

تهیه و شناسایی نانوکاتالیست جدید nano-Feldspar/TiCl₄ و کاربرد آن برای سنتز مشتقات دی هیدروپیرانو [۳و۲-b] کرومن دیون

الهه آب یار، بهاره صادقی* و محمد حسین مسلمین

دانشکده شیمی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۶/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۸/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۸/۲۵

چکیده

در این پژوهش، کاتالیزور جدید nano-Feldspar/TiCl₄ به کمک فلدسپات و واکنش آن با اسید لوئیس تیتانیم تترا کلرید سنتز و بوسیله تکنیک‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد شناسایی قرار گرفت. سایز ذرات کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی در حدود ۵۰ nm نشان داده شد. شکل ذرات فلدسپات به صورت ورقه‌ای می‌باشد، در صورتیکه ذرات نانوکاتالیست nano-Feldspar/TiCl₄ کروی شکل است. نتایج FE-SEM و EDX نشان می‌دهند که تیتانیم تترا کلرید با ترکیبات سیلیکاژل موجود در فلدسپات واکنش داده و با حذف HCl پیوندهای جدید Si-O-Ti ایجاد شده و سایز ذرات نیز به زیر ۱۰۰ nm رسیده است. بر اساس تصاویر TEM نانوذرات از یکدیگر جدا شده و لایه ابر مانند خاکستری رنگی با ضخامت در حدود ۳-۵ nm در اطراف آن‌ها مشاهده شده است. nano-Feldspar/TiCl₄ مزایایی از قبیل سادگی دست زدن، صرفه اقتصادی، بازیافت آسان و استفاده مجدد بدون از دست دادن کیفیت و کارایی دارد. فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزور اسیدی جامد در یک واکنش سه جزئی آلدهیدهای آروماتیک، دایمدون و کوچیک اسید در شرایط رفلاکس در حلال اتانول برای تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [۳و۲-b] کرومن دیون مورد آزمایش قرار گرفت. برای شناسایی محصولات سنتز شده از نقطه ذوب، طیف‌های مادون قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) استفاده شده است. روش پیشنهادی دارای مزایایی از قبیل بهره بالا، شرایط واکنش ملایم، سازگار با محیط زیست و زمان واکنش کوتاه است.

واژه‌های کلیدی: تیتانیم تترا کلرید، نانوکاتالیست، فلدسپات، دایمدون، کوچیک اسید، آلدهیدهای آروماتیک.

۱- مقدمه

سنتزهای شیمی آلی و ترکیبات دارویی دارند [۱-۳]. در واکنش‌های شیمیایی، سنتزی ایده آل است که طی کمترین مراحل ممکن به محصول مورد نظر منجر شود و همچنین بازده عالی، هزینه کم و سازگاری با محیط زیست (شیمی

امروزه بسیاری از ترکیبات آلی از طریق واکنش‌های چند جزئی و تک ظرف تهیه می‌شوند که اهمیت زیادی در

