

سنتر موثر آریل آمین‌ها از آریل هالیدها در حضور نانوکاتالیست مس اکسید تثبیت شده بر روی ملامین در حلال آب

جلال البادی*، حشمت الله صمیمی شلمزاری و احمدرضا مومنی

بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

(تاریخ دریافت: 1399/5/14 تاریخ پذیرش: 1399/9/17)

در این پژوهش، روشی موثر برای تهیه آریل آمین‌ها از آریل هالیدها با محلول آمونیاک در حضور نانوکاتالیست مس اکسید تثبیت شده بر روی ملامین، نانوکاتالیست M-CuO، در حلال آب ارائه شده است. کاتالیست با روش هم‌رسوبی تهیه و با روش‌هایی مانند تجزیه عنصری با روش طیف‌نگاری فلورسانس اشعه ایکس، وزن‌سنجی گرمایی، طیف‌سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان، طیف‌سنجی پرتو ایکس، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و اندازه‌گیری سطح ویژه شناسایی شد. آریل هالیدهای مختلفی با محلول آمونیاک واکنش داده شد و آریل آمین‌های مربوطه در زمان‌های نسبتاً کوتاه و با بهره‌گیری بالا از آریل هالیدها و نانوکاتالیست M-CuO کاتالیستی پایدار، بدون خطر و با کارایی بالا می‌باشد که کار کردن با آن راحت است و به آسانی می‌توان آن را سنتز نمود. این کاتالیست به راحتی از محیط واکنش قابل جداسازی و بازیابی است و تا شش مرحله به خوبی سنتز آریل آمین‌ها را کاتالیز می‌کند. از دیگر برتری‌های این روش می‌توان به آسان بودن روش انجام واکنش، ناهمگن بودن شرایط واکنش، بی‌خطر بودن برای محیط زیست، زمان نسبتاً کوتاه واکنش‌ها و بهره‌گیری بالا از محصولات اشاره کرد.

کلید واژه: آریل آمین، آریل هالید، آمونیاک، نانوکاتالیست مس اکسید تثبیت شده بر روی ملامین

مقدمه

مس پایدار می‌شود و قدرت کاتالیستی آن افزایش پیدا می‌کند. همچنین، یک کاتالیست ناهمگن ایجاد می‌شود که جداسازی آن راحت است و قابل بازیابی است [17]. بنابراین، معرفی لیگاند یا بسترهای جدید، ساده و موثر همچنان مورد نیاز است و تلاش برای تهیه آنها همچنان ادامه دارد. در این میان، نانوکاتالیست‌های تثبیت‌شده به دلیل افزایش سطح کاتالیستی و افزایش گزینش‌پذیری آنها، فعالیت کاتالیستی بهتری نیز از خود نشان می‌دهند [18]. در نتیجه، استفاده از این نوع کاتالیست‌ها در سنتزهای آلی مورد توجه بسیاری از شیمی‌دانان آلی قرار گرفته است.

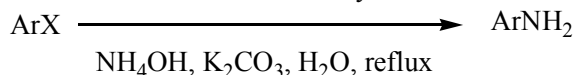
ملامین (2،4،6-تری‌آمینو-1،3،5-تری‌آزین) یک ترکیب جامد، پایدار و در دسترس می‌باشد. این ترکیب با داشتن شش اتم نیتروژن در ساختار خود می‌تواند به عنوان یک لیگاند خوب، ساده و موثر برای تثبیت نانوکاتالیست‌های مس به کار رود.

