اورتو، پارا و متا مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس نتایج مشاهده شده در جدول ۳، آلدهیدهایی دارای گروه الکترون‌کشنده واکنش-پذیری بیشتری نسبت به آلدهیدهایی دارای گروه الکترون‌دهنده

جدول ۲. بهینه‌سازی شرایط واکنش برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران.

ردیف	کاتالیزور (mg)	حلال	دما (°C)	زمان (دقیقه)	راندمان (%)
۱	-	EtOH/ H ₂ O	۸۰	۱۵	۰*
۲	۲۵	EtOH/ H ₂ O	۸۰	۱۵	۹۸
۳	۲۰	EtOH/ H ₂ O	۸۰	۲۰	۹۸
۴	۱۰	EtOH/ H ₂ O	۸۰	۹۰	۸۰
۵	۲۵	H ₂ O	بازروانی	۳۰	۹۸
۶	۲۵	EtOH	بازروانی	۲۴۰	۰*
۷	۲۵	DMSO	۱۲۰	۲۴۰	۰*
۸	۲۵	n-هگزان	بازروانی	۲۴۰	۰*

شرایط واکنش: دیمدون (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل (۱ میلی‌مول)، ۴-کلروبنزآلدهید (۱ میلی‌مول)، حلال (۵-۱۰ میلی‌لیتر) و نانوکاتالیزور Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 (۲۵-۱۰ میلی‌گرم)

* واکنش کامل نشد.



طرح ۵. واکنش کلی سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6.

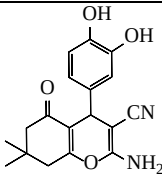
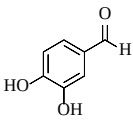
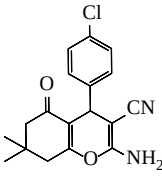
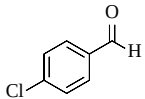
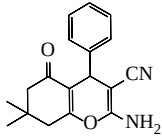
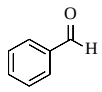
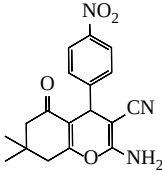
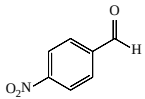
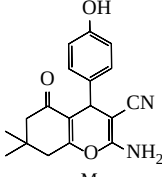
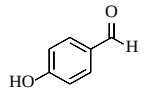
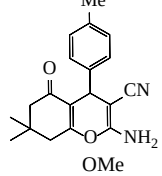
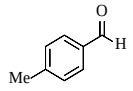
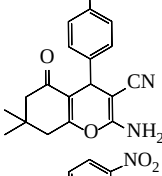
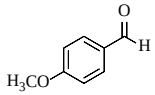
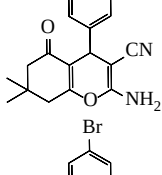
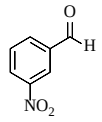
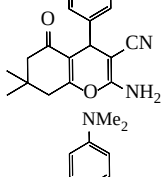
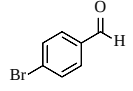
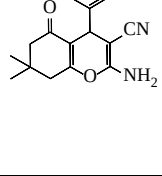
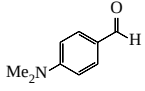
دارند. به عنوان مثال، وقتی از ۴-نیتروبنزآلدهید، ۴-کلروبنزآلدهید یا ۴-برموبنزآلدهید به عنوان ماده اولیه استفاده شده است، واکنش تنها در مدت زمان ۱۵ دقیقه کامل شده است و محصولات تتراهیدروبنزو[b]پیران متناظر با بازده بالای ۹۰٪ سنتز شده‌اند. اما وقتی که از ۴-متیلبنزآلدهید یا ۴-متوکسیبنزآلدهید به عنوان ماده اولیه استفاده شده است، واکنش در ۴۰ دقیقه کامل شده است و محصولات تتراهیدروبنزو[b]پیران متناظر با بازده ۸۰٪ سنتز شده‌اند. همچنین محصول حاصل از ۳-نیتروبنزآلدهید با زمان کمتر (۱۰ دقیقه) و بازده بالاتری (۹۸٪) نسبت به محصول حاصل از ۳-هیدروکسیبنزآلدهید (در مدت زمان ۲۰ دقیقه و با بازده ۹۶٪) حاصل شده است که اختلاف قابل توجهی با هم ندارند. زیرا تأثیر گروه‌های الکترون‌کشنده یا الکترون‌دهنده در

