

## تهیه و شناسایی نانوذره‌های NiO به کمک مایکروویو در حضور سدیم دودسیل سولفات به عنوان عامل پایدارکننده و به کارگیری آن برای تهیه بنزوپیران‌ها

الهه صباغ‌نصب<sup>۱</sup> و عنایت اله شیخ‌حسینی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران

۲- استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۷، بازنگری: بهمن ۱۳۹۷، پذیرش: بهمن ۱۳۹۷

**چکیده:** در این پژوهش، نانوذره‌های NiO به کمک امواج مایکروویو و با استفاده از سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان عامل پایدارکننده تهیه و شناسایی شد. از نیکل نیترات و سود به عنوان واکنشگر استفاده شد. شناسایی و پراکندگی اندازه نانوذره‌های ساخته شده در این روش با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و تجزیه عنصری (EDS) انجام شد. وجود گروه‌های عاملی در ساختار این نانوذره‌ها با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) اثبات شد. همچنین، ویژگی نوری این نانوذره‌ها با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) اندازه‌گیری شد. در ادامه، از نانوذره‌های ساخته شده به عنوان یک نانوکاتالیست برای تهیه مشتق‌های بنزوپیران از طریق واکنش سه‌جزئی و تک‌مرحله‌ای دایمدون، مالونونیتریل و انواع متفاوتی از آلدئیدهای آروماتیک در حلال متانول استفاده شد. نتایج نشان داد که نانوذره‌های ساخته شده کاتالیست خوبی برای تهیه بنزوپیران‌ها پس از بهینه کردن شرایط واکنش هستند.

**واژه‌های کلیدی:** NiO، نانوکاتالیست، روش مایکروویو، دایمدون، بنزوپیران

### مقدمه

ذره‌های بزرگ‌تر به‌طور کامل شفاف هستند. نانوکاتالیست‌ها موادی مهم در فرایندهای شیمیایی، تولید انرژی، صرفه‌جویی در انرژی و جلوگیری از آلودگی‌های زیست‌محیطی بشمار می‌روند. نانوذره‌های فلزهای واسطه از جمله این نانوکاتالیست‌ها هستند که بهینه‌سازی عملکرد آن‌ها نیازمند افزایش تعداد مکان‌های فعال به منظور افزایش سطح به حجم آن‌هاست. از این‌رو، به دلیل

موضوع جذابیت نانومواد ویژگی آن‌هاست. در این رابطه یافته‌های دانشمندان نشان می‌دهد که ویژگی مواد در مقیاس نانو بسیار متفاوت از ویژگی آن‌ها در مقیاس ماکرو است. به عنوان نمونه، نانوذره‌های روی اکسید و تیتانیوم اکسید با وجود اینکه پرتو فرابنفش را به‌طور کامل جذب می‌کنند اما برخلاف

اندازه بسیار کوچک آن‌ها (۱۰ تا ۸۰ نانومتر) و در نتیجه افزایش سطح مؤثر آن‌ها از یک طرف و ویژگی بی‌مانند در مقیاس نانو از طرف دیگر نسبت به کاتالیست‌های معمولی مؤثرتر هستند. نانوذره‌های اکسیدهای فلزی واسطه به‌خاطر ویژگی متنوع‌شان از جمله ویژگی نوری، الکترونی و مغناطیسی مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته‌اند. تغییرهای ویژگی در اندازه نانو در این اکسیدها با تغییرات در ویژگی کوانتومی، سطوح انرژی و شیمی سطح قابل توجه است [۱]. این نانو اکسیدها دارای کاربردهای گسترده‌ای در حسگرها، کاتالیست‌ها، پیل‌های سوختی، لیزرها و... هستند [۲ و ۳]. در این رابطه می‌توان به نانو اکسیدهای فلزی  $TiO_2$  [۴]،  $SnO_2$  [۵] و  $WO_3$  [۶] اشاره کرد. نانوذره‌های بر پایه Ni نانومواد مؤثر و کارآمد هستند که در آن‌ها نیکل به‌عنوان یک محل فعال در کاتالیست عمل کرده و با افزایش سطح مؤثر باعث اثربخشی و عملکرد بالای کاتالیست می‌شود [۷ تا ۹]. نیکل اکسید (NiO) یک نیم‌رسانا مثبت (p-type) در میان اکسیدهای فلزی متنوع است که دارای کاف نوار در گستره ۳۶ تا ۴ الکترون ولت است [۱۰]. این اکسید دارای شفافیت نوری زیادی در ناحیه مرئی بوده و به علت ساختار الکترونی بی‌مانند خود [۱۱] کاربردهای گسترده‌ای در سل‌های خورشیدی [۱۲]، فیلم‌های الکترونیک [۱۳]، ابزار فتوولتایی [۱۴]، حسگرهای گازی [۱۵] و کاتالیست‌های نوری [۱۶] دارد. نانوذره‌های NiO دارای ویژگی ضد میکروبی علیه پاتوژن‌های متفاوت باکتریایی بوده و به‌عنوان یک فوتوکاتالیست در حذف رنگ‌ها و آلاینده‌های آلی از فاضلاب کاربرد دارند. همچنین، در فعالیت زیستی سلول‌های پوششی تنفسی و سلول‌های سرطانی سینه نیز نقش مؤثری ایفا می‌کنند [۱۷ و ۱۸]. با توجه به اهمیت نانوذره‌های نیکل اکسید روش‌های گوناگونی از جمله روش سل-ژل [۱۹]، روش شیمی تر [۲۰]، تف‌کافت [۲۱]، افشاندن [۲۲]، اغتشاش و رسوب‌زایی الکترونی [۲۳]، ریزنامیزه [۲۴]، تزریق داغ [۲۵] و آب‌گرمایی [۲۶] برای تهیه نانوذره‌های نیکل اکسید گزارش شده است.

