

کمپلکس نیکل (II) تثبیت شده بر نانوذره‌های مغناطیسی به‌عنوان یک کاتالیست نیم‌ناهمگن برای واکنش ناقرینه پارگزین نیتروآلدول (هنری)

سیدجمال طباطبائی‌رضائی^{۱*}، پونه سیارنژاد^۲، شیما اصغری^۲، حمیده آقاحسینی^۳،
عاصمه مشهدی‌ملکزاده^۴ و علی رضائی^۵

۱. دانشیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۲. کارشناسی ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۳. پژوهشگر پسادکتری گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۴. دکتری شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران
۵. استاد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده

استفاده از کاتالیست‌های مغناطیسی و قابل بازیافت برای تشکیل انتخابی پیوند کربن-کربن می‌تواند در طراحی فرایندهای شیمیایی ایمن‌تر و "سبزتر" کمک کند. در این کار، تهیه کمپلکس نیکل (II) و نشان دادن آن بر بستر نانوذره‌های مغناطیسی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCA-Pic/NiII}$) به‌عنوان یک کاتالیست نیم‌ناهمگن جدید و ارزیابی فعالیت کاتالیستی آن در واکنش هنری (نیتروآلدول) بین نیتروآتان و انواع آلدهیدها در محیط آبی گزارش شده است. ساختار کاتالیست تهیه‌شده با روش‌های متفاوت میکروسکوپی و طیف‌سنجی مانند FTIR، UV-Vis، TGA، SEM، TEM، ICP، XRD، XPS و VSM تعیین شد. کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCA-Pic/NiII}$ تهیه شده، عملکرد کاتالیستی عالی و ناقرینه‌پارگزینی بسیار خوبی را در واکنش نیتروآلدول نشان داد. از دیگر مزایای قابل توجه این کار، می‌توان به پایداری بالا و قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست، شرایط واکنش سبز، سادگی جداسازی فراورده‌ها و ارزان بودن اشاره کرد. همچنین، این کاتالیست با یک میدان مغناطیسی خارجی قابل بازیافت است و تا ده بار می‌تواند بدون کاهش محسوس در فعالیت کاتالیستی در واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست نیم‌ناهمگن، کمپلکس نیکل (II)، واکنش هنری و سنتز سبز

مقدمه

در دنیای مدرن امروزی صنایع متفاوت با هزاران ماده شیمیایی سر و کار دارند. متأسفانه بسیاری از این مواد شیمیایی به عنوان پسماندهای صنعتی از مسیرهای متفاوت وارد محیط زیست می‌شوند [۱ و ۲]. یکی از مهم‌ترین اولویت‌های سازمان‌های انسانی و زیست‌محیطی ارزیابی و به حداقل رساندن خطرهای قرار گرفتن در برابر ترکیب‌های شیمیایی پیچیده در محیط زیست است. در این زمینه، طراحی فرایندهای سازگار با محیط زیست به هدف پایه‌ای شیمی سبز تبدیل شده است [۱، ۳ تا ۶].

یکی از قوی‌ترین ابزارهای موجود برای تهیه ترکیب‌های آلی، واکنش‌های تشکیل‌دهنده پیوند کربن-کربن است [۷]. از این واکنش‌ها، واکنش هنری، که به عنوان واکنش نیتروآلدول نیز شناخته می‌شود، را می‌توان ذکر کرد که برای تهیه β -نیتروالکل‌ها از یک نیتروآلکان و یک آلدهید یا یک کتون استفاده می‌شود [۸ تا ۱۰]. β -نیتروالکل‌ها به عنوان واکنشگرهای با ارزشی برای تهیه ترکیب‌های مهمی مانند ۱،۲-آمینو الکل‌ها و α -هیدروکسی کربوکسیلیک اسیدها به کار می‌روند [۱۱ و ۱۲]. در واکنش هنری بسته به ماهیت واکنش‌دهنده‌ها، یک یا دو مرکز نامتقارن در محل پیوند جدید کربن-کربن ایجاد می‌شوند. این ترکیب‌های فعال به عنوان واسطه‌های مفید در تهیه مواد چند منظوره [۱۳] و ترکیب‌های فعال زیستی به کار گرفته می‌شوند [۱۴].

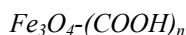
واکنش هنری به‌طور معمول در حضور بازهای آلی/ معدنی [۱۳ و ۱۵] و یا کمپلکس‌های فلزی به عنوان کاتالیست انجام می‌شود. در این موارد، انواع کمپلکس‌های فلزی از جمله کمپلکس‌های آهن [۱۶]، مس [۱۷ تا ۲۱]، روی [۱۶، ۲۲ تا ۲۴]، لانتانیم [۲۵] و کبالت [۲۶ و ۲۷] به عنوان کاتالیست توانایی بالایی را در واکنش‌های نیتروآلدول نامتقارن نشان داده‌اند. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که کمپلکس‌های نیکل (II) کاربردهای گسترده‌ای در زمینه کلی

واکنش‌های کاتالیستی مانند، واکنش‌های مانیخ و مایکل [۲۸ و ۲۹]، فرایندهای بسپارش [۳۰ و ۳۱]، اکسایش و کاهش [۳۲ و ۳۳]، اپوکسیددارشدن آلکن [۳۴] و واکنش آلدول نامتقارن دارند [۳۵]. گزارش‌هایی در مورد کمپلکس‌های نیکل (II) به عنوان کاتالیست برای واکنش هنری وجود دارد، اما بیشتر آن‌ها نیز کاتالیست‌های همگن هستند [۳۶] و فقط چند کاتالیست ناهمگن قابل بازیافت در منابع یافت می‌شود [۳۷]. اگرچه کاتالیست‌های همگن مزایای بسیاری دارند، ولی در کنار این مزایا، دارای نقاط ضعفی مانند عدم جداسازی کاتالیست از فرآورده‌ها و عدم بازیابی و قابلیت استفاده دوباره هستند. برای چیرگی بر این محدودیت‌ها، گروه‌های پژوهشی عملکرد کاتالیستی کمپلکس‌های فلزهای واسطه نشانده شده بر بسترهای نیم‌ناهمگن را بررسی کرده‌اند. برای مثال، نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده [۳۸ و ۳۹]. یک کاتالیست نیم‌ناهمگن به‌طور هم‌زمان ماهیت مشابه کاتالیست‌های همگن و ناهمگن دارد [۳۸ تا ۴۴]. نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده به دلیل داشتن نسبت بالای سطح به حجم، پایداری زیاد و پراکنش مناسب در حلال‌های قطبی، قابلیت بالایی برای به‌کارگیری به عنوان یک کاتالیست نیم‌ناهمگن دارند و با آهنربای خارجی قابل بازیابی هستند. از این رو، به‌کارگیری آن‌ها منجر به صرفه‌جویی در مصرف انرژی و تولید فرآورده‌های هدف با هزینه کم و در شرایط ملایم و سبز می‌شود.