موقعیت پارا بیشتر از تأثیر گروه‌های الکترون‌کشنده یا الکترون‌دهنده در موقعیت متا است. این واقعیت به علت افزایش تأثیر رزونانس در موقعیت پارا نسبت به موقعیت متا می‌باشد. به این معنی که تأثیر رزونانس در موقعیت‌های اورتو و پارا نسبت به موقعیت متا بیشتر است. همچنین با توجه به اینکه با افزایش فاصله، اثرات القایی به شدت کاهش می‌یابند، استخلاف‌های موقعیت متا و پارا کمتر تحت تأثیر اثرات القایی قرار می‌گیرند اما گروه‌های الکترون‌دهنده یا الکترون‌کشنده در موقعیت اورتو، به طور هم‌زمان تحت تأثیر اثرات القایی و رزونانس هستند. همچنین وقتی که از ۴-(دی‌متیل‌آمینو)بنزآلدهید استفاده شده است، محصول تتراهیدروبنزو[b]پیران متناظر تنها در مدت زمان ۱۵ دقیقه با بازده ۹۸٪ سنتز شده است که می‌تواند به علت چرخش پیوند C(sp²)-N در اثر دافعه گروه‌های متیل با هیدروژن‌های موقعیت اورتو باشد. در اثر چرخش پیوند C-N، اوربیتال حامل جفت الکترون غیر پیوند نیتروژن بر صفحه حلقه آروماتیک عمود می‌شود و امکان رزونانس با حلقه آروماتیک را نخواهد داشت. بنابراین گروه Me₂N به عنوان یک گروه الکترون‌کشنده از طریق اثرات القایی عمل کرده است. زیرا الکترونگاتیوی نیتروژن از کربن بیشتر است. همه محصولات با بازده بالا در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 سنتز شدند.

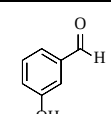
۳-۳- بررسی ساختار تتراهیدروبنزو[b]پیران‌های سنتز شده در حضور Zr(O)-HBHCTA@KIT-6

برای بررسی همسان‌گزینی نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6، واکنش سه‌جزئی بین ترفتالدهید، مالونونیتریل و دیمدون بررسی شد. ترفتالدهید دارای دو گروه عاملی آلدهیدی کاملاً یکسان می‌باشد که یک گزینه مناسب برای بررسی همسان‌گزینی این کاتالیزگر در سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران است. همانطور که در طرح ۶ و جدول ۳ (ردیف ۱۲) مشاهده می‌شود، تنها یکی از گروه‌های عاملی آلدهیدی در حضور این نانوکاتالیزگر منجر به تشکیل تتراهیدروبنزو[b]پیران شده است و گروه دیگر به صورت گرینشی بدون تغییر باقی‌مانده است. همچنین از بین محصولات احتمالی، تنها یک محصول سنتز شده است.

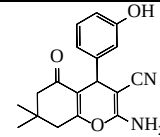
جدول ۳. سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[۱,۲-ب]پیران‌ها در حضور کاتالیزور Zr(O)-HBBCTA@KIT-6

منبع	نقطه ذوب (°C)	راندمان (%)	زمان (دقیقه)	محصول	آلدهید	ردیف
[۴۹]	۲۳۶-۲۳۴	۹۰	۲۵			۱
[۴۱]	۲۰۴-۲۰۲	۹۸	۱۵			۲
[۴۲]	۲۲۰-۲۱۸	۹۸	۱۵			۳
[۴۳]	۱۷۴-۱۷۲	۹۶	۱۵			۴
[۴۱]	۲۰۶-۲۰۴	۸۵	۱۵			۵
[۴۴]	۲۰۶-۲۰۴	۸۰	۴۰			۶
[۴۵]	۱۹۶-۱۹۴	۸۰	۴۰			۷
[۴۲]	۲۰۴-۲۰۱	۹۸	۱۰			۸
[۴۶]	۱۹۷-۱۹۴	۹۰	۱۵			۹
[۴۷]	۱۹۷-۱۹۴	۹۸	۱۵			۱۰

