

تهیه و شناسایی نانوکاتالیست $ZnS-ZnFe_2O_4$ و بررسی رفتار کاتالیستی آن در تهیه مشتق‌های بنزایمیدازول‌های دو استخلافی

علی ملکی^{۱*}، فرشته حسن‌زاده افروزی^۲ و زهرا ورزی^۳

- ۱- دانشیار شیمی آلی، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیزورها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
 ۲- دانشجوی دکتری، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیزورها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
 ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیزورها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۷، بازنگری: آذر ۱۳۹۷، پذیرش: دی ۱۳۹۷

چکیده: با توجه به اهمیت و کاربرد فراوان کاتالیست‌ها در بخش‌های صنعت نفت، خودرو، داروسازی، بسیار و صنایع غذایی، آن‌ها یکی از موارد مهم پیوند میان علوم بنیادی و کاربردی با فناوری‌های جدید هستند. نانوکاتالیست‌ها در مقایسه با کاتالیست‌های همگن کارایی و فعالیت بیشتری دارند و در شرایط ملایم‌تری عمل می‌کنند. همچنین، از گزینش‌پذیری بالاتری برخوردارند. نانوکاتالیست مغناطیسی $ZnS-ZnFe_2O_4$ برای نخستین بار و با استفاده از روشی ساده تهیه و با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، تجزیه عنصری با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) شناسایی شد. برای تهیه کارآمد مشتق‌های بنزایمیدازول‌های دو استخلافی از طریق تراکم اورتو-فنیلن دی‌آمین و آلدهیدهای متفاوت در اتانول مورد استفاده قرار گرفت. این کاتالیست ناهمگن به راحتی جداسازی و بازیافت و چندین بار به کار گرفته شد. از مزایای روش گفته شده می‌توان به بازده بالای فراورده‌ها، زمان واکنش کوتاه‌تر، استفاده از حلال دوستدار محیط‌زیست اشاره کرد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست مغناطیسی ناهمگن، کاتالیست قابل بازیافت، شیمی سبز، بنزایمیدازول

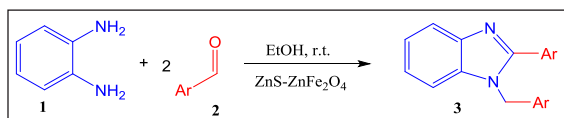
مقدمه

این حوزه را مشخص می‌کند. کاتالیست‌ها موجب بهبود واکنش شیمیایی، افزایش سرعت واکنش، انجام واکنش در شرایط عادی و یا به صورت تک مرحله‌ای میشوند و به این جهت از اهمیت زیادی در صنایع متفاوت برخوردارند. کاتالیست‌ها به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. اگرچه کاتالیست‌های همگن در مقایسه با کاتالیست‌های ناهمگن کارایی و فعالیت بیشتری

امروزه کاتالیست‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. از مهم‌ترین بخش‌هایی که صنعت کاتالیست نقش عمده‌ای در آن ایفا می‌کند، می‌توان به صنعت نفت، خودرو، داروسازی، بسیار و صنایع غذایی اشاره کرد. در واقع کاتالیست‌ها یکی از موارد پیوند علم و فناوری هستند و نیازهای فناوری است که مسیر اصلی پژوهش‌ها در

تمام شکل‌های ارائه‌شده در این مقاله، از مراجع مربوط، مجوز انتشار دارند.