برای بهره برداری از مزایا و ویژگی کاتالیست‌های نیمه ناهمگن در دستیابی به اهداف شیمی سبز، در کار حاضر، ما یک رویکرد آسان برای نشان دادن یون‌های Ni^{2+} بر نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار شده با پلی‌سیتریک اسید-پیکولینیک اسید ($Fe_3O_4@PCA-Pic$) را از راه تشکیل کمپلکس گروه‌های عاملی انتهایی موجود در دندیرم پیکولینیک اسید با یون‌های فلزی، گزارش شده است. کاتالیست با هدف ترکیب خاصیت برتر ساختار پرشاخه پلی‌سیتریک اسید-

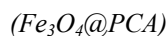
ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان مورد بررسی قرار گرفت. طیفسنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) با یک طیفسنج Metrohm Analytical Jena Specord 205 انجام گرفت. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) با یک طیفسنج Bruker DRX-250 Avance در ۲۵۰/۰ مگاهرتز با به‌کارگیری کلروفرم دوتره به‌عنوان حلال ثبت شد.

تهیه نانوذره‌های مگنتیت عامل‌دار شده با کربوکسیلیک اسید



نانوذره‌های مگنتیت (Fe_3O_4) به کمک روش هم‌رسوبی با نمک‌های $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ و $FeCl_3$ (نسبت مولی ۱ به ۲) با افزودن محلول آبی آمونیاک تهیه شد [۴۵]. در این واکنش، ۰/۹ گرم $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ و ۰/۹۷ گرم $FeCl_3$ در ۱۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و در دمای $80^\circ C$ تحت جو نیتروژن در یک بالن سه دهانه مخلوط شدند. سپس، ۱۲۰ میلی‌لیتر محلول آبی آمونیاک (۱/۵ مولار) به‌صورت قطره‌قطره افزوده شد و واکنش به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن شدید ادامه یافت. سپس مقدار ۲ گرم سیتریک اسید (CA) در ۴ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مخلوط واکنش افزوده شد. واکنش به مدت ۱ ساعت دیگر در دمای $95^\circ C$ مخلوط شد. نانوذره‌های مغناطیسی (MNP) به‌دست آمده با یک آهن‌ربا جدا و ۵ بار با آب مقطر (۵۰۰ میلی‌لیتر) و ۲ بار با اتانول (۱۲۰ میلی‌لیتر) شسته و در خلأ خشک شدند. به این ترتیب نانوذره‌های سوپراپارامغناطیس عامل‌دار شده با کربوکسیلیک اسید ($Fe_3O_4-(COOH)_n$) به‌دست آمد.

تهیه نانوذره‌های مگنتیت عامل‌دار شده با پلی‌سیتریک اسید



نانوذره‌های مگنتیت عامل‌دار شده با پلی‌سیتریک اسید ($Fe_3O_4@PCA$) همانند روش ارائه شده در گزارش پیشین گروه پژوهشی ما تهیه شدند [۴۵].

پیکولینیک (PCA-Pic) به‌عنوان بستر برای نشان دادن و تثبیت یون‌های Ni^{2+} در محیط‌های آلی و آبی با ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های Fe_3O_4 برای جداسازی ساده کاتالیست و در نتیجه بهبود قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست طراحی شده است (طرح ۱). عملکرد کاتالیستی این کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) به‌عنوان کاتالیست نیم‌ناهمگن، با موفقیت در واکنش هنری نیتروآتان با آلدهیدهای متفاوت در محیط آبی مورد آزمایش قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری و بدون نیاز به خالص‌سازی به‌کار گرفته شدند، به‌جز دی‌کلرومتان (DCM) که با فسفر پنتاکسید (P_2O_5) خشک و تقطیر شد.

دستگاه‌ها

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با یک طیفسنج Jasco 6300 FTIR و الگوهای پراش پرتو ایکس با یک دستگاه Shimadzu XRD-6000 با تابش $CuK\alpha$ ثبت شدند. اندازه ذره‌ها با یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) Zeiss-EM10C در ۸۰ کیلوولت تعیین شد. همچنین، با یک میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) PhilipsXL-30، ریخت‌شناسی انجام و اندازه ذره‌ها در ۱۷ کیلوولت شد. مقدار نیکل در نانوکاتالیست مغناطیسی تهیه‌شده با یک طیفسنج پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) سری Agilent ICP-MS 7500 تعیین و تجزیه وزن‌سنجی‌گرایی (TGA) با سازه STA 1500 با سرعت گرمایش 10° درجه سلسیوس بر دقیقه در هوا انجام شد. ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها در دمای اتاق با یک مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM)،

1. Vibrating Sample Manetometer (VSM)

۱ گرم) در ۵ میلی لیتر آب یون زدوده، به صورت قطره قطره به تعلیقه تشکیل شده از ۰/۵ گرم نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA$ در Pic در ۱۰ میلی لیتر آب یون زدوده افزوده شد. مخلوط به دست آمده، ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$ به دست آمده با آهنربا جدا و با آب مقطر و اتانول شسته شدند. سپس تحت خلأ خشک و برای مرحله پس از آن استفاده شد.

روش کلی برای انجام واکنش هنری با نانوکاتالیست $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$

مخلوطی از آلدهید (۱ میلی مول)، نیترواتان (۲ میلی مول) و نانوکاتالیست $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$ (۱ میلی مول) در ۲ میلی لیتر آب در ظرف واکنش ریخته شد. مخلوط واکنش برای مدت لازم و در دمای مشخص هم زده شد. پس از زمان کافی، کاتالیست با آهنربا از مخلوط واکنش جدا و ترکیب‌های آلی با دی کلرومتان از آب استخراج شدند. پس از جداسازی کاتالیست، فاز آلی با سدیم سولفات بدون آب جمع‌آوری و حلال تحت خلأ خارج شد. این ترتیب، فرآورده خام به‌عنوان مخلوطی از فضاهمپارهای ناقربه β -نیتروآلکانول (همپارهای سین و آنتی) به دست آمد و با طیف‌سنجی $^1H NMR$ شناسایی و بازده فرآورده β -نیتروآلکانول (نسبت به آلدهید) تعیین شد [۴۷ تا ۴۹]. نسبت همپارهای سین و آنتی نیز با طیف‌سنجی $^1H NMR$ مشخص شد. در طیف $^1H NMR$ ، مقادیر ثابت‌های جفت شدن مجاور (برای فرآورده‌های β -نیتروآلکانول) بین پروتون‌های $\alpha-N-C-H$ و $\alpha-O-C-H$ همپارها را شناسایی می‌کند. $J = 7-9$ و $J = 3-4$ هرگز به ترتیب برای همپارهای سین یا آنتی هستند [۵۰].