بنزوپیوران‌ها گروهی از ترکیب‌های ناجورحلقه<sup>۴</sup> شیمی آلی هستند که در ساختار خود حلقه بنزن پیوندخورده به حلقه پیران دارند. این ترکیب‌ها به دلیل کاربردهای زیستی و داروسازی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۷]. از مشتق‌های بنزوپیوران به‌عنوان مهم‌ترین تنظیم‌کننده کانال‌های کاتیونی پتاسیم نام‌برده شده است و بعضی از مشتق‌های آن‌ها فعالیت‌های فتوشیمیایی داشته و به‌عنوان مواد فعال نوری، مفید هستند [۲۸]. بنزوپیوران‌ها به‌عنوان حدواسط در داروسازی، تهیه عطر و مواد آرایشی کاربرد داشته و فعالیت‌های زیستی متنوعی از جمله ضد انعقاد، ضدلختگی، ضد تشنج دارند. همچنین، از آن‌ها برای درمان بیماری‌های عصبی، ایدز، پایین آوردن سیندروم، تشنج ماهیچه‌ای و درمان بیماری‌های قلبی استفاده می‌شود [۲۹ تا ۳۴]. با توجه به اهمیت زیستی و ویژگی دارویی بنزوپیوران‌ها، تاکنون روش‌های گوناگونی با استفاده از کاتالیست‌های متفاوت برای تهیه آن‌ها گزارش شده است. اگرچه برخی از این روش‌ها بازمان کم و بازده بالا گزارش شده‌اند، ولی بررسی و مقایسه روش‌های داده‌شده در سابقه این واکنش‌ها نشان می‌دهد که استفاده از نانوذره‌های NiO تهیه‌شده بر پایه سدیم دودسیل سولفات نسبت به برخی از کاتالیست‌های استفاده‌شده از جمله هگزادسیل دی‌متیل بنزیل آمونیم برمید (HDMBAB) [۳۵]،  $Na_2SeO_4$  [۳۶]، تترامیل آمونیم هیدروکسید (TMAH) [۳۷] و تترابوتیل آمونیم فلوئورید (TBAF) [۳۸] در بهبود زمان و بازده واکنش نقش مهمی را بازی می‌کند.

از آنجاکه اندازه ذره‌ها، ریخت و حتی روش تهیه نانوذره‌ها بر ویژگی فیزیکی و شیمیایی آن‌ها تأثیرگذار است، در این پژوهش، با توجه به اهمیت بنزوپیوران‌ها، ابتدا تلاش شده با استفاده از روش میکروویو و فراصوت نانوذره‌های NiO در حضور سدیم دودسیل سولفات به‌عنوان پایدارکننده تهیه و پس از شناسایی با روش‌های SEM، TEM، EDS، XRD، FTIR و UV/Vis، برای تهیه مشتق‌های بنزوپیوران طی یک واکنش سه‌جزئی از آلدهیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و دایمدون به‌کار گرفته شدند.

1. Pyrolysis 2. Spray 3. Microemulsion 4. Heterocyclic compounds 5. Energy – dispersive spectroscopy

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی موردنیاز و حلال‌های به‌کاررفته به جز آب مقطر از شرکت مرک، فلوکا و سیگما آلدریج تهیه‌شده‌اند. از پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰۰ به‌عنوان حلال استفاده شد. جداسازی و خالص‌سازی با استفاده از روش‌های رایج جداسازی انجام شد. در بررسی چگونگی پیشرفت واکنش و زمان پایان آن از روش کروماتوگرافی لایه نازک استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (مدل LEO ۱۴۵۵ VP) و میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (مدل JEM ۲۰۸EM) با ولتاژ ۲۰۰kV برای ریخت‌شناسی سطح جامد این نانوذره‌ها استفاده شد. شناسایی نانوذره‌های تهیه‌شده با پراش پرتو ایکس (XRD) با ویژگی‌های انجام شد. مشخصات طیفی UV-Vis با دستگاه Perkin-Elmer مدل LS55 اندازه‌گیری شد. دستگاه FTIR-۱۰۰ برای تهیه طیف‌های IR، دستگاه ۴۰۰MHz NMR شرکت Bruker برای تهیه طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  و دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ برای تعیین نقطه ذوب به‌کارگرفته شد.