۲۰	۹۶	۲۲۳-۲۲۶	[۴۴]
۲۵	۸۵	۱۸۷-۱۹۰	-

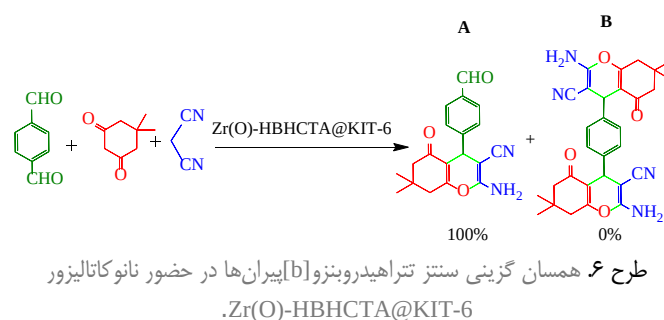


۱۱

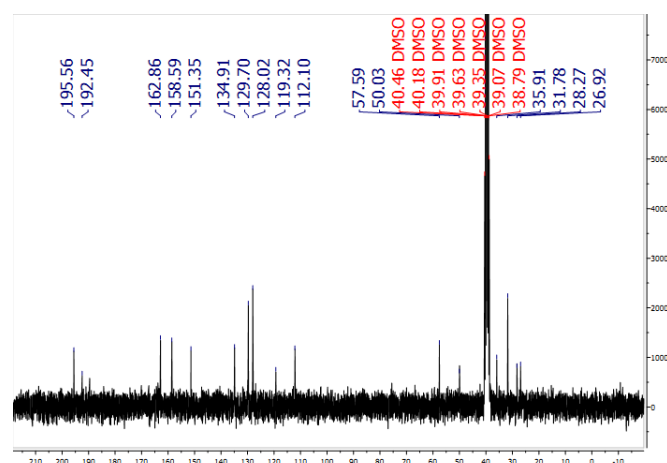


۱۲

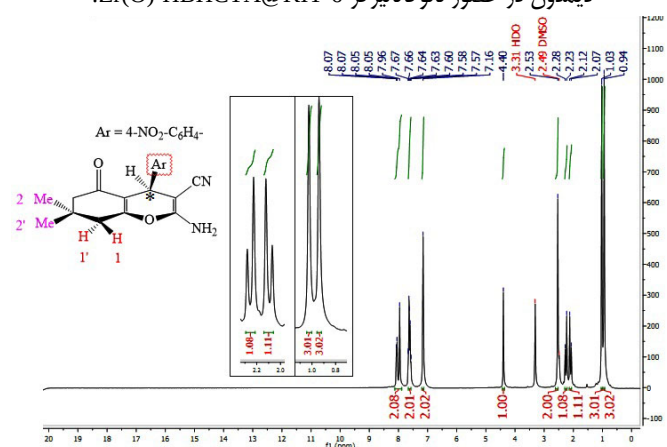
سنتز شده از تراکم ۴-نیتروبنزالدهید، مالونونتریل و دیمدون در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 در شکل ۶ نشان داده شده است. مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران دارای یک مرکز کایرال در ساختار خود هستند که در شکل ۶ با "*" نشانه گذاری شده است. بنابراین هیدروژن ۱ و هیدروژن ۱' نسبت به هم دیاسترئوتاپیک هستند. گروه های دیاسترئوتاپیک به مراکز