متفاوتی مانند ضددیابت، ضدقارچ، ضدالتهاب، ضد درد و ضد هیستامین را از خود نشان می‌دهند [۷ تا ۱۰]. بنابراین، توسعه روش‌های کارآمد برای تهیه بنزیمیدازول‌ها یک حوزه پژوهشی مهم است. روش‌های متفاوتی برای ساخت بنزیمیدازول‌ها مانند تراکم ۱ و ۲-دی‌کتون‌ها با ۱-آریل نیتریل و آمین نوع اول تحت تابش میکروویو، واکنش N-(۲-اکسو)-آمیدها با تری‌فلوئورو استات و تراکم بین اورتو-فنیل‌دی‌آمین با آلدهیدها در حضور کاتالیست‌های اسیدی گزارش شده است. بسیاری از این روش‌ها از محیط اسیدی، بازده پایین، زمان طولانی واکنش، مشکل‌های جداسازی و استفاده بیش از حد از واکنش‌گرها و کاتالیست رنج می‌برند. بنابراین، پیدا کردن روشی کارآمد برای تهیه این ترکیب‌ها حائز اهمیت است [۱۱]. از این رو، در پژوهش حاضر، روشی تک ظرف و ارزان برای تهیه مشتق‌هایی از فراورده دو استخلافی بنزیمیدازول به صورت انتخابی ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، تهیه بنزیمیدازول‌ها (۳) از طریق واکنش تراکمی بین اورتوفنیل‌دی‌آمین (۱) و آلدهیدهای آروماتیک (۲) با استفاده از نانوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ با حلال اتانول در دمای اتاق گزارش شده است.



شکل ۱ واکنش کلی تهیه بنزیمیدازول‌های دو استخلافی

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

تمام حلال‌ها، مواد شیمیایی و واکنشگرها از مرک، فلوکا یا آلدریج خریداری شدند. نقطه ذوب نمونه‌ها با دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شد. طیف‌های فرسوخ تبدیل فوریه (IR) با طیف‌سنج Shimadzu IR-470 ثبت شد. طیف‌سنجی 1H NMR با استفاده از طیف‌سنج Bruker DRX-300 Avance در ۳۰۰ مگاهرتز ثبت شد. ویژگی مغناطیسی نانوکاتالیست با دستگاه VSM-AGFM (شرکت

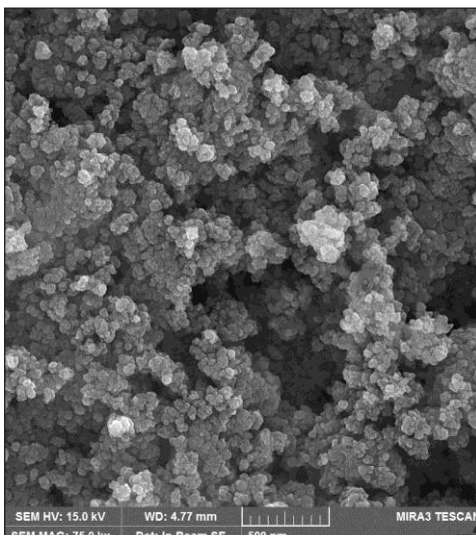
دارند، در شرایط ملایم‌تری عمل می‌کنند و از گزینش‌پذیری بالاتری برخوردارند. ولی استفاده صنعتی از این کاتالیست‌ها به‌طور نسبی محدود بوده است که یکی از دلایل آن دشواری جداسازی و بازیابی آن‌هاست [۱]. برای از بین بردن مشکل جداسازی کاتالیست از محیط واکنش، استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن پیشنهاد شده است. با این حال، مراکز فعال در کاتالیست‌های ناهمگن به‌اندازه سامانه‌های همگن در دسترس نیستند. بنابراین، فعالیت کاتالیست به‌طور معمول کاهش می‌یابد. در نتیجه یک سامانه کاتالیستی با فعالیت و گزینش‌پذیری سامانه‌های همگن و هم‌زمان جداسازی و بازیابی آسان سامانه‌های ناهمگن مطلوب است. نانوکاتالیست‌ها همانند پلی میان این دو سامانه و مزایای هر دو را دارا هستند [۲ و ۳]. نانوکاتالیست‌ها دارای سطح مؤثر زیادی هستند که تماس میان واکنشگرها و کاتالیست را افزایش می‌دهد. این ویژگی باعث می‌شود سرعت انجام واکنش با نانوکاتالیست‌ها به کاتالیست‌های همگن نزدیک شود. همچنین، مواد در مقیاس نانو ویژگی‌های جدیدی را نشان می‌دهند که در مقیاس بزرگ دیده نمی‌شود. از این پدیده می‌توان در ساخت کاتالیست‌هایی با کارایی بالا بهره برد. با وجود مزایایی که نانوکاتالیست‌ها دارند جداسازی و بازیابی آن‌ها از مخلوط واکنش آسان نیست. برای رفع این مشکل، استفاده از نانوکاتالیست‌های مغناطیسی به عنوان راه حلی عملی مطرح شده است [۴]. از طرفی تهیه در شرایط ملایم با بهکارگیری کاتالیست مناسب، غیرسمی و قابل بازیافت یکی از اهداف شیمی سبز است. از این رو، کاتالیست‌های مغناطیسی $ZnFe_2O_4$ به خاطر جداسازی آسان با میدان مغناطیسی خارجی (آهن‌ریا) و استفاده مجدد بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵ و ۶]. بنزیمیدازول و مشتق‌های آن از ترکیب‌های هتروآروماتیک حاوی نیتروژن هستند که هسته آن‌ها برای طراحی انواع داروهای استفاده شده است. به خاطر ساختار زیستی فعال مولکول بنزیمیدازول، بسیاری از پژوهشگران این مولکول‌ها را هدف قرار داده‌اند. هسته بنزیمیدازول جزء اصلی بسیاری از داروهای تجاری مانند امپرازول^۱، اسومپرازول^۲، پروتونیکس^۳، فموپرازول^۴ و ماندندازول^۵ است. افزون بر این، آن‌ها ویژگی‌های دارویی

