



## سنتر ۳a، ۴- دی هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون در حضور CO<sub>2</sub> و نانو کاتالیزور NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

شیمیا صابری<sup>۱</sup>، راحله ژیانی<sup>۲\*</sup>، جمشید مهرزاد<sup>۱</sup>، علیرضا متولی زاده کاخکی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>گروه بیوشیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

<sup>۲</sup>مرکز تحقیقات فناوری و فراورش مواد نو، گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

<sup>۳</sup>گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۳/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۵/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۶/۱۳

### چکیده

در سال‌های اخیر، پیشرفت قابل توجهی در استفاده از CO<sub>2</sub> غیرسمی، قابل بازیافت، در دسترس و مقرون به صرفه برای تولید کامپوزیت‌های آلی حاصل شده است. هدف این پژوهش سنتز نانوذره NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و بررسی عملکرد آن‌ها بر واکنش سه جزئی و کارآمد ۳a، ۴- دی-هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون می‌باشد. تجزیه و تحلیل ساختار و مورفولوژی نانوذرات (NPs) توسط آنالیزهای EDX، TEM، SEM، FT-IR و XRD انجام و تأثیر پارامترهای مختلف مانند حلال، دما، زمان، مقدار کاتالیزور و سوبسترا بر روند واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد واکنش ۳a، ۴- دی هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون، در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، ۸ mg کاتالیزور NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و بدون حلال در حضور آلکین‌های الکترون دهنده دارای ۹۴٪ راندمان بود. کاتالیزور قابلیت بازیافت مجدد را دارند، نانو کاتالیزور NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> توسط یک مغناطیس از حلال جدا می‌شود. بعد از ۱۰ بار استفاده عملکرد آن‌ها کاهش کمی داشت. نانوذرات مورد استفاده دارای خواص برجسته‌ای از جمله دوام حرارتی، خواص مکانیکی بالا، مکان‌های فعال خوب و سطح تماس بسیار زیاد، امکان استفاده در چندین واکنش را داشتند.

واژه های کلیدی: نانوذرات، CO<sub>2</sub>، واکنش سه جزئی، کاتالیزور، NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### ۱. مقدمه

رویکرد شیمی سبز فوتوکاتالیز در زمینه تخریب آلودگی، به دلیل روش سودمند و عملکرد عالی در کانی‌سازی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تحقیقات زیادی برای ایجاد فوتوکاتالیست‌های سبز واکنش گر نور مرئی، به منظور افزایش استفاده از نور

\*عهده دار مکاتبات: راحله ژیانی

نشانی: گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

پست الکترونیک: E-mail: r\_zhiani2006@yahoo.com

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۲۸۹

خورشید برای تخریب آلاینده‌ها انجام شده است [۶-۱]. در سال‌های اخیر، پیشرفت قابل توجهی در استفاده از CO<sub>2</sub> غیرسمی، قابل بازیافت، در دسترس و مقرون به صرفه برای تولید کامپوزیت‌های آلی حاصل شده است. یکی از نگرانی‌های قابل توجه دانشگاه و صنعت تبدیل CO<sub>2</sub> به کالاهای پیشرفته و تثبیت فرایندها توسط CO<sub>2</sub> می‌باشد. تلاش‌های قابل توجهی برای سنتز کربنات‌های حلقوی از طریق حلقه افزایشی CO<sub>2</sub> به اکسیران‌ها انجام شده است. امروزه، واکنش‌ها توسط کاتالیزورهای مختلف فلزی (مانند Cu, Ti, Pd, Ni, Zn, Ag و Co) با قابلیت استفاده مجدد سنتز شده اند تا به عنوان کاتالیزور موثر عمل کنند [۱۳-۷]. در واکنش‌های چند جزئی معمولاً از ایزوسیانیدها برای سنتز کامپوزیت‌های هتروسیکلیک حاوی نیتروژن به عنوان ترکیب‌های مهمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵-۱۴]. در حلال‌های آلی ایزوسیانیدها انحلال پذیر خوبی دارند، اما انحلال پذیری CO<sub>2</sub> کم است. درحالی‌که با افزایش دما حلالیت گاز CO<sub>2</sub> کاهش پیدا می‌کند، و ترکیب CO<sub>2</sub> در واکنشی چند جزئی مشکل است [۱۸-۱۶]. مولکول‌های هتروسیکلیک ۳a، ۴- دی‌هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران-۱ (۳H)-ا-ون زیرمجموعه کلیدی طیف وسیعی از داروهای تجاری و همچنین مولکول‌های بیولوژیک هستند. آنها چارچوب اصلی داروهای ضد فشارخون مانند کلوپریدون، پلانسرین، کتانسرین و همچنین داروهای ضد روان‌پریشی مانند تیوپریدون و بلاپریدون هستند [۲۱-۱۹].

هدف از این پژوهش بررسی روش سنتز ۳a، ۴- دی‌هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران-۱ (۳H)-ا-ون در حضور نانو کاتالیست جدید NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، برای تعیین شرایط بهینه واکنش‌ها تاثیر دما، زمان، مقدار کاتالیزور، حلال و... مورد مطالعه قرار گرفت و در نهایت قابلیت بازیافت کاتالیزور بررسی شده است.

