



## بررسی کاربرد طیف سنجی در سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها با استفاده از نانوکاتالیست های سبز اکسید آهن، اکسید روی و اکسید مس و شرایط بدون حلال

سمانه محمدابراهیم زاده سپاسگزار<sup>۱</sup>، شراره محسنی\*<sup>۱</sup>، بابک فیضی زاده<sup>۱</sup>، علی مرسلی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۹/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۱/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۱۲/۱۶

### چکیده

در سال های اخیر استفاده از کاتالیست های ناهمگن، به ویژه نانوکاتالیست های قابل بازیافت در تولید ترکیبات آلی مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها از واکنش  $\beta$ -نفتول و آلدئیدها، آمیدها و آمین های مختلف با استفاده از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPS)، نانوذرات اکسید روی ( $\text{ZnO}$  NPS) و نانوذرات اکسید مس ( $\text{CuO}$  NPS) به عنوان کاتالیست های ناهمگن مورد بررسی قرار می گیرد. این نانوذرات به دو روش شیمیایی و سبز سنتز شدند و مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار محصولات با استفاده از روش های اسپکتروسکوپی مانند آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)،  $^{13}\text{C}$ NMR و  $^1\text{H}$ NMR مورد مطالعه قرار گرفت. قابلیت استفاده مجدد کاتالیست برای این سنتز برای حداقل چهار آزمایش بدون از دست دادن فعالیت قابل توجهی از آن ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: آمیدوآلکیل نفتول، نانوذرات، اکسید آهن، اکسید مس، اکسید روی، سنتز، کاتالیست.

### ۱. مقدمه

در شیمی آلی، واکنش های چند جزئی از واکنش های با ارزشی هستند که نیاز به جداسازی حد واسطه ها نداشته و بدون تغییر در شرایط واکنش قابل انجام می باشند. در این واکنش ها صرفه جویی در زمان، انرژی و مواد صورت می گیرد؛ بنابراین، یکی از اهداف تحقیقات شیمی، طراحی این گروه از واکنش ها است [۱]. در سال های اخیر، استفاده از شیمی سبز در سنتز ترکیبات آلی اهمیت ویژه ای پیدا کرده است. استفاده از شیمی سبز در این گروه از واکنش ها دارای ویژگی های سودمندی مانند انتخاب پذیری،

\*عهده دار مکاتبات: شراره محسنی

نشانی: گروه شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

پست الکترونیک: sh\_mohseni2003@yahoo.com: E-mail:

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۲۸۹

راندمان بالای انرژی، سنتز آسان و سازگار با محیط زیست می باشد [۲]. در بررسی های انجام شده برای سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها، بسیاری از سنتزها دارای محدودیت های مختلفی مانند استفاده از حلال های مضر، کاتالیست های گران قیمت، کاتالیست های غیر قابل استفاده مجدد، بازده کم، مصرف انرژی بالا و محصولات غیرانتخابی هستند. به همین دلیل، استفاده از روشی آسان، سریع و کارآمد برای سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها در شرایط سازگار با محیط زیست ضروری است [۳]. واکنش های کاتالیستی در صنایع شیمیایی و دارویی کاربردهای قابل توجهی دارند. نانوکاتالیست ها می توانند جایگزین کاتالیست های معمولی شوند؛ زیرا خواص کارآمد و انتخابی بالایی دارند [۴]. اخیراً استفاده از نانوکاتالیست های قابل بازیافت به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن در تولید ترکیبات آلی مورد توجه قرار گرفته است [۵]. نانوذرات مغناطیسی خواص و کاربردهای منحصر به فردی دارند. در بین نانوذرات مغناطیسی، کاربردهای متفاوت نانوذرات اکسید آهن در تصفیه آب، حسگرها، سنتز داروها و زمینه های زیست پزشکی بسیار ارزشمند می باشد [۶].

۱- آمیدو آلکیل ۲- نفتول ها را می توان به ترکیبات بیولوژیکی باارزشی در زمینه داروسازی تبدیل کرد. این ترکیبات برای سنتز مشتقات ۱- آمینو متیل-۲- نفتول نیز استفاده می شوند که اثرات بسیار خوبی بر فشار خون بالا و قلب و عروق دارند. کاتالیست های مختلفی برای سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها استفاده شده است. در تحقیقات مختلف، چندین کاتالیست اسیدی و غیر اسیدی مانند سیلیکا سولفوریک اسید، ساخارین سولفونیک اسید، مولیبدات فسفریک اسید، هیدروکلراید تیامین [۷]  $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3\text{BiCl}_5$  [۸]، مایعات یونی دی کاتیونی مغناطیسی [۹]، نانوذرات سولفونیک اسید [۱۰]، نانوذرات رسی مونت موریلونیت [۱۱]، نانو گرافن اکسید [۱۲]، نانو پودر  $(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)$  [۱۳]،  $\text{MWCNTs}@ \text{SiO}_2$  [۱۴]، نانوذرات نقره [۱۵، ۱۶]. برای سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها به کار رفته است. در بین این ترکیبات، برخی از کاتالیزورها دارای معایبی مانند هزینه بالا، سمیت و در دسترس نبودن هستند، به همین دلیل، کاتالیزورهای جدید غیر سمی برای سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها مورد نیاز است [۷]. انواع تحقیقات نشان می دهد که نانوذرات کاربردهای زیادی به عنوان کاتالیست ناهمگن دارند. آن ها دارای خواص ویژه ای مانند بازده بالا، زمان واکنش کوتاه، محصولات جانبی کاهش یافته، ارزان، غیر سمی، قابل بازیافت، نگهداری آسان، غیر فرار و سازگار با محیط زیست هستند که می تواند در بسیاری از واکنش های آلی استفاده شود. در این پژوهش از نانوذرات اکسید آهن (NPS  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )، نانوذرات اکسید روی (ZnO NPS) و نانوذرات اکسید مس (CuO NPS) برای سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها استفاده شده است. علاوه بر آن، یک رویکرد شیمی سبز برای سنتز این نانوذرات با استفاده از عصاره گیاه بومادران (*Achillea Nobilis*) به عنوان یک عامل کاهنده اتخاذ شد.

## ۲. مواد و روش ها

### ۲-۱. مواد

گیاه *Achillea Nobilis* از کوه های اطراف قوچان جمع آوری شده و سپس توسط مرکز تحقیقات طبیعی علوم گیاهی دانشگاه فردوسی مشهد (ایران) با شماره شناسایی ۳۸۳۱۱ (FUMH) شناسایی شد. کلیه مواد شیمیایی با خلوص بالا (Merck) خریداری شد.

متیل سولفو کسید (DMSO)، متانول (۹۹/۸٪)، اتانول (۹۵٪)، سیلیکا ژل، اوره، بتا - نفتول (۹۹٪)، بنز آلدهید، استونیتریل، N-متیل بنز آمید، بنز آمید، هیدرازین کربوکسامید، ۴- (دی متیل آمینو) بنز آلدهید، بنز آمید تهیه شد. آب دیونیزه در کارهای تجربی استفاده شد.