1. Omeprazole 2. Esomeprazole 3. Protonox 4. Famvir 5. Mebendazole

استفاده از میدان مغناطیسی خارجی (آهن‌ریا) به آسانی انجام شد. کاتالیست جدا شده با اتانول شسته و برای استفاده در واکنش‌های بعدی خشک شد. در ادامه، مخلوط واکنش با کاغذ صافی واتمن صاف شد و رسوب به دست آمده سه بار با اتانول شسته و به روش تبلور مجدد، با استفاده از اتانول خالص سازی شد. فراورده‌های به دست آمده در دمای اتاق خشک و نقطه ذوب آن‌ها اندازه‌گیری شد که دارای تطابق با نمونه شاهد مطابق بود.

نتیجه‌ها و بحث

نانوکاتالیست $ZnS-ZnFe_2O_4$ با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه شد و شناسایی آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شد، اندازه ذره‌ها و ریخت نمونه $ZnS-ZnFe_2O_4$ با آزمون FESEM مورد بررسی قرار گرفت. تصویر نمونه $ZnS-ZnFe_2O_4$ ساختار کروی شکل منظمی را نشان می‌دهد و اندازه ذرات زیر ۵۰ نانومتر است.



شکل ۲ تصویر FESEM مربوط به نانوکاتالیست $ZnS-ZnFe_2O_4$

طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) برای بررسی ترکیب شیمیایی و تجزیه عنصری نمونه جامد استفاده می‌شود. براساس

مغناطیس دقیق کویر ایران) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. تصاویر FESEM با استفاده از دستگاه Hitachi S-480 تهیه شد. تجزیه و تحلیل عنصری با استفاده از آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و با دستگاه Numerix DXP-X10 انجام گرفت. الگوی XRD با دستگاه Bruker D8 Advance ثبت شده است. همه فراورده‌ها با مقایسه داده‌های طیفی و تحلیلی آن‌ها با نمونه‌های معتبر شناسایی شدند.

روش تهیه $ZnS-ZnFe_2O_4$

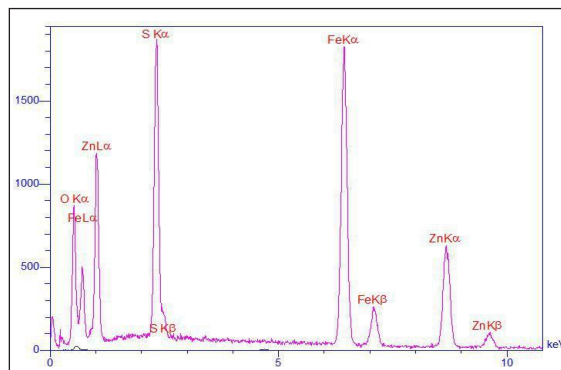
ابتدا، نمک آهن نیترات ۹ آبه (۲ میلی‌مول، ۸۰۷ میلی‌گرم) در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس، روی نیترات (۱ میلی‌مول، ۲۹۷ میلی‌گرم)، روی استات (۱ میلی‌مول، ۲۲ میلی‌گرم) و تیاستامید (۱/۶ میلی‌مول، ۱۲۵ میلی‌گرم) به ترتیب به محلول آبی اولیه افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس، ۱۰ میلی‌لیتر آمونیم هیدروکسید به تدریج به این مخلوط افزوده شد که منجر به تشکیل نانوذره‌های مغناطیسی شد. واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر تحت چرخش ادامه یافت و پس از کامل شدن واکنش، رسوب به دست آمده با آهن‌ریا از مخلوط واکنش جدا و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شد. سپس، نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد تا کاتالیست مغناطیسی $ZnS-ZnFe_2O_4$ به دست آید.