* عهده‌دار مکاتبات: بهاره صادقی

نشانی: دانشکده شیمی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

تلفن: ۰۳۵-۳۸۲۱۱۳۹۱، دورنگار: ۰۳۵-۳۸۲۱۴۸۱۰، پست الکترونیکی: sadeghi@iauyazd.ac.ir

تترا کلرید بعنوان کاتالیزور در واکنش‌ها به سختی انجام می‌شود ولی در شرایطی که روی بستر قرار داده شود به عنوان اسید جامد ناهمگن و با ویژگی مهم جداسازی آسان و نانوکاتالیست قابل بازیافت مزیت‌هایی از قبیل دوستاند محیط زیست، مقدار مصرف کم و قابلیت استفاده مجدد را پیدا می‌کند. اخیراً نانوکاتالیزورهایی از قبیل $\text{TiCl}_4/\text{nano}$ ، sawdust ، $\text{nano-cellulose-O-TiCl}_3$ ، nano-TiCl_4 ، SiO_2 و $\text{nano-kaolin/TiCl}_4$ سنتز شده که در آن‌ها اسید لوئیس دود شونده تیتانیم تترا کلرید روی بسترهای جامد سیلیکاژل، خاک اره، سلولز و کائولن قرار داده شده و برای سنتز یکسری از ترکیبات آلی استفاده شده است [۲۴-۲۷]. هدف از این پژوهش، توسعه نانوکاتالیست‌های ناهمگن به عنوان کاتالیزورهای جدید برای سنتز ترکیبات آلی می‌باشد. در این تحقیق نانوکاتالیست $\text{nano-Feldspar/TiCl}_4$ سنتز و خواص ساختاری آن توسط آنالیزهای دستگاهی مورد بررسی قرار گرفتند، سپس در واکنش سنتز مشتقات دی هیدروپیرانو [۲ و ۳-b] کرومن دیون به عنوان کاتالیزور ناهمگن و قابل بازیافت مورد استفاده قرار گرفتند.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت‌های مرک آلمان و فلوکای سوئیس خریداری شده‌اند. نقطه ذوب ترکیبات با استفاده از دستگاه تعیین نقطه ذوب الکتروترمال ۹۱۰۰ بدست آمده است. طیف‌های IR با کمک دستگاه طیف‌سنج مدل Shimadzu IR-470 گزارش شده است. طیف‌های NMR ترکیبات با دستگاه آنالیز NMR مدل Bruker DRX-400 MHz Avance در حلال CDCl_3 ثبت شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) با استفاده از دستگاه مدل MIRA3 TESCAN و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از دستگاه مدل Philips CM120 مطالعه شده است.

سبز) نیز باید مورد توجه قرار گیرد. واکنش‌های چند جزئی بطور گسترده در سنتز ترکیبات هتروسیکل مورد توجه قرار گرفته اند [۴،۵].

ترکیبات هتروسیکل از جمله کرومن‌ها و پیران‌ها از نظر فعالیت بیولوژیکی دسته مهمی از هتروسیکل‌های موجود در طبیعت می‌باشند، به طوری که امروزه اسکلت‌شان در ساختار بسیاری از داروها یافت می‌شود و دارای خواص مفید دارویی و فعالیت بیولوژیکی همچون ضد عفونی کننده [۶]، ضد قارچ [۷]، ضد سرطان [۸]، ضد تومور [۹] و ضد ایدز [۱۰] می‌باشند. همچنین، مولکول‌های حاوی هسته کوچیک اسید محدوده وسیعی از فعالیت بیولوژیکی مهم را دارند [۱۱-۱۵]. در نتیجه، سنتز ترکیباتی شامل این حلقه هتروسیکل مورد توجه می‌باشد و روش‌های متنوعی را بخود جلب کرده است. سنتز مشتقات دی هیدرو پیرانو [۲ و ۳-b] کرومن دی اون نمونه‌ای از واکنش سه جزئی و تک ظرف می‌باشد که باعث تشکیل یک حلقه هتروسیکل جدید پیران در سیستم می‌شود. واکنش‌های سنتز این ترکیبات در حضور کاتالیزورهای متفاوت نظیر آلوم [۱۶]، ایندیم کلرید [۱۷] و سریم کلرید/سیلیکاژل [۱۸] مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. در روش‌های ذکر شده [۱۶-۱۸] مقدار کاتالیزور مصرف شده، زمان و دمای واکنش نسبت به شرایط نانوکاتالیزور $\text{nano-Feldspar/TiCl}_4$ زیادتر می‌باشد.

با توجه به موازات پیشرفت سریع علم و فن‌آوری، محققان همواره به دنبال افزایش بازده و کارایی فعالیت‌های علمی بوده‌اند، استفاده از کاتالیزورها و بررسی نقش آن‌ها به عنوان یک ترکیب شیمیایی در واکنش‌های آلی مورد توجه آن‌ها بوده است. نکته جالب توجه در عصر حاضر، تلاش پژوهشگران برای معرفی و استفاده از نانوکاتالیست‌های ناهمگن و قابل بازیافت با قابلیت استفاده مجدد و دوستاند محیط زیست است [۱۹]. به همین دلیل مورد توجه روز افزون بوده و سالانه انواع متنوعی از آن‌ها معرفی و مورد بررسی قرار می‌گیرد [۲۰-۲۳]. استفاده از اسید دود شونده تیتانیم

۲-۲- روش تهیه کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄

در ابتدا تیتانیم تتراکلرید (g/189) به یک بالن محتوی n-هگزان (15 mL) و فلدسپات (1 g) به صورت قطره قطره طی مدت 10 min اضافه شد و محتویات بالن به مدت دو ساعت هم زده شد. سپس رسوبات (nano-Feldspar/TiCl₄) بوسیله سانتریفیوژ جداسازی و طی چند مرحله شستشو و در نهایت در آون و دمای 60 °C خشک و آسیاب شد. ابعاد نانوذرات توسط SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفتند که بین 50 تا 60 nm ثابت شده است (شکل های ۱ و ۳).