نتیجه‌ها و بحث

تهیه و مشخصه‌یابی کمپلکس مغناطیسی نیکل (II)

فرایند تهیه $Fe_3O_4@PCA$ عامل‌دار شده با اتیلن‌دی‌آمین ($Fe_3O_4@PCA-EDA$) برای نشان دادن اتیلن‌دی‌آمین (EDA) بر نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA$ از N,N -دی‌سیکلوهاگزیل کربودی‌ایمید (DCC) و N -هیدروکسی سوکسین‌ایمید (NHS) به‌عنوان کاتالیست استفاده شد [۴۶]. ۱ گرم از نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA$ (حاوی ۱/۵ میلی مول گروه COOH، محاسبه شده بر پایه تیتر کردن) و ۰/۶ گرم از NHS (۳ میلی مول) در ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان خشک حل شد. مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت مخلوط شد. سپس، مقدار مازاد از اتیلن‌دی‌آمین (۱ میلی لیتر معادل ۱۵ میلی مول) به مخلوط واکنش افزوده شد. این مخلوط در دمای اتاق برای ۲۴ ساعت دیگر هم زده شد. در پایان نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA-EDA$ با آهنربا جدا و با دی کلرومتان و متانول به‌طور کامل شسته شدند.

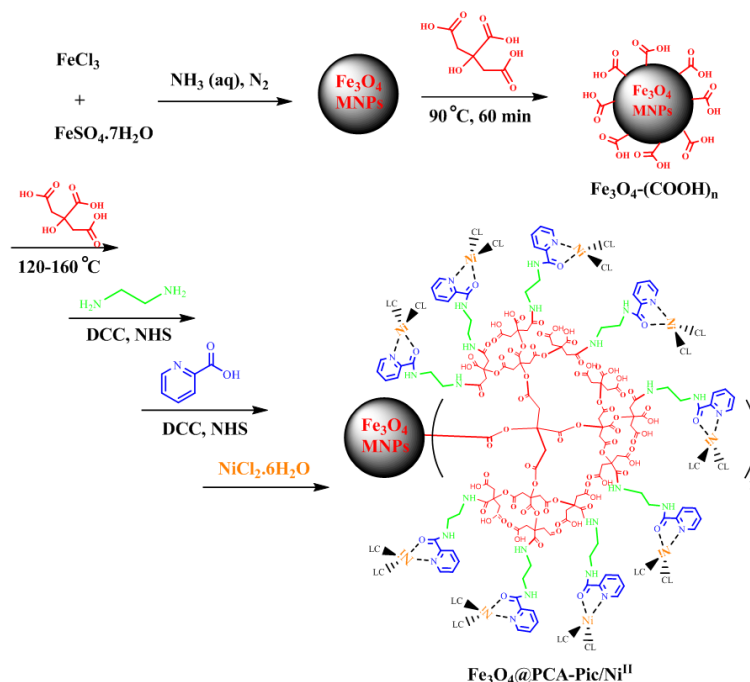
تهیه $Fe_3O_4@PCA-EDA$ عامل‌دار شده با پیکولینیک اسید ($Fe_3O_4@PCA-Pic$)

برای نشان دادن پیکولینیک اسید (Pic) بر نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA-EDA$ از DCC و NHS به‌عنوان کاتالیست استفاده شد [۴۶]. پیکولینیک اسید (Pic) (۳ میلی مول، ۰/۴ گرم) و NHS (۱۵ میلی مول، ۱/۷ گرم) در دی کلرومتان خشک (۵۰ میلی لیتر)، حل شدند. به دنبال آن DCC (۱۵ میلی مول، ۳/۱ گرم) به ظرف واکنش افزوده شد. این مخلوط، ۴۸ ساعت در دمای اتاق هم زده شد و برای از بین بردن دی‌سیکلوهاگزیل اوره (DCU) با کاغذ صافی صاف شد. با افزودن $Fe_3O_4@PCA-EDA$ (۱ گرم) به ظرف واکنش، مخلوط به دست آمده ۴۸ ساعت به‌طور پیوسته هم زده شد. در پایان نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA-Pic$ با آهنربا جدا و با دی کلرومتان و اتانول به‌طور کامل شسته شدند.

فرایند نشان دادن یون‌های $Ni(II)$ بر نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$ برای نشان دادن یون‌های $Ni(II)$ بر نانوذره‌های $Fe_3O_4@PCA-Pic$ محلول $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (۰/۴ میلی مول،

ولی با توجه به اینکه گروه کربوکسیلیک اسید کمپلکس‌های پایداری با یون‌های فلزی تشکیل نمی‌دهد، انتخاب لیگاندی مناسب برای تشکیل کمپلکس پایدار با یون‌های فلزی بر سطح بستر، یک مرحله لازم در طراحی این نانوکاتالیست است. در این راستا از لیگاند Pic استفاده شد. این لیگاند یک گروه کربوکسیلیک اسید آزاد برای پیوند بر نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار شده با PCA و یک جایگاه مناسب برای پیوند به یون‌های Ni(II) دارد (شکل ۱).

اصلاح سطح نانوذره‌های مگنتیت با PCA و ترکیب آن با Pic در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 با روش هم‌رسوبی تهیه شدند [۵۱]. در نتیجه، برای افزایش حلالیت در آب و افزایش ظرفیت بارگذاری فلز بر نانوذره‌های مغناطیسی، سطح نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 با یک روش واگرا و به‌کارگیری PCA به‌عنوان بسپار آگریز، اصلاح شد. اگرچه، PCA به‌دلیل ساختار پرشاخه و فراوانی گروه‌های اسیدی قطبی، انتخاب مناسبی برای افزایش حلالیت نانوذره‌های مغناطیسی است،



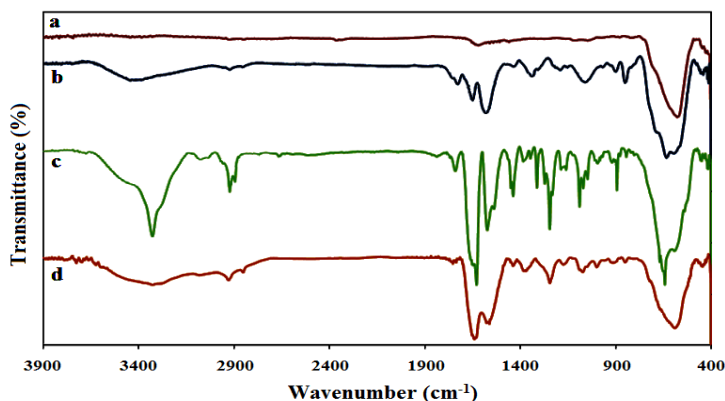
شکل ۱ طرحواره مراحل تهیه $Fe_3O_4@PCA-Pic/Ni^{II}$

دو نوار جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل PCA در cm^{-1} 1726 و 1654 ظاهر شدند [۵۲]. در این طیف نوارهای پهن موجود در گستره 3050 تا 3630 cm^{-1} به گروه‌های عاملی هیدروکسیل اسیدی PCA مربوط هستند. در شکل ۲-۲، نوار موجود در گستره 1535 تا 1595 cm^{-1} می‌تواند مربوط

در شکل ۲، طیف‌های FTIR نانوذره‌های Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@PCA$ ، $Fe_3O_4@PCA-EDA$ و $Fe_3O_4@PCA-Pic$ نشان داده شده‌اند. در هر چهار طیف، نوار جذبی مشخص Pic در 585 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۵۱]. در شکل ۲-۲، نوار موجود در 1255 cm^{-1} مربوط به C-O است و در این طیف‌ها

NH_2 آزاد مربوط است. همه شواهد فوق بیانگر پیوند موفق اتیلن دی‌آمین به سطح $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ است. عامل دار کردن $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-EDA$ با Pic منجر به از بین رفتن نوار موجود در 3320 cm^{-1} می‌شود (شکل ۲-d).

