

تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی شامل زیرکونیم (IV) اکسی دی کلرید بر پایه رزین مریفیلد و استفاده از آن به عنوان کاتالیزگر در سنتز مشتقات کرومن

میلاد صادقی، علیرضا پورعلی*

گروه شیمی آلی و پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

چکیده: در این پژوهش یک نانوکامپوزیت ناهمگن از کلرومتیل پلی استایرن (رزین مریفیلد)، نانوذرات مغناطیسی آهن و $ZrOCl_2$ تهیه شد و خواص کاتالیزگری آن در واکنش سه جزئی سنتز مشتقات کرومن مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات آهن طی دو مرحله شامل (۱) واکنش با تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) و (۲) واکنش با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) اصلاح سطحی شدند. در هر مرحله رسوب توسط آهن ربای خارجی نسبتاً قوی جدا و توسط آب و اتانول شستشو داده شد. سپس کاتالیزگر ناهمگن $Fe_3O_4@SiO_2@CMPS@ZrOCl_2$ طی سه مرحله شامل (۱) متورم سازی پلیمر با حلال مناسب، (۲) تهیه نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CMPS$ از طریق برقراری اتصال کوالانسی پلی استایرن کلرومتیل با نانوذرات آهن اصلاح سطحی شده و (۳) واکنش با $ZrOCl_2$ تهیه شد. برای مشخصه یابی کاتالیزگر از آنالیزهای FTIR، FESEM، EDX، XRD، ICP، TGA و VSM استفاده شد. نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@CMPS@ZrOCl_2$ به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن برای سنتز سه جزئی مشتقات کرومن (بنزآلدهید، دیمدون و مالونیتریل) به کار گرفته شد. مشتقات در زمان واکنش کوتاه با بازده عالی تهیه شدند. علاوه بر این، کاتالیزگر خواص مغناطیسی خوبی را نشان داد به طوری که به صورت مغناطیسی از مخلوط واکنش به راحتی جدا می شود. این نانوکاتالیزگر هم چنین می تواند تا پنج دوره متوالی بازیافت و دوباره استفاده شود، بدون اینکه اثربخشی آن کاهش یابد.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت پلیمری، کلرومتیل پلی استایرن (رزین مریفیلد)، نانو ذرات آهن، زیرکونیم (IV) اکسی دی کلرید، کرومن.

pourali@du.ac.ir

در ۲۷ ساعت سنتز شد. پس از آن، به کارگیری واکنشگرها یا کاتالیزگرهای بر پایه پلی استایرن کلرومتیل دار یا سایر پلیمرها در سنتز ترکیبات آلی توسعه پیدا کرد [۱۳-۲]. کاتالیزگر پایه پلیمری، کاتالیزگری است که بر پیکره ی یک درشت مولکول قرار می گیرد و در مقادیر خاص نسبت به واکنش دهنده ها مورد استفاده قرار می گیرد. معمولاً می توان آنها را بارها و بدون از دست دادن خاصیت کاتالیزگری خود مجدداً بکار برد. عملکرد

۱- مقدمه

نخستین بار بروس مریفیلد در سال ۱۹۶۹ استفاده از واکنشگری بر پایه پلی استایرن کلرومتیل دار (رزین مریفیلد) در سنتز ترکیبات آلی را به عنوان روش فاز جامد در سنتز پتیدها معرفی کرد [۱]. به کمک این فناوری نوین، برادی کینین با بهره کلی ۸۵ درصد تنها

یک کاتالیزگر پلیمری تحت تاثیر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نگهدارنده خود و همچنین کارایی این دسته از کاتالیزگرها به خصوصیات کاتالیزگر و واکنش دهنده، ضریب توزیع واکنش دهنده‌ها در محلول و ماهیت حلال واکنش بستگی دارد[۱۴].

استفاده از نانوذرات مغناطیسی (MNPs) به عنوان بستری کارآمد برای کاتالیزگرها به موضوع مهمی برای تحقیقات تبدیل شده است[۱۵-۱۶]. نانو ذرات مغناطیسی از دسته نانو ذراتی هستند که با استفاده از میدان‌های مغناطیسی قابل جابجایی و جداسازی هستند. چنین ذراتی معمولاً شامل دو جزء هستند، یک ماده مغناطیسی، اغلب آهن، نیکل و کبالت و یک جزء شیمیایی که دارای گروه عاملی است. در واقع، کاتالیزگر تثبیت شده به دلیل ماهیت نانو و مساحت سطح بالایی که دارد به صورت شبه همگن عمل می‌کند و پلی بین فازهای همگن و ناهمگن ایجاد و مزایای هر دو نوع کاتالیزگر را با هم دارد. در کاتالیزگرهای تثبیت شده روی MNPs همه جایگاه‌های کاتالیزگری قابل دسترسی هستند مانند آنهایی که همگن هستند، بنابراین اجازه بارگذاری کم و تنظیم دقیق را می‌دهند. علاوه بر این، ماهیت مغناطیسی بستر از نیاز به جداسازی کاتالیزگر توسط استخراج (در مورد کاتالیزگرهای همگن)، سانتریفیوژ یا صاف کردن خسته‌کننده (در مورد نانو کاتالیزگرهای ناهمگن) جلوگیری می‌کند.

در سال‌های اخیر کروم‌ها جایگاه قابل توجهی را در تحقیقات دارویی به دلیل انواع خواص دارویی خود داشته است. کروم‌ها مشتقاتی از بنزو پیران‌ها هستند که به دلیل داشتن خواص دارویی مانند آنتی اکسیدان، ضد انعقاد، ضد سرطان، ضد باکتری، ضد ویروس، ضد قارچ، ضد دیابت، ضد حساسیت، ضد مالاریا، ضد روماتیسم، ضد اسپاسم و ضد آلرژی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند[۲۴-۱۷]. در ساختار شمار زیادی از ترکیبات فعال زیستی وجود ساختار $4H$ -بنزو پیران اثبات شده است. این ترکیبات در درمان بیماری‌های پارکینسون، آلزایمر، سندرم داون و اسکیزوفرنی به کار می‌روند. علاوه بر این، به طور گسترده در رنگدانه‌ها، عطرها و لوازم آرایشی استفاده می‌شوند[۱۷]. یکی از روش‌های متداول برای سنتز کروم‌ها انجام یک واکنش سه جزئی بین آلدهید، ترکیب ۱،۳-دی کربونیل و مالونونیتیل است

که برای این منظور کاتالیزگرهای مختلفی مانند نانو ذرات MgO تحت امواج مایکروویو (۴۰۰ W) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد[۱۷]، ید در حلال DMSO در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد[۲۵]، نانوذرات پلی اکسومتالات تثبیت شده روی مگنتیت سیلیکا پوشش داده شده و اصلاح شده با دی آمین در حلال آب در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد[۲۶]، سیلیکاژل آمینو پروپیل دار شده در حلال آب در دمای ۷۰ درجه[۲۷]، پتاسیم فلوئورید-آلومینا در حلال DMF[۲۸]، در منابع علمی گزارش شده است که این روش‌ها دارای معایبی مانند استفاده از شرایط سخت و دمای بالا، زمان طولانی واکنش و در برخی از آنها استفاده از حلال‌های آلی خطرناک و سمی هستند.