۳-۲- روش عمومی سنتز مشتقات از دی هیدروپیرانو [b-۳و۲] کرومن دیون

مخلوطی از آلدهید آروماتیک (1 mmol)، کوچیک اسید (1 mmol) و دایمیدون (1 mmol) به همراه 6 mg نانو کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ و 5 mL از حلال اتانول در شرایط رفلاکس به هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (n-هگزان: اتیل استات، ۳:۱) دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش در دمای اتاق سرد و پس از صاف کردن رسوبات ایجاد شده در حلال اتانول نوبلور شد. رسوب بدست آمده با کمی اتانول سرد شستشو و صاف شد. به این شکل فرآورده خالص تهیه شد. نقاط ذوب و داده های طیفی فرآورده های واکنش در بخش نتایج و بحث ارائه شده اند.

۳- نتایج و بحث

در این کار، با توجه به کارهای تحقیقاتی گذشته [۲۵-۳۰] ابتدا نانو کاتالیزور اسیدی جامد nano-Feldspar/TiCl₄ سنتز و سپس فعالیت کاتالیزوری آن در یک واکنش سه جزئی جهت تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [b-۳و۲] کرومن دیون بررسی شد. ساختار کاتالیزور با استفاده از FT-IR، EDX، FE-SEM و TEM مورد شناسایی قرار گرفت.

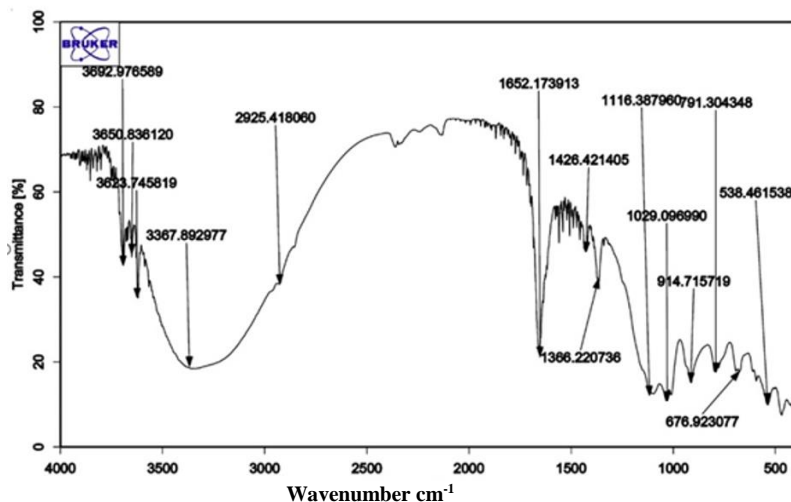
۳-۱- بررسی طیف های فرسرخ FT-IR کاتالیزور