ما در پژوهش‌های قبلی، تهیه نانوکاتالیست مس اکسید تثبیت‌شده بر روی ملامین (نانوکاتالیست M-CuO) را به عنوان یک کاتالیست جدید ناهمگن در واکنش سنتز مشتق‌های تری‌آزول گزارش کردیم [19]. نانوکاتالیست M-CuO، کاتالیستی پایدار، بدون خطر و با کارایی بالا می‌باشد که کار کردن با آن راحت است و به آسانی می‌توان آن را سنتز نمود. در ادامه پژوهش‌های قبلی ما بر روی تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست‌های مختلف [20-25] و با توجه به اهمیت استفاده از کاتالیست‌های مس در سنتز آریل آمین‌ها، در این پژوهش، روشی موثر، سبز و سازگار با محیط زیست برای آمین‌دار کردن آریل هالیدها با محلول آمونیاک کاتالیز شده با نانوکاتالیست M-CuO در حلال آب گزارش شده است (طرح 1).

آریل آمین‌ها از جمله مشتق‌های آنیلین، از مهم‌ترین حواسط‌هایی هستند که به‌طور گسترده‌ای در صنایع شیمیایی و در تولید دارو، رنگ‌ها، رنگدانه‌ها و مواد پلیمری استفاده می‌شوند. این ترکیب‌ها از اجزاء اصلی بسیاری از محصولات زیستی، داروها و مواد با ویژگی‌های مفید الکترونیکی و مکانیکی هستند [1 و 2]. با توجه به اهمیت این ترکیب‌ها، تلاش‌های فراوانی برای یافتن روش‌های کارآمدتر در شرایط ملایم با بازده بالا و زمان‌های کوتاه مورد توجه شیمی‌دانان قرار گرفته است. آمین‌دار کردن آریل هالیدها با محلول آمونیاک یکی از روش‌های مورد توجه بسیاری از پژوهشگران شیمی آلی و داروسازها می‌باشد. محلول آمونیاک به دلیل در دسترس بودن و ارزان بودن می‌تواند منبع خوبی برای تولید مشتق‌های آمین از جمله آریل آمین‌ها باشد [3]. از مهم‌ترین روش‌های سنتز آریل آمین‌ها از آریل هالیدها با محلول آمونیاک، استفاده از کاتالیست‌های فلزی مختلف از جمله کاتالیست‌های بر پایه مس یا پالادیم می‌باشد که این فرایندها از طریق واکنش جفت شدن کربن-نیتروژن آمین‌ها و آریل هالیدها انجام می‌شود [4-16]. گرچه روش‌های فراوانی در این زمینه گزارش شده است، اما غیر قابل بازیابی بودن کاتالیست، شرایط سخت واکنش، زمان خیلی طولانی انجام واکنش‌ها، استفاده از حلال‌های سمی و جداسازی سخت محصول از محیط واکنش باعث شده که تلاش برای معرفی کاتالیست‌های جدید و موثر و ارائه روش‌های بهتر ادامه داشته باشد.

استفاده از کاتالیست‌های مس تثبیت‌شده به عنوان کاتالیست در واکنش‌های آلی بسیار مورد توجه بوده است. در این راستا، لیگاند‌ها و بسترهای مختلفی با خوبی‌ها و ویژگی‌هایی به کار رفته است. از جمله لیگاند‌های مهم می‌توان به لیگاند‌های دارای اتم‌های نیتروژن یا اکسیژن برای کیلیت‌شدن و ایجاد پیوند بهتر با کاتالیست‌های مس، اشاره کرد. در این ترکیب‌ها با کیلیت‌شدن، از اکسایش و توزیع نامتناسب مس جلوگیری و