زیرکونیم (IV) اکسی دی کلرید اسید لویسی بسیار فعال است که دارای سمیت بسیار کم، قیمت پایین، عدم حساسیت به رطوبت، نور و هوا و از لحاظ تجاری در دسترس است که برای کاتالیز بسیاری از واکنش‌های آلی استفاده شده است[۲۹-۳۱]. از این رو به عنوان یک واکنشگر یا کاتالیزگر سبز شناخته می‌شود. فعالیت بالای این ترکیب به علت وجود یون های Zr^{4+} است که چگالی بار بالایی دارد. مهمترین عیب این واکنشگر محلول بودن در آب است که بازیابی آن را مشکل می‌کند.

کاتالیزگرهای ناهمگن پایه پلیمری به دلیل برخورداری از مزایای فراوان از جمله بازده بالای محصولات واکنش، کارایی مناسب، تهیه آسان، قابلیت استفاده مجدد، گزینش پذیری بالا، پایداری حرارتی، ساختمان مقاوم و کم خطر بودن نسبت به دیگر کاتالیزگرهای ناهمگن مورد توجه قرار دارند. جداسازی این کاتالیزگرها از مخلوط واکنش همچنان یک چالش است زیرا کاتالیزگرها به طور عمده با روش‌های مختلف صاف کردن یا سانتریفیوژ بازیابی می‌شود که به دستگاه خاص و صرف زمان وابسته است. با توجه به این مساله، هدف این پژوهش تهیه نانو کاتالیزگر مغناطیسی کارآمد شامل زیرکونیوم اکسی کلرید بر پایه پلیمر (رزین مریفیلد) و استفاده از آن در سنتز سه جزئی مشتقات کروم با استفاده از مشتق بنزالدهید، دیمدون و مالونیتیل است.

۲- بخش تجربی

¹ Magnetic nanoparticles

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

در این پژوهش مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده از شرکت های مرک، سیگما آلد ریچ، و اکسیر تهیه شدند و بدون هیچگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. پیشرفت واکنش های انجام شده با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک توسط صفحات سیلیکاژل تهیه شده از شرکت مرک، از نوع silica F₂₅₄ gel 60، تحت تابش نور فرابنفش یا آغشته شدن به بخارات ید مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای کنترل قطبیت تانک کروماتوگرافی و حل کردن نمونه ها، حلال های اتیل استات، *n*-هگزان، استون و دی کلرومتان مورد استفاده قرار گرفتند. نقطه ذوب فرآورده ها توسط دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ با استفاده از لوله موئن اندازه گیری شد. برای جداسازی و شستشو رسوب ها از دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت هایدولف استفاده شد. برای پراکندگی یک دست نانوساختارها در حلال های مختلف دستگاه فراصوت (مدل پارسونیک 2600S) مورد استفاده قرار گرفت. طیف های مادون قرمز (فروسرخ) نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شده و اجزای تشکیل دهنده آن در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ به وسیله دستگاه تبدیل فوریه بروکر تنسور ۲۷ و با استفاده از قرص پتاسیم برماید تهیه شدند. الگوهای XRD نانوکاتالیزگر سنتز شده و اجزای تشکیل دهنده آن با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل فیلیپس مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی مورفولوژی سطح نانوساختارهای سنتز شده و تعیین دقیق اندازه و شکل آن ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر (گسیل) میدانی (FESEM) و همچنین طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس مدل تسکان میرا II استفاده شد.

برای اندازه گیری خاصیت مغناطیسی نانوکاتالیزگر تهیه شده و اجزای تشکیل دهنده آن از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل دقیق کویر استفاده شده است. طیف های رزونانس مغناطیسی هسته ای پروتون (¹H NMR) و کربن (¹³C NMR) نمونه های آلی نیز با استفاده از دستگاه بروکر آوانس DRX-400 ثبت شده اند. جابجایی های شیمیایی (δ) بر حسب قسمت در میلیون (ppm) و ثابت های جفت شدن بر حسب هرتز (Hz) گزارش شده اند.

۲-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄

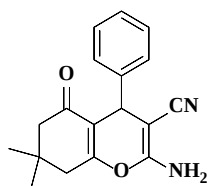
ابتدا ۵/۴۰۶ گرم از FeCl₃.6H₂O و ۱/۹۸۸ گرم از FeCl₂.4H₂O در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند. محلول تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه به صورت مکانیکی در دمای ۸۰°C همزده شد، پس از حل شدن کامل نمک های فلزی، ۱۰ میلی لیتر محلول NaOH ۱۰ مولار، تا رسیدن pH به ۱۰-۱۲ به صورت تدریجی به مخلوط واکنش اضافه گردید. حین اضافه کردن محلول سود، رسوب سیاه رنگ Fe₃O₄ تشکیل شد. در دمای جوش آب و تحت گاز N₂ مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی تقطیر برگشتی شد. سپس با استفاده از یک آهن ربای خارجی نانوذرات مغناطیسی جداسازی و چندین بار با محلول آب و اتانول شسته شدند. رسوب حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

۲-۳- سنتز نانوذرات اصلاح شده با پوشش سطحی سیلیکا (Fe₃O₄@SiO₂)

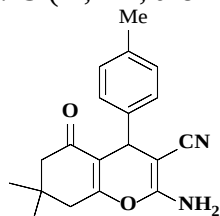
۱/۱۰۰ گرم از نانوذرات Fe₃O₄ در محلولی شامل ۴۰ میلی لیتر اتانول، ۶ میلی لیتر آب مقطر و ۱/۵ میلی لیتر محلول آمونیاک ۲۵ درصد در دمای محیط و تحت امواج فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه پراکنده شدند. سپس قطره قطره ۱/۴ میلی لیتر تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به مخلوط حاوی نانوذرات اکسید آهن اضافه شد و مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. سپس، چندین بار نانوذرات اصلاح شده سطحی با آب و اتانول شسته شد و با استفاده از آهن ربای خارجی جداسازی گردید. در نهایت، نانوذرات اصلاح شده با پوشش سطحی سیلیکا در دمای ۸۰°C خشک شدند.

۲-۴- سنتز نانوذرات عامل دار شده با گروه آمینو (Fe₃O₄@SiO₂-NH₂)

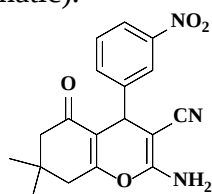
۱ گرم از نانوذرات اصلاح شده با پوشش سطحی سیلیکا، در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه در ۵۰ میلی لیتر تولوئن تحت امواج فراصوت پراکنده شدند. سپس قطره قطره ۲ میلی لیتر ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به مخلوط واکنش اضافه شد و تحت گاز نیتروژن به مدت ۲۴ ساعت تقطیر برگشتی شد. سپس نانوذرات عامل دار شده با گروه آمینو چندین بار با



2-amino-7,7-dimethyl-5-oxo-4-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile: Solid, m.p. 230-233 °C; FT-IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3395, 3324 (NH_2), 3028 (CH, aromatic), 2960 (CH), 2199 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1679 ($\text{C}=\text{O}$), 1661, 1604, 1413, 1371, 1249, 1139, ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 0.94 (s, 3H, CH_3), 1.03 (s, 3H, CH_3), 2.17 (d, 2H, $J=16$ Hz, CH_2), 2.50 (d, 2H, $J=11.6$ Hz, CH_2), 4.174 (s, 1H, benzylic), 7.01 (br, 2H, NH_2), 7.13-7.19 (m, 3H, aromatic), 7.26-7.29 (m, 2H, aromatic).