nano-Feldspar/TiCl₄

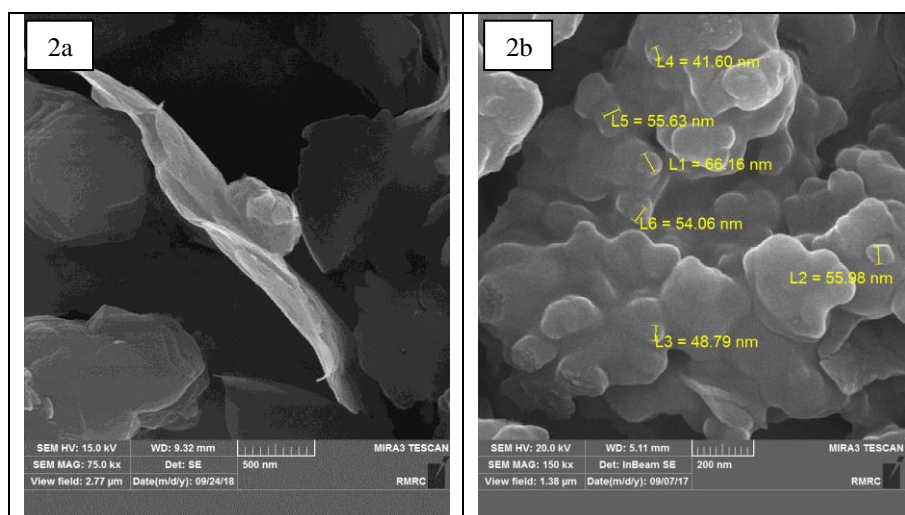
طیف FT-IR کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می کنید باند جذبی پهن نشان داده شده در محدوده 3367 cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای هیدروژنی در گروه هیدروکسیل واحدهای سیلیکا بستر می باشد. باندهای جذبی در محدوده 1029 و 1116 cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی Si-O در گروه های SiO₂ بستر می باشد. همچنین باندهای جذبی مشاهده شده در محدوده 538، 676 و 791 cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی Al-O در گروه های Al₂O₃ بستر می باشد. در طیف FT-IR کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ باند جذبی مشاهده شده در فرکانس 914 cm⁻¹ مربوط به پیوندهای Si-O-Ti می باشد. که وجود این باند جذبی نشان دهنده قرار گرفتن و پیوند دادن اسید لوئیس تیتانیم تتراکلرید بر روی بستر فلدسپات دارای واحدهای SiO₂ و Al₂O₃ می باشد [۳۱، ۳۲].

۳-۲- بررسی تصاویر SEM فلدسپات و کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄

مورفولوژی و سایز ذرات فلدسپات و نانو کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ بوسیله تصاویر FE-SEM مشاهده شد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، شکل ذرات فلدسپات به صورت ورقه ای (2a) می باشد. در صورتیکه شکل ذرات نانو کاتالیست nano-Feldspar/TiCl₄ به صورت کروی (2b) و یکنواخت با سایز در حدود 50 nm می باشد. نقاط شفاف روی سطح کاتالیزور را می توان به گروه های تیتانیم تترا کلرید نسبت داد. نتایج FE-SEM و EDX این مشاهدات را تایید کرده و نشان می دهند که تیتانیم تتراکلرید با ترکیبات سیلیکاژل موجود در فلدسپات واکنش داده و با حذف HCl پیوندهای جدید Si-O-Ti ایجاد شده و سایز ذرات نیز به زیر 100 nm رسیده است.

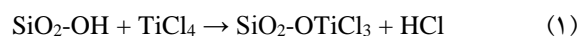


شکل ۱: طیف فروسرخ کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄.



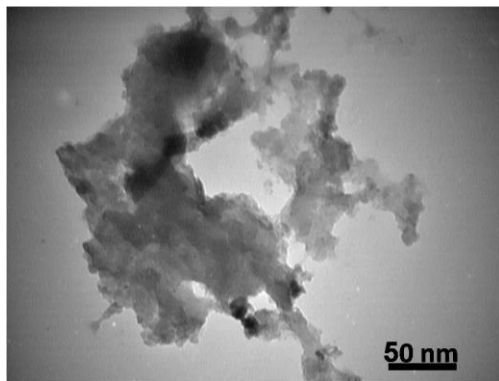
شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، (a) فلدسپات و (b) nano-Feldspar/TiCl₄.

حضور عناصر کلر و تیتانیوم در آنالیز EDX نانوکاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ نشان دهنده پیوند شیمیایی بین تیتانیوم تراکلرید و سطح فلدسپات می‌باشد. کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ بر اساس واکنش شیمیایی زیر بین واحد سیلیس موجود در فلدسپات و تیتانیوم تراکلرید ایجاد می‌شود.



۳-۳- بررسی آنالیز عنصری EDX فلدسپات و کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄

درصد عناصر فلدسپات و کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ با تجزیه و تحلیل EDX در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تجزیه و تحلیل EDX نشان داد که کربن، اکسیژن، آلومینیوم و سیلیسیم عناصر اصلی موجود در بستر فلدسپات می‌باشند.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی

عبوری nano-Feldspar/TiCl₄.