## ۲-۲. دستگاه ها

آنالیز طیفی UV-Vis بر روی اسپکتروفتومتر Cary-8454 انجام شد. سایر دستگاه های مورد استفاده طیف سنجی مادون قرمز FTIR (Perkin)، نقطه ذوب توسط دستگاه نقطه ذوب دیجیتال Stuart SMP3 تعیین شد.  $^{13}\text{C}$ NMR و  $^1\text{H}$ NMR با استفاده از دستگاه ۴۰۰ MHz و حلال DMSO ثبت شد. خلوص آمیدو آلکیل نفتولها و مشتقات آن ها با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد.

## ۲-۳. تهیه عصاره آبی گیاه *Achillea Nobilis*

۵ گرم پودر گیاه با ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده توسط هیتراستیرر (۱۰۰۰ دور در دقیقه) به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد جوشانده شد. سپس عصاره در دمای اتاق خنک شد، از طریق کاغذ فیلتر واتمن شماره ۱ صاف شد و در دمای ۴ درجه سانتیگراد برای تجزیه و تحلیل تجربی بیشتر نگهداری شد [۱۷].

## ۲-۴. سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPS، $\text{ZnO}$ NPS و $\text{CuO}$ NPS از طریق روش شیمیایی

نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با استفاده از روش هم رسوبی شیمیایی به شرح زیر تهیه شد. نسبت مولی یون آهن (II) به یون آهن (III) در محلول ۱ به ۲ بود، در ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس با استفاده از همزن مغناطیسی توسط یک مگنت (۱۰۰۰ دور در دقیقه) به مدت ۲ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار گرفت (رنگ محلول زرد مایل به قهوه ای بود). ۱۰ میلی لیتر  $25\text{NH}_4\text{OH}$  به محلول اضافه شد، سپس رنگ محلول به سرعت از نارنجی به سیاه تغییر یافت. محلول سیاه رنگ با دور ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و سه بار با آب دیونیزه شستشو داده شد تا یون های اضافی از بین بروند و در نهایت در آون در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۱۶].

سنتز نانو ذرات ZnO در محلول آبی با مخلوط کردن محلول های آبی نیترات روی شش آبه و هیدروکسید سدیم انجام شد. در این روش، ۲/۲۸۳ گرم نیترات روی شش آبه در ۷۵ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و سپس ۰/۶۷ گرم NaOH در ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه به صورت قطره قطره و تحت هم زدن مغناطیسی شدید اضافه شد. پس از اتمام افزودن، هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت و سپس سرد شد. رسوبات سفید رنگ (شکل ۳-۳) چندین بار فیلتر و با آب خالص شسته شد. سپس رسوبات به دست آمده در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و در دمای  $200^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند [۱۸].

نانوذرات CuO از روش هم رسوبی شیمیایی با استفاده از مس (II) سولفات پنتا هیدرات ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) سنتز شدند. ابتدا،  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد. محلول NaOH تحت هم زدن شدید توسط همزن مغناطیسی، به آرامی اضافه شد تا pH به ۸ رسید. رسوب قهوه‌ای مایل به سیاه چندین بار با استفاده از آب مقطر شسته شد. رسوبات در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۱۶ ساعت خشک شدند. سرانجام، رسوبات به مدت ۱ ساعت در دمای  $400^\circ\text{C}$  کلسینه شدند [۱۹، ۲۰].

#### ۲-۵. سنتز $\text{NPS Fe}_3\text{O}_4$ ، $\text{ZnO NPS}$ و $\text{CuO NPS}$ از گیاه *Achillea Nobilis* با روش سبز

برای سنتز نانوذرات نانوذرات اکسید آهن به روش سبز  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با نسبت‌های مولی ۲ به ۱ در آب دیونیزه حل شدند. سپس با استفاده از هیتر استیرر توسط یک مگنت (۱۰۰۰ دور در دقیقه) در حمام آب قرار گرفته و تا دمای  $80^\circ\text{C}$  گرم شدند. بعد از ۵ دقیقه، ۵ میلی لیتر از عصاره آبی *Achillea Nobilis* به این مخلوط اضافه شد و رنگ نارنجی روشن در مخلوط عصاره *Achillea Nobilis* به رنگ سیاه تبدیل شد. پس از ۳۰ دقیقه، ۲۰ میلی لیتر محلول آبی هیدروکسید سدیم (۱ M) برای تهیه رسوبات یکنواخت اکسید آهن به مخلوط اضافه شد. این مخلوط در دمای اتاق خشک شد و نانوذرات اکسید آهن به دست آمد. نانوذرات ۳ بار با آب دیونیزه شسته و در نهایت در آون در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند [۲۱].

برای سنتز نانوذرات ZnO به روش سبز، ۵/۷۵ گرم  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری حل شد و سپس، ۲۵ میلی لیتر از عصاره آبی *Achillea Nobilis* به مخلوط اضافه شد، بلافاصله رنگ زرد عصاره آبی *Achillea Nobilis* به رنگ سفید در مخلوط تغییر یافت و در حمام آب با دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت قرار گرفت که هم‌زمان با استفاده از هیتر استیرر توسط یک مگنت هم زده شد، سپس ۱۰ میلی لیتر محلول آبی هیدروکسید سدیم (۲۵٪ وزنی) به مخلوط اضافه شد و هم زدن به مدت ۲۴ ساعت ادامه یافت. رسوبات کرم رنگ به دست آمده توسط آب دیونیزه چندین بار شسته شد تا pH به ۷ رسید. رسوبات شسته شده در  $140^\circ\text{C}$  به مدت ۸ ساعت خشک شدند. سرانجام به مدت ۴ ساعت در دمای  $500^\circ\text{C}$  کلسینه شدند [۲۲].

برای سنتز نانوذرات CuO به روش سبز، ۱/۵ گرم  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه در ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری حل شد و سپس، ۱۰۰ میلی لیتر عصاره آبی *Achillea Nobilis* به مخلوط اضافه شد و با استفاده از همزن مغناطیسی توسط یک مگنت هم زده شد، رنگ عصاره *Achillea Nobilis* به رنگ سبز تیره تغییر یافت، pH مخلوط با افزودن هیدروکسید سدیم (۱ میلی متر) تنظیم شد و رسوب قهوه‌ای رنگ تیره تشکیل شد، سپس صاف شد و با آب دیونیزه چند بار شستشو داده شد و با دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۴۵ دقیقه گرم شد. سپس اجازه داده شد مخلوط تا دمای اتاق خشک شود. رسوبات سیاه چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد [۲۳].