همسان گزینی این نانوکاتالیزگر در سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران با استفاده از طیف سنجی NMR و خواص فیزیکی مانند نقطه ذوب محصولات اثبات شد. طیف ^{13}C NMR محصول سنتز شده از تراکم تریتالدهید، مالونونتریل و دیمدون در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 در شکل ۵ نشان داده شده است. اگر محصول A سنتز شود، باید در طیف ^{13}C NMR محصول، ۱۶ پیک مشاهده شود. اما اگر محصول B سنتز شود، به دلیل تقارن محصول و حذف گروه های عاملی آلدهیدی، باید ۱۳ پیک مشاهده شود. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، در طیف ^{13}C NMR محصول، ۱۶ پیک مشاهده شده است. علاوه بر این، در طیف ^{13}C NMR محصول، پیک مربوط به کربن آلدهیدی که به صورت گزینشی واکنش نداده است در ناحیه ۱۹۲/۴ ppm دیده می شود که نشان می دهد محصول A به صورت گزینشی سنتز شده است. اما اگر محصول B سنتز شده بود، این پیک در طیف ^{13}C NMR محصول دیده نمی شود. بنابراین می توان گفت که تنها محصول A به صورت گزینشی سنتز شده است. علاوه بر این، نقطه ذوب محصول A برابر ۱۸۷-۱۹۰ °C به دست آمده است در حالیکه نقطه ذوب محصول B حدود ۲۶۰ °C [۴۵ و ۴۸] گزارش شده است.



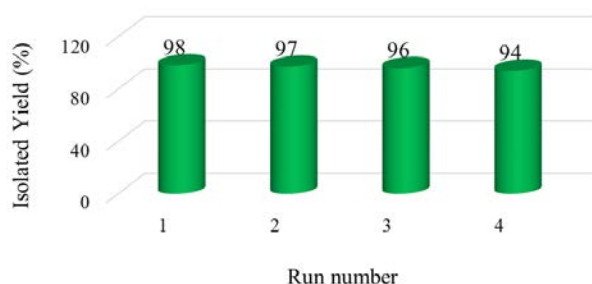
شکل ۵. طیف ^{13}C NMR محصول سنتز شده از تراکم تریتالدهید، مالونونتریل و دیمدون در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6.



شکل ۶. طیف ^1H NMR محصول سنتز شده از تراکم ۴-نیتروبنزالدهید، مالونونتریل و دیمدون در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6.

۳-۵- بازیافت و استفاده مجدد از نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 در سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها

برای بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 در سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران، واکنش سه جزئی شامل ۴-کلروبنزالدهید با دیمدون و مالونونیتریل به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. واکنش نمونه در شرایط بهینه (جدول ۲) تکرار شد و در پایان هر واکنش، نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 با استفاده از سانتریفیوژ بازیافت شد. کاتالیزگر بازیافت شده در مرحله بعدی مورد استفاده مجدد قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 می‌تواند حداقل تا ۴ بار بدون کاهش قابل توجهی در فعالیت استفاده مجدد شود.



شکل ۷. بازیافت و استفاده مجدد از نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6.

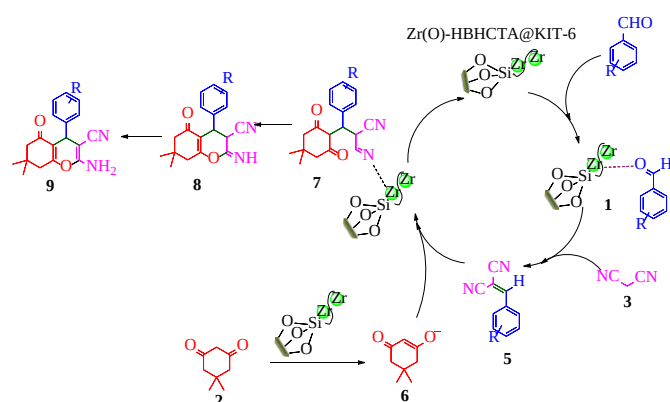
۳-۶- مقایسه نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 با کاتالیزگرهای قبلی در سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران

به منظور بررسی کارایی کاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6، واکنش سه جزئی ۴-کلروبنزالدهید، دیمدون و مالونونیتریل در حضور Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 با کاتالیزگرهای گزارش شده قبلی مقایسه شد. نتایج این مقایسه در جدول ۴ خلاصه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود در این روش، محصول با بازده بالاتر و در زمان کوتاه‌تر سنتز شده است. همچنین این کاتالیزگر به آسانی از مخلوط واکنش بازیافت و استفاده مجدد می‌شود. درحالی‌که برخی از کاتالیزگرهای قبلی قابل بازیافت و استفاده مجدد نیستند.