2-amino-7,7-dimethyl-5-oxo-4-(p-tolyl)-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile: Solid, m.p. 221-223°C; FT-IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3392, 3327 (NH_2), 3028 (C-H aromatic), 2961 (CH), 2192 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1679 ($\text{C}=\text{O}$), ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 0.94 (s, 3H, CH_3), 1.03 (s, 3H, CH_3), 2.08 (d, 1H, $J=16$ Hz, CH_2), 2.24 (d, 1H, $J=16$ Hz, CH_2), 2.24 (s, 3H, CH_3), 2.44-2.55 (m, 2H, CH_2), 4.11 (s, 1H, benzylic), 6.98 (br, 2H, NH_2), 7.00-7.09 (m, 4H, aromatic).



2-amino-7,7-dimethyl-4-(3-nitrophenyl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile: Solid m.p. 210-212 °C; FT-IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3471, 3334 (NH_2), 2958 (C-H), 2192 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1686 ($\text{C}=\text{O}$), 1525, 1364 (NO_2), 1041 (C-O), ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 0.96 (s, 3H, CH_3), 1.04 (s, 3H, CH_3), 2.19 (d, 2H, $J=16$ Hz, CH_2), 2.50-2.55 (m, 2H, CH_2), 4.42 (s, 1H, benzylic), 7.21 (br, 2H, NH_2), 7.60-7.68 (m, 2H, aromatic), 7.98 (br, 1H, aromatic), 8.07-8.09 (m, 1H, aromatic).

تولون شسته شدند. در پایان به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۵۰°C تحت خلاء خشک شدند.

۲-۵- سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه رزین مریفیلد ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2 @\text{CMPS}$)

ابتدا در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۱ گرم از پلیمر اتصال عرضی شده کلرومتیل پلی استایرن (رزین مریفیلد) به ۵۰ میلی لیتر حلال DMF اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت تحت شرایط تقطیر برگشتی هم زده شد تا پلیمر اتصال عرضی شده متورم شود. سپس مقدار ۰/۱ گرم از نانوذرات عامل دار شده ی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-$ NH_2 که به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت پراکنش شده را رزین مریفیلد اضافه شد و ۴۸ ساعت تحت شرایط تقطیر برگشتی هم زده شد. در پایان نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از آهن ربای خارجی جدا شد و چندین بار با اتانول شستشو شد و در دمای ۶۰°C تحت خلاء به مدت ۱۰ ساعت خشک گردید.

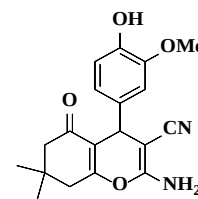
۲-۶- سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه رزین مریفیلد شامل زیرکونیم اکسی دی کلرید ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2 @\text{CMPS}@/\text{ZrOCl}_2$)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ گرم از نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه رزین مریفیلد تهیه شده در مرحله قبلی را به همراه ۰/۴ گرم از ZrOCl_2 و مقدار ۲۰ میلی لیتر از DMF به عنوان حلال مخلوط شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط بازروانی هم زده شد. پس از اتمام واکنش رسوبات را با آهن ربای جدا کرده، سپس چندین مرتبه با آب و اتانول شستشو داده شد.

۲-۷- روش عمومی سنتز مشتقات کرومن

مخلوطی از مالونونیتریل (۱ میلی مول)، آلدید آروماتیک (۱ میلی مول)، دیمدون (۱ میلی مول) و ۰/۴ گرم از کاتالیزگر تهیه شده، در ۵ میلی لیتر حلال آب و اتانول (۱:۱) در دمای ۶۰ درجه هم زده شد. پیشرفت واکنش بوسیله TLC پیگیری شد. پس از اتمام واکنش کاتالیزگر با استفاده از آهن ربای خارجی جدا شد و فرآورده ها در اتانول به روش تبلور مجدد خالص سازی شدند.

به رزین مریفیلد، گروه‌های هیدروکسی روی سطح نانوذرات با مولکول‌های ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (APTES) وارد واکنش شدند و نانوذرات آمینو عامل‌دار ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) تهیه شدند (شکل ۱).



2-amino-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile: Solid m.p. 234-235 °C; FT-IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, 3495 (OH), 3403, 3324 (NH_2), 3016 (CH aromatic), 2962 (CH), 2193 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1678 ($\text{C}=\text{O}$), 1604 ($\text{C}=\text{C}$), 1577, 1515, 1405, 1367, 1035 ($\text{C}-\text{O}$) ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 0.96 (s, 3H, CH_3), 1.03 (s, 3H, CH_3), 2.17 (d, 2H, $J=16$ Hz, CH_2), 2.49 (d, 2H, $J=17.6$ Hz, CH_2), 3.71 (s, 3H, OMe), 4.07 (s, 1H, benzylic), 6.509 (d, 1H, $J=1.2$ Hz, aromatic), 6.529 (d, 1H, $J=1.2$ Hz, aromatic), 6.64-6.58 (m, 1H, aromatic), 6.93 (br, 2H, NH_2), 8.84 (s, 1H, OH).

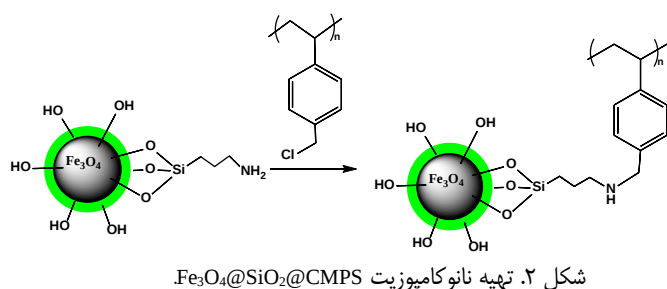
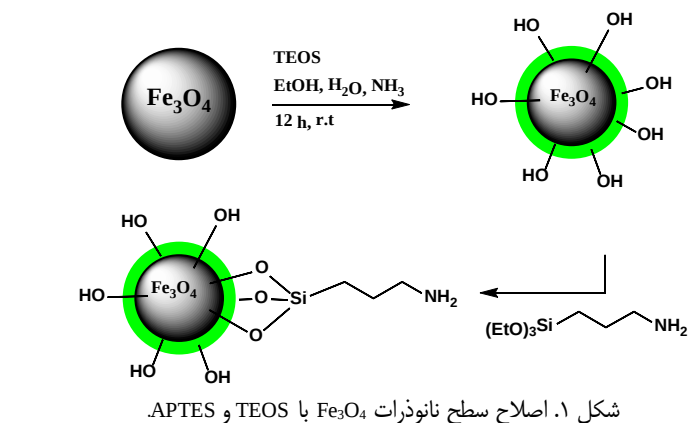
۳- نتایج و بحث