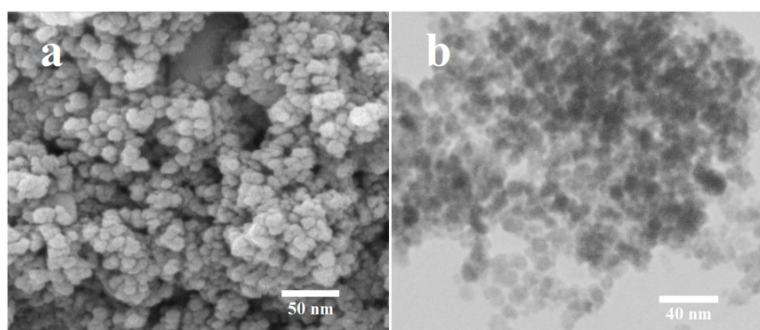
به ارتعاش کششی گروه‌های آمید باشد، که نشان می‌دهد که واکنش بین اتیلن دی‌آمین و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ صورت گرفته است. همچنین، در این طیف‌ها نوارهای موجود در 2926 cm^{-1} و 2848 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی CH_2 در EDA و نوار پهن موجود در 3320 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های



شکل ۲ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه Fe_3O_4 (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ (b) EDA (c) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ (d)

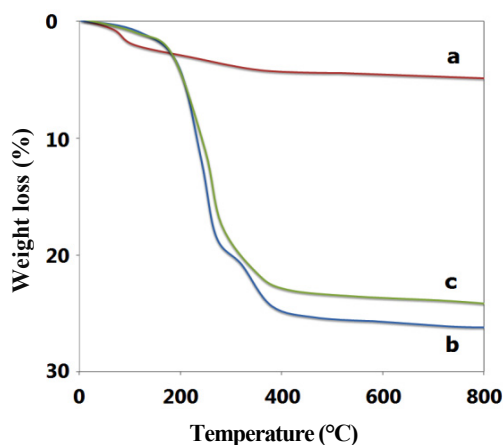
به کارگیری SEM و TEM انجام شد (شکل ۳). نانوکره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$ به روشنی در هر دو تصویر SEM و TEM با قطر متوسط $17/9$ نانومتر مشاهده می‌شوند.

ریخت نانوذره‌های مغناطیسی تحت تاثیر عوامل متفاوتی مانند شرایط واکنش و مواد شیمیایی به کاررفته در واکنش است [۵۳]. ریخت‌شناسی کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) با



شکل ۳ تصاویر SEM (a) و TEM (b) مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$

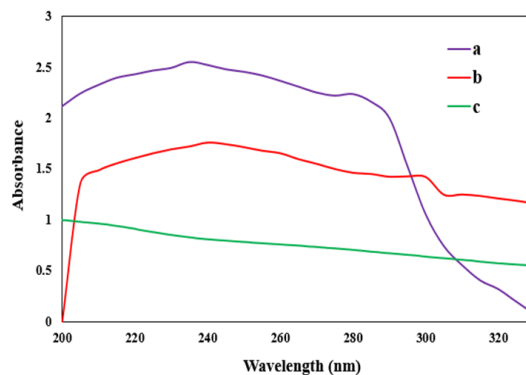
می‌دهد (شکل ۵-b). مقایسه نمودارهای شکل‌های ۵-b و ۵-c نشان می‌دهد که مقدار Ni (II) در کاتالیست تهیه‌شده در حدود ۲/۷۱ درصد وزنی است که با نتیجه‌های به دست آمده با روش ICP-MS همخوانی دارد.



شکل ۵ نمودار TGA مربوط به (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiIII$

شکل ۶ الگوهای XRD نانوذره‌های مغناطیسی نانوذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$ و Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. روش XRD یک روش تحلیلی سریع است که در درجه اول برای شناسایی فاز بلوری موجود در نمونه‌ها استفاده می‌شود و می‌تواند اطلاعاتی در مورد ابعاد سلول ارایه دهد [۵۵]. در بررسی الگوهای XRD مربوط به Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$ ، همه قله‌های اصلی مربوط به Fe_3O_4 در الگوی $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$ مشاهده می‌شود. اندازه ذره‌های بلوری $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$ با توجه به موقعیت شدیدترین قله (35.7°) بر پایه معادله شرر در حدود $15/5$ نانومتر محاسبه شد.

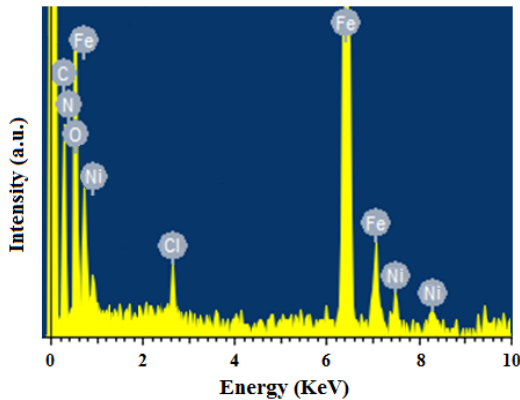
طیف‌سنجی UV-Vis برای تأیید پیوند Pic به سطح نانوذره‌ها، به کار گرفته شد. طیف‌های UV-Vis مربوط به Pic، $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-EDA$ در شکل ۴ ارایه شده است. توجه داشته باشید که $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-EDA$ هیچ قله مشخصی را در این گستره به نمایش نگذاشته است (شکل ۴-c).



شکل ۴ طیف‌های UV-Vis پیکولینیک اسید (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ و (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-EDA$ (c)

روش ICP-MS برای محاسبه درصد وزن نیکل در کمپلکس مغناطیسی به کار گرفته شد. داده‌ها نشان داد که مقدار نیکل تثبیت‌شده در $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ در حدود ۲/۶۵ درصد وزنی است. تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) روشی برای تجزیه و تحلیل گرمایی است که مقدار تغییر وزن مواد معدنی، فلزها، بسپارها و چندسازها را نیز به‌عنوان تابعی از افزایش دما، در جو نیتروژن، هلیوم، هوا و سایر گازها اندازه‌گیری می‌کند [۵۴]. نمودار TGA مربوط به Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic/NiII$ در شکل ۵ ارایه شده است. شکل ۵-a نشان می‌دهد که کاهش وزن Fe_3O_4 بین دمای محیط و 800°C حدود ۴/۸٪ است، که به دلیل از بین رفتن آب باقی‌مانده در نمونه است. در $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-Pic$ ، کاهش وزن در حدود ۲۰/۱٪ است که مقدار لایه‌های بسپاری بر سطوح نانوذره‌ها را نشان

برای تأیید حضور عناصر اصلی در نانوکاتالیست، تجزیه عنصری EDX نانوذره های مغناطیسی- $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ انجام شد. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، وجود C، N، O، Fe، Ni و Cl در نمونه نشان دهنده تهیه موفقیت آمیز نانوکاتالیست است.