مشابهی متصل هستند اما از نظر شیمی فضایی متفاوت هستند. بنابراین هیدروژن‌های ۱ و ۱' در طیف $^1\text{H NMR}$ جابجایی شیمیایی متفاوتی دارند و توسط هم شکافته می‌شوند. این دو هیدروژن با یک ثابت کوپلاژ دویپوندی ($^2J_{\text{H-H}} = 20 \text{ Hz}$) به صورت دو پیک دوشاخه در ناحیه ۲/۲-۱۲/۰۷ ppm و ۲/۲-۲۸/۲۳ ppm نمایان شده‌اند. همچنین گروه Me و Me' نسبت به هم دیاستروئوتاپیک هستند. بنابراین، این گروه‌های متیل در طیف $^1\text{H NMR}$ جابجایی شیمیایی متفاوتی دارند و به صورت دو پیک تک‌شاخه در ناحیه ۰/۹۴ ppm و ۱/۰۳ ppm نمایان شده‌اند.

۳-۴- مکانیسم سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6

طرح ۷ مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور کاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 نشان داده است [۴۹]. در این مکانیسم، ابتدا گروه عاملی کربونیل در اثر برهمکنش با کاتالیزگر، فعال شده و سپس با مالونونیتریل واکنش تراکمی انجام می‌دهد. در این مرحله، حدواسط آریلیدین مالونونیتریل حاصل می‌شود. همچنین، دیمدون در حضور نانوکاتالیزگر (در اثر توتومری شدن) به فرم انولی آن تبدیل می‌شود که با یک تراکم مایکل به آریلیدین مالونونیتریل حمله می‌کند. در این مرحله یک حدواسط تشکیل می‌شود که در نهایت با بسته شدن حلقه پیران و جابجایی هیدروژن، محصول تتراهیدروبنزو[b]پیران سنتز می‌شود.



طرح ۷. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها در حضور نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6.

از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و هم با محیط زیست سازگار است و با اصول شیمی سبز مطابقت دارد. بنابراین Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 می‌تواند به عنوان یک کاتالیزگر مناسب در سنتز ترکیبات مختلف آلی، دارویی و زیستی استفاده شود. از مزایای قابل توجه این روش می‌توان به روش کار ساده، زمان واکنش کوتاه، بازده بالا محصول و سازگار با محیط زیست اشاره کرد.

قدردانی

نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی از دانشگاه ایلام برای فراهم آوردن امکانات لازم برای این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

مراجع

1. S. Sibous, A. Ouass, D.E. Mekkaoui, F. El Hajri, A. Hatim, A. Elouahli, H. Anahmadi, Y. Lemallam, R. Hsissou, Z. Benzekri, Z. Hatim, N.E.H. Mustaphi, E.H. Rifi, A. Souizi, S. Boukhris, Polyhedron 277, 117565 (2025).
2. A. Domling, W. Wang, K. Wang, Chem. Rev. 112, 3083 (2012).
3. B. Mashhourzad, B. Zeynizadeh, Nanoscale Adv. 7, 3701 (2025).
4. S. Zhi, X. Ma, W. Zhang, Org. Biomol. Chem. 17, 7632 (2019).
5. C. S. Graebin, F. V. Ribeiro, K. R. Rogério, A. E. Kümmerle, Curr. Org. Synth. 16, 855 (2019).
6. A. Rezvanian, E. Mardi, P. Shiri, J. Mol. Struct. 1334, 141768 (2025).
7. M. Hajihasani Bafghi, A. Bamoniri, B.B.F. Mirjalili, Sci. Rep. 15, 14167 (2025).
8. B. Maleki, S. Sedigh Ashrafi, P. Ghamari Kargar, A. Alipour, Z. Pahnavar, P. Ebrahimzadeh. Sci. Rep. 14, 30940 (2024).