روش کار عمومی تهیه ۲،۱- استخلافی بنزایمیدازول ها (3a-k) در یک بالن یک دهانه ۱۰ میلی‌لیتری، مخلوط ۱،۲ میلی‌مول آلدئید، ۰،۵ میلی‌مول اورتوفنیل‌دی‌آمین در حضور ۶ میلی‌گرم از کاتالیست $ZnS-ZnFe_2O_4$ در اتانول (دو میلی‌لیتر) در دمای اتاق به مدت لازم با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با سوانگاری^۲ لایه نازک (TLC) بررسی و پس از تشکیل فراورده و کامل شدن واکنش، جداسازی کاتالیست با

1. Energy – dispersive spectroscopy 2. Chromatography 3. Energy – dispersive spectroscopy

طیف مربوط که در شکل ۳ نشان داده شده است وجود عناصر Zn، S، Fe و O در کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ به خوبی قابل شناسایی است. همچنین، درصد اتمی و درصد وزنی این نمونه در جدول ۱ آورده شده است.

شکل ۳ طیف EDS نانوکاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄

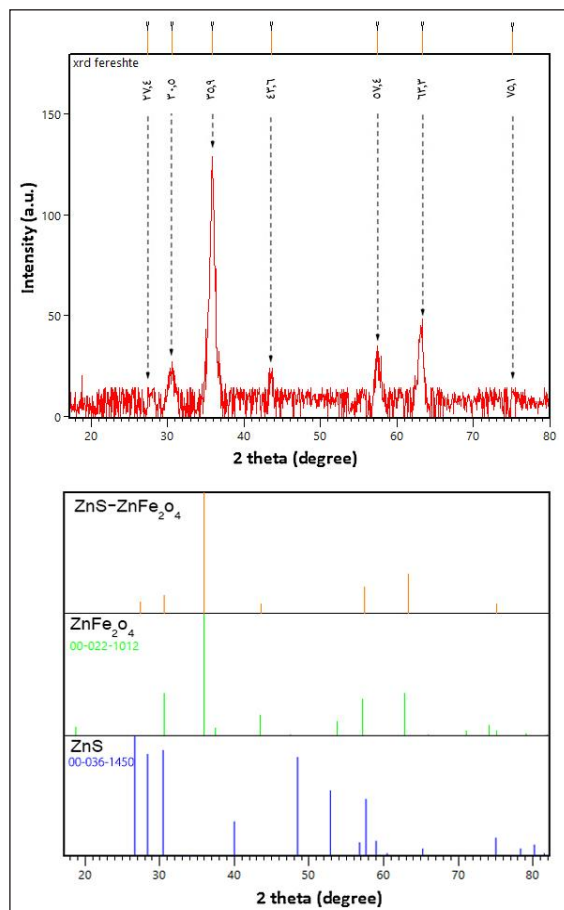


شکل ۳ طیف EDS نانوکاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄

جدول ۱ درصد عناصر در کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄

ZnS-ZnFe ₂ O ₄		سری	عناصر
درصد اتمی	درصد وزنی		
۵۰٫۷۱	۲۳٫۹۰	Ka	O
۱۳٫۲۲	۱۲٫۴۹	Ka	S
۲۰٫۸۵	۳۴٫۳۱	Ka	Fe
۱۵٫۲۱	۲۹٫۳۰	Ka	Zn
۱۰۰	۱۰۰	مجموع	