#### ۲-۶. آماده‌سازی نانوذرات سنتز شده به روش شیمیایی و سبز برای آنالیزها

نمونه تمیز خشک و عاری از هر نوع آلودگی برای انجام آنالیزها استفاده شد. هر نوع آلودگی یا ذره‌ی اضافه‌ای می‌تواند نتایج را عوض کند. پس باید قبلاً حتماً با حلال‌های آلی مثل متانول اتانول یا استون نمونه‌ها تمیز شود. برای آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR)، مقدار بسیار کمی از نمونه‌های پودری خالص نانوذرات سنتز شده خشک، با KBr ۱٪ به خوبی مخلوط شدند تا

به ذرات پودری با قطر کمتر از ۲ میکرومتر برسند. سپس مخلوط پودر فشرده و قرص موردنظر جهت قراردادن در محل موردنظر قرار داده شد و طیف‌ها در محدوده  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شد. برای آنالیز پارتیکل ساینز و پتانسیل زتا، مقدار بسیار کمی از پودر نانوذره در حلال اتانول دیسپرس شد و پس از کالیبره کردن دستگاه و قراردادن نمونه در محل موردنظر، نتایج ثبت شد. جهت انجام آنالیز به وسیله اسپکتروفتومتر UV-Visible، مقدار ۴ میلی‌لیتر از محلول زیر صافی حاوی نانوذرات سنتز شده در سل دستگاه ریخته شد و در جایگاه تعبیه‌شده‌ی دستگاه قرار گرفت و جذب موردنظر اندازه‌گیری شد.

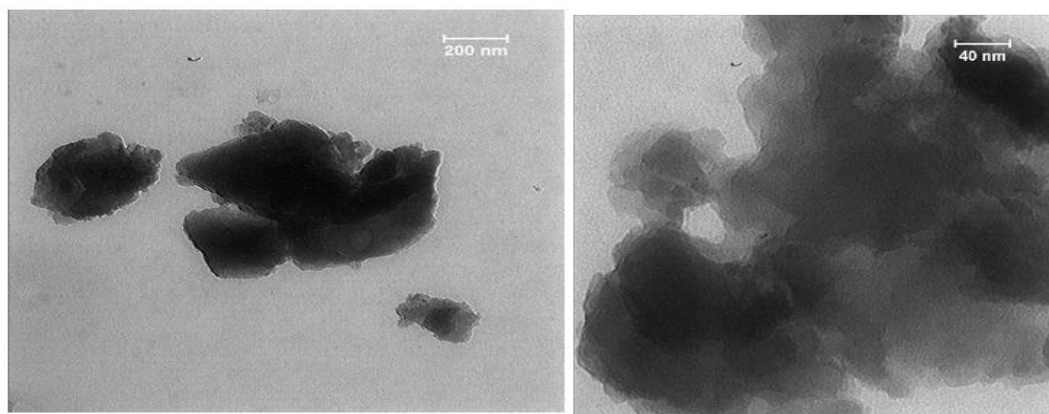
XRD نیاز به آماده‌سازی سخت و پیچیده‌ای ندارد و از نمونه پودری یکنواخت استفاده می‌شود. نمونه پودری نانوذرات سنتز شده جهت انجام تجزیه و تحلیل XRD مورد استفاده قرار گرفت. برای آنالیز نمونه با TEM (میکروسکوپ الکترونی عبوری)، مقدار بسیار کمی از پودر نانوذره در حلال اتانول دیسپرس شد و پس از قرار گرفتن در حمام اولتراسونیک به مدت یک ساعت، بر روی گریدهای میکروسکوپ قرار گرفته شد. به وسیله عکس TEM شکل نانوذرات و اندازه آن‌ها مشخص شدند. برای آنالیز نمونه با FESEM مقدار بسیار کمی از پودر نانوذره در حلال اتانول دیسپرس شد و پس از قرار گرفتن در حمام اولتراسونیک و پوشش‌دهی لازم در محل مناسب قرار گرفته شد. به وسیله عکس FESEM شکل نانوذرات اندازه آن‌ها مشخص شدند.

## ۲-۷. خصوصیات نانو ذرات سنتز شده

در این پروژه، خصوصیات نانو ذرات  $\text{CuO}$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده به روش سبز با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش (UV-Vis) و پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه داده‌ها با منابع انجام شده، دلیلی بر تأیید سنتز نانوذرات بود.

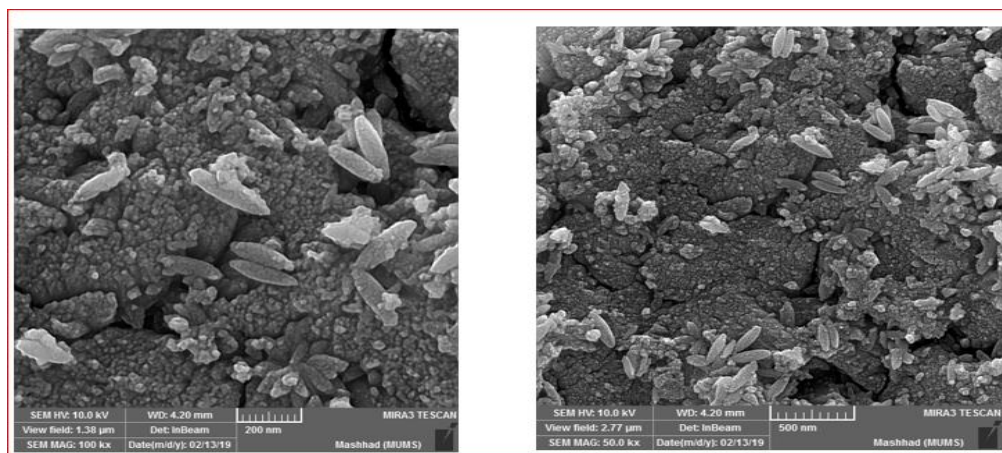
### ۲-۷-۱. تجزیه و تحلیل TEM و FESEM

(TEM) رایج‌ترین روش برای تعیین اندازه، شکل و توزیع نانوذرات است. در شکل‌های ۱ تصاویر با وضوح بالا از نانوذرات  $\text{CuO}$  نشان داده شده است از مطالعه TEM نانوذرات  $\text{CuO}$  مشاهده شد که این ذرات یکپارچه هستند و اندازه آن‌ها در محدوده ۱۵-۲۵ نانومتر مشاهده شد.

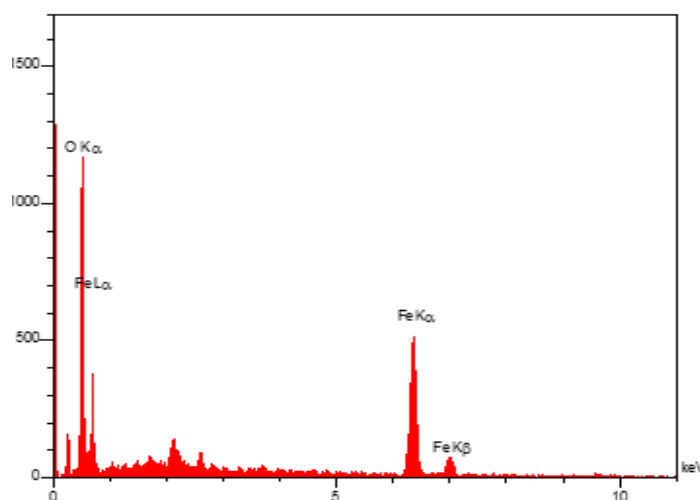


شکل ۱. تصویر TEM نانوذرات اکسید مس

مورفولوژی نانوذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده به روش سبز با استفاده از FESEM مشاهده شد و تصاویر حاصل در سطوح مختلف بزرگ‌نمایی و طیف EDX در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. از آنالیز FESEM برای نانوذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده به روش سبز مشاهده شد که بیشتر نانوذرات  $Fe_3O_4$  بسیار یکنواخت و مکعبی هستند.