جدول ۴. مقایسه کارایی کاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 با کاتالیزگرهای گزارش شده قبلی در واکنش سه جزئی ۴-کلروبنزآلدهید، دیمدون و مالونونیتریل.

ردیف	کاتالیزور	شرایط واکنش	زمان (دقیقه)	راندمان (%)	منبع
۱	Fe(ClO ₄) ₃ /SiO ₂	H ₂ O, Reflux	۱۰۵	۹۳	[۴۴]
۲	HMS/Pr-Rh-Zr	PEG, 80 °C	۲۰	۹۰	[۴۵]
۳	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Propyl-ANDSA	H ₂ O, Reflux	۳۰	۸۳	[۴۸]
۴	MCM-41@ASS-La	H ₂ O, 80 °C	۲۵	۹۳	[۴۹]
۵	urea	H ₂ O:EtOH, 25 °C	۱۸۰	۸۷	[۵۰]
۶	[SiO ₂ -caf.]HSO ₄	solvent free, 100 °C	۱۵	۹۰	[۵۱]
۷	p-dodecylbenzenesulfonic acid	H ₂ O, Reflux	۲۴۰	۶۹	[۵۲]
۸	ionic liquid [Ch][OH]	H ₂ O, 80 °C	۱۲۰	۸۷	[۵۳]
۹	[MPIIm][HSO ₄]@SBA-15	H ₂ O, 45 °C	۱۲۰	۹۰	[۵۴]
۱۰	HMS/Pr-Xa-Ni	H ₂ O:EtOH, 80 °C	۴۰	۹۱	[۵۵]
۱۱	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ .12H ₂ O (Alum)	EtOH, 80 °C	۱۲۰	۹۴	[۵۶]
۱۲	Zr(O)-HBHCTA@KIT-6	H ₂ O:EtOH, 80 °C	۱۵	۹۸	این کار

۴- نتیجه گیری

در این کار ابتدا مزوخره KIT-6 با روشی ساده سنتز و سپس سطح آن اصلاح شد. در ادامه، کمپلکس زیرکونیوم اکسید بر روی آن تثبیت شد (Zr(O)-HBHCTA@KIT-6). نانوکاتالیزگر Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 با استفاده از روش‌های SEM، BET، WDX و XRD شناسایی شد. طبق آنالیز BET، این کاتالیزگر دارای مساحت سطح بسیار زیادی (۴۵۸/۷۷ متر مربع بر گرم) است که فعالیت کاتالیزگری بالایی را فراهم می‌کند. در ادامه، کاربرد کاتالیزگری آن در سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران مطالعه شد. این کاتالیزگر علاوه بر اینکه فعالیت بسیار خوبی برای سنتز ترکیبات تتراهیدروبنزو[b]پیران نشان داد، بلکه گزینش‌پذیری بسیار خوبی هم در این مطالعه نشان داد. آلدئیدهای دارای گروه الکترون‌کشنده واکنش‌پذیری بیشتری در سنتز تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها نشان دادند. علاوه بر این موارد، این کاتالیزگر به راحتی بازیافت و برای چندین بار استفاده مجدد می‌شود که اهمیت آن را چند برابر می‌کند زیرا هم