M-CuO nanocatalyst



X = I, Br

طرح 1. آمین‌دار کردن آریل هالیدها در حضور نانوکاتالیست M-CuO

ایمیل نویسنده مسئول: chemalbadi@gmail.com

روش تجربی

در ابتدا، برای بهینه‌سازی شرایط واکنش تولید آریل آمین‌ها، واکنش پارا-یدونیتروبنزن با محلول آمونیاک در حضور نانوکاتالیست M-CuO به عنوان واکنش‌الگو انتخاب و تاثیر عامل‌های مختلف بر چگونگی انجام آن بررسی شد. ابتدا واکنش در حضور کاتالیست مورد نظر با مقدارهای متفاوت از نانوذره‌های مس اکسید مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که کاتالیست دارای حدود 10 درصد جرمی از مس اکسید بهترین عملکرد را دارا می‌باشد. کاهش میزان مس اکسید موجود در نانوکاتالیست باعث شد که زمان انجام واکنش‌ها افزایش یابد و محصول‌ها با بازده کمتری ایجاد شوند. پس واکنش در حضور مقدارهای مختلف از نانوکاتالیست دارای 10 درصد جرمی از نانوذره‌های مس اکسید بهینه‌سازی شد. سپس بهینه‌سازی مقدار مورد نیاز کاتالیست برای انجام واکنش‌الگو نیز مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده‌ها نشان داد که استفاده از 0/05 گرم از کاتالیست مورد نظر بهترین نتایج را برای تولید آریل آمین مربوطه ایجاد می‌نماید (جدول 1). همچنین، واکنش مورد نظر در حلال‌های گوناگون و در شرایط دمایی متفاوت بررسی شد. در حلال آب و در شرایط کاتالیست، محصول مربوطه با بیشترین بازده و در کمترین زمان سنتز شد. واکنش در حلال اتانول و استون نیز انجام شد که نتایج حاصل در جدول 1 نمایش داده شده است.

برای بررسی تاثیر باز بر پیشرفت واکنش، بازهای مختلفی استفاده شد که در حضور 1 میلی‌مول باز پتاسیم کربنات، بهترین نتیجه به‌دست آمد (جدول 2). همچنین تاثیر مقدارهای مختلف از محلول آمونیاک بر میزان پیشرفت واکنش نیز مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که در حضور 2 میلی‌مول محلول آمونیاک، آریل آمین مربوطه با بیشترین بازده و در کوتاهترین زمان سنتز شد. بنابراین، 2 میلی‌مول محلول آمونیاک، 1 میلی‌مول باز پتاسیم کربنات و 0/05 گرم از کاتالیست در حلال آب و در شرایط بازروانی به عنوان شرایط بهینه برای انجام واکنش‌ها انتخاب شد.

بعد از بهینه‌سازی شرایط انجام واکنش، آریل هالیدهای مختلفی در این واکنش استفاده شدند. ابتدا، آریل پدیدهای دارای گروه‌های الکترون‌دهنده و گیرنده مورد آزمایش قرار گرفتند. در همه موارد، آریل آمین‌های مربوطه با بازده خیلی خوب و در زمان‌های کوتاهی سنتز شدند. آریل هالیدهای دارای گروه‌های الکترون‌کشنده مانند گروه نیترو در زمان‌های کوتاهتری به آریل آمین مربوطه تبدیل شدند. هنگامی که آریل هالید مورد واکنش دارای گروه‌های الکترون‌دهنده باشند، زمان انجام واکنش‌ها بیشتر شد. برای بررسی‌های بیشتر در مورد عمومی و کارآمد بودن این روش، آمین‌دار کردن آریل برمیدهای گوناگون نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که سرعت واکنش آمین‌دار کردن آریل برمیدها کمی کمتر از سرعت واکنش آریل پدیدها می‌باشد. اما در این حالت نیز آریل آمین‌های مربوطه با بهره بالا سنتز شدند (جدول 3). همان‌طور که در جدول 3 مشاهده می‌گردد، پارامتیل آنیلین با بازده 92 درصد سنتز شد. مطالعه اطلاعات طیفی به‌دست آمده سنتز پارامتیل آنیلین را تایید کرد. پیک ظاهر شده در ناحیه 3405 cm^{-1} در طیف زیرقرمز مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. در طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن این ترکیب، پیک هیدروژن‌های گروه متیل در ناحیه 2/31 ppm، هیدروژن‌های آمین در ناحیه 5/52 ppm به صورت یکتایی و انتگرال دو هیدروژن ظاهر شده است. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه‌های 6/59 و 6/95 ppm نیز مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌های آروماتیک می‌باشد. از دیگر ترکیب‌هایی که با بازده بالا سنتز گردید پارا-تری‌فلورومتیل آنیلین بود که سنتز آن با استفاده