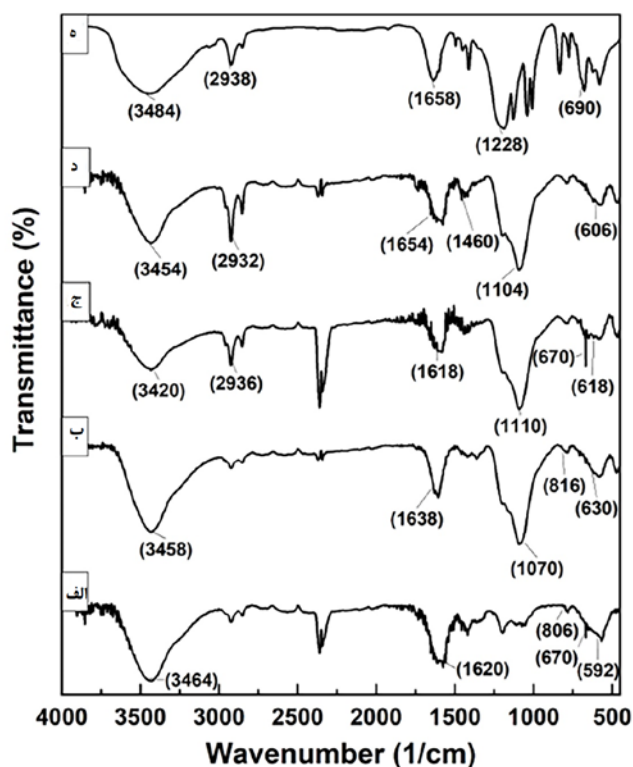
۳-۱- تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی شامل زیرکونیوم اکسی کلرید بر پایه رزین مریفیلد

در مرحله آخر، زیرکونیوم اکسی کلرید با نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}$ در حلال DMF به مدت ۲۴ ساعت در شرایط بازروانی قرار داده شد تا نانوکامپوزیت کاتالیزگری $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$ تهیه شود (شکل ۳).

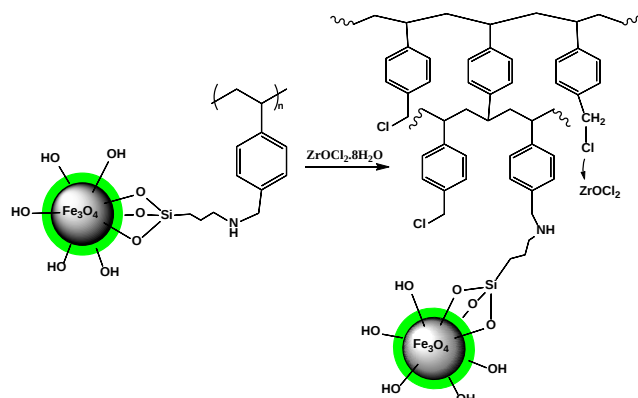
برای استفاده از نانوکاتالیزگرهای ناهمگن در واکنش‌های شیمیایی، معمولاً نانوذرات را به صورت کلئید (ذرات معلق) در محیط واکنش پراکنده می‌کنند، زیرا به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و ایجاد برهمکنش‌های واندروالسی یا حتی مغناطیسی (در مورد کاتالیزگرهای مغناطیسی) بین نانوذرات، تمایل زیادی به تشکیل توده‌های بزرگ و خود تجمعی وجود دارد که خود موجب کاهش فعالیت نانوکاتالیزگر می‌شود. بنابراین برای جلوگیری از این امر، سطح نانوذرات را اصلاح می‌کنند. به همین جهت در این کار پژوهشی، بعد از سنتز نانوذره مغناطیسی به روش هم‌رسوبی با استفاده از نمک‌های Fe(II) و Fe(III) در آب مقطر و به کمک محلول NaOH ، برای اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 و همچنین افزایش گروه‌های هیدروکسی روی آن‌ها از TEOS استفاده شد. در این مرحله پوششی از سیلیکا روی نانوذرات آهن قرار گرفت ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) (شکل ۱).

در مرحله بعدی به منظور وارد کردن گروه‌های آمینو جهت اتصال کووالانسی نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)





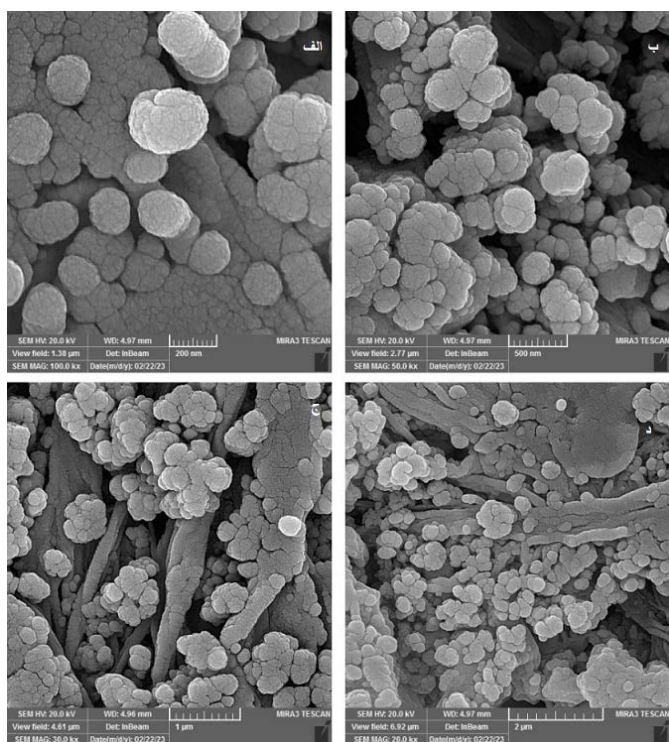
شکل ۴. طیف بینی FT-IR مراحل تهیه نانوکامپوزیت (الف) نانوذرات Fe_3O_4 ، (ب) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، (ج) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، (د) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS}$ ، (هـ) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS} @ \text{ZrOCl}_2$



شکل ۳. تهیه نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS} @ \text{ZrOCl}_2$