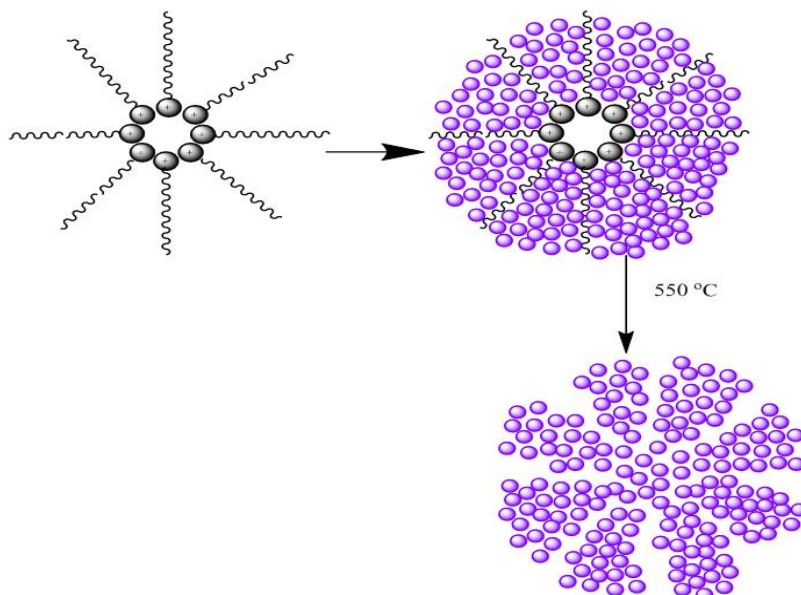
## ۲. مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی از Fluka و Merck با خلوص بالا خریداری شد. نقاط ذوب در لوله موئین با استفاده از دستگاه Electrothermal 9100 تعیین شد. طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) توسط VERTEX 70 ثبت شد. اندازه ذرات و ساختار نانوذره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) CM10 (فیلیپس در ۱۰۰ کیلوولت، مشاهده شد. داده‌های پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از مدل Bruker D8 Advance با تشعشع Cuka به دست آمد. تعیین خلوص محصولات و نظارت بر واکنش توسط TLC بر روی صفحات پلی‌گرام سیلیکاژل SILG/UV 254 انجام شد.

### ۲-۱. سنتز نانوذرات NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

۱- پنتانول (۲۰ میلی لیتر)، سیکلو هگزان (۵۰۰ میلی لیتر)، آب (۱/۲ میلی لیتر)، کبالت (II) نیترات. ۶آبه (۵ میلی لیتر)، نیکل (II) نیترات. ۶آبه (۲/۲ میلی لیتر) باهم مخلوط شد. سپس ترکیبی از محلول ستیل پیریدینیم بروماید (۱/۲ گرم) و ۲ میلی لیتر اسید اسکوربیک ۰/۰۵ مولار اضافه و به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ترکیب شدند. محلول حاصله را به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد در یک راکتور هیدروترمال مهر و موم شده با تفلون حرارت داده و بوسیله سانتریفیوژ نانوذرات

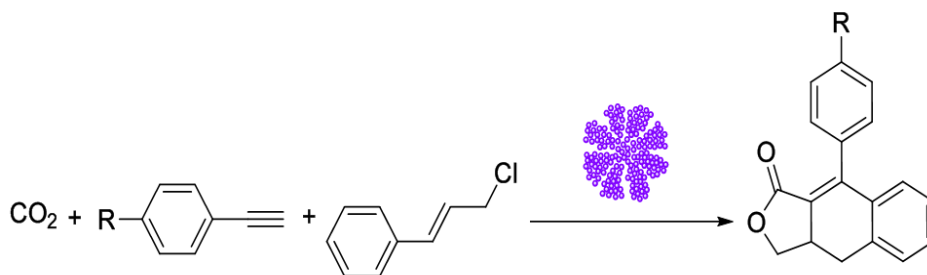
رشته‌ای از  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  از محلول جداسازی شد و با استون و آب دیونیزه شستشو داده و در آون خشک شد. در انتها برای کلسینه کردن محصول را در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد (شکل ۱).



شکل ۱. تصویر ساده شده از آماده سازی فیبری  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  NPs

## ۲-۲. روش عمومی سنتز ۳a، ۴-دی‌هیدروفتو[۲،۳-c]فوران-۱-(۳H)-اون

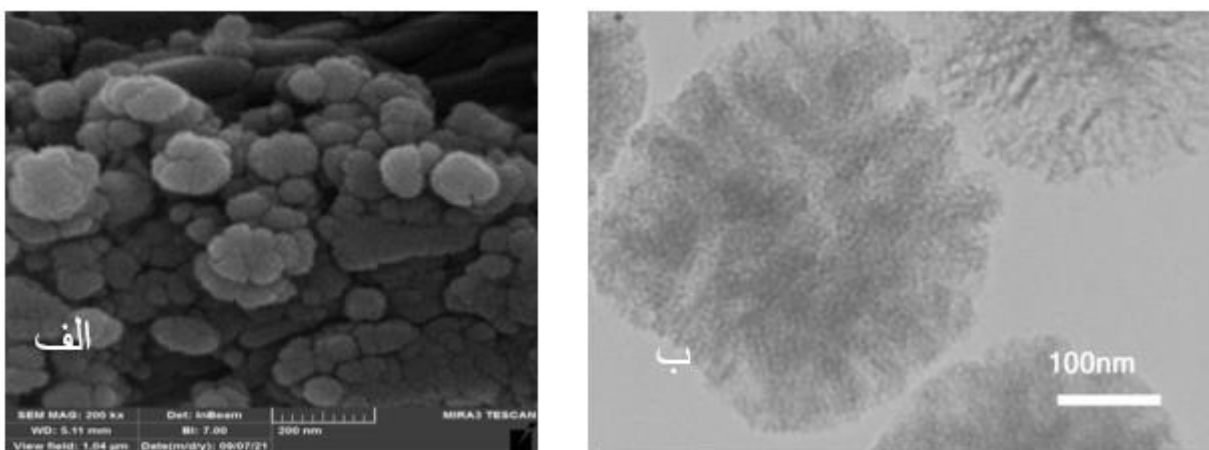
یک مخلوط از سینامیل کلرید (۱/۳ میلی مول)، فیل استیلن (۱/۳ میلی مول)،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (۱/۵ میلی مول)، و  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  NPs (۸ میلی گرم) در معرض فشار ثابت کربن دی اکسید قرار گرفت. واکنش در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت بدون حلال گذاشته شد. پس از سرد شدن، محصول حاصله در یک ظرف ۶۰ میلی لیتری قرار داده و متانول اضافه و کاتالیزور  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  NPs توسط یک مغناطیس جدا و حلال توسط روتاری حذف شد. برای خالص سازی بهتر محصول با استفاده از حلال n-هگزان / اتیل استات تبلور مجدد شد. همچنین روند واکنش با TLC که شامل حلال ۱۵٪ اتیل استات / هگزان می‌باشد مورد بررسی قرار گرفت. (شکل ۲).