جدول ۱: تجزیه و تحلیل فلدسپات و

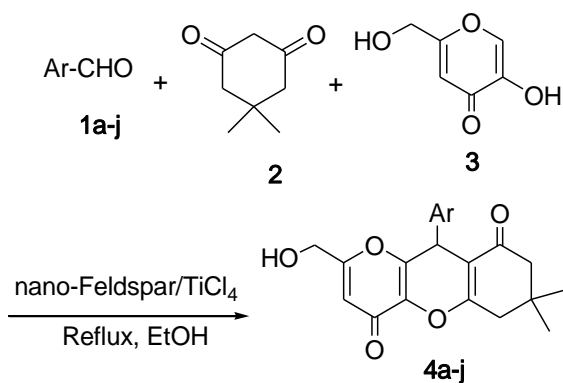
کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄.

عنصر	Feldspar (wt.%)	nano-Feldspar/TiCl ₄ (wt.%)
کربن	۰۱/۱۱	۵۱/۹
اکسیژن	۷۷/۵۶	۶۷/۵۱
آلومینیوم	۳۸/۱۰	۹۵/۳
سیلیسیم	۲۳/۲۰	۴۹/۵
تیتانیوم	-	۰۸/۲۲
کلر	-	۳۰/۷

۳-۵- بررسی فعالیت کاتالیزوری nano-Feldspar/TiCl₄

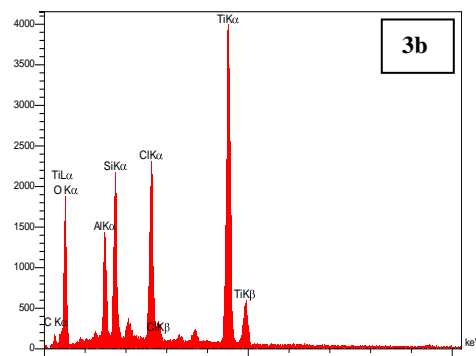
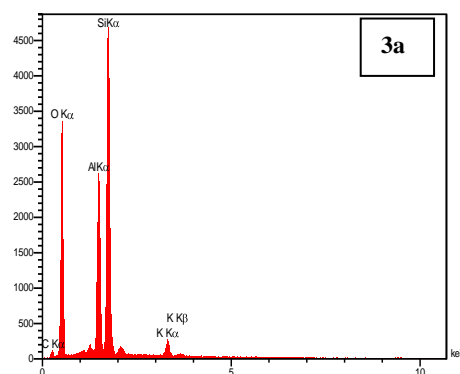
در سنتز دی هیدروپیرانو [۳و۲-b] کرومن دیون‌ها

بعد از شناسایی کامل کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش بین آلدهیدهای آروماتیک، ۵-دی متیل-۳-سیکلو هگزان دی اون (دایمدون) و ۵-هیدروکسی-۲-هیدروکسی متیل-۴H-پیران-۴-اون (کوجیک اسید) بررسی شد. در اثر این واکنش سه جزئی و تک ظرف در حضور ۶ mg از کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ در شرایط رفلکس در حلال اتانول مشتقاتی از دی هیدروپیرانو [۳و۲-b] کرومن دیون سنتز شدند (واکنش زیر).



شکل ۵: سنتز دی هیدروپیرانو [۳و۲-b] کرومن دیون‌ها با استفاده از نانو کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄.

جهت بررسی و انتخاب شرایط بهینه واکنش، واکنش بین بنزالدهید، دایمدون و کوجیک اسید به عنوان واکنش نمونه برای تهیه ترکیب ۴a استفاده شد. همانطور که در جدول ۱



شکل ۳: الگوی طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، فلدسپات و (a) nano-Feldspar/TiCl₄ (b).

۳-۴- بررسی تصویر TEM فلدسپات و کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄

شکل ۴ تصویر TEM کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌کنید سایز ذرات به صورت یکنواخت و زیر ۵۰ nm نشان داده می‌شود. مطابق شکل نانوذرات از یکدیگر جدا شده و لایه ابر مانند خاکستری رنگی با ضخامت در حدود ۳-۵ nm در اطراف آن‌ها مشاهده می‌شود.