الگوی XRD نمونه ZnS مطابق با کارت استاندارد 00-036-1450 پیک‌های شاخصی در ۲θ برابر با ۲۶٫۹۰، ۲۸٫۵۰، ۳۰٫۵۲، ۳۶٫۴، ۵۶٫۴، ۵۷٫۵۸ دارد. الگوی XRD نانوذرات ZnFe₂O₄ مطابق با کارت استاندارد PDF#22-1012 پیک‌های شاخصی در ۲θ برابر با ۳۰٫۶، ۳۶، ۴۳٫۵، ۵۷٫۲، ۶۳ و ۷۵٫۱ دارد. بر پایه داده‌های به دست آمده از نرم‌افزار Xpert و نانوذره‌های مغناطیسی ZnFe₂O₄ هر دو ساختار بلوری مکعبی دارند. از طرفی همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است الگوی XRD کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ پیک‌های شاخصی در ۲θ برابر با ۲۷٫۴، ۳۰٫۵،



شکل ۴ الگوی XRD نانوکاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄

برای بررسی ویژگی مغناطیسی کاتالیست ساخته شده، مغناطیس نمونه با دستگاه VSM^۱ و در دمای اتاق اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. با دقت در

1. Vibrating sample manometer

اتیل استات مورد بررسی قرار گرفت که بهترین بازده در حلال اتانول به دست آمد (جدول ۲).

جدول ۱ بهینه سازی مقدار کاتالیست در دمای اتاق

بازده (%)	کاتالیست (میلی گرم)	ردیف
ناچیز	۰	۱
۵۳	۲	۲
۸۰	۶	۳
۸۰	۱۰	۴

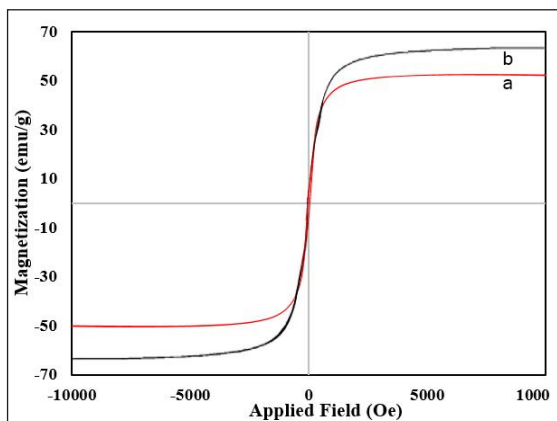
جدول ۲ بهینه سازی نوع حلال

بازده (%)	مقدار حلال (میلی لیتر)	حلال	ردیف
۸۳	۲	اتانول	۱
۷۵	۲	متانول	۲
۵۷	۲	دی کلرومتان	۳
۶۸	۲	اتیل استات	۴

شرایط واکنش: ۱,۲ میلی مول ۴-کلروبنزالدهید، ۰,۵ میلی مول اورتو-فنیلن دی آمین، ZnS-ZnFe₂O₄ (۶ میلی گرم)، دمای اتاق

برای توسعه روش آورده شده برای این گروه از ترکیبها پس از شناسایی ساختار فراورده و اثبات شرایط بهینه فعالیت کاتالیستی با به کارگیری آلدئیدهای گوناگون، مشتقهای متنوعی از این ترکیبها تهیه شد که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که بنزالدهیدهای حاوی گروههای کشنده الکترون مانند نیترو عملکرد بهتری در پیشرفت واکنش دارند. درحالی که با وجود گروههای الکترون دهنده قوی در بنزالدهید، زمان واکنش طولانی تر می شود. تمامی نتایج با به کار بردن آلدئیدهای متفاوت (۱,۲ میلی مول) و دی آمین (۰,۵ میلی مول) و کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ (۶ میلی گرم) به دست آمد.