23. B. Maleki, A. Jamshidi, S. Peiman, M. R. Housaindokht, *Polycycl. Aromat. Comp.* 44, 994 (2024).
24. R. Bakhshali-Dehkordi, M. A. Ghasemzadeh, J. Safaei-Ghomi, *Appl. Organomet. Chem.* 34, e5721 (2020).
25. K. Ojaghi Aghbash, N. Noroozi Pesyan, H. Batmani, *Appl. Organomet. Chem.* 33, e522 (2019).
26. Y. Abdollahi Kheradmand, F. Salimi, A. Oji Moghanlou, *Catal. Lett.* 154, 3054 (2024).
27. A. M. Bistgani, L. Moradi, *Microporous Mesoporous Mater.* 372, 113113 (2024).
28. K. Rabiei, S. Niyazi, *Polycycl. Aromat. Comp.* 43, 3473 (2023).
29. D. Azarifar, Y. Abbasi, M. Jaymand, M. A. Zolfigol, M. Ghaemi, O. Badalkhani, *J. Organomet. Chem.* 895, 55 (2019).
30. Z. Esam, M. Akhavan, A. Bekhradnia, *Appl. Organomet. Chem.* 35, e6005 (2021).
31. M. Daraie, R. Mirsafaei, M. M. Heravi, *Curr. Org. Synth.* 16, 145 (2019).
32. A. Jabbari, P. Moradi, B. Tahmasbi, *RSC Adv.* 13, 8890 (2023).
33. B. Tahmasbi, P. Moradi, M. Darabi, *Nanoscale Adv.* 6, 1932 (2024).
34. M. Darabi, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, A. Ghorbani-Choghamarani, *RSC Adv.* 13, 12572 (2023).
35. R. Kishor, S. B. Singh, A. K. Ghoshal, *Int. J. Hydrog. Energy* 43, 10376 (2018).
9. F. Heidarizadeh, B. Kheirollah, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* (2025)
<https://doi.org/10.1007/s11144-025-02877-1>
10. F. Mohamadpour, H. Kamyab, S. Chelliapan, A.M. Amani, *Org. Prep. Proced. Int.* 57, 239 (2025).
11. H. K. Beker, Ş. Kaban, *Curr. Org. Synth.* 21, 292 (2024).
12. Z. Shahbazarab, M. Nasr-Esfahani, M. Montazerozohori, *React. Chem. Eng.* (2025)
<https://doi.org/10.1039/D4RE00617H>
13. R. Javahershenas, A. Makarem, K. D. Klika, *RSC Adv.* 14, 5547 (2024).
14. N. Isambert, M. d. M. S. Duque, J.-C. Plaquevent, Y. Genisson, J. Rodriguez, T. Constantieux, *Chem. Soc. Rev.* 40, 1347 (2011).
15. L. R. Melo, W. A. Silva, *Curr. Green Chem.* 3, 120 (2016).
16. B. A. Neto, R. O. Rocha, A. A. Lapis, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 35, 100608 (2022).
17. J. Yu, F. Shi, L.Z. Gong, *Acc. Chem. Res.* 44, 1156 (2011).
18. S. M. Chinchkar, J. D. Patil, S. N. Korade, G. S. Gokavi, R. V. Shejawal, D. M. Pore, *Lett. Org. Chem.* 14, 403 (2017).
19. S. Momeni, R. Ghorbani-Vaghei, *RSC Adv.* 14, 21608 (2024).
20. P. Patil, S. Kadam, D. Patil, P. More, *J. Mol. Liq.* 345, 117867 (2022).
21. F. Mohamadpour, *Sci. Rep.* 13, 11485 (2023).
22. A. Kakeshpour, A. Moradi, M. Maghsoodlou, F. Moradi, *J. Pharm. Res. Int.* 36, 13 (2024).