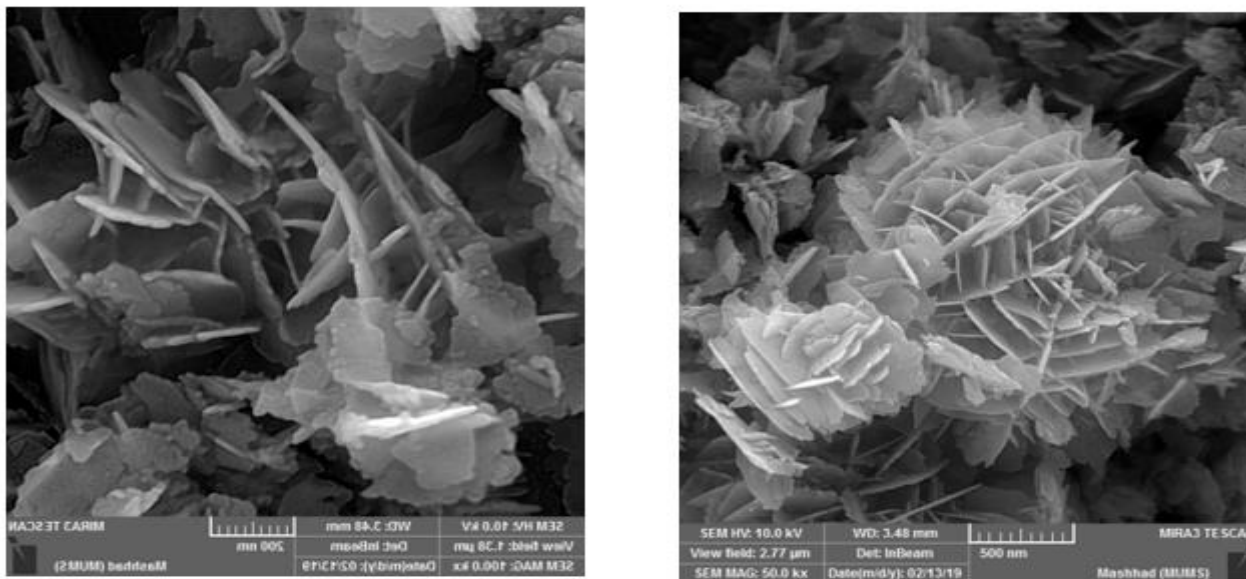


شکل ۲. تصویر FESEM نانوذرات اکسید آهن

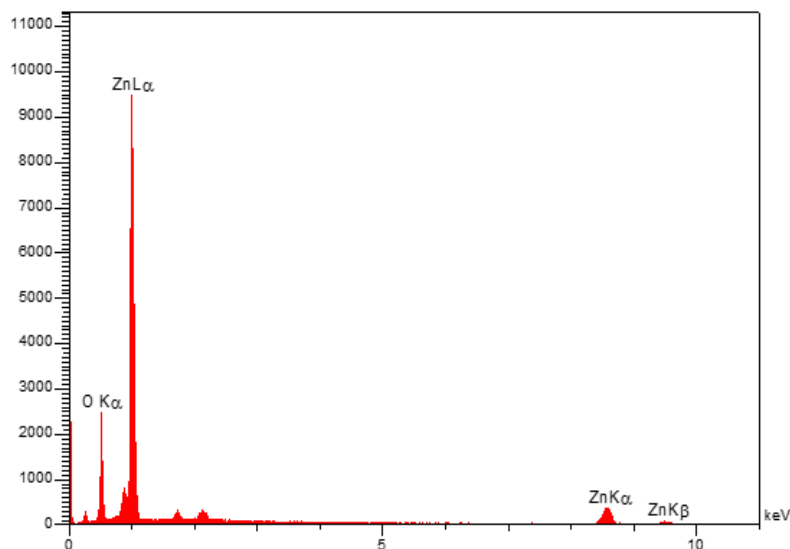


شکل ۳. طیف EDX اکسید آهن

مورفولوژی نانوذرات ZnO سنتز شده به روش سبز با استفاده از FESEM مشاهده شد و تصاویر حاصل در سطوح مختلف بزرگ‌نمایی و طیف EDX در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. این نانوذرات دارای ذرات شش ضلعی بسیار یکنواخت هستند. قابل توجه است که اکثر نانوذرات از نظر اندازه یکنواخت هستند. برخی نانوذرات هم که کمی آگلومره شده‌اند و اندازه نانوذرات ZnO پس از حرارت دهی کمی افزایش یافت.



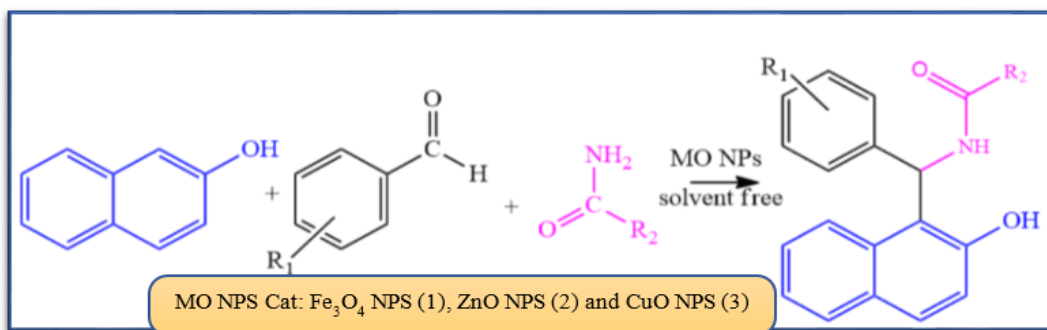
شکل ۴. تصویر FESEM نانوذرات اکسید روی



شکل ۵. طیف EDX نانوذرات اکسید روی

## ۲-۸. روش کلی برای سنتز آمیدوآلکیل نفتول ها در شرایط بدون حلال

مخلوطی از  $\beta$ -نفتول، آلدئید، آمید و یا آمین در حضور کاتالیست و شرایط مناسب منجر به سنتز مشتقات آمیدو یا آمینو آلکیل نفتول می شود. لازم به ذکر است بایستی پیشرفت واکنش ها توسط TLC کنترل شود. در ادامه با انجام تبلور مجدد می توان مشتقات آمیدو یا آمینو آلکیل نفتول خالص تهیه نمود و کاتالیزور را جداسازی و فیلتر نمود. پس از آن با TLC و مشخص نمودن نقطه ذوب، محصول شناسایی می شود. هم چنین داده های طیفی محصولات سنتز شده، توسط روش های طیف سنجی مانند FTIR،  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{13}\text{C-NMR}$  بررسی شده و با مقایسه داده های طیفی گزارش شده شناسایی می شوند. واکنش انجام شده در طرح ۱ آمده است.