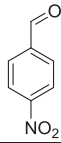

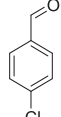
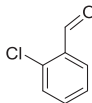
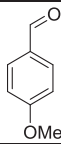
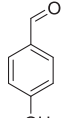
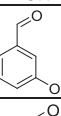
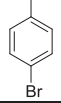
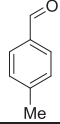
شکل مشاهده می شود که ویژگی وادارندگی مغناطیسی (H_c) و پسماند مغناطیسی (M_r) صفر است. بنابراین، کاتالیست دارای ویژگی سوپرامغناطیسی است. مقادیر اشباع مغناطیسی (M_s) برای ZnS-ZnFe₂O₄ و ZnFe₂O₄ به ترتیب برابر با ۵۲,۹ و ۶۶,۹ است. به عبارت دیگر، وجود ZnS در ساختار کاتالیست باعث کاهش مقدار اشباع مغناطیسی آن در مقایسه با ZnFe₂O₄ شده است.



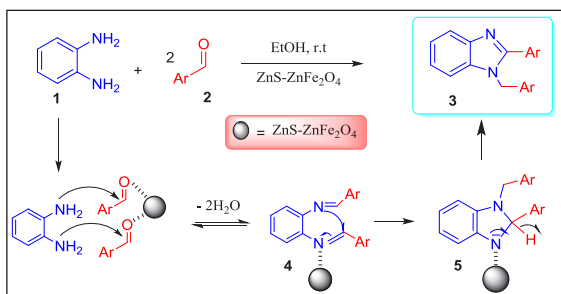
شکل ۵ نمودار VSM نمونه های ZnS-ZnFe₂O₄ (a) و ZnFe₂O₄ (b)

برای بهینه سازی عاملهای واکنش، در ابتدا یک واکنش الگو در حضور مقادیر متفاوت نانوکاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۱). فعالیت کاتالیست در یک تراکم دو جزئی اورتو-فنیلن دی آمین (۰,۵ میلی مول) و آلدئیدهای آروماتیک (۱,۲ میلی مول) به عنوان یک واکنش مدل در دمای اتاق مورد آزمایش قرار گرفت. بدون افزودن کاتالیست، تنها مقدار کمی از فراورده پس از ۱۸ ساعت (جدول ۱ ردیف ۱) تشخیص داده شد. نتایج به دست آمده نشان می دهد که واکنش با استفاده از ۶ میلی گرم کاتالیست در دمای اتاق، بالاترین عملکرد را انجام می دهد (جدول ۱ ردیف ۴). استفاده از مقدار بیشتر ZnS-ZnFe₂O₄ باعث افزایش تولید واکنش نمی شود و مقادیر کم کاتالیست باعث کاهش تولید می شود. سپس، واکنش الگو با استفاده از حلالهای گوناگون مانند متانول، اتانول، دی کلرومتان،

جدول ۳ تهیه مشتق‌های بنزایمیدازول‌های دو استخلافی با استفاده از کاتالیست $ZnS-ZnFe_2O_4$

مرجع	نقطه ذوب (°C)		بازده* (%)	زمان (دقیقه)	فراورده	آلدهید	داده
	گرفته شده	گزارش شده					
[۱۲]	۱۳۴-۱۳۲	۱۳۴-۱۳۳	۸۱	۴۰	3a		۱
[۱۳]	۱۶۸-۱۶۶	۱۷۰-۱۶۸	۸۴	۳۰	3b		۲
[۱۴]	۱۶۹-۱۶۷	۱۷۰-۱۶۸	۸۷	۳۰	3c		۳
[۱۴]	۱۱۸-۱۲۰	۱۲۰-۱۲۱	۸۰	۳۰	3d		۴
[۱۵]	۱۴۱-۱۳۹	۱۴۴-۱۴۲	۸۲	۴۵	3e		۵
[۱۶]	۱۶۹-۱۶۷	۱۷۱-۱۶۹	۷۳	۴۵	3f		۶
[۱۷]	۱۵۹-۱۵۸	۱۶۰-۱۵۹	۸۴	۶۵	3g		۷
[۱۶]	۲۴۷-۲۴۵	۲۴۸-۲۴۶	۷۵	۷۵	3h		۸
[۱۲]	۲۴۲-۲۴۰	۲۴۵-۲۴۳	۷۲	۷۵	3i		۹
[۱۸]	۱۶۲-۱۶۰	۱۶۲-۱۶۰	۷۵	۵۰	3j		۱۰
[۱۴]	۱۲۸-۱۲۶	۱۲۹-۱۲۷	۷۹	۶۰	3k		۱۱