### روش کلی تهیه نانوذره‌های نیکل اکسید

برای تهیه نانوذره‌های نیکل اکسید، ابتدا مقدار ۲ میلی‌مول نیکل نیترات، ۴ میلی‌مول سود و ۸ میلی‌مول ماده فعال در سطح سدیم دودسیل سولفات به‌عنوان منبع پایدارکننده را به‌طور جداگانه در ۱۰ میلی‌لیتر حلال پلی‌اتیلن‌گلیکول در سه بشر تحت دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه بر همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، محلول‌ها در یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری با یکدیگر مخلوط و به مدت ۲ ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  و در حمام فراصوت هم‌زده شدند. در ادامه، محلول در دستگاه میکروویو تحت قدرت ۴۵۰W با دوره‌های ۳۰ ثانیه روشن و یک دقیقه خاموش در مدت زمان ۴ دقیقه در معرض امواج میکروویو قرار گرفت و سپس، در دمای اتاق سرد شد. پس از ته‌نشین

شدن رسوب، مخلوط واکنش صاف و به منظور حذف ناخالصی‌ها چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته و در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ خشک شد.

روش کلی برای تهیه مشتق‌های بنزوپیران‌ها در حضور نانوکاتالیست NiO در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی مخلوطی از مالونونیتریل (۲/۲ میلی‌مول)، آلدئیدهای آروماتیک متفاوت (۲ میلی‌مول) و دایمدون (۲ میلی‌مول) در حلال متانول و در حضور نانوکاتالیست NiO در شرایط بازروانی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با TLC<sup>۱</sup> کنترل شد. در پایان واکنش، مخلوط واکنش تغلیظ و پس از افزودن آب رسوب به‌دست آمده صاف شد. برای جدا کردن کاتالیست از رسوب بالای صافی، مخلوط بالای صافی را در ۵ میلی‌لیتر DMSO<sup>۲</sup> به مدت ده دقیقه هم‌زده و دوباره صاف شد. پس از تغلیظ به محلول زیر صافی آب افزوده شد تا رسوب نهایی به‌دست آمد. در بعضی موارد برای خالص‌سازی بیشتر با اتانول داغ نیز شست‌وشو داده شد. مشخصات طیفی ترکیب ۴n در ادامه آورده شده است [۳۶ و ۳۷].

2-amino-4-(5-bromo-2-hydroxyphenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-5-oxo-4H-chromene-3-carbonitrile (4n)

Mp: 202-208 °C; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1639, 2189, 3340;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.11-2.40 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 4.68 (s, 1H, CH), 6.94 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.95 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, H-Ar), 7.29 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, H-Ar), 7.61 (s, 1H, H-Ar), 7.81 (s, 1H, OH);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 26.0, 29.1, 31.5, 31.7, 49.9, 106.3, 117.4, 117.7, 118.8, 129.6, 129.8, 132.0, 155.7, 175.0, 196.5; Elemental analysis: Value calculated for  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3$ : C, 55.54; H, 4.40; N, 7.20 %, Value found: C, 56.74; H, 4.62; N, 7.02 %.

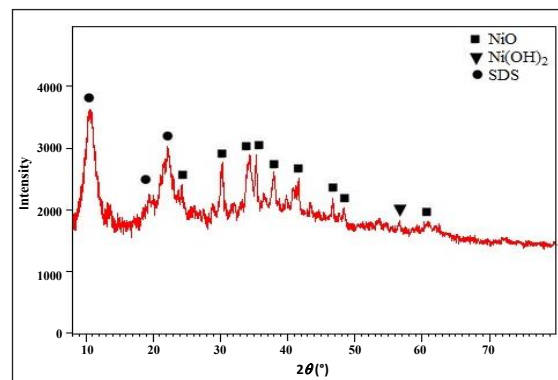
1. Thin layer chromatography 2. Dimethyl sulfoxide

## نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوکاتالیست NiO تهیه‌شده بر پایه SDS به روش مایکروویو

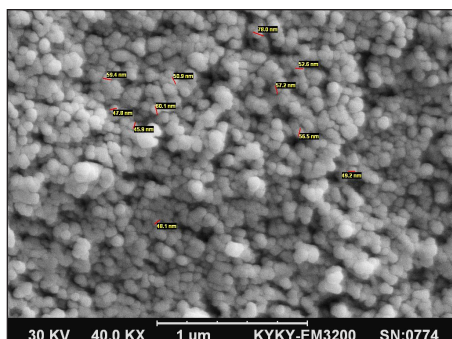
برای تشخیص فاز و خلوص نانوذره ساخته‌شده از روش شناسایی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس برای نانوکاتالیست NiO در شکل ۱ آورده شده است که با نمونه استاندارد NiO (JCPDS No.: ۴۷-۱۰۴۹)

به طور کامل هم‌خوانی دارد. این الگو در گستره ۲θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه به طور کامل قابل مشخص از یکدیگر و با فاز اسپینلی است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، افزون‌بر پراش‌های مربوط به NiO پراش‌های مربوط به Ni(OH)<sub>2</sub> و SDS نیز مشخص هستند. میانگین اندازه ذره‌های بلوری از طریق پهنای پیک در نصف بیشینه محاسبه و برابر با ۱۲ نانومتر به‌دست آمد.