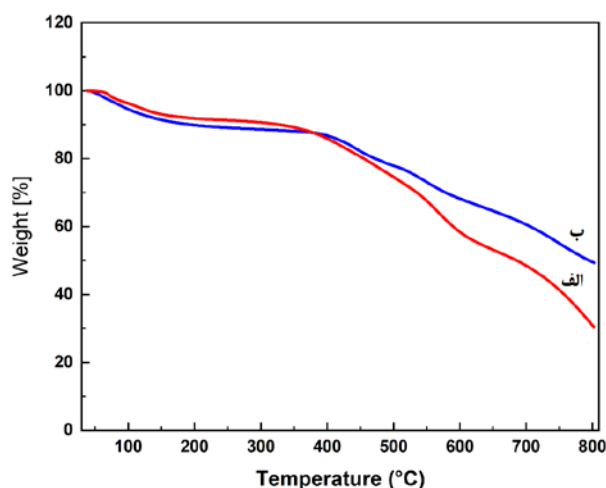
۳-۲- مشخصه یابی نانوکامپوزیت

برای تشخیص گروه‌های عاملی موجود در کاتالیزگر از طیف سنجی FT-IR استفاده شد. طیف‌های FT-IR نانوکامپوزیت و اجزاء تشکیل دهنده آن در شکل ۴ نشان داده شده اند. در طیف ۴الف که مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد، نوار جذبی در ناحیه 598 cm^{-1} به ارتعاش Fe-O و نوار جذبی در ناحیه 806 cm^{-1} به ارتعاش Fe-O-H مربوط می‌شود. همچنین دو نوار پهن در نواحی 1620 cm^{-1} و 3464 cm^{-1} به ترتیب با ارتعاشات خمشی و کششی گروه‌های هیدروکسی موجود روی سطح نانوذرات مطابقت دارند. ارتعاشات کششی گروه SiO_2 را می‌توان در طیف مربوط به نانوذرات اصلاح شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (۴ب) در سه ناحیه 1070 cm^{-1} و 1638 cm^{-1} مشاهده کرد. در طیف مربوط به نانوذرات عامل‌دار شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (۴ج)، نوارهای جذبی جدیدی در ناحیه $1550\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ پدیدار می‌گردند که نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی گروه‌های N-H موجود روی سطح نانوذرات می‌باشند. ارتعاشات کششی N-H با ارتعاشات کششی O-H همپوشانی دارند. ارتعاشات کششی C-H در 2932 cm^{-1} ظاهر شده اند. در شکل ۴د که مربوط به نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS}$ است، جذب‌های مربوط به حلقه آروماتیک در 1460 cm^{-1} و 1654 cm^{-1} و جذب‌های مربوط به C-H حلقه آروماتیک در 2938 cm^{-1} دیده می‌شوند. در طیف FT-IR (۴هـ) مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS} @ \text{ZrOCl}_2$ و جذب‌های 3484 cm^{-1} مربوط به OH- کششی می‌باشد. ریخت شناسی سطح نانوکامپوزیت تهیه شده با FESEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵).

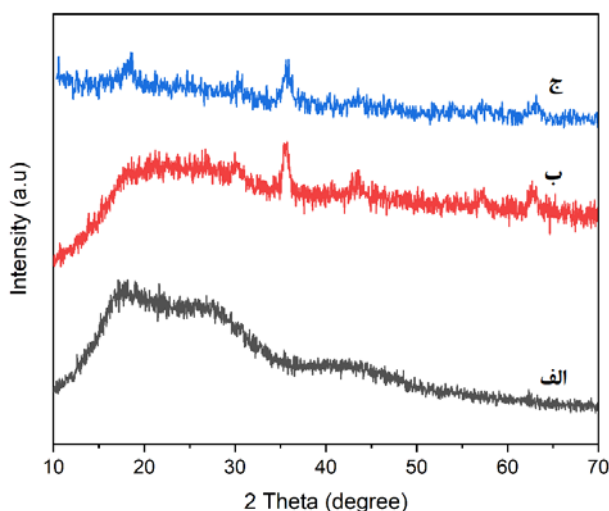


شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (الف)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (ب)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS}$ (ج) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS} @ \text{ZrOCl}_2$ (د) بزرگنمایی $2000\times$ ، $5000\times$ ، $10000\times$ و $20000\times$ بزرگنمایی

مریفلد $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}$ (ب) و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$ (ج) را نشان می‌دهد. الگوی XRD مربوط به رزین مریفلد ماهیت بی‌شکلی از خود نشان می‌دهد. الگوی XRD مربوط به نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه رزین مریفلد $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}$ مقداری افزایش بلورینگی نسبت به رزین مریفلد از خود نشان می‌دهد. این افزایش بلورینگی را می‌توان به وجود نانوذرات Fe_3O_4 در ساختار نانو کامپوزیت نسبت داد [۹۰]. الگوی XRD مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$ نیز ساختار نیمه بلوری را نشان می‌دهد.



شکل ۷. ترموگرام (TGA) مربوط به (الف) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}$ و (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$



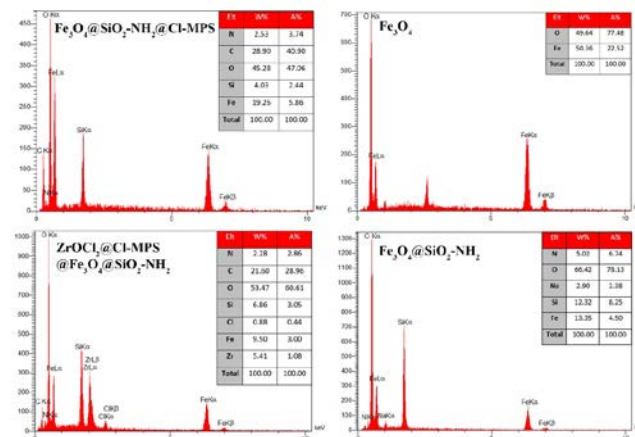
شکل ۸. الگوی پراش اشعه ایکس مراحل تهیه نانوکامپوزیت: (الف) رزین مریفلد، (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}$ و (ج) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$

تصاویر FESEM مربوط به این نانوکامپوزیت که با بزرگنمایی 20°K و 30°K و 50°K و 100°K تهیه شده‌اند، ساختار تجمع یافته‌ای از ذراتی با هندسه شبه کروی و بی‌نظم با قطر بین 100 تا 200 نانومتر را نشان می‌دهند.

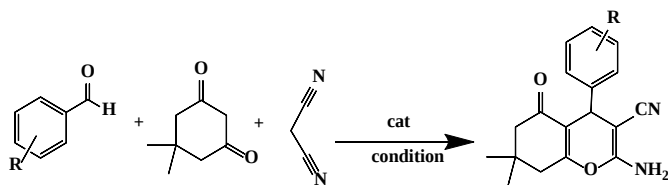
با استفاده از آنالیز EDX در هر مرحله وجود عناصر مورد انتظار در نمونه‌ها بررسی شد که به این ترتیب وجود عناصر مهمی چون Fe ، Si ، O ، N ، C ، Cl و Zr در نمونه‌ها توسط این آنالیز تایید گردید (شکل ۶).

در شکل ۷ ترموگرام آنالیز گرما-وزن‌سنجی (TGA) نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در دو مرحله انتهایی گزارش شده است. تجزیه و تحلیل TGA برای بررسی پایداری حرارتی و فرآیند تجزیه مواد در محدوده دمایی 25 تا 800 درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش 20 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در جو بی‌اثر (نیتروژن) انجام شد. در هر دو ترموگرام سه مرحله تخریب در محدوده دمایی 70 تا 120 درجه سانتی‌گراد، دمایی 350 تا 550 درجه سانتی‌گراد و دمایی 600 تا 800 درجه سانتی‌گراد مربوط به کاتالیزگر (الف) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}$ و (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$ می‌شود که به ترتیب مربوط به حذف آب جذب شده روی سطح پلیمر، تخریب اتصالات عرضی پلیمر و اتصالات نانوذره ذره به پلیمر و آخرین تخریب مربوط به از بین رفتن زنجیره‌های اصلی پلیمر است.

برای بررسی میزان بلورینگی و بی‌نظمی هریک از نمونه‌ها از پراش اشعه ایکس استفاده شد. شکل ۸ الگوهای پراش اشعه ایکس رزین مریفلد (الف)، نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه رزین



شکل ۹. نتایج آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس.



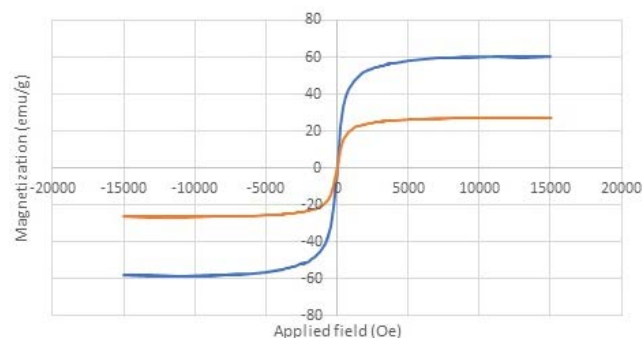
شکل ۱۰. طرح کلی سنتز مشتقات کرومن (تترا هیدرو بنزو [b] پیران ها).