* مربوط به فراورده‌های خالص‌سازی شده



شکل ۷ سازوکار پیشنهادی برای تهیه بنزایمیدازول دو استخلافی با کاتالیست $\text{ZnS-ZnFe}_2\text{O}_4$

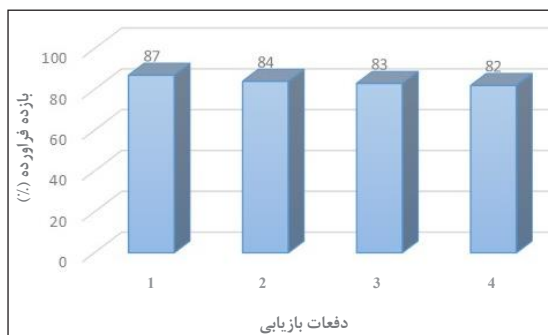
نتیجه گیری

در این کار یک روش کارآمد برای تهیه مشتق‌های بنزایمیدازول دو استخلافی در شرایط ملایم و با استفاده از نانوکاتالیست $\text{ZnS-ZnFe}_2\text{O}_4$ پیشنهاد شد. در طراحی کاتالیست، سعی شد تا کاتالیستی با فعالیت و گزینش پذیری سامانه‌های همگن و جداسازی هم‌زمان و بازیابی آسان سامانه‌های ناهمگن $\text{ZnS-ZnFe}_2\text{O}_4$ ایجاد شود. از این‌رو، نانوکاتالیست مغناطیسی $\text{ZnS-ZnFe}_2\text{O}_4$ تهیه شد که افزون بر مزایای هر دو سامانه به دلیل نانوبودن و افزایش سطح تماس واکنشگرها با کاتالیست، سبب افزایش بهره واکنش می‌شود. از مزایای دیگر این کاتالیست می‌توان به صرفه اقتصادی، در دسترس بودن واکنشگرها و قابلیت جداسازی آسان با یک آهن‌ربای خارجی اشاره کرد.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه علم و صنعت تهران برای حمایت از این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

یکی از مزایای کاتالیست‌های ناهمگن امکان جداسازی آن‌ها از مخلوط واکنش و استفاده مجدد آن‌ها در واکنش‌های بعدی است. بدین منظور ما قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست را مورد مطالعه قرار دادیم. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، $\text{ZnS-ZnFe}_2\text{O}_4$ به سادگی از مخلوط واکنش جدا شده و در واکنش‌های بعدی حداقل سه بار بدون کاهش قابل توجهی در فعالیت‌های کاتالیستی، در تهیه فرآورده 3c مورد استفاده مجدد قرار گرفت.



شکل ۶ بررسی قابلیت بازیافت کاتالیست در تهیه 3c

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، سازوکار تراکم اورتو-فیلین دی‌آمین‌ها با ترکیب‌های آلدیدی شامل تشکیل دو پیوند ایمینی، آزاد شدن دو مولکول آب و تشکیل حد واسط (۴) است. پس از تشکیل ایمین در حضور کاتالیست، با حمله هسته‌دوستی درون مولکولی نیتروژن از یک پیوند ایمینی به کربن گروه ایمینی همسایه حلقه پنج عضوی بسته شده و ترکیب (۵) تشکیل می‌شود. در نهایت با خروج کاتالیست و یک هیدروژن فرآورده تهیه می‌شود.

مراجع

- [1]* * قربانی چقامارانی، آرش؛ شیری، لطفی؛ طهماسبی، بهمن؛ قاسمی، بانو؛ سعیدی پور، الهام؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، ۹ (۴)، ۳۱-۴۰، ۱۳۹۴.
- [2] Benaglia, M.; Recoverable and Recyclable Catalysts, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2009.
- [3] Wittmann, S.; Schätz, A.; Grass, R.N.; Stark, W.J.; Reiser, O.; Angew. Chem. Int. Ed. 49, 1867-1870, 2010.
- [4] Somorjai, G.A.; Frei, H.; Park, J.Y.J.; J. Am. Chem. Soc., 131, 16589-16605, 2009.