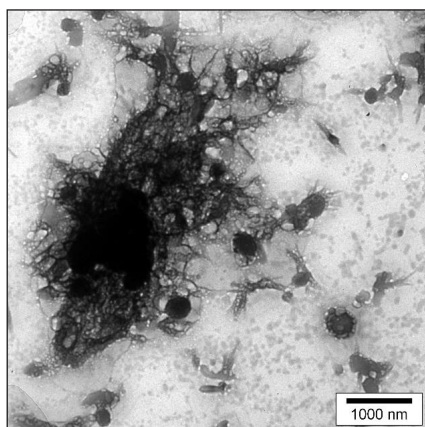
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوکاتالیست NiO

تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) به‌دست آمده در توان بالا در شکل ۲ نشان داد که نانوذره‌های به‌دست آمده در توان ۴۵۰ وات، از پراکندگی یکنواخت با اندازه تقریبی ۵۰ تا ۶۰ نانومتر برخوردارند و به‌نسبت کروی شکل و مشابه هستند. احتمال می‌رود که استفاده از پایدارکننده سدیم دودسیل‌سولفات سبب بهینه‌شدن این نمونه شده باشد.



شکل ۲ تصویر SEM نانوکاتالیست NiO در ۴۵۰W

تصاویر SEM نشان داد نانوذره‌های تشکیل‌شده در توان‌های ۶۵۰ و ۷۶۰ وات در بیشتر جاها با توزیع مناسبی تشکیل شده‌اند. در بعضی جاها نیز به‌صورت متراکم و تا حدودی به هم چسبیده‌اند. این امر می‌تواند به‌دلیل انرژی بالای برای تشکیل نانوذره‌ها باشد. تصویر گرفته‌شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز نشان‌دهنده ساختار نانویی نانوذره‌های تهیه‌شده است که این تصویر در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳ تصویر TEM نانوکاتالیست NiO

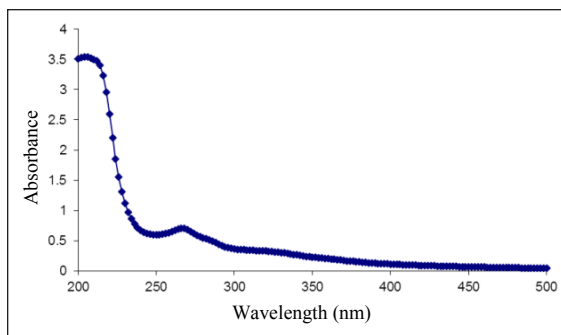
برای بررسی ویژگی نوری نانوذره‌های ساخته‌شده جذب آن در طیف الکترومغناطیس با طیف‌سنجی فرابنفش/ مرئی (UV-Vis) بررسی شد. طیف UV-Vis نانوکاتالیست NiO نشان از یک بیش‌ترین نشر در طول موج برابر با ۲۶۰ نانومتر دارد (شکل ۴) [۳۹].

نتیجه تجزیه عنصری نانوذره‌های تهیه‌شده با روش EDS در جدول ۱ آورده شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، بیش‌ترین درصد وزنی مربوط به نیکل و اکسیژن است. عناصر دیگر عنصری هستند که در اثر هوا و یا رطوبت در نمونه جذب‌شده و یا باقی‌مانده SDS هستند.

جدول ۱ درصد وزنی عناصر مشاهده‌شده مربوط به نانوذره‌های تهیه‌شده

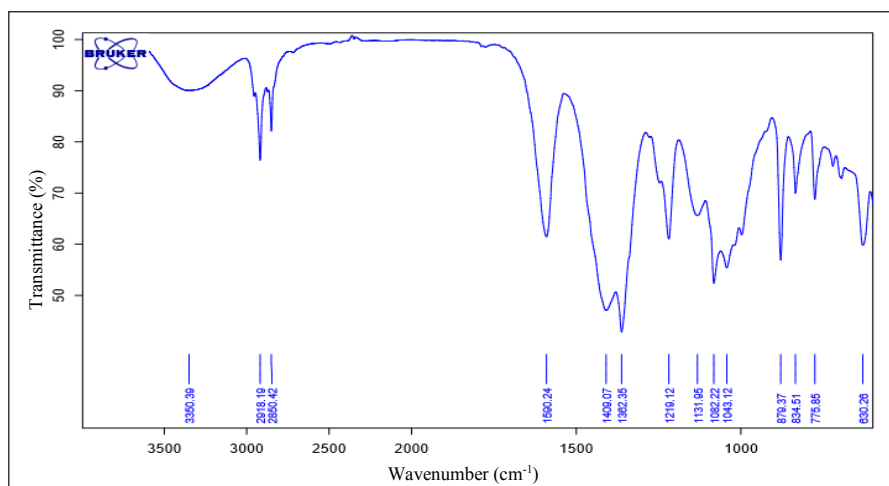
Br	S	Si	Na	C	O	Ni	نوع عنصر
<۱	<۱	≤۱	۱۸	۲۴	۲۸	۳۶	درصد وزنی (/.)