شکل ۲. واکنش ۳a، ۴-دی‌هیدروفتو[۲،۳-c]فوران-۱-(۳H)-اون، از سینامیل کلرید،  $\text{CO}_2$ ، با آتکین ها در حضور کاتالیزور  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  NPs.

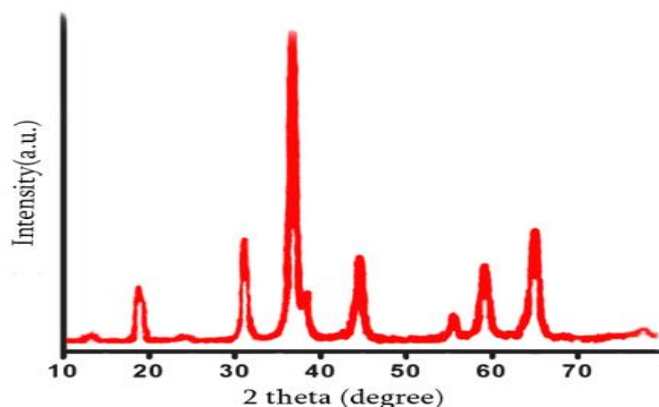
### ۳. نتایج و بحث

با استفاده از SEM و TEM شکل ۳ ساختار و مورفولوژی  $NiCo_2O_4$  مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که مشاهده می کنید نانوذرات فلزی  $NiCo_2O_4$  دارای ساختار کروی و فیبری با ابعاد ثابت می باشد. این نانوذرات حاوی کره هایی به قطر حدود ۵۰ نانومتر به شکل دیواره هایی وجود دارند که دسترسی راحت به سطح بالایی را فراهم می کنند. عکس های SEM و TEM آرایش منظم  $NiCo_2O_4$  را بدون تشکیل ذرات اضافی در خارج از  $NiCo_2O_4$  نشان دادند (شکل ۳).



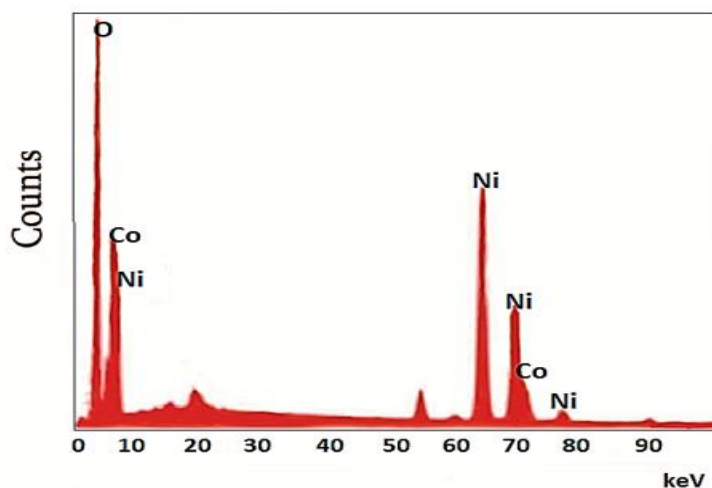
شکل ۳. تصاویر از  $NiCo_2O_4$  NPs (الف) SEM و (ب) TEM.

یک روش عالی برای تعیین ساختار کریستال و ابعاد متوسط کریستالی آنالیز XRD می باشد. در شکل ۴ آنالیز XRD، از نانو ساختار  $NiCo_2O_4$  NPs نشان داده شده است، با بررسی پیک های پراش و مقایسه آن با فلوریت خالص  $NiCo_2O_4$  NPs متوجه خواهیم شد که ناخالصی در این نانو ذره فلزی  $NiCo_2O_4$  سنتز شده وجود ندارد. و اینکه همه پیک های شکل ۴ با فلوریت خالص  $NiCo_2O_4$  هماهنگ بودند (JCPDS شماره ۲۰-۰۷۸۱) [۲۲].



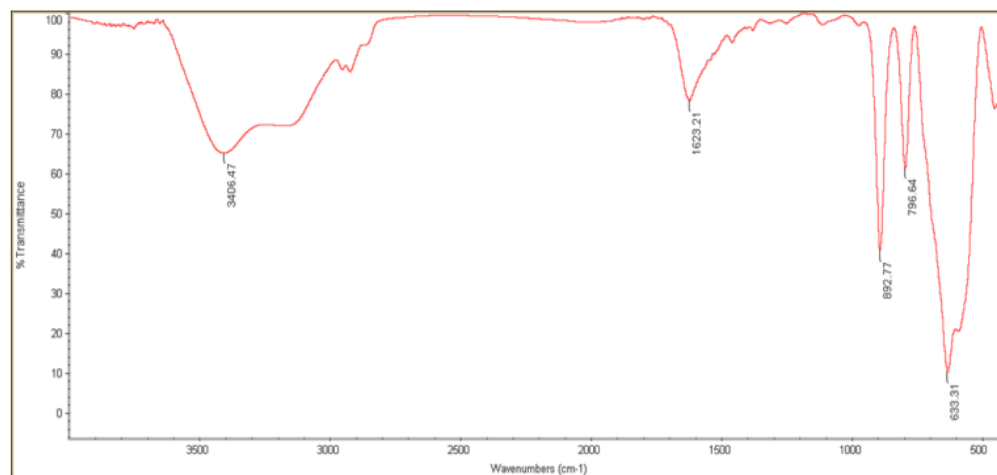
شکل ۴. تجزیه و تحلیل XRD فیبری نانوذرات  $NiCo_2O_4$ .