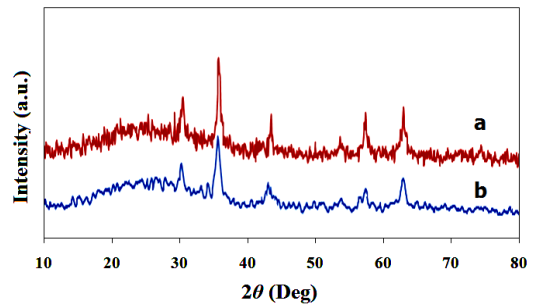


شکل ۸ طیف EDX نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ -Pic/NiII

فعالیت کاتالیستی کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) در واکنش نیتروآلدول هنری

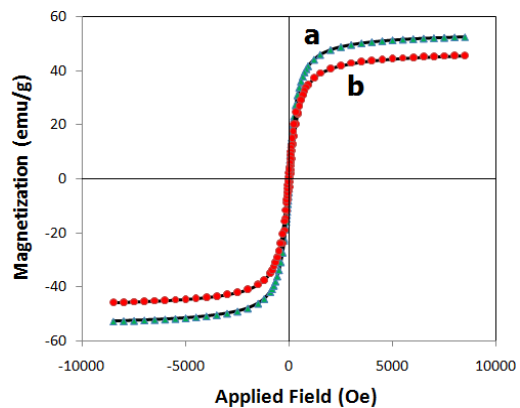
فعالیت کاتالیستی کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) به عنوان کاتالیست نیمه ناهمگن در واکنش نیتروآتان با آلدیدهای متفاوت مورد آزمایش قرار گرفت. در ابتدا بهینه سازی شرایط واکنش (مقدار کاتالیست، زمان واکنش، دما و حلال) در یک واکنش مدل، بین ۴-نیتروبنزالدئید و نیتروآتان در حضور کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ -Pic/NiII انجام شد (جدول ۱).

در این واکنش مدل، هنگامی که ۰/۵ درصد مولی از کمپلکس مغناطیسی نیکل (II) به عنوان کاتالیست در دمای 60°C استفاده شد، پس از ۴۸ ساعت درصد تبدیل نیتروبنزالدئید به β -نیتروآلکانول ۵۹٪ (سین/آنتی: ۳۲/۶۸) به دست آمد (ردیف ۲، جدول ۱). با ۱ درصد مولی از کاتالیست مغناطیسی نیکل (II)، بازده تولید β -نیتروآلکانول



شکل ۶ الگوهای XRD نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 (a) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ -Pic/NiII (b)

ویژگی مغناطیسی نانوذره های Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ در دمای اتاق با مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی بررسی (شکل ۷) و مشخص شد که حلقه پسماند $M(H)$ برای این نانوکاتالیست به طور کامل برگشت پذیر است که بیانگر ویژگی های سوپرپارامغناطیس است. مقدار مغناطیس سیر نانوذره های بدون پوشش Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ -Pic/NiII به ترتیب ۵۲۹ و $447\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ بود. از این رو، این نانوکاتالیست می تواند به آسانی از محیط واکنش با یک میدان مغناطیسی بازیابی شود. با توجه به وجود مواد غیرمغناطیسی در سطح نانوذره های مغناطیسی، مغناطیس شدگی $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ -Pic/NiII کمتر از Fe_3O_4 است.



شکل ۷ نمودارهای VSM مربوط به Fe_3O_4 (a) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ -Pic/NiII (b)

واکنش (۹۶٪) همراه با نسبت مولی مناسب همپار سین/آنتی (۲۷/۷۳) (ردیف ۶ جدول ۱) با ۱ درصد مولی از کاتالیست مغناطیسی نیکل (II) در C ۶۰°، پس از ۴۸ ساعت به دست آمد. مطالعه‌ها نشان داد که در واکنش هنری، به کارگیری حلال‌های پروتیک به‌طور معمول نتیجه‌های بهتری نسبت به حلال‌های آپروتیک نشان می‌دهند [۱۳، ۵۷ و ۵۸]. این نتیجه‌ها در مورد کاتالیست مغناطیسی نیکل (II) نیز قابل تعمیم هستند (ردیف ۶ و ۹، جدول ۱). بنابراین، آب به عنوان حلال واکنش در کار حاضر مورد استفاده واقع شد.

به ۹۶٪ رسید (ردیف ۶ جدول ۱). درحالی‌که، افزایش کاتالیست تا ۲ درصد مولی منجر به تأثیر ناچیزی در بازده واکنش شد (ردیف ۳، جدول ۱). بنابراین، ۱ درصد مولی از کاتالیست مغناطیسی نیکل (II) مقدار مناسبی برای انجام این واکنش‌ها است. همچنین، واکنش بدون کاتالیست، در دمای C ۶۰° در آب با نیتروبنزآلدئید مورد بررسی قرار گرفت (ردیف ۱، جدول ۱).

این واکنش پس از ۴۸ ساعت، درصد تبدیل ۶٪ را نشان داد. برای ایجاد شرایط بهینه، تغییرات زمان واکنش (۲۴ تا ۷۲ ساعت) و دمای (۲۵ تا C ۸۰°) اعمال شد. بیشترین بازده

جدول ۱ بهینه سازی متغیرهای واکنش نیتروآلدول هنری بین ۴-نیتروبنزآلدئید و نیتروآتان با کاتالیست



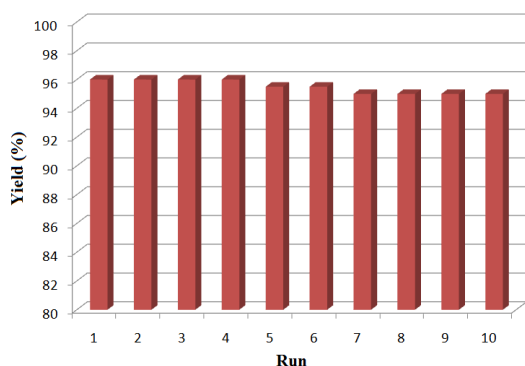
ردیف	حلال	مقدار کاتالیست (محتوای نیکل (II) درصد مولی)	زمان واکنش (ساعت)	دمای واکنش (°C)	بازده واکنش (%)	گرایش پذیری** (سین/آنتی)
۱	آب	-	۴۸	۶۰	۶	۳۵/۶۵
۲	آب	۰.۵	۴۸	۶۰	۵۹	۳۲/۶۸
۳	آب	۲	۴۸	۶۰	۹۷	۲۷/۷۳
۴	آب	۱	۲۴	۶۰	۷۳	۳۰/۷۰
۵	آب	۱	۷۲	۶۰	۹۶/۵	۲۸/۷۲
۶	آب	۱	۴۸	۶۰	۹۶	۲۷/۷۳
۷	آب	۱	۴۸	۲۵	۸۲	۳۴/۶۶
۸	آب	۱	۴۸	۸۰	۹۵	۲۹/۷۱
۹	اتانول	۱	۴۸	۶۰	۸۸	۳۱/۶۹
۱۰	استونیتریل	۱	۴۸	۶۰	۳۰	۳۶/۶۴
۱۱	تتراهیدروفوران	۱	۴۸	۶۰	۵۵	۳۲/۶۸