تهیه مشتق‌های بنزوپیران با استفاده از نانوکاتالیست ساخته‌شده با توجه به اهمیت دارویی و زیستی بنزوپیران‌ها تاکنون روش‌های متنوعی برای تهیه آن‌ها با استفاده از واکنش سه‌جزئی آلدیدهای، مالونونیتریل و دایمدون آورده شده است. با توجه به تجربه پژوهشی گروه ما در واکنش‌های چندجزئی [۴۲ و ۴۳]، در این پژوهش از نانوکاتالیست NiO ساخته‌شده به روش بالا برای تهیه بنزوپیران‌ها استفاده شد که نمودار کلی آن در شکل ۶ آورده شده است.

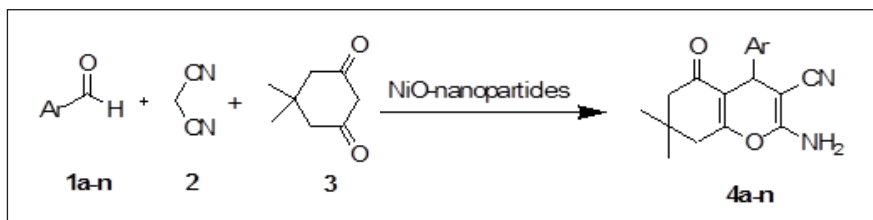


شکل ۴ طیف UV-Vis نانوکاتالیست NiO

طیف فرورسرخ تبدیل فوریه نانوکاتالیست NiO ساخته‌شده به کمک مایکروویو پس از کلسینه شدن در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که طیف IR نشان می‌دهد پیک‌های ارتعاشی ظاهرشده در  $1590\text{ cm}^{-1}$  و  $1409\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ساختار اسپینلی نیکل اکسید هستند. نوارهای کششی در ناحیه  $600\text{ cm}^{-1}$  تا  $1200\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های فلز-اکسیژن است. یک نوار پهن و ضعیف در  $3350\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به عامل O-H در ملکول  $\text{H}_2\text{O}$  که بر سطح محصول جذب فیزیکی شده است، باشد [۴۰]. نوارهای واقع در  $2918\text{ cm}^{-1}$  و  $2850\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{CH}_2$  های زنجیری و نوارهای واقع در  $1082\text{ cm}^{-1}$  و  $1043\text{ cm}^{-1}$  مربوط گروه‌های S=O موجود در SDS است [۴۱].



شکل ۵ طیف فرورسرخ (FTIR) نانوکاتالیست NiO



شکل ۶ تهیه بنزوپیران ۴a-n در حضور نانوکاتالیست NiO

آلدهیدهای آروماتیک در نظر گرفته شد. اطلاعات مربوط به بهینه‌سازی در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳ واکنش ۳-نیترو بنزالدهید، دایمدون و مالونونیتریل در حلال‌های گوناگون

ردیف	حلال	شرایط	زمان	بازده (%)
۱	اتانول	بازروانی	۳۰ دقیقه	۶۷
۲	متانول	بازروانی	۱۰ دقیقه	۹۵
۳	آب	بازروانی	۲۰ دقیقه	۴۰
۴	اتانول/آب (۱:۱)	بازروانی	۲۴ ساعت	ناچیز
۵	متانول/آب (۱:۱)	بازروانی	۱۰ دقیقه	۳۰
۶	دی‌کلرو متان	بازروانی	۳/۲ ساعت	۳۲

پس از مشخص شدن شرایط بهینه حلال و نانوکاتالیست NiO، تصمیم به مشتق‌سازی فراورده‌های بنزوپیران از واکنش دایمدون، مالونونیتریل و آلدهیدهای آروماتیک متفاوت در حضور ۰/۰۶ گرم نانوکاتالیست NiO در شرایط بازروانی گرفته شد که نتایج این واکنش‌ها در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، گروه‌های الکترون‌کننده، الکترون‌دهنده و همین‌طور ازدحام فضایی در بازده مشتق‌ها روند مشخصی ندارند. بیش‌ترین بازده ۹۵ درصد است که مربوط به‌ردیف ۷ و ۹ حاوی گروه‌های الکترون‌کننده نیترو و کلر است. از طرفی، کمترین بازده مربوط به‌ردیف ۸ است که دارای بازده ۳۲ درصد در شرایط بازروانی و مربوط به مشتق‌های الکترون‌کننده نیترو است. اگرچه سازوکار شناخته‌شده‌ای برای این واکنش در حضور نانوکاتالیست نیکل اکسید وجود ندارد، ولی با توجه به بیشینه این ترکیب‌ها، وجود فلز واسطه نیکل در ساختار کاتالیست و تمایل به کئوردینه‌شدن با اتم‌های اکسیژن و نیترژن می‌تواند باعث