تجزیه و تحلیل EDX برای بررسی عناصر موجود در سطح  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  انجام شد. با بررسی شکل ۵ متوجه حضور سه عنصر اصلی Ni، Co و O خواهید شد که وجود ساختار مناسبی را برای  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  تایید می‌کند [۲۳].



شکل ۵. طیف EDX نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

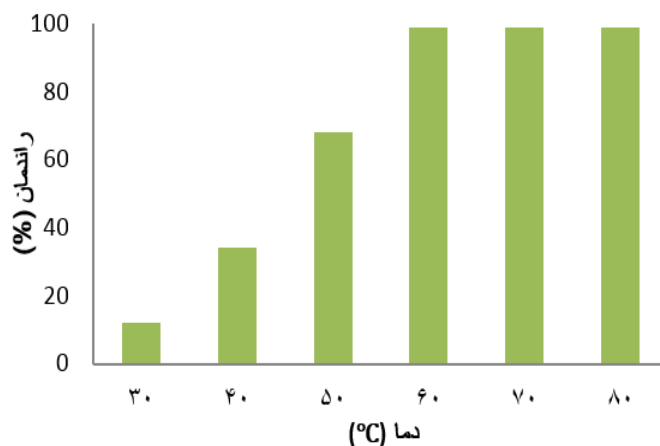
طیف FT-IR از نانوذره  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به آنالیز FT-IR وجود دو تاپیک بزرگ در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۶۳۳ و ۸۹۲، اوج ارتعاشات کششی پیوند (Ni-O) و (Co-O)، در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۰۶ گروه O-H را نشان می‌دهد (شکل ۳).



شکل ۶. طیف FT-IR نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

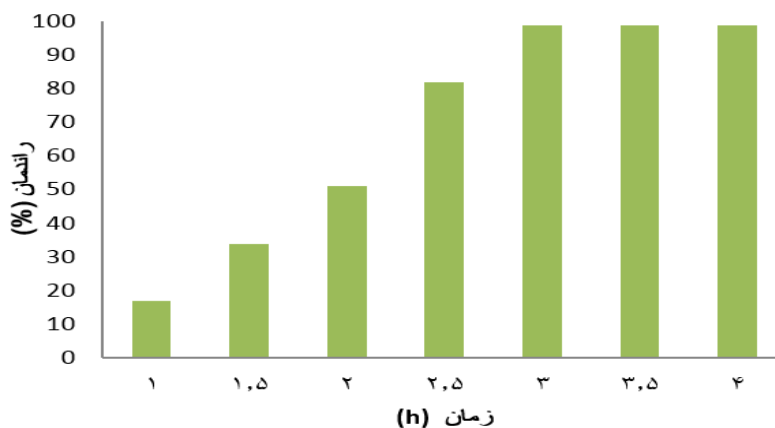
در این قسمت به بررسی واکنش ۳a، ۴- دی‌هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون در حضور  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  پرداخته شد. برای رسیدن به بهترین راندمان واکنش‌ها، تأثیر پارامترهای مختلف مانند حلال، دما، کمیت کاتالیزور و زمان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تأثیر شدید دما در شکل ۷ بر واکنش ۳a، ۴- دی‌هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون نشان داده شده است. عملکرد سنتز ۳a، ۴- دی-هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون با افزایش دما از ۳۰ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد راندمان واکنش افزایش یافته که دارای رابطه

مستقیم می‌باشد. با این وجود، راندمان واکنش در دمای  $60-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  تغییری نداشت. بنابراین بهترین و کمترین دما که دارای راندمان مناسبی برای سنتز  $3a$ ، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲، ۳- $c$ ]فوران-۱-(۳H)-اون، ۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌توان در نظر گرفت (شکل ۷).



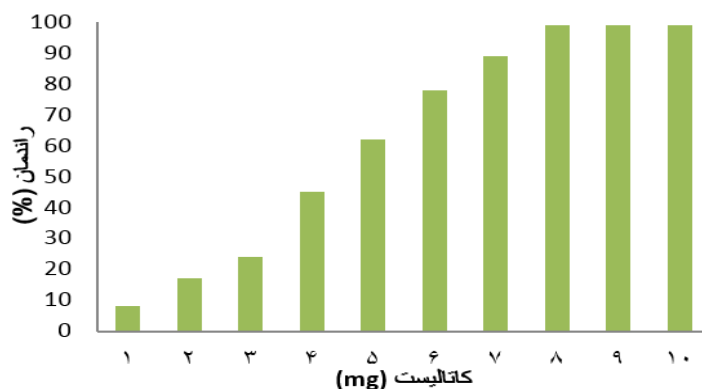
شکل ۷. اثر دما بر بازده سنتز  $3a$ ، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲، ۳- $c$ ]فوران-۱-(۳H)-اون

تاثیر دوره زمانی بر عملکرد  $3a$ ، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲، ۳- $c$ ]فوران-۱-(۳H)-اون تحت شرایط مشابه در شکل ۸ نشان داده شده است. راندمان واکنش از یک ساعت تا چهار ساعت مورد بررسی قرار گرفت. که با توجه به نتایج، با افزایش زمان واکنش به طور متوسط بازده واکنش افزایش یافت و نتیجه مطلوب در ۳ ساعت حاصل شد، که بعد ۳ ساعت راندمان تغییر چشمگیری نداشته است. بازده واکنش در عرض ۳ ساعت به ۹۴ درصد افزایش یافت. که به عنوان دوره ایده آل تلقی می‌شود.