* شرایط واکنش: ۴-نیتروبنزآلدئید (۱ میلی‌مول)، نیتروآتان (۲ میلی‌مول)
 ** محاسبه شده برپایه طیف $^1H NMR$

پس از انجام واکنش و جداکردن مغناطیسی کاتالیست، فراورده خام به دست آمده با $^1H NMR$ بررسی شد. به طور کلی، آلدئیدهای آروماتیک با استخلاف‌های الکترون‌کشنده

فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$ در واکنش مشتق‌های متفاوت آلدئیدهای آروماتیک با نیتروآتان برپایه شرایط بهینه واکنش (جدول ۱) نیز بررسی شد (جدول ۲).

قوی و یا متوسط بدون تاثیر زیاد موقعیت قرارگیری این استخلافها، با بازده های بسیار مناسب و به طور گزینشی به β -نیتروآلکانول مربوط تبدیل شدند (ردیف های ۱ و ۲، جدول ۲). آلدئیدهای آروماتیک با استخلاف های الکترون کشنده (ردیف ۴، جدول ۲). همچنین، آلدئیدهای آروماتیک با استخلاف های الکترون دهنده منجر به تولید فراورده با بازده پایین تر شدند (ردیف ۳، جدول ۲).



شکل ۹ تاثیر چرخه های کاتالیستی بر کارایی کاتالیست $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$

سازوکار احتمالی عملکرد کاتالیست $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$ در واکنش هنری در شکل ۱۰ ارایه شده است. این سازوکار شامل فعال سازی آلدئید و نیتروآتان با مرکز نیکل و به دنبال آن شکل گیری پیوند C-C از راه افزایش هسته دوستی و سپس پروتون دار شدن است که منجر به تولید همپارهای فضایی β -نیتروآلکانول می شود. با توجه به وجود هیدروژن اسیدی و ناجوراتم های با ویژگی بازی در ساختار کاتالیست، نه تنها کاتالیست نقش مهمی در فعال سازی واکنش دهنده ها و کنترل شیمی فضایی واکنش دارد، بلکه با ویژگی دوخصتی خود نیز به عنوان دهنده و گیرنده پروتون از محیط آبی واکنش عمل می کند. در بین حالات گذاری که منجر به تشکیل همپارهای سیس و ترانس می شوند، حالت

جدول ۲ واکنش هنری بین آلدئیدهای متفاوت و نیتروآتان با کاتالیست $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$

ردیف	آلدئید	بازده واکنش (%)	گزینش پذیری** (سین/آنتی)
۱	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(C=O)cc1</chem>	۹۶	۲۷٫۷۳
۲	<chem>N#Cc1ccccc1C=O</chem>	۹۲	۳۸٫۶۲
۳	<chem>COC(=O)c1ccc(C=O)cc1</chem>	۴۰	۳۴٫۶۶
۴	<chem>Clc1ccc(C=O)cc1</chem>	۷۹	۴۱٫۵۹
۵	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>	۹۱	۳۸٫۶۲

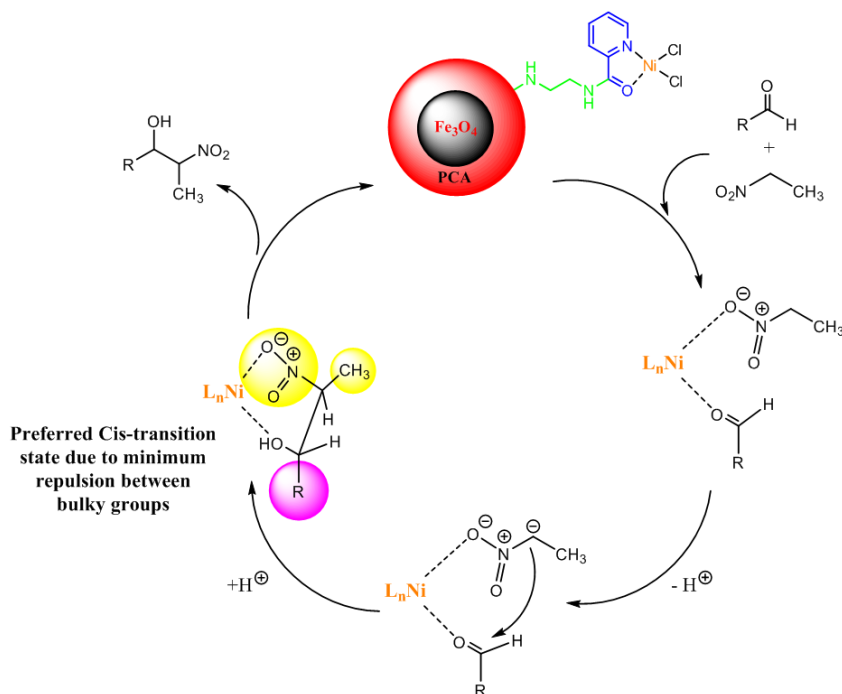
* شرایط واکنش: آلدئید (۱ میلی مول)، نیتروآتان (۲ میلی مول)، آب (۳ میلی لیتر)، $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$ (حاوی ۱ درصد مولی نیکل (II))، در دمای $60^\circ C$ و در مدت ۴۸ ساعت.

** محاسبه شده بر پایه طیف $^1H NMR$

با توجه به اهمیت زیاد پایداری ساختار کاتالیست های ناهمگن و قابلیت به کارگیری چندباره آنها، کاتالیست $Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII$ طی ده چرخه کاتالیستی، بررسی شد (شکل ۹).

کاتالیست با یک آهنربا به آسانی قابل جداسازی از مخلوط واکنش است. مشاهده شد که فعالیت کاتالیستی

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۱۰ سازوکار پیشنهادی واکنش هنری برای تهیه β -نیتروالکانول، در حضور کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA\text{-Pic}/\text{NiII}$

کرد. روش پیشنهادی ما همچنین، مزایای دیگری مانند به‌کارگیری حلال سبز و مقدار کاتالیست کم و سادگی جداسازی فراورده‌ها دارد که قابل مقایسه با عملکرد سایر کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل گزارش شده در منابع برای واکنش‌های هنری است [۳۶، ۳۷ و ۴۹].