ردیف ۳ و ۴) نتیجه را نشان دادند. سپس واکنش در حضور حلال‌های مختلف از قبیل دی کلرو متان، آب و استونیتریل در شرایط رفلاکس بررسی شد که محصول ۴a در هر کدام با بهره پائینی تولید شد (جدول ۲، ردیف ۵ تا ۷).

در نهایت مقادیر مختلف کاتالیزور در حلال اتانول مورد بررسی قرار گرفت که مقدار ۶ mg بهترین بهره را داشت (جدول ۲، ردیف ۲). مزیت قابل توجه این واکنش و کاتالیزور این است که کاتالیزور اسیدی جامد بعد از پایان واکنش می‌تواند به راحتی جداسازی و مجدداً مورد استفاده قرار گیرد. در این واکنش بازیابی کاتالیزور دو بار مورد بررسی قرار گرفت و بدون از بین رفتن فعالیت کاتالیزوری آن واکنش را به خوبی انجام داد (جدول ۲، ردیف ۱۱ و ۱۲). پس از تعیین شرایط بهینه واکنش، به منظور بررسی بیشتر واکنش، مجموعه‌ای از آلدئیدهای آروماتیک با گروه‌های دهنده و کشنده الکترون انتخاب شده و با دایمدون و کوچیک اسید در شرایط رفلاکس در حلال اتانول و در حضور ۶ mg از کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ وارد واکنش شدند (شکل ۵) که نتیجه‌های آن در جدول ۳ خلاصه شده است. برای نشان دادن ویژگی‌های این نانو کاتالیزور در سنتز مشتقات دی هیدروپیرانو [۲-۳-b] کرومن دیون، این روش با تعدادی از روش‌هایی که تاکنون برای سنتز این ترکیبات ارائه شده بود مقایسه و نتیجه‌ها در جدول ۴ گزارش شده است. در روش‌های ذکر شده [۱۶-۱۸] مقدار کاتالیزور مصرف شده، زمان و دمای واکنش نسبت به شرایط نانو کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ زیادتر می‌باشد. در نتیجه همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌کنید، تولید nano-Feldspar/TiCl₄ به عنوان کاتالیزور کمک شایانی به ذخیره زمان و انرژی و نیز هزینه نموده است.

مشاهده می‌شود این واکنش بدون حضور کاتالیزور انجام نمی‌شود (جدول ۲، ردیف ۱). اگر از ۶ میلی گرم کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ استفاده شود در شرایط رفلاکس در حلال اتانول بعد از ۱۵ دقیقه با انجام رکیستاله با بهره ۹۴٪ محصول ۴a را به صورت خالص تولید می‌کند.

جدول ۲: بهینه‌سازی شرایط در واکنش تهیه مشتقات دی هیدروپیرانو [۲-۳-b] کرومن دیون.

ردیف	کاتالیزور (mg)	حلال	زمان (min)	بهره (%)
۱	-	اتانول	۶۰	۰
۲	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۶)	اتانول	۱۵	۹۴
۳	TiCl ₄ (۶)	اتانول	۱۵	۷۶
۴	فلدسپات (۶)	اتانول	۱۵	۰
۵	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۶)	دی کلرومتان	۱۵	ناچیز
۶	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۶)	آب	۱۵	۴۹
۷	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۶)	استونیتریل	۱۵	۴۳
۸	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۲)	اتانول	۱۵	۷۹
۹	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۴)	اتانول	۱۵	۸۲
۱۰	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۸)	اتانول	۱۵	۹۵
۱۱	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۶) بازیافت اول	اتانول	۱۵	۹۱
۱۲	nano-Feldspar/TiCl ₄ (۶) بازیافت دوم	اتانول	۱۵	۸۹

واکنش در همین شرایط و زمان در حضور اسید لوئیس تیتانیم ترا کلرید و فلدسپات به مقدار ۶ mg از هر کدام بطور جداگانه بررسی شد که به ترتیب با بهره ۷۶ و ۰ (جدول ۲،

جدول ۳: تهیه دی هیدروپیرانو [۲و۳-b] کرومن دیون در حضور کاتالیزور nano-Feldspar/TiCl₄ در شرایط رفلکس در حلال اتانول.