همه مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شدند. شناسایی محصول‌های سنتز شده، با مقایسه ویژگی‌های فیزیکی و اطلاعات طیفی آنها با اطلاعات گزارش شده در منابع صورت گرفت. برای بررسی پیشرفت واکنش از صفحه‌های کروماتوگرافی لایه نازک دارای شناساگر فلوروسانس، در طول موج 254 نانومتر ساخت شرکت مرک استفاده شد. شناسایی فرآورده‌های سنتز شده، با طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته با دستگاه بروکر مدل اولتراشیلد و طیف‌سنجی زیرقرمز با دستگاه نیکولت مدل مگنا-آی آر 550 ساخت آمریکا انجام شد.

تهیه نانوکاتالیست مس اکسید تثبیت‌شده بر روی ملامین (نانو کاتالیست M-CuO)

به 3 گرم ملامین، محلول مس نترات 0/03 مولار افزوده شد تا زمانی که م سوسپانسیون آبی رنگی حاصل شود. سپس محلول روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا همراه با به هم زدن شدید، دمای آن به 70 درجه سانتی‌گراد برسد. سپس، محلول سدیم کربنات 0/5 مولار به آهستگی و به صورت قطره قطره در مدت بیست دقیقه به محلول اضافه گردید که با تغییر رنگ محلول به خاکستری تیره همراه بود. مخلوط واکنش، به مدت 24 ساعت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس مخلوط حاصل سرد و صاف شد و رسوب تیره رنگ به دست آمده با آب بدون شستشو و به مدت یک ساعت در آن با دمای 100 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا رسوب حاصل به طور کامل خشک شود. در پایان، جامد به‌دست آمده به مدت 3 ساعت در دمای 250 درجه سانتی‌گراد کلسینه گردید تا نانوکاتالیست مورد نظر به‌دست آید [19].

روش سنتز آریل آمین‌ها

مخلوطی از آریل هالید (1 میلی‌مول)، محلول آمونیاک (2 میلی‌مول)، پتاسیم کربنات (1 میلی‌مول) و نانوکاتالیست (0/05 گرم) در حلال آب و در شرایط کاتالیست با همزن مغناطیسی به هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد و کاتالیست صاف شد. پس از تبخیر حلال، به جامد ایجاد شده، محلول اشیاع سدیم کلرید اضافه و با اتیل استات استخراج شد. بعد از تبخیر حلال و با استفاده از کروماتوگرافی ستونی، آریل آمین مربوطه با خلوص بالایی تهیه گردید.

نتایج و بحث روی نتایج

نانوکاتالیست مس اکسید تثبیت‌شده بر روی ملامین (نانوکاتالیست M-CuO) با روش هم‌رسوبی و با تشکیل نانوذره‌های مس اکسید و نشانند آنها بر سطح ملامین تهیه و با روش‌های تجربیه عنصری، طیف‌نگاری فلورسانس اشعه ایکس، وزن‌سنجی گرمایی، طیف‌سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و اندازه گیری سطح ویژه شناسایی شد [19].

جدول 1. بهینه سازی شرایط واکنش در واکنش پارا-یدونیتروبنزن با محلول آمونیاک در حضور نانوکاتالیست M-CuO