- [5] Erfaninia, N.; Tayebee, R.; Foletto, E.L.; Amiri, M.M.; Dusek, M.; Zonoz, F.M.; Appl. Organomet. Chem. 32, 4047-4052, 2018.
- [6] Gama, A.M.; Rezende, M.C.; Mater. Res., 16, 997-1001, 2013.
- [7]*
* حجامی، مریم؛ قربانی چقامارانی، آرش؛ خانی، زهرا؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، ۹ (۳)، ۶۱-۷۰، ۱۳۹۴.
- [8] Jithendra, K.S.; Krishnamurthy, G.; Sunil, K.N.; Nagaraja, N.; J. Mag. Mag. Mater. 451, 808-821, 2018.
- [9] Sharma, H.; Kaur, N.; Singh, N.; Jang, D.O.; J. Green Chem. 17, 4263-4270, 2015.
- [10] Bhattacharya, S.; Chaudhuri, P.; Curr. Med. Chem., 15, 1762-1777, 2008.
- [11] Zare, Fekri, L.; Maleki, R.; J. Heterocycl. Chem. 54, 1167-1171, 2017.
- [12] Wan, J.P.; Gan, S.F.; Wu, J.M.; Pan, Y.; J. Green Chem. 11, 1633-1637, 2009.
- [13] Shaterian, H.; Fahimi, N.; Azizi, K.; Chin. J. Chem., 29, 2389-2393, 2011.
- [14] Kokare, N.D.; Sangshetti, J.N.; Shinde, D.B.; Synthesis 18, 2829-2834, 2007.
- [15] Kim, B.H.; Han, R.; Kim, J.S.; Jun, Y.; Baik, W.; Lee, B.; J. Heterocycl. Chem. 63, 41-54, 2004.
- [16] Jayabharathi, J.; Thanikachalam, V.; Jayamoorthy, K.; J. Photochem. Photobiol B. 115, 85-92, 2012.
- [17] Khosravi, K.; Kazemi, S.; Chin J. Chem. 59, 557-560, 2012.
- [18] Yadav, J.S.; Reddy, B.V.S.; Premalatha, K.; Shankar, K.S.; Can. J. Chem., 56, 124-128, 2008.

Preparation and characterization of ZnS-ZnFe₂O₄ and investigation of its catalytic activity in synthesis of 1,2-substituted benzimidazole derivatives

Ali Maleki^{1,*}, Fereshteh Hassanzadeh-Afruzi², Zahra Varzi³

1. Associate Prof. of Catalysts and Organic Synthesis Research Laboratory, Department of Chemistry, University of Science and Technology, Tehran, Iran
2. Ph.D. Student, Catalysts and Organic Synthesis Research Laboratory, Department of Chemistry, University of Science and Technology, Tehran, Iran
3. M.Sc. Student, Catalysts and Organic Synthesis Research Laboratory, Department of Chemistry, University of Science and Technology, Tehran, Iran

Received: May 2018, Revised: November 2018, Accepted: December 2018

Abstract: Due to the importance and applicability of the catalysts in the oil, automobile, pharmaceutical, polymer, and food industries, they are one of the important links between basic sciences and applied technology with new technologies. Nanocatalysts are more efficient and more active than homogeneous catalysts, and operate in milder conditions. They also have a higher selectivity. The ZnS-ZnFe₂O₄ magnetic nanocatalyst was synthesized for the first time by a simple procedure, and was characterized using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX), field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction analysis (XRD), and vibrating sample magnetometer (VSM). Then, it was used for the efficient synthesis of 1,2-disubstituted benzimidazole derivatives using 1,2-diamines and various aldehydes in ethanol. This heterogeneous catalyst can be recovered easily and reused without any significant loss of the catalytic activity. The present methodology offers several advantages such as high yields of products, shorter reaction time, and use of environmentally-friendly solvent.

Keywords: Heterogeneous magnetic catalyst, recyclable catalysts, green chemistry, benzimidazole