در بهینه سازی شرایط واکنش ابتدا نوع حلال بهینه شد. حلال های مختلفی برای واکنش بنزالدهید، دیمدون و مالونونیتریل، با نسبت های مولی ۱:۱:۱ استفاده شد. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود حلال آب و اتانول (۱:۱) بهترین نتیجه را نسبت به حلال های دیگر داشته است. واکنش با 0.2 g از کاتالیزگر در مدت زمان ۶۰ دقیقه پیشرفت ۹۰٪ را نشان می دهد. سپس شرایط دمایی واکنش مورد بررسی قرار گرفت. در دمای اتاق کمترین بازده و بیشترین زمان را نشان داد و با افزایش دما سرعت و بازده واکنش افزایش پیدا کرده است. واکنش در دمای ۶۰ درجه و ۸۰ درجه سانتی گراد شرایط مشابهی داشتند، بنابراین دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. در نهایت مقدار بهینه کاتالیزگر بررسی شد، واکنش با مقدار 0.5 g از کاتالیزگر نتیجه ای مشابه به مقدار 0.4 g به دست آمد. در نتیجه ارجحیت استفاده از مقدار کمتر کاتالیزگر سبب شد تا مقدار 0.4 g کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شود. همچنین واکنش در غیاب کاتالیزگر نیز بررسی شد. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود در غیاب کاتالیزگر پس از گذشت ۶۰ دقیقه از زمان آغاز واکنش تنها ۵۰٪ فرآورده حاصل شد. همچنین زمان و بازده واکنش و واکنش در مجاورت نانوذره Fe_3O_4 با دو برابر مقدار موجود در کاتالیزگر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد پس از گذشت یک ساعت ۷۰ درصد فرآورده حاصل شد.

با توجه به شرایط بهینه به دست آمده، با استفاده از آلدیدهای متعدد، مشتقات کرومن تهیه شدند و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد استفاده از آلدیدهای آروماتیک که دارای گروه الکترون کشنده می باشند (۴-نیتر و ۳-نیتر و) و آلدیدهای کلردار منجر به تشکیل فرآورده با بازده بسیار بالایی می شود. مطابق نتایج جدول ۲ مشاهده می شود سنتز تک ظرفی مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران ها می تواند در مجاورت

رفتار مغناطیسی نانوذره Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS}@ \text{ZrOCl}_2$ به وسیله آنالیز VSM در دمای اتاق بررسی شد. رفتار مغناطیسی Fe_3O_4 قبل و بعد از تهیه کامپوزیت مقایسه شد. مقادیر اشباع مغناطیسی Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت به ترتیب $60/94 \text{ emu/g}$ و $27/07 \text{ emu/g}$ بود. کاهش اشباع مغناطیسی در نانوکامپوزیت به دلیل پوشش نانوذرات Fe_3O_4 مغناطیسی با SiO_2 و پلیمر می باشد (شکل ۹).

طبق آنالیز ICP انجام شده مقدار Zr موجود در کاتالیزگر ppm ۲۹ گزارش شد که با توجه به این مقادیر بدست آمده از آنالیز می توان گفت در ۱ گرم از کامپوزیت ۰/۱۱ گرم ZrOCl_2 وجود داشته است و درصد وزنی Zr در کاتالیزگر حدوداً ۵/۸ درصد است. در هر بار استفاده از کاتالیزگر در مقدار گرم، با توجه به مقادیر مولی در نظر گرفته شده برای هر یک از واکنشگرها (یک میلی مول) و نسبت مولی مساوی آنها، مقدار ۰/۰۷۸ میلی مول یعنی ۷/۸ درصد مولی از ZrOCl_2 به عنوان کاتالیزگر استفاده شده است.

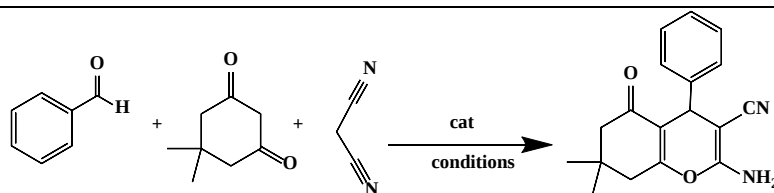


شکل ۹. منحنی های مغناطش Fe_3O_4 (آبی رنگ) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS}@ \text{ZrOCl}_2$ (قرمز رنگ)

۳-۳- ارزیابی فعالیت کاتالیزگری نانوکامپوزیت تهیه شده در سنتز مشتقات کرومن (تترا هیدرو بنزو [b] پیران ها)

جهت ارزیابی خاصیت کاتالیزگری، نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CMPS}@ \text{ZrOCl}_2$ در سنتز سه جزئی کرومن ها (تترا هیدروبنزو پیران ها) با استفاده از آلدیید، ترکیب ۳،۱-دی کربونیل و مالونونیتریل به کار برده شد (شکل ۱۰ و جدول ۱).

جدول ۱. بهینه‌سازی شرایط واکنش الف برای سنتز ۲-آمینو-۷،۷-دی‌متیل-۵-اکسو-۴-فنیل-۸،۷،۶،۵-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل در مجاورت نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$.



ردیف	حلال	کاتالیزگر (گرم)	دما (درجه سانتی گراد)	زمان (دقیقه)	بازده % ^۳	کاتالیزگر
۱	اتانول	۰/۰۲	دمای اتاق	۶۰	۸۵	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۲	آب	۰/۰۲	دمای اتاق	۶۰	۷۵	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۳	تتراهیدروفوران	۰/۰۲	دمای اتاق	۶۰	۶۰	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۴	کلروفرم	۰/۰۲	دمای اتاق	۶۰	۸۰	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۵	بدون حلال	۰/۰۲	دمای اتاق	۶۰	۶۰	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۶	آب و اتانول ^۳	۰/۰۲	دمای اتاق	۶۰	۹۰	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۷	آب و اتانول	۰/۰۲	۴۰	۴۰	۹۲	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۸	آب و اتانول	۰/۰۲	۶۰	۳۰	۹۴	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۹	آب و اتانول	۰/۰۲	۸۰	۳۰	۹۵	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۱۰	آب و اتانول	۰/۰۴	۶۰	۲۰	۹۵	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۱۱	آب و اتانول	۰/۰۵	۶۰	۲۰	۹۶	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$
۱۲	اتانول	—	۶۰	۶۰	۵۰	—
۱۳	آب و اتانول	۰/۰۴	۶۰	۶۰	۷۰	Fe_3O_4
۱۴	آب و اتانول	۰/۰۴	۶۰	۶۰	۲۰	ZrOCl_2