نتیجه‌گیری

بررسی‌ها نشان داده است که از میان کاتالیست‌های متفاوت گزارش شده برای واکنش‌های هنری، کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل قادر به ارتقاء ناقربینه‌پارگزینی در واکنش هنری بین آلدئیدهای آروماتیک و نیترواتان برای تشکیل β -نیتروالکل‌ها هستند. در این مطالعه ما یک کاتالیست نیم‌ناهمگن قابل بازیافت مغناطیسی جدید بر پایه نیکل

همان‌طور که گفته شد، در میان کاتالیست‌های گزارش شده برای واکنش‌های هنری، کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل کارایی و انتخاب بالایی را نشان داده‌اند. همه این کاتالیست‌ها یا همگن یا ناهمگن هستند. بنابراین، معایبی در این گروه از کاتالیست‌ها وجود دارد. بیشتر کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل که در واکنش‌های هنری به‌کار گرفته می‌شوند در قالب کمپلکس‌های آلی فلزی هستند که جداسازی این کاتالیست‌ها از مخلوط واکنش یک چالش پایه‌ای است. در قیاس با کاتالیست‌های به‌کاررفته در گزارش‌ها برای واکنش هنری، ما از یک کاتالیست نیم‌ناهمگن استفاده کردیم که نه تنها در محیط واکنش به خوبی پخش می‌شوند، بلکه پس از پایان واکنش نیز می‌توان آن را با یک میدان مغناطیسی به‌آسانی از مخلوط واکنش جدا

کاتالیست، شرایط واکنش سبز، سادگی جداسازی فرآورده‌ها، ارزان بودن و شسته شدن ناچیز نیکل از ساختار کاتالیست، طی چرخه‌های کاتالیستی اشاره کرد. همه این ویژگی‌ها این کاتالیست را به عنوان کاتالیستی جذاب و مفید در واکنش هنری معرفی می‌کند.

سیاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه زنجان صمیمانه تشکر می‌کنند.

$(Fe_3O_4@PCA-Pic/NiII)$ برای این واکنش در محیط آبی تهیه کردیم. اصلاح نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 با بسپارهای پرشاخه PCA-Pic با ویژگی‌های بی‌همتا مانند مساحت سطح بالا و عملکرد چندمنظوره منجر به افزایش پراکنش نانوذره‌های مغناطیسی در حلال‌های قطبی و پایداری یون‌های نیکل (II) شد. بررسی‌ها عملکرد کاتالیستی عالی و ناقربینه‌پارگزینی بسیار خوبی را در واکنش نیتروآلدول برای نانوکاتالیست تهیه شده، نشان داد. از دیگر مزایای قابل توجه این کار، می‌توان به پایداری بالا و قابلیت استفاده دوباره از

مراجع

- [1] Goodman, G.T.; P. Roy. Soc. B-Biol. Sci. 185, 127-148, 1974.
- [2] Höfer, R.; Bigorra, J.; Green Chem. 9, 203-212, 2007.
- [3] Chaturvedi, S.; Dave, P.N.; Shah, N.K.; J. Saudi. Chem. Soc. 16, 307-325, 2012.
- [4] Chang, J.S.; Hwang, J.S.; Park, S.E.; Res. Chem. Intermed. 29, 921-938, 2003.
- [5] Fatemeh Rafiee, F.; Faezeh Rezaie karder, F.; **Journal of Applied Research in Chemistry** 13(2), 83-97, 2019.
- [6] Anastas, P.T.; Zimmerman, J.B.; Green Chem. 21, 6545-6566, 2019.
- [7] Kianmehr, E.; Roxana Fazli, R.; Gholamhosseyni, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 12(3), 95-101, 2018.
- [8] Boruwa, J.; Gogoi, N.; Saikia, P. P.; Barua, N. C.; Tetrahedron: Asymmetry 17, 3315-3326, 2006.
- [9] Luzzio, F.A.; Tetrahedron 57(6), 915-945, 2001.
- [10] Milner, S.E.; Moody, T.S.; Maguire, A.R.; Eur. J. Org. Chem. 2012(12), 3059-3067, 2012.
- [11] Cwik, A.; Fuchs, A.; Hell, Z.; Clacens, J.M.; Tetrahedron 61, 4015-4021, 2005.
- [12] M. Choudary, B.; Lakshmi Kantam, M.; Venkat Reddy, C.; Koteswara Rao, K.; Figueras, F.; Green Chemistry 1, 187-189, 1999.
- [13] Doyle, A.G.; Jacobsen, E.N.; Chem. Rev. 107, 5713-5743, 2007.
- [14] Yao, L.; Wei, Y.; Wang, P.; He, W.; Zhang, S.; Tetrahedron 68, 9119-9124, 2012.
- [15] Ooi, T.; Doda, K.; Maruoka, K.; J. Am. Chem. Soc. 125, 2054-2055, 2003.
- [16] Naili, H.; Hajlaoui, F.; Mhiri, T.; Mac Leod, T.C.O.; Kopylovich, M.N.; Mahmudov, K.T.; Pombeiro, A.J.L.; Dalton. Trans. 42, 399-406, 2013.
- [17] Christensen, C.; Juhl, K.; Hazell, R.G.; Jørgensen, K.A.; J. Org. Chem. 67, 4875-4881, 2002.
- [18] Du, D.M.; Lu, S.F.; Fang, T.; Xu, J.; J. Org. Chem. 70, 3712-3715, 2005.
- [19] Kopylovich, M.N.; Mizar, A.; Guedes da Silva, M.F.C.; Mac Leod, T.C.O.; Mahmudov, K.T.; Pombeiro, A.J.L.; Chem-A Eur. J. 19, 588-600, 2013.
- [20] Lu, S.F.; Du, D.M.; Zhang, S.W.; Xu, J.; Tetrahedron: Asymmetry 15, 3433-3441, 2004.
- [21] Tahir, N.; Wang, G.; Onyshchenko, I.; De Geyter, N.; Leus, K.; Morent, R.; Van Der Voort, P.; J. Catal. 375, 242-248, 2019.
- [22] Köhn, U.; Schulz, M.; Görls, H.; Anders, E.; Tetrahedron: Asymmetry 16, 2125-2131, 2005.
- [23] Kopylovich, M.N.; Mac Leod, T.C.O.; Mahmudov, K.T.; Guedes da Silva, M.F.C.;