طرح ۱. سنتز عمومی مشتقات آمیدو آلکیل نفتول تحت شرایط بدون حلال و در حضور نانوذرات اکسید فلزی

## ۹-۲. بهینه نمودن شرایط واکنش

قبل از انجام سنتز مشتقات آمیدو آلکیل نفتول؛ برای بهینه کردن شرایط واکنش، از واکنش  $\beta$ -نفتول، بنزآلدئید و اوره با نانوذره اکسید آهن به عنوان واکنش مبنای استفاده شد. در این واکنش اثرات حلال، دما و مقادیر کاتالیزگر روی بهره‌ی واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۴-۹ ارائه شده است. مقایسه داده‌های جدول ۱ نشان داد که بهترین حالت برای این واکنش؛ شرایط بدون حلال، دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و مقدار کاتالیست ۱۲ میلی‌گرم در زمان ۲۵ دقیقه بود که محصول با بازده ۸۰٪ به دست آمد.

جدول ۱. بررسی شرایط واکنش سنتز آمیدو آلکیل نفتول‌ها جهت بهینه‌سازی

ردیف	کاتالیست	شرایط حلال / دما $^{\circ}\text{C}$	زمان (دقیقه)	بهره واکنش %
۱	-----	دمای اتاق	۲۰۰	واکنش انجام نشد
۲	-----	EtOH/رفلاکس	۱۲۰	مقدار بسیار کم
۳	-----	بدون حلال / $80^{\circ}\text{C}$	۱۲۰	مقدار بسیار کم
۴	-----	بدون حلال / $120^{\circ}\text{C}$	۱۰۰	۲۰
۵	نانوذرات Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	بدون حلال / $80^{\circ}\text{C}$	۲۵	۸۰

## ۹-۲-۱. مقایسه اثر حلال‌ها و کاتالیزورها

حلال‌ها نقش مهمی در سنتز آمیدو آلکیل نفتول‌ها دارند [۲۴]. ابتدا، برای بهینه‌سازی شرایط واکنش، محیط‌های مختلف واکنش با استفاده از واکنش مدل  $\beta$ -نفتول، بنزآلدئید و اوره غربال‌گری شدند (جدول ۲، ردیف ۱). بهترین نتایج با Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPS تحت شرایط بدون حلال به دست آمد (جدول ۲، ردیف ۱). واکنش ظرف ۳۰ دقیقه کامل شد و محصول مورد انتظار با بازده ۷۵ درصد به دست آمد. بر اساس آزمایشات انجام شده در تحقیقات قبلی، مقایسه بین کاتالیزورهای مختلف در جدول ۲ انجام شده است.



جدول ۲. بررسی کاتالیست های متفاوت در سنتز آمیدوآلکیل نفتول ها

ردیف	کاتالیست	شرایط °C/دما/حلال	(دقیقه/ساعت) زمان	بهره واکنش %
۱	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPS, ZnO NPS, and CuO NPS	۸۰ / بدون حلال	۲۵-۳۰ دقیقه (پژوهش حاضر)	۶۵, ۷۵, ۸۰
۲	Homopiperazine sulfamic acid-functionalized mesoporous silica NPS	۱۲۰ / بدون حلال	۹۰ [۲۵] دقیقه	۸۲ [۲۵]
۳	Sulphamic Acid	دمای اتاق / ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	۱۲ [۲۶] ساعت	۸۱ [۲۶]
۴	I <sub>2</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl/۱۲۵	۱۲ [۲۷] ساعت	۹۱ [۲۷]
۵	montmorillonite K10 clay	بدون حلال	۱/۵ [۲۸] ساعت	[۲۸]۸۶
۶	Sr(OTf) <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub> , رفلاکس	۱۲ [۲۹] ساعت	۸۴ [۲۹]
۷	Zirconyl(IV) chloride	دمای اتاق / ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	۱۴ [۳۰] ساعت	۸۳ [۳۰]

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. بررسی برخی خواص مشتقات سنتز شده آمیدوآلکیل نفتول ها