با بررسی سایر روش‌های داده‌شده برای تهیه مشتق‌های بنزوپیران، ابتدا واکنش بین دایمدون، ۳-نیتروبنزالدهید و مالونونیتریل در حضور حلال متانول و مقادیر گوناگون از نانوکاتالیست NiO بررسی شد. واکنش بدون حضور کاتالیست انجام نشد و وقتی که واکنش با ۰/۰۴ گرم کاتالیست انجام شد، فراورده با بازده ۹۰ درصد به‌دست آمد. سپس، با افزایش مقدار کاتالیست بازده فراورده بیشتر شد تا جایی که هنگامی مقدار کاتالیست به ۰/۰۶ گرم افزایش یافت، بازده نیز به ۹۵ درصد افزایش یافت و افزایش مقدار بیشتر کاتالیست تأثیری در بازده فراورده‌ها نداشت. اطلاعات مربوط به بهینه‌سازی کاتالیست در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲ بهینه‌سازی مقدار کاتالیست در واکنش ۳-نیتروبنزالدهید متانول، دایمدون و مالونونیتریل در حلال

ردیف	مقدار کاتالیست (گرم)	شرایط	زمان	بازده (%)
۱	۰/۰	بدون دما	۲۴ ساعت	-
۲	۰/۰	بازروانی	۲۴ ساعت	ناچیز
۳	۰/۰۴	بازروانی	۱۲۰ دقیقه	۹۰
۴	۰/۰۵	بازروانی	۳۰ دقیقه	۹۱
۵	۰/۰۶	بازروانی	۱۰ دقیقه	۹۵
۶	۰/۰۷	بازروانی	۱۰ دقیقه	۹۵

برای تعیین حلال بهینه این واکنش، واکنش دایمدون، مالونونیتریل، نانوکاتالیست NiO در حضور حلال‌های گوناگون، در شرایط بازروانی انجام شد. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، مدت ۱۰ دقیقه با بازده ۹۵ درصد در حضور متانول بهترین شرایط است. این حلال برای انجام واکنش با سایر

### نتیجه‌گیری

نانوذره‌های نیکل اکسید در یک روش جدید و با کمک مایکروویو در توان ۴۵۰ وات و مدت ۴ دقیقه در حضور سدیم دودسیل سولفات به‌عنوان عامل پایدارکننده تهیه شد. تعیین ساختار و ریخت‌شناسی نانوذره‌های ساخته‌شده با استفاده از روش‌های XRD ، EDX ، SEM ، TEM ، FTIR و UV-Vis انجام شد. بررسی ویژگی‌های نوری فرآورده به‌دست آمده با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis، جذب نوری را در ۲۶۰ نانومتر نشان می‌دهد. در ادامه، واکنش سه‌جزئی آلدئیدهای آروماتیک با مالونونیتریل و دایمدون تحت شرایط بازروانی در حضور نانوذره‌های تهیه‌شده، بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوذره‌های نیکل اکسید به‌عنوان نانوکاتالیست قادرند این واکنش را برای تهیه بنزوپیران‌ها به‌خوبی کاتالیست کنند. حلال بهینه برای انجام این واکنش سه‌جزئی متانول و مقدار نانوکاتالیست ۰/۰۶ گرم تعیین شد. بازده‌های به‌نسبت خوب، نانوبودن کاتالیست، سادگی روش و جداسازی آسان فرآورده‌ها از مزایای اصلی روش داده‌شده برای تهیه این دسته از بنزوپیران‌ها است.

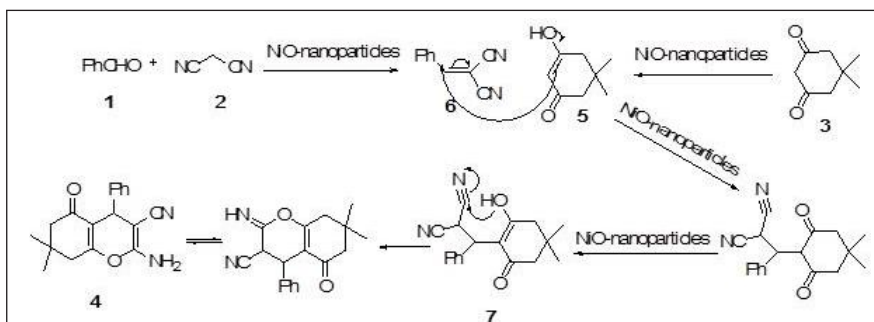
### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان صمیمانه تشکر می‌کنند.

تسریع تراکم مالونونیتریل با آلدئیدهای آروماتیک و در نتیجه تشکیل بنزولیدن مالونونیتریل ۶ از یک‌طرف و تشکیل انول فرم ۵ از طرف دیگر شود. در این سازوکار همان‌طور که مشاهده می‌شود، واکنش‌پذیری بالای گروه آلکنی ۶ در حضور نانوکاتالیست نیکل اکسید باعث تسهیل افزایش ۵ به خود و تشکیل حدواسط ۷ می‌شود. این حدواسط یک واکنش حلقوی شدن درون مولکولی انجام داده و در نهایت به فرآورده نهایی ۴ تبدیل شده است (شکل ۷).