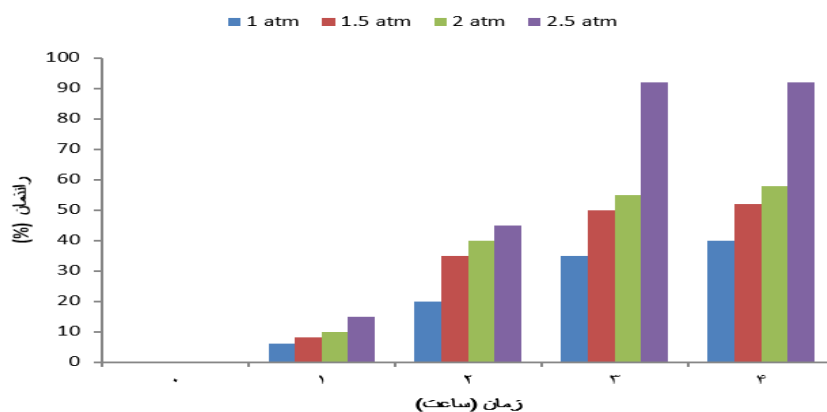
شکل ۸. تاثیر زمان بر روی  $3a$ ، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲، ۳- $c$ ]فوران-۱-(۳H)-اون

مطابق شکل ۹، واکنش  $3a$ ، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲، ۳- $c$ ]فوران-۱-(۳H)-اون با افزایش مقدار کاتالیزور از ۱ تا ۱۰ میلی‌گرم به ترتیب راندمان از ۸٪ به ۹۴٪ افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده افزایش جرم کاتالیزور باعث افزایش جرم محصول می‌شود. حضور ۸ میلی‌گرم  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  NPs منجر به عملکرد ۹۴٪ شد. افزایش بیشتر جرم کاتالیزور به طور قابل توجهی عملکرد محصول را تغییر نداد.



شکل ۹. تاثیر مقدار کاتالیزور بر تولید ۳a، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲،۳-c]فوران-۱-(۳H)-اون

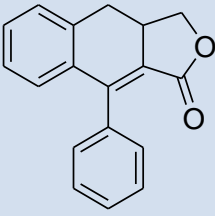
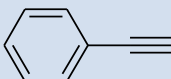
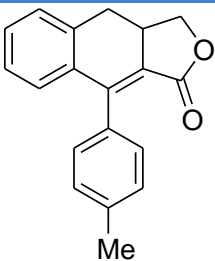
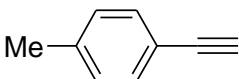
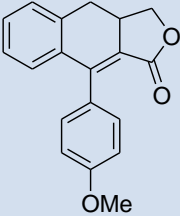
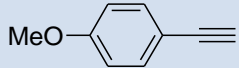
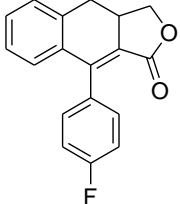
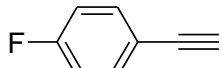
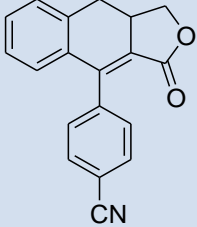

برای رسیدن به بازده ۳a، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲،۳-c]فوران-۱-(۳H)-اون مطابق با استانداردها، فشار  $\text{CO}_2$  اندازه گیری شد. راندمان بالاتر ۳a، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲،۳-c]فوران-۱-(۳H)-اون زمانی حاصل شد که فشار  $\text{CO}_2$  به دلیل افزایش سرعت واکنش و کاهش زمان مورد نیاز برای بدست آوردن مقدار مطلوب عملکرد ۳a، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲،۳-c]فوران-۱-(۳H)-اون افزایش یافت. بهترین بازده محصول در ۳ ساعت با فشار  $\text{CO}_2$  از ۲ تا ۲/۵ atm بدست آمد که نشان دهنده کاهش زمان واکنش اولیه (۵ ساعت) است. بنابراین، در حالی که افزایش فشار  $\text{CO}_2$  ممکن است مقادیر بالای ۲/۵ atm فشار  $\text{CO}_2$  یک نقطه ضعف به نظر برسد، برای ایجاد نتیجه مطلوب فرصت استفاده مجدد و بازیابی این عیب را ارزشمند می‌کند (شکل ۱۰).



شکل ۱۰. تاثیر نسبت فشار  $\text{CO}_2$  بر بازده ۳a، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲،۳-c]فوران-۱-(۳H)-اون با استفاده از  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  NPs به عنوان کاتالیزور.

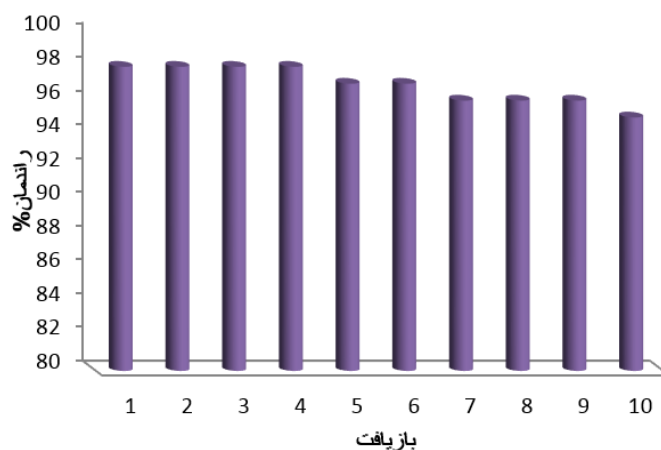
برای مشخص کردن عملکرد نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ، نحوه عملکرد کاتالیزور و راندمان محصول سایر مشتقات در شرایط بهینه، آلکین‌ها (۱/۳ میلی مول)، سینامیل کلرید (۱/۳ میلی مول)، و  $\text{CO}_2$  (۲/۵ atm) (۱/۵ میلی مول)،  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  NPs (۸ میلی گرم) در ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت بررسی شد. با توجه به ردیف‌های ۲ و ۳، آلکین‌های دارای گروه الکترون دهنده بیشترین راندمان را داشت (جدول ۱). علاوه بر این، واکنش ۳a، ۴-دی‌هیدرونیفتو[۲،۳-c]فوران-۱-(۳H)-اون بسیار کارآمد می‌باشد. همچنین گروه آلکین باعث کاهش چگالی الکترونی می‌شود.