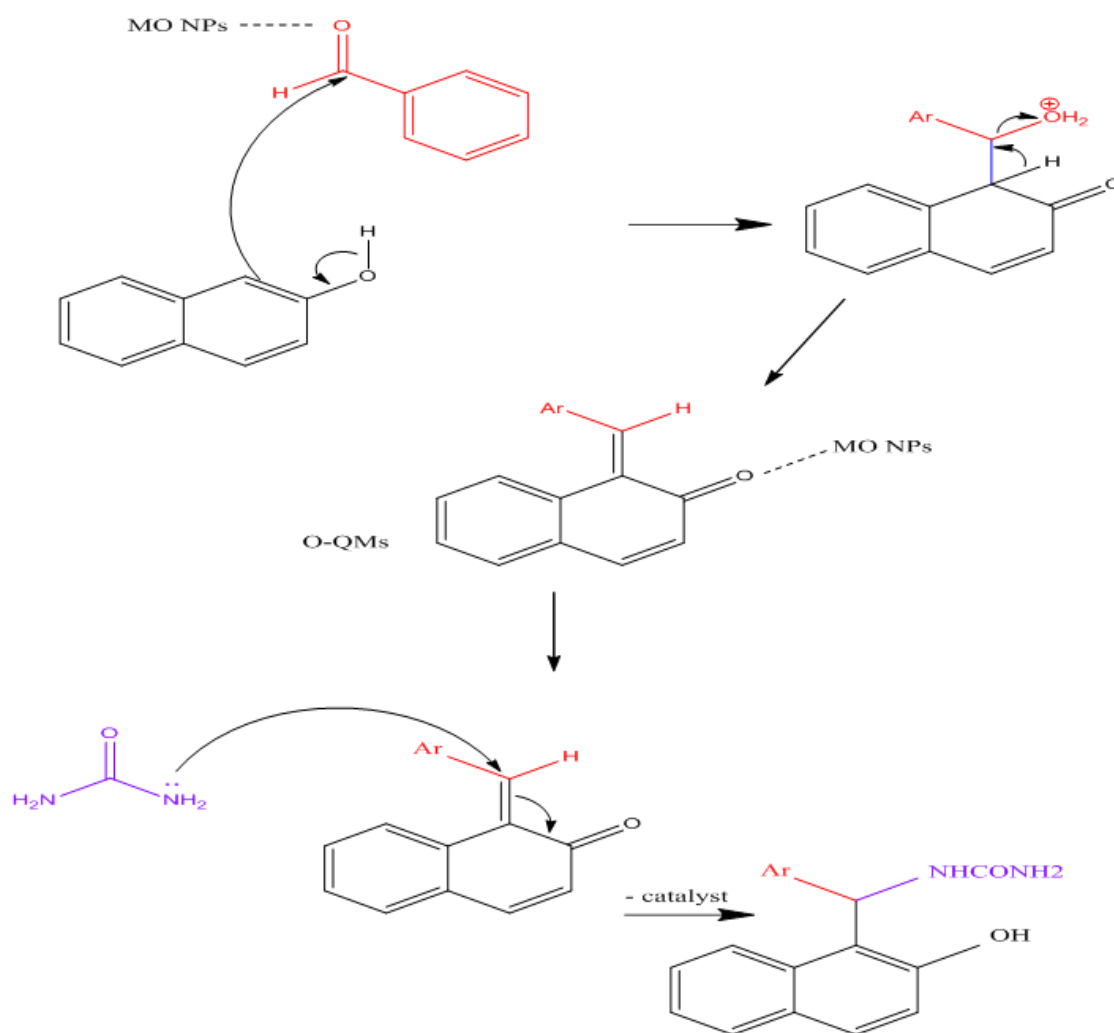
واکنش های آلی در شرایط بدون حلال و استفاده از کاتالیزورهای شیمیایی و سبز مورد توجه محققان است. بنابراین، ما برخی از مواد این واکنش ها را تغییر دادیم تا پژوهش خود را با انواع آلدئیدها (بنزآلدئید، ۴- (دی متیل آمینو) بنزآلدئید) و آمیدها (اوره، استونیتریل، N-متیل بنزآمید، بنزآمید، هیدرازین کربوکسامید، بنزآمید) و β-نفتول در شرایط آزمایشی مشابهی گسترش دهیم. این سنتزها با هر دو دسته از نانوذرات کاتالیستی تهیه شده به روش شیمیایی و روش سبز انجام شد. بازده و نقطه ذوب محصولات با استفاده از نانوذرات کاتالیستی سنتز شده به روش سبز در جدول ۳ آمده است. آمیدوآلکیل نفتول ها در شرایط بدون حلال با استفاده از نانوکاتالیست های تهیه شده به روش شیمیایی، در شرایط مشابه سنتز شدند و بازده به دست آمده از محصولات با استفاده از نانوذرات کاتالیستی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>؛ ۷۳-۹۰ درصد و مدت زمان در محدوده ۴-۶۰ دقیقه با توجه به نوع محصول سنتز شده متغیر بود. همچنین بازده ترکیبات سنتز شده با استفاده از نانوذرات کاتالیستی ZnO؛ ۳۲-۷۵ درصد و مدت زمان در محدوده ۵-۷۰ دقیقه و ترکیبات سنتز شده با استفاده از نانوذرات CuO؛ ۱۸-۵۸ درصد و مدت زمان در محدوده ۱۱۰-۱۵ دقیقه، با توجه به نوع محصول سنتز شده متغیر بود. وجود نوکلئوفیل قوی تر در سرعت و بازده محصولات مؤثر بود. ترکیبات نوکلئوفیلی قوی تر در بازه زمانی کمتر انجام شدند و بازده محصولات بیشتر داشتند.

جدول ۳. سنتز آمیدوآلکیل نفتول‌ها در شرایط بدون حلال با استفاده از نانوکاتالیست‌های تهیه شده به روش سبز

Entry	Aldehyde	Amide/Acetonitril	Products	Yield % with Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPS Cat./ Time (min)	Yield% with ZnO NPS Cat./ Time (min)	Yield% with CuO NPS Time (min)/Cat	Melting point Found lit.
1	benzaldehyde			76/25	70/40	58/55	174-176 172-174 [۳۱]
2	benzaldehyde			87/20	56/40	30/60	235-237 234-236 [۳۲]
3	benzaldehyde			88/4	70/5	26/15	182-185 183-185 [۳۳]
4	benzaldehyde		---	-/100	-/100	-/120	---
5	benzaldehyde			70/60	62/70	36/110	135-137
				35/60	31/70	18/110	
6	benzaldehyde			88/15	66/30	36/50	154-156 [۳۵, ۳۴]156
7	benzaldehyde		---	-/50	-/100	-/55	---
8	4-(dimethylamino)benzaldehyde			76/15	54/20	35/50	145-148
9	4-(dimethylamino)benzaldehyde			70/10	60/15	36/45	170-175
10	4-(dimethylamino)benzaldehyde		---	-/110	-/110	-/120	---

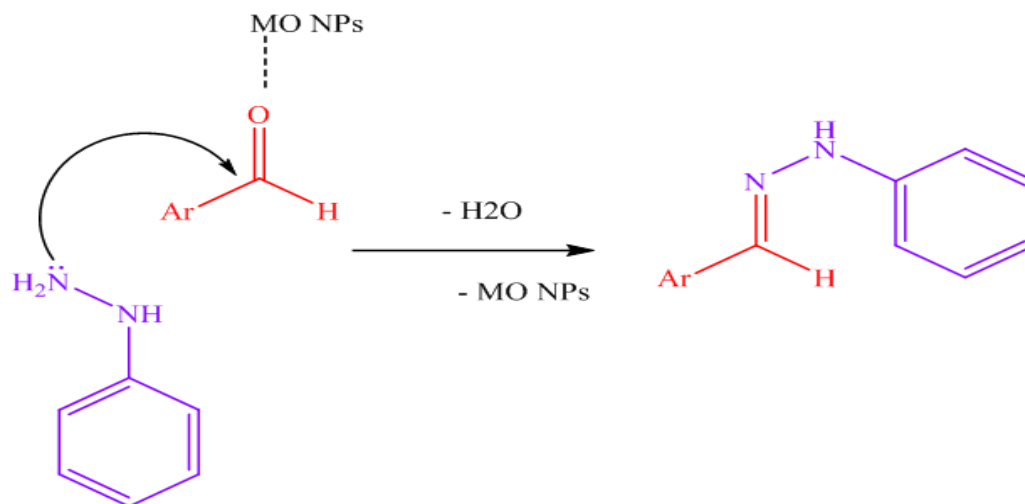
## ۲-۳. مکانیسم های پیشنهادی برای سنتز مشتقات آمیدو آلکیل نفتول ها

با بررسی مطالعات پیشین، دو مکانیسم [۲۵، ۱۰] برای این سنتزها پیشنهاد می شود که بر اساس نوکلئوفیل های قوی و ضعیف شرکت کننده در این سنتزها می باشد. در مکانیسم (۱) انتظار می رود با حمله نوکلئوفیلی بتا نفتول به گروه کربونیل آلدهید که با کاتالیست نانو ذره اکسید فلزی فعال شده، حدواسط ارتو کینون متید<sup>۱</sup> (O-QMs) تشکیل شده و سپس از طریق واکنش افزایشی مایکل محصول مورد نظر تشکیل می شود در مکانیسم (۲) بر خلاف انتظار مشتق هیدرازینو آلکیل نفتول مربوطه تشکیل نشد و فقط هیدرازون مربوطه به دست آمد. بین دو مکانیسم پیشنهادی در مورد سنتز ترکیبات مورد بررسی در تحقیق حاضر مکانیسم (۱) در مورد مشتقات آمیدو آلکیل نفتول های سنتز شده ارجحیت دارد. مکانیسم های پیشنهادی در طرح (۲ و ۳) آمده است.