- Pombeiro, A.J.L.; Dalton. Trans. 40, 5352-5361, 2011.
- [24] Palomo, C.; Oiarbide, M.; Laso, A.; Angew. Chem. Int. Edit. 44, 3881-3884, 2005.
- [25] Karmakar, A.; Hazra, S.; Guedes da Silva, M.F.C.; Paul, A.; Pombeiro, A.J.L.; CrystEngComm. 18, 1337-1349, 2016.
- [26] Taura, D.; Hioki, S.; Tanabe, J.; Ousaka, N.; Yashima, E.; ACS Catal. 6, 4685-4689, 2016.
- [27] Wu, S.; Tang, J.; Han, J.; Mao, D.; Liu, X.; Gao, X.; Yu, J.; Wang, L.; Tetrahedron 70, 5986-5992, 2014.
- [28] Chen, Z.; Yakura, K.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M.; Org. Lett. 10, 3239-3242, 2008.
- [29] Shepherd, N.E.; Tanabe, H.; Xu, Y.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M.; J. Am. Chem. Soc. 132, 3666-3667, 2010.
- [30] Gao, W.; Xiang, B.; Meng, T.T.; Liu, F.; Qi, X.R.; Biomaterials 34, 4137-4149, 2013.
- [31] Zhuang, R.; Liu, H.; Guo, J.; Dong, B.; Zhao, W.; Hu, Y.; Zhang, X.; Eur. Polym. J. 93, 358-367, 2017.
- [32] Silva, T.F.S.; Rocha, B.G.M.; Guedes da Silva, M.F.C.; Martins, L.M.D.R.S.; Pombeiro, A.J.L.; New. J. Chem. 40, 528-537, 2016.
- [33] Xavier, K.O.; Chacko, J.; Mohammed Yusuff, K.K.; Appl. Catal. A-Gen. 258, 251-259, 2004.
- [34] Gupta, K.C.; Sutar, A.K.; Coordin. Chem. Rev. 252, 1420-1450, 2008.
- [35] Mouri, S.; Chen, Z.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M.; Chem. Commun. 5138-5140, 2009.
- [36] Nkhili, N.L.; Rekik, W.; Mhiri, T.; Mahmudov, K.T.; Kopylovich, M.N.; Naili, H.; Inorg. Chim. Acta. 412, 27-31, 2014.
- [37] Allahresani, A.; J. Iran.Chem. Soc. 14, 1051-1057, 2017.
- [38] Tabatabaei Rezaei, S.J.; Mashhadi Malekzadeh, A.; Poulaei, S.; Ramazani, A.; Khorramabadi, H.; Appl. Organomet. Chem. 32, e3975, 2018.
- [39] Tabatabaei Rezaei, S.J.; Shamseddin, A.; Ramazani, A.; Mashhadi Malekzadeh, A.; Azimzadeh Asiabi, P.; Appl. Organomet. Chem. 31, e3707, 2017.
- [40] Govan, J.; Gun; ko, K.Y.; Nanomaterials 4, 222-241, 2014.
- [41] Nabid, M.R.; Bide, Y.; Tabatabaei Rezaei, S.J.; Appl. Catal. A-Gen. 406, 124-132, 2011.
- [42] Shylesh, S.; Schünemann, V.; Thiel, W.R.; Angew. Chem. Int. Edit. 49, 3428-3459, 2010.
- [43] Tabatabaei Rezaei, S.J.; Khorramabadi, H.; Hesami, A.; Ramazani, A.; Amani, V.; Ahmadi, R.; Ind. Eng. Chem. Res. 56, 12256-12266, 2017.
- [44] Wang, D.; Astruc, D.; Chem. Rev. 114, 6949-6985, 2014.
- [45] Mashhadi Malekzadeh, A.; Ramazani, A.; Tabatabaei Rezaei, S.J.; Niknejad, H.; J. Colloid. Interf. Sci. 490, 64-73, 2017.
- [46] Dunetz, J.R.; Magano, J.; Weisenburger, G.A.; Org. Process. Res. Dev. 20, 140-177, 2016.
- [47] Halcrow, M.A.; Chem. Soc. Rev. 42, 1784-1795, 2013.
- [48] Karmakar, A.; Hazra, S.; Guedes da Silva, M.F.C.; Pombeiro, A.J.L.; New. J. Chem. 38, 4837-4846, 2014.
- [49] Sutradhar, M.; Guedes da Silva, M.F.C.; Pombeiro, A.J.L.; Catal. Commun. 57, 103-106, 2014.
- [50] Bulbule, V.J.; Deshpande, V.H.; Velu, S.; Sudalai, A.; Sivasankar, S.; Sathe, V.T.; Tetrahedron 55, 9325-9332, 1999.
- [51] Nabid, M.R.; Bide, Y.; Aghaghafari, E.; Rezaei, S.J.T.; Catal. Lett. 144, 355-363, 2014.
- [52] Adeli, M.; Mehdipour, E.; Bavadi, M.; J. Appl. Polym. Sci. 116, 2188-2196, 2010.
- [53] Huang, X.; Li, L.; Liu, T.; Hao, N.; Liu, H.; Chen, D.; Tang, F.; ACS Nano. 5, 5390-5399, 2011.
- [54] Coats, A.W.; Redfern, J.P.; Analyst 88, 906-924, 1963.

- [55] Cullity, B.D.; Stock, S.R.; Elements of x-ray diffraction. Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [56] Li, Z.; Dong, H.; Zhang, Y.; Li, J.; Li, Y.; J. Colloid. Interf. Sci. 497, 43-49, 2017.
- [57] Jung, Y.; Marcus, R.A.; J. Am. Chem. Soc. 129, 5492-5502, 2007.
- [58] López, F.; Minnaard, A.J.; Feringa, B.L.; Accounts. Chem. Res. 40, 179-188, 2007.
- [59] Sohtome, Y.; Hashimoto, Y.; Nagasawa, K.; Eur. J. Org. Chem. 2006, 2894-2897, 2006.

Ni(II) complexes immobilized on magnetic nanoparticles as an efficient semi-heterogeneous catalyst towards diastereoselective nitroaldol (Henry) reaction

Seyed Jamal Tabatabaei Rezaei^{*1}, Pooneh Sayarnezhad², Shima Asghari²,
Hamideh Aghahosseini³, Asemeh Mashhadi Malekzadeh⁴, Ali Ramazani⁵

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.
2. M.Sc. in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.
3. Postdoctoral Researcher, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.
4. Ph.D. in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.
5. Professor of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanzan University, Zanzan, Iran.

Abstract: Using magnetic and recyclable catalysts to promote selective C–C bond formation could help in the design of safer and “greener” chemical manufacturing process. This work describes the preparation of magneto Ni(II) complex ($\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA\text{-Pic}/\text{NiII}$) as a novel semi-heterogeneous system and the evaluation of their potential catalytic activity towards the Henry (nitroaldol) reaction between nitroethane and a variety of aldehydes in aqueous medium. The morphology and structural feature of the catalyst were characterized using different microscopic and spectroscopic techniques such as FT-IR, UV-Vis, TGA, SEM, TEM, ICP, XRD, XPS, and VSM. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA\text{-Pic}/\text{NiII}$ represented perfect catalytic efficiency and good diastereoselectivity for the nitroaldol reaction. Other notable advantages of this work include high stability and reusability of the catalyst, green reaction conditions, ease of separation of products, and cost-effectiveness. Also, this catalyst can be recycled by applying an external magnetic field and reused up to ten runs without significant loss of activity.

Keywords: Semi-heterogeneous catalyst; Ni(II) complex; Henry reaction; Green synthesis