جدول ۴ تهیه مشتق‌های بنزوپیران از واکنش دایمدون، مالونونیتریل و آلدئیدهای آروماتیک متفاوت در حلال متانول در حضور نانوکاتالیست NiO و شرایط بازروانی

ردیف	Ar	زمان (دقیقه)	فراورده	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
۱	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۱۰	۴a	۷۳	۲۱۸-۲۲۱
۲	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۵	۴b	۹۲	۲۰۵-۲۱۱
۳	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۵	4c	۶۸	۲۰۰-۲۰۵
۴	2-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۵	4d	۹۰	۱۹۲-۱۹۸
۵	3, 4-(MeO) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۲۵	4e	۵۲	۱۶۵-۱۷۰
۶	3,4,5-(MeO) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	۱۵	4f	۷۳	۱۷۷-۱۸۲
۷	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱۰	4g	۹۵	۱۹۷-۲۰۰
۸	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱۵	4h	۳۲	۱۸۰-۱۸۵
۹	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۳۰	4i	۹۵	۲۰۴-۲۱۰
۱۰	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۳۰	4j	۸۶	۲۰۸-۲۱۲
۱۱	2,4-(Cl) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۸	4k	۸۰	۱۲۰-۱۲۲
۱۲	4-N(Me) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۲۰	4l	۸۴	۲۱۵-۲۲۰
۱۳	4-OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۹	4m	۸۳	۲۰۲-۲۰۶
۱۴	2-OH-5-Br-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۱۴	4n	۵۵	۲۰۲-۲۰۸



شکل ۷ سازوکار پیشنهادی

## مراجع

- [1]\* رحیمی پور، حمیدرضا؛ حسینیان، اکرم؛ نانومواد، شماره (۵)، ۱۴، ۱۰۸ - ۱۱۴، ۱۳۹۳.
- [2] Usha, V.; Kalyanaraman, S.; Vettumperumal, R.; Thangavel, R.; *Physica B: Condensed Matter*. 504, 63-68, 2017.
- [3] Murnane, M.; Weiner, A.; Stolow, A.; Matthews, D.; *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 18, 4-6, 2012.
- [4] Park, J.A.; Moon, J.; Lee, S.J.; Kim, S.H.; Zyung, T.; Chu, H.Y.; *Mater. Lett.* 64 (3), 255-257, 2010.
- [5] Li, T.; Zeng, W.; Zhao, W.; *Mater. Lett.* 167, 230-233, 2016.
- [6] Yu, Y.; Zeng, W.; Zhang, H.; *Mater. Lett.* 171, 162-165, 2016.
- [7] Li, J.; Yan, R.; Xiao, B.; Liang, D.T.; Lee, D.H.; *Energy Fuels* 22(1), 16-23, 2008.
- [8] Li, J.F.; Xiao, B.; Du, L.J.; Yan, R.; Liang, T.D.; *J. Fuel Chem. Technol.* 36(1), 42-47, 2008.
- [9] Shen, Y.; Yoshikawa, K.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21, 371-392, 2013.
- [10] Lu, Y.; Ma, Y.H.; Ma, S.Y.; Jin, W.X.; Yan, S.H.; Xu, X.L.; Jiang X.H.; Wang, T.T.; Yang, H.M.; Chen, H.; Qiang, Z.; *Mater. Lett.* 164, 48-51, 2016.
- [11] Subalakshmi, P.; Sivashanmugam, A.; *J. Alloy. Compd.* 662, 200-207, 2016.
- [12] Zhang, Y.; Wang, J.; Wei, H.; Hao, J.; Mu, J.; Cao, P.; Wang, J.; Zhao, S.; *Mater. Lett.* 162, 67-70, 2016.
- [13] Wei, H.; Guo, W.; Sun, Y.; Yang, Z.; Zhang, Y.; *Mater. Lett.* 64(13), 1424-1426, 2010.
- [14] Xia, Q.; Zhao, H.; Teng, Y.; Du, Z.; Wang, J.; Zhang, T.; *Mater. Lett.* 142, 67-70, 2015.
- [15] Xia, Q.X.; Hui, K.S.; Hui, K.N.; Hwang, D.H.; Lee, S.K.; Zhou, W.; Cho, Y.R.; Kwon, S.H.; Wang, Q.M.; *Mater. Lett.* 69, 69-71, 2012.
- [16] Yuvaakumar, R.; Suresh, J.; Nathanael, A.J.; Sundrarajan, M.; Hong, S.I.; *Mater. Lett.* 128, 170-174, 2014.
- [17] Ezhilarasi, A.A.; Vijaya, J.J.; Kaviyarasu, K.; Kennedy, L.J.; Jothiramalingam, R.; *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 180, 39-50, 2018.
- [18] Dong, X.; Ding, W.; Zhang, X.; Liang, X.; *Dyes pigments* 74(2), 470-476, 2007.
- [19] Pezeshkpour, S.; Salamatinia, B.; Amini-Horri, B.; *Ceramics International* 44(3), 3201-3210, 2018.
- [20] Mustafa, F.; Aslam, S.; Jamil, A.; Ahmad, M.A.; *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* 140, 38-44, 2017.
- [21] Al-Ghamdi, A.A.; Abdel-wahab, M.S.; Farghali, A.A.; Hasan, P.M.Z.; *Mater. Res. Bull.* 75, 71-77, 2016.
- [22] Ishikawa, R.; Furuya, Y.; Araki, R.; Nomoto, T.; Ogawa, Y.; Hosono, A.; *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 02BF04, 2016.
- [23] Kalam, A.; Al-Sehemi, A.G.; Al-Shihri, A.S.; Du, G.; Ahmad, T.; *Materials Characterization* 68, 77-81, 2012.
- [24] Han, D.Y.; Wang, C.Q.; Li, D.D.; Cao, Z.B.; *Synth. React. Inorg. Met.Org. Nano-Met. Chem.* 46, 794-797, 2016.
- [25] Lang, F.; Sun, D.; Liu, J.; Wang, H.; Yan, H.; *Mater. Lett.* 181, 328-330, 2016.
- [26] Cai, G.F.; Gu, C.D.; Zhang, J.; Liu, P.C.; Wang, X.L.; You, Y.H.; Tu, J.P.; *Electrochimica Acta* 87, 341-347, 2013.
- [27] Foye, W.O.; "Principal di Chemico Farmaceutica", Piccin, Padova, Italy, 1991.