طرح ۲. مکانیسم پیشنهادی ۱ برای سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها

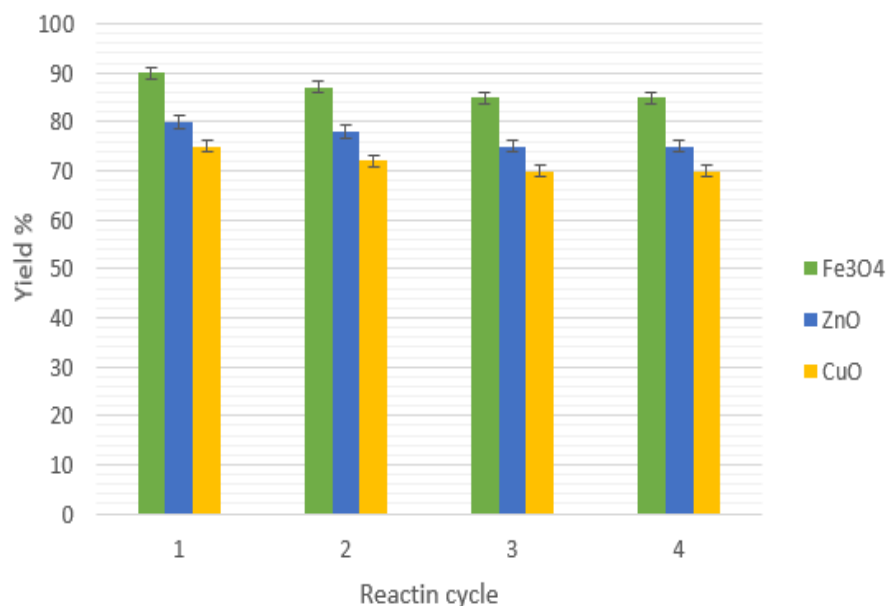
<sup>1</sup> ortho-quinone-methides



طرح ۳. مکانیسم پیشنهادی ۱ برای سنتز مشتقات هیدرازون

### ۳-۳. قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور

برای جداسازی محصول و حذف مواد واکنش نداده، مخلوط واکنش با متانول شسته شد و کاتالیست های ZnO NPS و CuO جدا شدند. کاتالیست های Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPS با استفاده از آهنربا جدا شدند. این کاتالیست ها پس از خشک کردن، برای واکنش های بعدی مورد استفاده مجدد قرار گرفتند. این کاتالیست ها چهار بار بازیافت شدند. نتایج نشان داد که هیچ تغییر قابل توجهی پس از هر فرآیند وجود نداشت. (شکل ۶)



شکل ۶. بررسی قابلیت بازیافت نانو ذرات کاتالیست

#### ۴. نتیجه گیری

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مشتقات آمیدوآلکیل نفتول‌ها، خاصیت بیولوژیکی آن‌ها است. به دلیل استفاده فراوان از این ترکیبات، تلاش‌های زیادی برای دستیابی به مشتقات آمیدوآلکیل نفتول‌ها با بازده بالا انجام گرفته است. در این پژوهش، از یک روش سریع، کارآمد و عملی برای سنتز مشتقات ۱-آمیدوآلکیل-۲-نفتول‌ها تحت شرایط سازگار با محیط‌زیست استفاده شده است. استفاده از عصاره گیاه *Achillea Nobilis* برای اولین بار در سنتز نانوذرات اکسید فلزی به کار برده شده و سپس به عنوان کاتالیست در تهیه مشتقات آمیدوآلکیل نفتول‌ها به کار گرفته شد. با بررسی‌های انجام شده مشخص شد سنتز مشتقات ۱-آمیدوآلکیل-۲-نفتول‌ها به کمک کاتالیست‌های نانوذرات اکسید فلزی، روش بسیار مناسبی است. مزایای این روش شامل استفاده از کاتالیست‌های ارزان و در دسترس، زمان مناسب انجام واکنش، سنتز محصولات در شرایط بدون حلال، خالص‌سازی راحت و آسان، تولید حداقل محصولات جانبی و بازده خوب می‌باشد. تمامی این مزیت‌ها نشان می‌دهد نانوکاتالیست‌های اکسید آهن، اکسید مس و اکسید روی گزینه‌های مناسبی برای انجام شدن واکنش‌های مشابه می‌باشند.

#### ۵. مراجع

- [1] B. Bananezhad, M.R. Islami, H. Khabazzadeh, (2019). Synthesis of novel amidoalkyl naphthol-based azo dyes and evaluation of their antimicrobial activities, *Journal of the Iranian Chemical Society* 16865-877.
- [2] S. Vladimirova, (2020). SYNTHESIS OF 2-HYDROXYNAPHTHYL PYRROLES BY ONE-POT THREE-COMPONENT REACTION UNDER SOLVENT-FREE CONDITIONS, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 55(4), 719-723.
- [3] D. Abera, H. Tesso, A. Belay, (2019). Synthesis of Some Amidoalkyl naphthol and Benzoxanthene Derivatives by Zinc Oxide Nanoparticles Catalyst Under Solvent Free Condition and Evaluation of Their Antimicrobial and Antioxidant Activities, *Synthesis* 11(7).
- [4] K. Hemalatha, G. Madhumitha, A. Kajbafvala, N. Anupama, R. Sompalle, S.M. Roopan, (2013). Function of nanocatalyst in chemistry of organic compounds revolution: an overview, *Journal of Nanomaterials* 2013, 4-4.
- [5] S. Bahrami, S. Jamehbozorgi, S. Moradi, S. Ebrahimi, (2020). Synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthol derivatives using a magnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Hexamethylenetetramine-supported ionic liquid as a catalyst under solvent-free conditions, *Journal of the Chinese Chemical Society* 67(4), 603-609.
- [6] O. Vasylykiv, O. Bezdorozhev, Y. Sakka, (2016). Synthesis of iron oxide nanoparticles with different morphologies by precipitation method with and without chitosan addition, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 124(4), 489-494.
- [7] B.F. Mirjalili, A. Bamoniri, L. Rahmati, (2019). One-pot synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols catalyzed by nano-BF<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, *Arabian Journal of Chemistry* 12(8), 2216-2223.
- [8] Z. Benzekri, S. Sibous, H. Serrar, A. Ouasri, S. Boukhris, R. Ghailane, A. Rhandour, A. Souizi, (2020). NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>BiCl<sub>5</sub> as a new hybrid and efficient catalyst for the synthesis of 1-(benzothiazolylamino) methyl-2-naphthol derivatives under solvent-free conditions, *Journal of Molecular Structure* 1202, 127308.