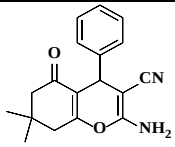
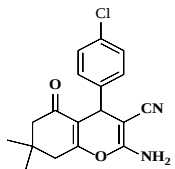
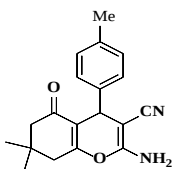
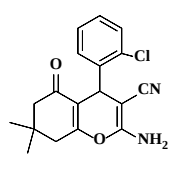
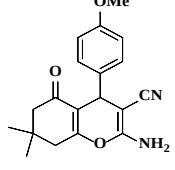
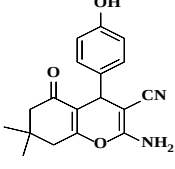
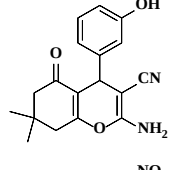
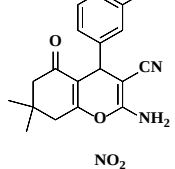
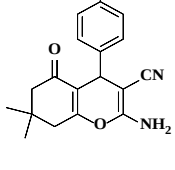
شرایط واکنش الف: بنزالدهید (۱ mmol)، دیمدون (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol) و کاتالیزگر و شرایط متفاوت. ^۳ بازده پس از جداسازی و خالص سازی بدست آمده است. ^۴ نسبت حجمی ۱:۱ این مقادیر به ترتیب بیشتر از دو و سه برابر مقادیر Fe_3O_4 و ZrOCl_2 موجود در کاتالیز است.

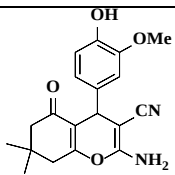
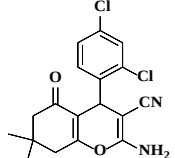
کاتالیزگر بدون کاهش قابل ملاحظه در بهره واکنش تا شش آزمایش متوالی قابل بازیابی و استفاده مجدد است.

هریک از روش‌های گزارش شده در منابع علمی برای سنتز مشتقات تتراهیدرو بنزو [b] پیران مزایایی را به همراه دارند اما از برخی نقص‌ها مثل استفاده از حلال‌های سمی، زمان طولانی واکنش، بهره‌های پایین و مقرون به صرفه نبودن مصون نمی‌باشند. با توجه به خواص قابل ملاحظه کرومن‌ها، توسعه

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$ با بازده‌های بسیار خوب در زمان کوتاه انجام شود. جهت بررسی خاصیت بازیابی کاتالیزگر، واکنش بنزالدهید، دیمدون و مالونونیتریل به عنوان واکنش الگو انتخاب شد و واکنش‌ها در شرایط بهینه بدست آمده انجام شد. در پایان هر واکنش پس از جداسازی کاتالیزگر از ظرف واکنش و شستشوی آن با استفاده از اتانول داغ و خشک کردن در آون، کاتالیزگر مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد

جدول ۲. سنتز مشتقات کرومن الف در مجاورت کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$

ردیف	فرآورده الف	زمان (دقیقه)	بازده $\%$	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	گزارش شده	مشاهده شده
۱		۲۰	۹۵	۲۳۳-۲۳۰	[۳۲]	۲۳۲-۲۳۰
۲		۱۵	۹۴	۲۱۷-۲۱۵	[۳۲]	۲۱۰-۲۰۸
۳		۴۰	۸۸	۲۲۵-۲۲۲	[۳۲]	۲۱۲-۲۱۰
۴		۲۰	۹۰	۲۱۶-۲۱۴	[۳۲]	۲۱۲-۲۱۰
۵		۳۵	۹۰	۲۰۳-۲۰۱	[۳۲]	۲۰۲-۲۰۱
۶		۳۰	۹۲	۲۰۶-۲۰۴	[۳۲]	۲۰۸-۲۰۶
۷		۳۵	۸۵	۲۲۸-۲۲۶	[۳۳]	۲۲۹-۲۲۷
۸		۲۵	۹۵	۲۰۷-۲۰۴	[۳۲]	۲۱۲-۲۱۰
۹		۱۵	۹۶	۱۷۸-۱۷۶	[۳۲]	۱۷۹-۱۷۶

۳۰	۹۰	۲۳۰-۲۳۲	۲۳۰-۲۳۲ [۳۲]	۱۰	
۱۵	۹۵	۱۲۲-۱۲۴	۱۲۲-۱۲۲ [۳۲]	۱۱	

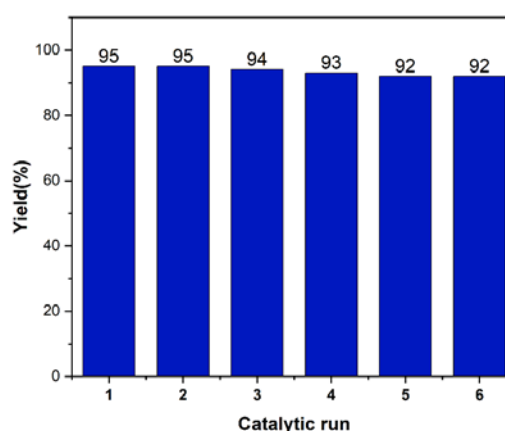
شرایط واکنش الف: بنزالدهید (۱ mmol)، دیمدون (۱ mmol)، مالونونیتیل (۱ mmol)، کاتالیزگر (۰/۰۴ g) و ۵ میلی لیتر آب و اتانول (۱:۱) در دمای ۶۰°C، بازده پس از جداسازی و خالص سازی بدست آمده است.

جدول ۳. مقایسه نتایج حاصل از واکنش تهیه مشتق تتراهیدروبنزو [b] پیران (R=H) در مجاورت کاتالیزگر تهیه شده و دیگر کاتالیزگرهای معرفی شده در مقالات علمی.

ردیف	کاتالیزگر (شرایط واکنش)	زمان (دقیقه)	بهره %	مرجع
۱	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @CMPS@ZrOCl ₂ (اتانول / آب، ۶۰ درجه)	۲۰	۹۵	کار حاضر
۲	MgO NPs (MW, 80 °C)	۸	۹۲	[۱۷]
۳	I ₂ (DMSO, 120 °C)	۳/۲ ساعت	۹۲	[۲۵]
۴	diamine-modified silica-coated magnetite-polyoxometalate (آب، ۱۰۰ درجه)	۴۰	۹۰	[۲۶]
۵	aminopropylated SiO ₂ (آب، ۷۰ درجه)	۹۰	۹۳	[۲۷]
۶	KF/Al ₂ O ₃ (DMF, r.t.)	۱-۳ ساعت	۷۱	[۲۸]

در این کار کاتالیزگر پلیمری بر پایه رزین مریفیلد شامل زیرکونیم اکسی دی کلرید تهیه شد و با استفاده از نانوذرات اصلاح سطح شدهی اکسید آهن Fe₃O₄ مغناطیسی شد و کارایی آن به عنوان کاتالیزگر در سنتز مشتقات تتراهیدرو بنزو [b] پیران بررسی گردید. نتایج نشان داد این مشتقات با استفاده از آلدهیدهای آروماتیک دارای گروه الکترون کشنده و دهنده با بازده ۸۵ تا ۹۶

روش های سنتزی سبز برای تهیه آنها رقابت سودمندی خواهند بود. برای تهیه مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران کاتالیزگرهای متعددی مورد استفاده قرار گرفته است. سنتزهای سبز که دوست دار محیط زیست اند نقش محوری را در بازده بالای واکنش، عدم استفاده از حلال و واکنش گرهای سمی و فرار و صرفه جویی در هزینه و زمان ایفا می کنند. با بررسی و مقایسه نتایج حاصل از واکنش تهیه تتراهیدروبنزو [b] پیران ها در مجاورت کاتالیزگر تهیه شده و دیگر کاتالیزگرهای معرفی شده در مقالات علمی می توان به میزان کارایی کاتالیزگر تهیه شده در کار حاضر پی برد. نتایج حاصل در جدول ۳ بیان شده است.