جدول ۱. واکنش سینامیل کلرید، دی اکسید کربن و فنیل استیلین ها.

نقطه ذوب (°C) مطالعات دیگران	نقطه ذوب (°C)	بازده (%)	محصول	آلکین ها	ردیف
۱۵۸-۱۶۰ [۲۴]	۱۵۹-۱۶۲	۹۱			۱
۱۷۲-۱۷۴ [۲۴]	۱۷۰-۱۷۳	۹۲			۲
۱۷۲-۱۷۵ [۲۴]	۱۷۱-۱۷۳	۹۴			۳
۱۹۱-۱۹۳ [۲۴]	۱۸۹-۱۹۱	۸۷			۴
۱۸۹-۱۹۰ [۲۴]	۱۹۱-۱۹۳	۸۹			۵

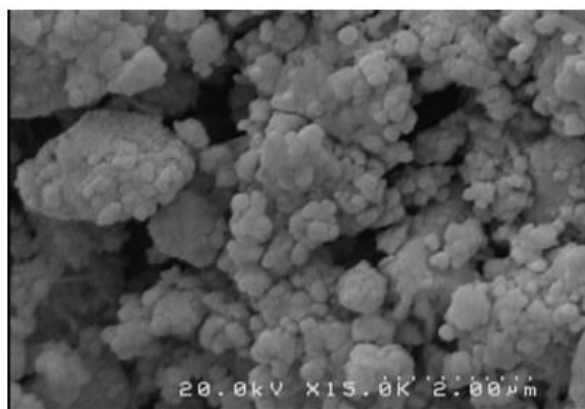


جداسازی راحت و قابلیت استفاده مجدد از ویژگی های قابل توجه یک کاتالیزور ناهمگن است. قابلیت استفاده مجدد نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  در واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  پس از اتمام هر واکنش جدا و شسته شدند. نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  عملکرد و بهره وری خود را پس از ۱۰ اجرای متوالی حفظ کرد. همچنین این نشان دهنده، تغییرات کمی در ساختار کاتالیزور می باشد (شکل ۱۱).



شکل ۱۱. قابلیت بازیافت کاتالیزور برای سستر ۳a، ۴- دی هیدرو نفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون

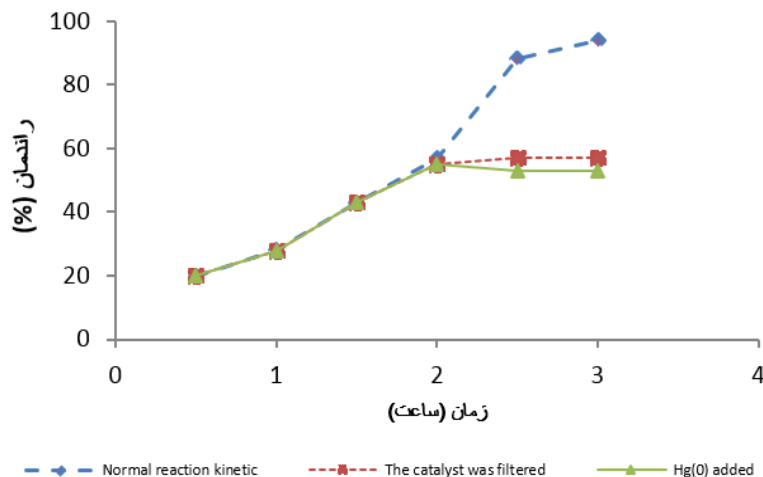
شکل ۱۲ تصاویر SEM نانوکاتالیزور  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  بعد ده بار بازیافت نشان می دهد. مورفولوژی کاتالیزور پس از ده بار استفاده مجدد تغییرات کمی نسبت به کاتالیزور تازه داشته است. این را می توان به قابلیت بازیافت قوی نسبت داد.



شکل ۱۲. تصاویر FE-SEM از نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  پس از ده بار استفاده

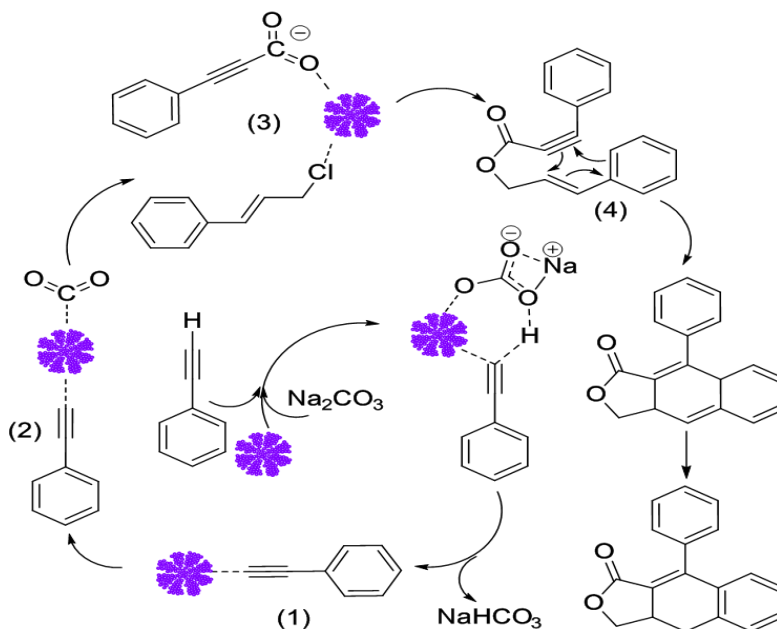
برای تعیین ناهمگنی کاتالیزور ابتدا آزمایش فیلتراسیون داغ انجام شد و نشان داد که کاتالیست پس از ۲ ساعت با بازده ۴۸ درصد جدا شده است. پس از ۳ ساعت، ۳a، ۴- دی هیدرو نفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون بازده ۵۰٪ را نشان داد. در این روش، ماهیت ناهمگن کاتالیزور در واکنش تایید شد. سپس، سمیت جیوه اندازه گیری بر روی کاتالیزور  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  مورد بررسی قرار گرفت. جیوه (۰) بطور اساسی بر روی سطح کاتالیزور فلزی (پوشش فعال) اثر گذاشته و آن را تقریباً غیرفعال کرده، که باعث کاهش فعالیت

کاتالیزور شد. بررسی های انجام شده در این مطالعه ناهمگنی کاتالیزور و عدم شستشوی کامل فلز  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  توسط جیوه (۰) و سنتز محصولات واکنش ۳a، ۴- دی هیدرو نفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون را اثبات می کند (شکل ۱۳).