مرجع	نقطه ذوب گزارش شده (°C)	نقطه ذوب بدست آمده (°C)	بازده (%)	زمان (min)	فراورده	آلدهید	ردیف
[۱۶]	۱۸۴-۱۸۵	۱۸۵-۱۸۶	۹۴	۲۰	a ^۴	C ₆ H ₅	۱
[۱۶]	۲۰۵-۲۰۶	۲۰۴-۲۰۶	۹۱	۲۰	b ^۴	4-Cl-C ₆ H ₄	۲
[۱۷]	۱۹۸-۲۰۰	۱۹۶-۱۹۷	۹۱	۲۰	c ^۴	3-Cl-C ₆ H ₄	۳
[۱۶]	۲۱۶-۲۱۷	۲۱۷-۲۱۸	۹۳	۲۰	d ^۴	2-Cl-C ₆ H ₄	۴
[۱۶]	۱۶۱-۱۶۲	۱۶۰-۱۶۲	۹۰	۱۸	e ^۴	4-F-C ₆ H ₄	۵
[۱۶]	۲۱۲-۲۱۳	۲۱۲-۲۱۳	۹۵	۱۵	f ^۴	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	۶
[۱۶]	۲۲۹-۲۳۰	۲۳۰-۲۳۲	۹۶	۱۵	g ^۴	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	۷
[۱۶]	۱۶۶-۱۶۷	۱۶۴-۱۶۶	۹۰	۲۰	h ^۴	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	۸
[۱۷]	۲۰۳-۲۰۱	۱۹۹-۱۹۷	۸۹	۲۵	i ^۴	2,4,6-(Me) ₃ -C ₆ H ₂	۹
[۱۶]	۲۱۴-۲۱۵	۲۱۶-۲۱۸	۸۹	۲۵	j ^۴	4-Me-C ₆ H ₄	۱۰
[۱۶]	۱۷۴-۱۷۵	۱۷۳-۱۷۵	۸۷	۳۰	k ^۴	3,4,5-(MeO) ₃ -C ₆ H ₂	۱۱
[۱۶]	۱۷۸-۱۷۹	۱۷۶-۱۷۸	۸۸	۳۰	l ^۴	4-MeO-C ₆ H ₄	۱۲
[۱۶]	۱۹۲-۱۹۳	۱۹۰-۱۹۲	۸۷	۳۰	m ^۴	2,5-(MeO) ₂ -C ₆ H ₃	۱۳

جدول ۴: مقایسه روش حاضر با سایر روش‌های سنتز ترکیب ۴a.

مرجع	بازده (%)	زمان (min)	دما (°C)	مقدار	کاتالیزور	ردیف
[۱۶]	۹۲	۵۰	۱۰۰	0.1 mmol	Alum	۱
[۱۷]	۹۰	۹۰	۱۲۰	10 mol%	InCl ₃	۲
[۱۸]	۹۵	۴۰	۱۱۰	0.05 mmol	CeCl ₃ .H ₂ O/SiO ₂	۳
روش حاضر	۹۴	۱۵	۷۸	6 mg	nano-eldspar/TiCl ₄	۴