- [9] M. Keshtibanian, B. Mombeni Goodajdar, (2020). Magnetic Ionic Liquid Functionalized Sulfonic Acid: a Green and Efficient Catalyst for the One-pot Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols, *Journal of Applied Chemical Research* 14(2), 58-69.
- [10] M. Nasr-Esfahani, M. Montazerzohori, M. Taei, (2016). Aluminatesulfonic acid: Novel and recyclable nanocatalyst for efficient synthesis of aminoalkyl naphthols and amidoalkyl naphthols, *Comptes Rendus Chimie* 19(8), 986-994.
- [11] D.P. Narayanan, R.M. Ramakrishnan, S. Sugunan, B.N. Narayanan, (2017). Solvent free one pot synthesis of amidoalkyl naphthols over phosphotungstic acid encapsulated montmorillonite clay catalysts, *Journal of Saudi Chemical Society* 21(5), 538-544.
- [12] Z. Hoseini, A. Davoodnia, A. Khojastehnezhad, M. Pordel, (2020). Phosphotungstic acid supported on functionalized graphene oxide nanosheets (GO-SiC<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>PW): preparation, characterization, and first catalytic application in the synthesis of amidoalkyl naphthols, *Eurasian Chem. Commun.* 2(3), 398-409.
- [13] H. Taghrir, M. Ghashang, M.N. Biregan, (2016). Preparation of 1-amidoalkyl-2-naphthol derivatives using barium phosphate nano-powders, *Chinese Chemical Letters* 27(1), 119-126.
- [14] M. Ahmadi, L. Moradi, M. Sadeghzadeh, (2019). Solvent-free synthesis of amidoalkyl naphthols in the presence of MWCNTs@ SiO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>H as effective solid acid catalyst, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* 150, 1111-1119.
- [15] S. Das, S. Santra, P. Mondal, A. Majee, A. Hajra, (2016). Zwitterionic imidazolium salt: recent advances in organocatalysis, *Synthesis* 48(09), 1269-1285.
- [16] H. El Ghandoor, H. Zidan, M.M. Khalil, M. Ismail, (2012). Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci* 7(6), 5734-5745.
- [17] S. Ahmed, S.A. Chaudhry, S. Ikram, (2017). A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: a prospect towards green chemistry, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 166, 272-284.
- [18] S. Getie, A. Belay, A. Chandra Reddy, Z. Belay, (2017). Synthesis and characterizations of zinc oxide nanoparticles for antibacterial applications, *J Nanomed Nanotechnol* 8(004).
- [19] K. Phiwdang, S. Suphankij, W. Mekprasart, W. Pecharapa, (2013). Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors, *Energy procedia* 34, 740-745.
- [20] L.-B. Shi, P.-F. Tang, W. Zhang, Y.-P. Zhao, L.-C. Zhang, H. Zhang, (2017). Green synthesis of CuO nanoparticles using *Cassia auriculata* leaf extract and in vitro evaluation of their biocompatibility with rheumatoid arthritis macrophages (RAW 264.7), *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 16(1), 185-192.
- [21] H.M. Asoufi, T.M. Al-Antary, A.M. Awwad, (2018). Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles synthesis and anti green peach aphid activity (*Myzus persicae* Sulzer), *J. Chem. Biochem* 6(1), 9-16.
- [22] Y. Zhu, Y. Zhou, (2008). Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method, *Applied Physics A* 92, 275-278.
- [23] K.H. Hassan, S.K. Saadi, A.A. Jarullah, P. Harris. (2018), Green synthesis and structural characterisation of CuO nanoparticles prepared by using fig leaves extract, *Pakistan Journal of Scientific & Industrial Research Series A: Physical Sciences* 61(2), 59-65.
- [24] S.S. Mansoor, K. Aswin, K. Logaiya, S. Sudhan, (2016). ZrOCl<sub>2</sub>· 8H<sub>2</sub>O: an efficient and recyclable catalyst for the three-component synthesis of amidoalkyl naphthols under solvent-free conditions, *Journal of Saudi Chemical Society* 20(2), 138-150.
- [25] Z. Nasresfahani, M.Z. Kassaee, E. Eidi, (2016). Homopiperazine sulfamic acid functionalized mesoporous silica nanoparticles (MSNs-HPZ-SO<sub>3</sub>H) as an efficient catalyst for one-pot synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols, *New Journal of Chemistry* 40(5), 4720-4726.

- [26] R.R. Nagawade, D.B. Shinde, (2007). Sulphamic Acid (H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H)- Catalyzed Multicomponent Reaction of  $\beta$ - Naphthol: An Expeditious Synthesis of Amidoalkyl Naphthols, Chinese Journal of Chemistry 25(11), 1710-1714.
- [27] B. Das, K. Laxminarayana, B. Ravikanth, B.R. Rao, (2007). Iodine catalyzed preparation of amidoalkyl naphthols in solution and under solvent-free conditions, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 261(2), 180-183.
- [28] S. Kantevari, S.V. Vuppalapati, L. Nagarapu, (2007). Montmorillonite K10 catalyzed efficient synthesis of amidoalkyl naphthols under solvent free conditions, Catalysis Communications 8(11), 1857-1862.
- [29] W. Su, W. Tang, J. Li, (2008). Strontium (II) triflate catalysed condensation of  $\beta$ -naphthol, aldehyde and urea or amides: a facile synthesis of amidoalkyl naphthols, Journal of Chemical Research 2008(3), 123-128.
- [30] R.R. Nagawade, D.B. Shinde, (2007). Zirconyl (IV) Chloride--Catalyzed Multicomponent Reaction of  $\beta$ -Naphthols: An Expeditious Synthesis of Amidoalkyl Naphthols, Acta Chimica Slovenica 54(3).

## Investigating the application of spectroscopy in the synthesis of amidoalkyl using iron oxide, zinc oxide and copper oxide green nanocatalysts and solvent-free conditions

Samaneh Mohammad Ebrahimzadeh Sepasgozar<sup>1</sup>, Sharareh Mohseni<sup>1</sup>, Babak Feizyadeh<sup>1</sup>, Ali Morsali<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran

Submitted: 06 December 2022, Revised: 12 February 2023, Accepted: 07 March 2023

### Abstract

In recent years, attention has been paid to using recyclable nanocatalysts as heterogeneous catalysts in producing organic compounds. In this research, an eco-friendly synthesis of amido alkyl naphthols is described from the reaction of  $\beta$ -naphthol and various aromatic aldehydes, amides, and amines by using magnetic Iron oxide nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPS), Zinc Oxide nanoparticles (ZnO NPS), and Copper Oxide nanoparticles (CuO NPS) as heterogeneous catalysts. These nanoparticles were synthesized and used by chemical and green methods. The structure of products was studied using characterization techniques such as Fourier Transform Infrared Analysis (FTIR),  $^{13}\text{C}$ NMR, and  $^1\text{H}$ NMR. The reusability of the catalyst for this synthesis has been studied for at least four runs without significant loss of their activities.

**Keywords:** Catalyst, Nanoparticle, Synthesis, Amido alkyl Naphthol, Eco-friendly.