شکل ۱۳. سینتیک واکنش، مسمومیت با جیوه (۰) و فیلتراسیون داغ برای ۳a، ۴- دی هیدرو نفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون

در ابتدا، استیلید انتهایی (۱) از طریق واکنش  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  با آلکین در حضور نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  به عنوان یک نانوکاتالیست تشکیل شد. نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  جذب شده  $\text{C}[\text{NiCo}_2\text{O}_4]$  و  $\text{CO}_2$  وارد شده در فشار ۳ مگاپاسکال (۲) شرایط تشکیل ماده واسطه فیل پروپیولات را فراهم می کند (۳). نانوکاتالیزور  $[\text{NiCo}_2\text{O}_4]$  پیوند بین  $\text{C}-\text{Cl}$  (آلکیل کلرید) و واسطه اکسیژن کربنیل (۳) را فعال کرد و جایگزینی  $\text{SN}_2$  رخ داد که واسطه (۴) تشکیل شد. برای رسیدن به محصول واکنش ۳a، ۴- دی هیدرو نفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون واکنش به طور خود به خود تحت سیکلوایزومریزاسیون دهیدرو-دلیز-آلدر قرار گرفت (شکل ۱۴).



شکل ۱۴. مکانیسم واکنش ۳a، ۴- دی هیدرو نفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)-اون

## ۴. نتیجه گیری

نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  دارای خواص برجسته‌ای از جمله دوام حرارتی و مکان‌های فعال، خواص مکانیکی بالا و سطح تماس بسیار زیاد بودند که می‌تواند در چندین واکنش مورد استفاده قرار گیرند. برای بررسی عملکرد کاتالیزورها از آن‌ها در دو واکنش سه جزئی که ارزشمند هستند مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات تجزیه و تحلیل ساختار و سطح کاتالیزور توسط آنالیزهای مختلف انجام و ساختار و مورفولوژی نانوذرات را ثابت کرد. نانوذرات  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  پس از اتمام هر واکنش جدا و بعد ۱۰ بار استفاده متوالی در واکنش بهره‌وری خود را حفظ کردند. برای رسیدن به بهترین حالت واکنش، تأثیر پارامترهای مختلف مانند دما، کمیت کاتالیزور و زمان بر روند واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در شیمی سبز واکنش ۳a، ۴- دی‌هیدرونیفتو [۲، ۳-c] فوران ۱-(۳H)- اون بدلیل اینکه در شرایط بدون حلال انجام می‌شود جزء واکنش‌های سبز و سازگار با محیط می‌باشد. سنتز نانوذرات فلزی از مزایایی مانند کارایی، هزینه کم، جداسازی آسان، قابلیت استفاده مجدد، تشکیل راحت و توانایی کاتالیزوری قابل توجه برای بهبود واکنش‌های سبز برخوردار باشد که آنها را به گزینه‌ای مناسب برای کاربرد صنعتی تبدیل کرد.

## ۵. مراجع

- [1] Xie, H., Cai, J., Wang, Z., Huang, H., & Deng, G.-J. (2016). A three-component approach to 3, 5-diaryl-1, 2, 4-thiadiazoles under transition-metal-free conditions. *Organic letters*, 18(9), 2196-2199.
- [2] Lu, W., Ma, J., Hu, J., Song, J., Zhang, Z., Yang, G., & Han, B. (2014). Efficient synthesis of quinazoline-2, 4 (1 H, 3 H)-diones from CO<sub>2</sub> using ionic liquids as a dual solvent-catalyst at atmospheric pressure. *Green Chemistry*, 16(1), 221-225.
- [3] Chen, H., Li, P., Qin, R., Yan, H., Li, G., & Huang, H. (2020). DMAP-catalyzed one-pot synthesis of quinazoline-2, 4-diones from 2-aminobenzamides and di-tert-butyl dicarbonate. *Acs omega*, 5(16), 9614-9623.
- [4] Fan, L., Wang, J., Zhang, X., Sadeghzadeh, S. M., Zhiani, R., Shahroudi, M., & Amarloo, F. (2019). Co-immobilization of Laccase and TEMPO onto Glycidylxypropyl Functionalized Fibrous Phosphosilicate Nanoparticles for Fixing CO<sub>2</sub> into  $\beta$ -Oxopropylcarbamatesin. *Catalysis Letters*, 149, 3465-3475.
- [5] Maity, A., & Polshettiwar, V. (2017). Dendritic fibrous nanosilica for catalysis, energy harvesting, carbon dioxide mitigation, drug delivery, and sensing. *ChemSusChem*, 10(20), 3866-3913.
- [6] Fihri, A., Cha, D., Bouhrara, M., Alman, N., & Polshettiwar, V. (2012). Fibrous Nano-Silica (KCC-1)-Supported Palladium Catalyst: Suzuki Coupling Reactions Under Sustainable Conditions. *ChemSusChem*, 5(1), 85-89.
- [7] Cokoja, M., Bruckmeier, C., Rieger, B., Herrmann, W. A., & Kühn, F. E. (2011). Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge? *Angewandte Chemie International Edition*, 50(37), 8510-8537.
- [8] Firmansyah, M., Jalil, A., Triwahyono, S., Hamdan, H., Salleh, M., Ahmad, W., & Kadja, G. (2016). Synthesis and characterization of fibrous silica ZSM-5 for cumene hydrocracking. *Catalysis Science & Technology*, 6(13), 5178-5182.
- [9] Song, Q.-W., Zhou, Z.-H., & He, L.-N. (2017). Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. *Green Chemistry*, 19(16), 3707-3728.
- [10] Sadeghzadeh, S. M., Zhiani, R., & Emrani, S. (2017). Pd/APTPOSS@ KCC-1 as a new and efficient support catalyst for C-H activation. *RSC advances*, 7(40), 24885-24894.