بازده الف (%)	زمان (ساعت)	شرایط واکنش	کاتالیست (گرم)	CuO (wt.%)	ردیف
ناچیز	12	آب/دمای اتاق	0/05	5	1
ناچیز	12	آب/دمای اتاق	0/05	10	2
40	8	آب/بازروانی حلال	0/01	5	3
50	5	آب/بازروانی حلال	0/03	5	4
60	4	آب/بازروانی حلال	0/05	5	5
60	3/5	آب/بازروانی حلال	0/07	5	6
50	5	آب/بازروانی حلال	0/01	10	7
75	3	آب/بازروانی حلال	0/03	10	8
90	2	آب/بازروانی حلال	0/05	10	9
25	8	اتانول/بازروانی حلال	0/03	5	10
40	8	اتانول/بازروانی حلال	0/05	5	11
40	8	اتانول/بازروانی حلال	0/01	10	12
50	6	اتانول/بازروانی حلال	0/03	10	13
70	6	اتانول/بازروانی حلال	0/05	10	14
15	12	استونیتریل/بازروانی حلال	0/05	5	15
25	12	استونیتریل/بازروانی حلال	0/05	10	16

الف بازده محصولات جداسازی شده.

جدول 2. تاثیر بازهای مختلف بر واکنش آمین دار کردن پارا-یدونیترو بنزن الف

بازده ب (%)	زمان (ساعت)	باز	ردیف
90	2	K ₂ CO ₃	1
60	5	Na ₂ CO ₃	2
50	2	NaOH	3
50	2	KOH	4
45	6	Et ₃ N	5

الف شرایط انجام واکنش: آریل هالید (1 میلی مول)، محلول آمونیاک (2 میلی مول)، باز (1 میلی مول)، کاتالیست (0/05 گرم)، در حلال آب و در شرایط بازروانی حلال.

جدول 3. آمین‌دار کردن آریل هالیدها در حضور نانوکاتالیست M-CuO^{الف}

بازده % ^ب	زمان (ساعت)	محصول ^ب	ماده اولیه	ردیف
90	4	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ I	1
92	4	4-MeC ₆ H ₄ NH ₂	4-MeC ₆ H ₄ I	2
90	2	4-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	4-NO ₂ C ₆ H ₄ I	3
90	3	3-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	3-NO ₂ C ₆ H ₄ I	4
91	3	4-FC ₆ H ₄ NH ₂	4-FC ₆ H ₄ I	5
92	1	4-CF ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	4-CF ₃ C ₆ H ₄ I	6
89	6	4-OMeC ₆ H ₄ NH ₂	4-OMeC ₆ H ₄ I	7
88	8	3,4,5-(OMe) ₃ C ₆ H ₂ NH ₂	3,4,5-(OMe) ₃ C ₆ H ₂ I	8
88	6	4-NH ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	4-NH ₂ C ₆ H ₄ I	9
90	6	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ Br	10
90	7	4-MeC ₆ H ₄ NH ₂	4-MeC ₆ H ₄ Br	11
89	4	4-FC ₆ H ₄ NH ₂	4-FC ₆ H ₄ Br	12
90	3	4-NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	13
87	7	4-OMeC ₆ H ₄ NH ₂	4-OMeC ₆ H ₄ Br	14

^{الف}شرایط انجام واکنش: آریل هالید (1 میلی‌مول)، محلول آمونیاک (2 میلی‌مول)، پتاسیم کربنات (1 میلی‌مول)، کاتالیست (0/05 گرم)، در حلال آب و در شرایط بازروانی حلال. ^بمحصول‌ها با استفاده از مقایسه اطلاعات طیفی (IR, NMR) و ویژگی‌های فیزیکی با موارد گزارش شده در منابع مختلف شناسایی شدند [9, 10, 15 و 23].
^جبازده جداسازی شده.

جدول 4. بررسی بازیابی نانوکاتالیست M-CuO^{الف}

مرحله	1	2	3	4	5	6
زمان (ساعت)	2	2	2	2/5	3	3
بازده (%) ^ب	90	90	88	87	87	86

^{الف}شرایط انجام واکنش: آریل هالید (1 میلی‌مول)، محلول آمونیاک (2 میلی‌مول)، پتاسیم کربنات (1 میلی‌مول)، کاتالیست (0/05 گرم)، در حلال آب و در شرایط بازروانی حلال. ^ببازده جداسازی شده.