48. H. Sanati, Z. Karamshahi, R. Ghorbani-Vaghei, *Res. Chem. Intermed.* 45, 709 (2019).
49. M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, M. Darabi, Y. Abbasi Tyula, S. Gholami, M. Khanmoradi, M. Koolivand, *J. Porous Mater.* 31, 511 (2024).
50. G. Brahmachari, B. Banerjee, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2, 411 (2014).
51. M. Bakherad, A. Keivanloo, E. Moradian, A.H. Amin, R. Doosti, M. Armaghan, *J. Iran Chem. Soc.* 15, 2811 (2018).
52. E. Sheikhhosseini, D. Ghazanfari, V. Nezamabadi, *Iran. J. Catal.* 3(4), 197 (2013).
53. H. Hu, F. Qiu, A. Ying, J. Yang, H. Meng, *Int. J. Mol. Sci.* 15(4), 6897 (2014).
54. S. Rostamnia, A. Hassankhani, H. Golchin Hossieni, B. Gholipour, H. Xin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 395, 463 (2014).
55. S. Abdolahi, F. Gholamian, M. Hajjami, *Sci. Rep.* 12, 22108 (2022).
56. A.A. Mohammadi, M.R. Asghariganjeh, A. Hadadzahmatkesh, *Arab. J. Chem.* 10, S2213 (2017).
36. M. Darabi, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, *Inorg. Chem. Commun.* 177, 114454 (2025).
37. E. Mohseni, A. Ghorbani-Choghamarani, B. Tahmasbi, M. Norouzi, M. Akbari, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2025) <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03532-3>
38. M. Akbari, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, A. Ghorbani-Choghamarani, *Appl. Organomet. Chem.* 38, e7317 (2024).
39. M. Akbari, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, A. Ghorbani-Choghamarani, *Inorg. Chem. Commun.* 160, 111852 (2023).
40. F. He, J. Luo, S. Liu, *J. Chem. Eng.* 294, 362 (2016).
41. D. Elhamifar, Z. Ramazani, M. Norouzi, R. Mirbagheri, *J. Colloid Interface Sci.* 511, 392 (2018).
42. F. Sameri, A. Mobinikhaledi, M.A. Bodaghifard, *Silicon* 14, 1395 (2022).
43. T. Shamsi, A. Amoozadeh, S. M. Sajjadi, E. Tabrizian, *Appl. Organomet. Chem.* 31, e3636 (2017).
44. F. K. Behbahani, M. Naderi, *Russ. J. Gen. Chem.* 86(12), 2804 (2016).
45. S. Abdolahi, M. Hajjami, F. Gholamian, *Res Chem Intermed* 47, 1883 (2021).
46. B. Maleki, H. Eshghi, M. Barghamadi, N. Nasiri, A. Khojastehnezhad, S. Sedigh Ashrafi, O. Pourshiani, *Res. Chem. Intermed.* 42, 3071 (2016).
47. S. Gurumurthi, V. Sundari, R. Valliappan, *J. Chem.* 6, S466 (2009).



Schiff base complex of 2-(2-hydroxybenzylidene)hydrazine-1-carbothioamide containing zirconium oxide on mesoporous KIT-6 as a selective and recyclable nanocatalyst for the synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans

Elham Mohseni, Bahman Tahmasbi*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, P. O. Box 69315516, Ilam, Iran.

Abstract: In this work, the 2-(2-hydroxybenzylidene)hydrazine-1-carbothioamide (HBHCTA) as ligand was synthesized from the condensation reaction between hydrazine carbothioamide and 2-hydroxybenzaldehyde. Also, mesoporous KIT-6 was synthesized by a simple method using P123, tetraethyl orthosilicate (TEOS, as a silica source) and n-butanol. Then, the surface of mesoporous KIT-6 was modified by 3-iodopropyl trimethoxysilane (IPTMS) and then functionalized by HBHCTA. Finally, zirconium oxide was immobilized on the surface of modified KIT-6, which was named Zr(O)-HBHCTA@KIT-6. The Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 nanocatalyst was characterized using SEM, WDX, BET and XRD techniques. Then, the catalytic application of Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 was investigated in the selective synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives. A green solvent was used to synthesize tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives in the presence of this nanocatalyst. All tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives were synthesized with high yields and in very short reaction times in the presence of this nanocatalyst. In addition, the Zr(O)-HBHCTA@KIT-6 nanocatalyst showed a good homoselectivity in the synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran compounds. The homoselectivity of this nanocatalyst was investigated using NMR spectroscopy and physical data such as melting point. This nanocatalyst has the ability to be reused without significant decreases in its performance in the synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives.

Keywords: Mesoporous KIT-6, Multicomponent reactions, Recyclable nanocatalyst, Tetrahydrobenzo[b]pyrans, Schiff-base complex.