- [28] Armesto, D.; Horspool, W.M.; Martin, N.; Ramos, A.; Seane, C.; J. Org. Chem. 54(13), 3069-3072, 1989.
- [29] Geen, G.R.; Evans, J.M.; Vong, A.K.; "In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: Pyrans and their Benzo Derivatives: Applications", Katritzky, A.R.; Rees, C.W.; Scriven, E.F.V.; Pergamon Press, Oxford 5, 469-500, 1996.
- [30] Bonsignore, L.; Loy, G.; Secci, D.; Calignano, A.; Eur. J. Med. Chem. 28, 517-520, 1993.
- [31] El-Saghier, A.M.M.; Naili, M.B.; Rammash, B.K.; Saleh, N.A.; Kredan, K.M.; Arkicok, xvi, 83-91, 2007.
- [32] Sangani, C.B.; Mungra, D.C.; Patel, M.P.; Patel, R.G.; Cent. Eur. J. Chem. 9(4), 635-647, 2011.
- [33] Chohan, Z.H.; Shaikh, A.U.; Rauf, A.; Supuran, C.T.; J. Enzym. Inhib. Med. Chem. 21(6), 741-748, 2006.
- [34] Kostava, I.; Manolov, I.; Nicolova, I.; Konstantonov, S.; Karaivanova, M.; Eur. J. Med. Chem. 36 (4), 339-347, 2001.
- [35] Jin T.S.; Wang, A.Q.; Shi, F.; Han, L.S.; Liu, L.B.; Li, T.S.; Arkivoc, xiv 78-86, 2006.
- [36] Hekmatshoar, R.; Majedi, S.; Bakhtiari, K.; Catal. Commun. 9, 307-310, 2008.
- [37] Balalaie, S.; Sheikh-Ahmadi, M.; Bararjanian, M.; Catal. Commun. 8, 1724-1728, 2007.
- [38] Gao, S.; Tsai, C.H.; Tseng, C.; Yao, C.F.; Tetrahedron 64, 9143-9149, 2008.
- [39] El-Kemary, M.; Nagy, N.; El-Mehasseb, L.; Mat. Sci. Semicon. Proc. 16, 1747-1752, 2013.
- [40] Rahdar, A.; Aliahmad, M.; Azizi, Y.; J. Nanostruct. 5, 145-151, 2015.
- [41] Wang, W.; Lu, H.; Liu, Y.; Leng, J.; J. Mater. Chem. A. 2, 5441-5449, 2014.
- [42] Sheikhhosseini, E.; Mokhtari, T.S.; Faryabi, M.; Rafiepour, A.; Soltaninejad, S.; Iranian J. Chem. Chem. Eng. 35(1), 43-50, 2016.
- [43]\*  
\*مکتبای، ملیحه؛ شیخ حسینی، عنایت اله؛ نشریه شیمی و مهندسی شیمی  
ایران، ۳۶(۱)، ۸۳ - ۹۳، ۱۳۹۶.

## Synthesis and identification of NiO-nanoparticles with the aid of microwave in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) as a stabilizer agent and its use for the preparation of benzopyran derivatives

Elahe Sabbaghnasab<sup>1</sup>, Enayatollah Sheikhhosseini<sup>2,\*</sup>

1. M. Sc. in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

2. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

Received: May 2018, Revised: January 2019, Accepted: January 2019

**Abstract:** This work reports, microwave synthesis and characterization of NiO-nanoparticles in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) as a stabilizer agent. Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and NaOH powder have been used as starting reagents. Particle size distribution and characterization of products were done by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and EDX analysis. NiO-nanocomposites functional groups were deduced by FT-IR spectroscopy. Also, the efficiency of NiO-particles as a new optical material using UV-VIS spectroscopy has been evaluated. Subsequently, synthesized nanoparticles as nanocatalyst were used for the preparation of benzopyran derivatives via one-pot three-component of dimedone, malononitrile and various types of aromatic aldehydes in methanol as solvent. The results confirmed that this nanoparticle are good catalyst for benzo-pyran synthesis after reaction condition optimization.

**Keywords:** NiO, Nanocatalyst, Microwave method, dimedone, benzopyran