می‌باشد.
از برتری‌های این روش این است که آریل آمین‌های مربوطه به عنوان تنها محصول با بازده بالا به‌دست آمدند و هیچ گونه محصول جانبی از جمله محصول جفت‌شدن یکسان ایجاد نشد.
از دیگر ویژگی‌های این روش جداسازی راحت و قابل بازیابی بودن

از اطلاعات طیفی تایید شد. پیک ظاهر شده در 3408 cm⁻¹ در طیف زیر قرمز مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. در طیف¹ رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن این ترکیب، پیک هیدروژن‌های گروه آمین در ناحیه 5/49 ppm ظاهر شده است. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه‌های 7/10 و 8/30 ppm نیز مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌های آروماتیک

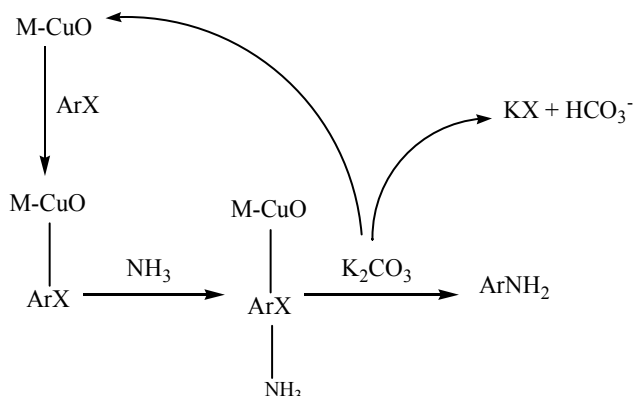
کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهرکرد که امکانات لازم را برای انجام این پژوهش فراهم کرده است، صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

- 1) K.Y. Law, Chem. Rev. 93 (1993) 449.
- 2) D. M.Roundhill, Chem. Rev. 92 (1992) 1.
- 3) S. Park, A.L. Rheingold, D.M. Roundhill, Organometallics 10 (1991) 615.
- 4) S. Jiang, X. Dong, Y. Qiu, D. Chen, X. Wu, S. Jiang, Tetrahedron. Lett. 61 (2020) 151683.
- 5) M. Takagi, A. Watanabe, S. Murata, R. Takita, Org. Biomol. Chem. 17 (2019) 1791.
- 6) J. Gao, S. Bhunia, K. Wang, L. Gan, S. Xia, D. Ma, Org. Lett. 19 (2017) 2809.
- 7) H.S. Jung, T. Yun, Y. Cho, H.B. Jeon, Tetrahedron 72 (2016) 5988.
- 8) N. Noori, M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani. Catal. Lett. 147 (2017) 204.
- 9) A. Naghipour, A. Ghorbani-Choghamarani, H. Babae, M. Hashemi, B. Notash, J. Organomet. Chem. 841 (2017) 31.
- 10) A. Ghorbani-Choghamarani, A. Naghipour, F. Heidarzadi, R. Shirkhani, B. Notash, Inorg. Chim. Acta 446 (2016) 97.
- 11) H.S. Jung, T. Yun, Y. Cho, H.B. Jeon, Tetrahedron 72 (2016) 5988.
- 12) X. Wang, F. Meng, J. Zhang, J. Xie, B. Dai, Catal. Lett. 148 (2018) 1142.
- 13) S.S. Chavan, S.K. Sawan, V.A. Sawant, G.K. Lahiri, Inorg. Chem. Commun. 14 (2011) 1373.
- 14) B. Yang, L. Liao, Y. Zeng, X. Zhu, Y. Wan, Catal. Commun. 45 (2014) 100.
- 15) A. Sirvastava, N. Jain, Tetrahedron 69 (2013) 5092.
- 16) A. Ghorbani-Choghamarani, B. Tahmasbi, N. Noori, R. Ghafouri-Najad, J. Iran. Chem. Soc. 14 (2017) 681.
- 17) S. Scgauermann, N. Nilius, S. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 1673.
- 18) B. Gerard, J. Ryan, A.B. Beeler, J.A. Porco, Tetrahedron 62 (2006) 6405.
- 19) M. Rajabi, J. Albad, A.R. Momeni, Res. Chem.