- [6] W.S. Shehab, A.A. Ghoneim, *Arabian Journal of Chemistry*, **9**, 2016, S966.
- [7] T.K. Chattapadhyay, P.J. Dureja, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**, 2006, 2129.
- [8] J.Y.C. Wu, W.F. Fong, J.X. Zhang, C.H. Leung, H.L. Kwong, M.S. Yang, D. Li, H.Y. Cheung, *European Journal of Pharmacology*, **473**, 2003, 9.
- [9] R.M. Mohareb, J. Schatz, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **19**, 2011, 2707.
- [10] E.N. Vlachou, K.E. Litinas, *Current Organic Chemistry*, **23**, 2019, 2679.
- [11] G.F. Andrade, G.S. Lima, P.L. Gastelois, D.A. Gomes, W.A.A. Macedo, E.M.B. Sousa, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **17**, 2020, 380.
- [12] X. Xiong, M.C. Pirrung, *Organic Letters*, **10**, 2008, 1151.
- [13] G. Karakaya, A. Ture, A. Ercan, S. Oncul, M.D. Aytemir, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **88**, 2019, 102950.
- [14] M. Fickova, E. Pravidova, L. Rondhal, M. Uher, J. Brtko, *Journal of Applied Toxicology*, **28**, 2008, 554.
- [15] Y.S. Lee, J.H. Park, M.H. Kim, S.H. Seo, H.J. Kim, *Archiv der Pharmazie*, **339**, 2006, 111.
- [16] W.L. Li, L.Q. Wu, F.L. Yan, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **22**, 2011, 2202.
- [17] B.V.S. Reddy, M.R. Reddy, G. Narasimhulu, J.S. Yadav, *Tetrahedron letters*, **51**, 2010, 5677.
- [18] C. Zhang, Y. Qu, *Journal of Chemistry*, **2013**, 2013, 1.
- [19] G. Sartori, R. Maggi, *Chemical Reviews*, **106**, 2006, 1077.
- [20] M.A. Zolfigol, A. Khazaei, M. Mokhlesi, H. Vahedi, S. Sajadifar, M. Pirveysian, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **187**, 2012, 295.
- [21] B.B.F. Mirjalili, M.M. Hashemi, B. Sadeghi, H. Emtiazi, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **56**, 2009, 386.
- [22] M. Masteri-Farahani, M. Modarres, *Scientia Iranica C*, **24**, 2017, 2993.
- [23] A. Bamoniri, B.F. Mirjalili, S. Saleh, *RSC Advances*, **8**, 2018, 6178.
- [24] B.F. Mirjalili, L. Zamani, *South African Journal of Chemistry*, **67**, 2014, 21.
- [25] A. Dehghani Ashkzari, B. Sadeghi, S. Zavar, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **36**, 2018, 1.
- [26] B. Sadeghi, E. Arabian, E. Akbarzadeh, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **50**, 2020, 661.
- [27] E. Abyar, B. Sadeghi, M.H. Mosslemin, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **39**, 2019, 1.
- [28] M. Molaei, B. Sadeghi, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **8**, 2018, 197.
- [29] B. Sadeghi, M.H. Sowlat Tafti, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **13**, 2016, 1375.
- [30] B. Sadeghi, M. Bouslik, M.R. Shishehbore, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **12**, 2015, 1801.
- [31] A. Boumaza, L. Favaro, J. Ledion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Tetot, *J. Journal of solid state chemistry*, **182**, 2009, 1171.
- [32] L. Mazaheri, S.M. Mirabedini, M. Esfandeh, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **25**, 2012, 221.

۴- نتیجه گیری

نکته جالب توجه در عصر حاضر، تلاش پژوهشگران برای معرفی و استفاده از فناوری نانو در تکنولوژی و علوم مختلف می باشد. در این پژوهش فلدسپات با استفاده از اسید لوئیس تیتانیم تترا کلرید با روش ساده و آسان به نانو کاتالیست اسید جامد موثر، تجدیدپذیر و دوستدار محیط زیست nano-Feldspar/TiCl₄ تبدیل شد. پس از شناسایی کاتالیزور، از آن در واکنش سه جزئی سنتز مشتقات دی هیدروپیرانو [۲و۳-b] کرومن دیون با استفاده از آلدئیدهای آروماتیک، دایمدون و کوچیک اسید در شرایط رفلاکس در حلال اتانول استفاده شد. از مزایای روش ارائه شده استفاده از مواد در دسترس، روش ساده، زمان کوتاه، سازگار با محیط زیست و قابل بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور می باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد صمیمانه سپاسگزارند.

مراجع

- [1] B. Paul, M. Maji, K. Chakrabartia, S. Kundu, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **18**, 2020, 2193.
- [2] C.G. Neochoritis, T. Zhao, A. Domling, *Chemical Reviews*, **119**, 2019, 1970.
- [3] J.F. Allochio Filho, B.C. Lemos, A.S. de Souza, S. Pinheiro, S.J. Greco, *Tetrahedron*, **73**, 2017, 6977.
- [4] F. Manouchehri, B. Sadeghi, F. Najafi, M.H. Mosslemin, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **15**, 2018, 1673.
- [5] A. Chaudhary, *Molecular Diversity*, **5**, 2020, 2318.