- [11] Wang, S., & Xi, C. (2019). Recent advances in nucleophile-triggered CO<sub>2</sub>-incorporated cyclization leading to heterocycles. *Chemical Society Reviews*, 48(1), 382-404.
- [12] Takeda, Y., Okumura, S., Tone, S., Sasaki, I., & Minakata, S. (2012). Cyclizative atmospheric CO<sub>2</sub> fixation by unsaturated amines with t-BuOI leading to cyclic carbamates. *Organic letters*, 14(18), 4874-4877.
- [13] Sun, L., Ye, J.-H., Zhou, W.-J., Zeng, X., & Yu, D.-G. (2018). Oxy-alkylation of allylamines with unactivated alkyl bromides and CO<sub>2</sub> via visible-light-driven palladium catalysis. *Organic letters*, 20(10), 3049-3052.
- [14] Zhu, L., Ye, J.-H., Duan, M., Qi, X., Yu, D.-G., Bai, R., & Lan, Y. (2018). The mechanism of copper-catalyzed oxytrifluoromethylation of allylamines with CO<sub>2</sub>: a computational study. *Organic Chemistry Frontiers*, 5(4), 633-639.
- [15] Nguyen, T. B. (2017b). Recent advances in organic reactions involving elemental sulfur. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 359(7), 1066-1130.
- [16] Nguyen, T. B. (2017a). Elemental Sulfur and Molecular Iodine as Efficient Tools for Carbon-Nitrogen Bond Formation through Redox Reactions. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 6(5), 477-491.
- [17] Nguyen, T. B., Ermolenko, L., Retailleau, P., & Al-Mourabit, A. (2014). Elemental Sulfur Disproportionation in the Redox Condensation Reaction between o-Halonnitrobenzenes and Benzylamines. *Angewandte Chemie*, 126(50), 14028-14032.
- [18] Yousefi, R., Struble, T. J., Payne, J. L., Vishe, M., Schley, N. D., & Johnston, J. N. (2018). Catalytic, enantioselective synthesis of cyclic carbamates from dialkyl amines by CO<sub>2</sub>-capture: discovery, development, and mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 141(1), 618-625.
- [19] Zhang, Z., Ju, T., Ye, J.-H., & Yu, D.-G. (2017). CO<sub>2</sub>= CO+ O: Redox-Neutral Lactamization and Lactonization of C-H Bonds with CO<sub>2</sub>. *Synlett*, 28(07), 741-750.
- [20] Song, L., Jiang, Y.-X., Zhang, Z., Gui, Y.-Y., Zhou, X.-Y., & Yu, D.-G. (2020). CO<sub>2</sub>= CO+[O]: recent advances in carbonylation of C-H bonds with CO<sub>2</sub>. *Chemical Communications*, 56(60), 8355-8367.
- [21] He, Y., Xu, L., Zhai, Y., Li, A., Chen, X., A hexangular ring-core NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> porous nanosheet/NiO nanoparticle composite as an advanced anode material for LIBs and catalyst for CO oxidation applications. *Chemical Communications*, 2015, 51(79), 14768-14771.
- [22] Trivedi, S., Prasad, R., Synthesis of K-Pd doped NiCo<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub> by reactive calcination route for oxidation of CO-CH<sub>4</sub> emissions from CNG vehicles. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(6), 4142-4154.
- [23] Gulati, U., Rajesh, U. C., Rawat, D. S., & Zaleski, J. M. (2020). Development of magnesium oxide-silver hybrid nanocatalysts for synergistic carbon dioxide activation to afford esters and heterocycles at ambient pressure. *Green Chemistry*, 22(10), 3170-3177.

## Synthesis 3a, 4-dihydronaphtho [2, 3-c] furan-1(3H)-one in the presence of CO<sub>2</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano catalyst

Shima Saberi<sup>1</sup>, Rahele Zhiani<sup>2,3\*</sup>, Jamshid Mehrzad<sup>1</sup>, Alireza Motavalizadehkakhky<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Biochemistry, Islamic Azad University, Neyshabur Branch, Neyshabur, Iran.

<sup>2</sup> New Materials Technology and Processing Research Center, Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran.

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Islamic Azad University, Neyshabur Branch, Neyshabur, Iran.

Submitted: 26 May 2023, Revised: 16 August 2023, Accepted: 04 September 2023

### Abstract

In recent years, significant progress has been made in the use of non-toxic, recyclable, available and affordable CO<sub>2</sub> for the production of organic composites. The goal of this research is to synthesize NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and investigate their performance on the three-component and efficient reaction of 3a, 4-dihydronaphtho [2, 3-c] furan-1(3H)-one. The structure and morphology of nanoparticles were analyzed by EDX, TEM, SEM, FT-IR and XRD analysis and the effect of various parameters such as solvent, temperature, time, amount of catalyst and substrate on the process of reactions was investigated. The results showed that the reaction of 3a,4-dihydronaphtho[2,3-c]furan-1(3H)-one, at a temperature of 60°C, with 8 mg of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NPs catalyst and without solvent in the presence of electron-donating alkynes, had 94% efficiency. Catalysts can be recycled; NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano catalysts are separated from the solvent by a magnet. After 10 uses, their performance decreased slightly. The nanoparticles used have outstanding properties such as thermal stability, high mechanical properties, good active sites, and a very large contact surface, allowing them to be used in several reactions.

**Keywords:** Nanoparticles, Three-component Reaction, Catalyst, CO<sub>2</sub>