طرح 2. سازوکار پیشنهادی آمین‌دار کردن آریل هالیدها در حضور نانوکاتالیست M-CuO

کاتالیست می‌باشد. برای بررسی این ویژگی، واکنش آمین‌دار کردن پارا-یدونیترو بنزن در حضور نانوکاتالیست M-CuO بررسی شد. بعد از پایان واکنش، کاتالیست با صاف‌کردن جدا، با استون داغ شستشو و سپس خشک گردید. این فرایند تا شش بار تکرار گردید و در هر مرحله محصول مورد نظر با بازده مناسبی تهیه شد. نتایج نشان داد که در طی این فرایندها کاتالیست و ویژگی کاتالیستی خود را حفظ نموده و به خوبی سنتز محصول‌های مربوطه را تسریع می‌نماید (جدول 4).

بررسی طیف‌های زیرقرمز و رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن محصول به‌دست آمده در واکنش کاتالیز شده با نانوکاتالیست M-CuO بازیابی شده پس از شش بار بازیابی، سنتز پارا‌نیترو آنیلین را تایید کرد. پیک ظاهر شده در ناحیه 3402 cm^{-1} در طیف زیرقرمز مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد که جایگزینی گروه آمین به جای هالوژن را نشان می‌دهد. در طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن این ترکیب، پیک هیدروژن‌های گروه آمین در 5/96 ppm به صورت یکتایی و انتگرال دو هیدروژن ظاهر شده است. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه‌های 6/96 و 8/21 ppm نیز مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌های آروماتیک می‌باشد.

سازوکار پیشنهادی برای آمین‌دار کردن آریل هالیدها در حضور نانوکاتالیست M-CuO در طرح 2 نشان داده شده است. ابتدا، اضافه‌شدن نانوکاتالیست M-CuO به آریل هالید مربوطه باعث ایجاد M-CuO(Ar)(X) می‌شود. سپس این ترکیب با آمونیاک کنوردینه می‌شود و در پایان در حضور باز پتاسیم کربنات، حذف پروتون و پتاسیم هالید صورت می‌گیرد تا آمین مربوطه سنتز شود [23].

نتیجه گیری

در این پژوهش، روشی موثر برای سنتز آریل آمین‌ها از آریل هالیدها در حضور نانوکاتالیست مس اکسید تثبیت شده بر روی ملامین به عنوان کاتالیستی کارآمد و قابل بازیابی گزارش شده است. این کاتالیست به آسانی قابل تهیه است و به خوبی می‌تواند در حلال آب سنتز آریل آمین‌ها را تسریع نماید. از دیگر برتری‌های این روش می‌توان به آسان‌بودن روش انجام واکنش، ناهمگن بودن شرایط واکنش، روشی بدون خطر برای محیط‌زیست، زمان نسبتاً کوتاه واکنش‌ها و بازده بالای محصول‌ها اشاره



- 22) J. Albadi, A. Mansournezhad, *Chin. J. Chem.* 32 (2014) 396.
- 23) J. Albadi, M. Jalali, H.A. Samimi, *Catal. Lett.* 148 (2018) 3750.
- 24) J. Albadi, H.A. Samimi, A.R, Momeni, *Chem. Method.* 4 (2020) 565.
- Intermed. 46 (2020) 3879.
- 20) J. Albadi, A. Alihoseinzadeh, A. Razeghi, *Catal. Commun.* 49 (2014) 1.
- 21) J. Albadi, A. Alihoseinzadeh, M. Jalali, M. Shahrezaei, A. Mansournezhad, *Mol. Catal.* 440 (2017) 133.