شکل ۱۰. قابلیت بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگر.

۴- نتیجه گیری

13. N. Ghaffari Khaligh, P. Ghods Ghasem-Abadi, T. Mihankhah. *Comptes Rendus Chimie* 17, 23-29 (2014).
14. G. Zhao, Z. Chai. in *Recoverable and Recyclable Catalysts*, ed. By M. Benaglia, (John Wiley & Sons, 2009), pp. 49-50.
15. J. Govan, Y.K. Gun'ko. *Nanomaterials*, 4, 222–241 (2014).
16. A.M. Abu-Dief, S.M. Abdel-Fatah. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, 7, 55–67 (2018).
17. H.L. Singh, M. Chahar, Sangeeta, S. Sahal, S. Khaturia. *Results in Chemistry* 5, 100884 (2023).
18. M.K. Katiyar, G.K. Dhakad, S. Arora, S. Bhagat, T. Katyal, R. Kumar. *J. Mol. Struct.* 1263, 133012 (2022).
19. P.B. Hiremath, K. Kantharaju. *ChemistrySelect* 5, 1896–1906 (2020).
20. M. Kidwai, S. Saxena, M.K.R. Khan, S.S. Thukral. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15, 4295-4298 (2005).
21. L. Bonsignore, G. Loy, D. Secci, A. Calignano. *Eur. J. Med. Chem.*, 28, 517-520 (1993).
22. L. Alvey, S. Prado, B. Saint-Joanis, S. Michel, M. Koch, S.T. Cole, F. Tillequin, Y.L. Janin. *Eur. J. Med. Chem.* 44, 2497-2505 (2009).
23. D. Kumar, V.B. Reddy, S. Sharad, U. Dube, S. Kapur. *Eur. J. Med. Chem.* 44, 3805-3809 (2009).
24. L. R. Wen, H. Y. Xie, M. Li. *J. Heterocyclic Chem.* 46, 954-959 (2009).

درصد در شرایط سبز قابل تهیه هستند. از مزایای این کاتالیزگر می‌توان به سازگار بودن با محیط زیست، ملایم بودن شرایط واکنش، جداسازی آسان و قابلیت استفاده مجدد از آن اشاره کرد.

مراجع

1. P.Y. Bruice, *Organic Chemistry*, 7th edn. (Pearson Education, Boston, 2014), pp. 1079–1081.
2. A.S. Sharma, V.S. Sharma, P. Yadav, H. Kaur, R.S. Varma. *ChemCatChem*, 15, e202201493 (2023).
3. T. Aalhusaini, D. Pore, G. Rashinkar. *J. Organomet. Chem.* 1023, 123406 (2025).
4. A. Aggarwal, H.K. Chopra. *J. Mol. Liq.* 415, Part A, 126329 (2024).
5. A. Aggarwal, A. Singh, H.K. Chopra. *Curr. Org. Chem.* 27, 130-152 (2023).
6. P. Kachhap, N. Chaudhary, C. Haldar. *React. Funct. Polym.* 189, 105606 (2023).
7. M. Fantinel, N. Valiati, P.A.M. Moro, M.M. Sá. *Tetrahedron* 86, 132081, (2021).
8. K. Rajasree, K. S. Devaky. *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 593-600 (2001).
9. M. Xu, Z. Ou, Z. Shi, M. Xu, H. Li, S. Yu, B. He. *React. Funct. Polym.* 48, 85-95 (2001).
10. N. Iranpoor, H. Firouzabadi, A.R. Pourali. *Tetrahedron*, 58, 5179-5184 (2002).
11. A.R. Pourali, S. Ghayeni, F. Afghahi. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34, 1741-1744 (2013).
12. A.R. Pourali, S. Bahrami-Nasab, S.M.R. Nazifi. *Natl. Acad. Sci. Lett.* 38, 45–48 (2015).

25. R.S. Bhosale, C.V. Magar, K.S. Solanke, S.B. Mane, S.S. Choudhary, R.P. Pawar. Synth. Commun. 37, 4353–4357 (2007).
26. F. Shahbazi, K. Amani. Catal. Commun. 55, 57–64 (2014).
27. V.M. Joshi, R.L. Magar, P.B. Throat, S.U. Tekale, B.R. Patil, M.P. Kale, R.P. Pawar. Chin. Chem. Lett. 25, 455-458 (2014).
28. X.S. Wang, D.Q. Shi, S.J. Tu, C.S. Yao. Synth. Commun. 33, 119–126 (2003).
29. H. Firouzabadi, M. Jafarpour. J. Iran. Chem. Soc. 5, 159-183 (2008).
30. K. Nikoofar, Z. Khademi. Res. Chem. Intermed. 42, 3929–3977 (2016).
31. B. Karami, M. Kiani. Catal. Commun. 14, 62-67 (2011).
32. N. Hazeri, M. T. Maghsoodlou, F. Mir, M. Kangani, H. Saravani, E. Molashahi, Chinese J. Catal. 35, 391-395 (2014).
33. B. Paplall, S. Nagaraju, P. Veerabhadraiah, K. Sujatha, S. Kanvah, B.V. Kumar, D. Kashinath, RSC Adv. 4, 54168-54174 (2014).



Preparation of magnetic nanocomposite containing zirconium(IV) oxydichloride based on Merrifield resin and its application as catalyst in the synthesis of chromene derivatives

Milad Sadeghi, Ali Reza Pourali *

School of Chemistry, Damghan University, Damghan, Iran.

Abstract: In this study, a heterogeneous nanocomposite was prepared from chloromethyl polystyrene (Merrifield resin), iron magnetic nanoparticles and ZrOCl_2 and its catalytic properties were investigated in the three-component reaction of the synthesis of chromene derivatives. The iron nanoparticles were surface modified in two steps including (1) reaction with tetraethyl orthosilicate (TEOS) and (2) reaction with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES). In each step, the precipitate was separated by a relatively strong external magnet and washed with water and ethanol. Then, the heterogeneous catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$ was prepared in three steps including (1) polymer swelling with a suitable solvent (2) preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}$ nanocomposite by covalently linking chloromethylated polystyrene with surface-modified iron nanoparticles (3) reaction with ZrOCl_2 . FTIR, FESEM, EDX, XRD, ICP, TGA and VSM analyses were used to characterize the catalyst. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CMPS}@\text{ZrOCl}_2$ nanocomposite was used as a heterogeneous catalyst for the three-component synthesis of chromene derivatives (benzaldehyde, dimedone and malononitrile). The derivatives were prepared in a short reaction time with high yield. In addition, the catalyst showed good magnetic properties so that it was easily separated magnetically from the reaction mixture. This nanocatalyst can also be recycled and reused up to five consecutive cycles without any reduction in its effectiveness.

Keywords: Polymer nanocomposite, Chloromethyl polystyrene (Merrifield resin), Iron nanoparticles, Zirconium(IV) oxydichloride, Chromene.