

ZnS-ZnFe₂O₄ نانوکاتالیزور مغناطیسی برای سنتز کارآمد بنزایمیدازول‌های چهار استخلافی

علی ملکی^{1*}، فرشته حسن زاده افروزی² و زهرا ورزی³

¹ دانشیار آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست‌ها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

² دانشجوی دکتری آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست‌ها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

³ دانشجوی کارشناسی ارشد آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست‌ها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/5/10 تاریخ پذیرش: 1398/3/24)

کاتالیست‌ها در واکنش‌های شیمیایی موجب بهبود شرایط واکنش، افزایش سرعت و بازده محصول شده و از این رو در صنایع مختلف مانند صنایع شیمیایی، صنعت نفت و داروسازی نقش مهمی دارند. در این کار، روشی کارآمد و دوست‌دار محیط زیست برای تهیه ایمیدازول‌های 1،2،4،5-چهار استخلافی از طریق تراکم چهارجزئی بنزیل، آلدهیدها، آمین نوع اول و آمونیوم استات در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی ZnS-ZnFe₂O₄ در حلال اتانول تحت شرایط بازروانی حلال ارائه شد. کاتالیست مغناطیسی ZnS-ZnFe₂O₄ با روشی ساده تهیه و با استفاده از روش‌های آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDAX)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) شناسایی شد. روش ارائه شده دارای مزایایی چون بازده مناسب محصولات، استفاده از حلال دوست‌دار محیط زیست و خالص سازی آسان محصولات بدون نیاز به روش‌های کروماتوگرافی است. مهمتر از همه، کاتالیست به راحتی با استفاده از یک آهن ربا از مخلوط واکنش جدا و حداقل سه بار بدون کاهش قابل ملاحظه در فعالیت آن مورد استفاده قرار گرفت.

کلید واژه: بنزایمیدازول‌های چهار استخلافی، شیمی سبز، نانوکاتالیست مغناطیسی قابل بازیابی، واکنش چند جزئی

مقدمه

وارد کردن نانومواد در تهیه کاتالیست‌ها انجام داده است. بسیاری از واکنش‌ها توسط نانومواد کاتالیز می‌شوند و این نانو کاتالیست‌ها به طور چشمگیری موجب بهبود بازده محصولات می‌شوند. سرعت انجام واکنش در نانوکاتالیست‌ها به علت وجود سطح موثر زیاد و افزایش سطح تماس بین واکنشگرها و کاتالیست، افزایش می‌یابد و سبب نزدیکی سرعت واکنش آنها با کاتالیست‌های همگن می‌گردد. جداسازی و بازیابی نانوکاتالیست‌ها از مخلوط واکنش آسان نیست. برای رفع این محدودیت، استفاده از نانوکاتالیست‌های مغناطیسی به عنوان راهکار پیشنهاد شده است [5].

از این رو معرفی یک کاتالیست سبز که دارای قابلیت بازیابی مناسبی باشد، حائز اهمیت است. یکی از اصول شیمی سبز استفاده از کاتالیست‌های غیرسمی و قابل بازیابی از مخلوط واکنش و انجام واکنش در شرایط ملایم است. بنابراین کاتالیست‌های مغناطیسی ZnFe₂O₄ به خاطر جداسازی آسان با میدان مغناطیسی خارجی (آهن ربا) و استفاده مجدد بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [6 و 7].

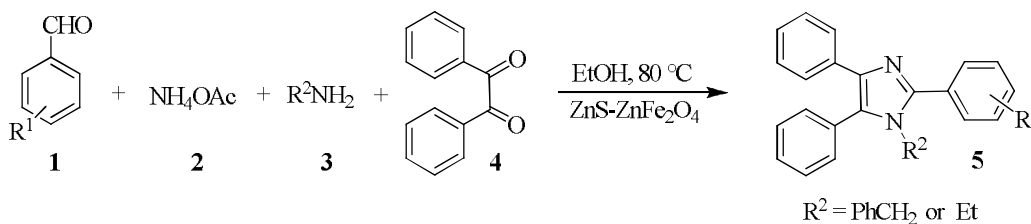
ایمیدازول‌ها به خاطر ویژگی‌های شیمیایی و بیوشیمیایی که دارند در سیستم‌های زیستی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. ترکیب‌های دارای حلقه ایمیدازولی، دارای ویژگی‌های دارویی بوده و نقش مهمی را در فرآیندهای زیستی بازی می‌کنند. بر این اساس در سال‌های اخیر مورد توجه شیمیدان‌ها قرار گرفته‌اند [4]. بسیاری از ایمیدازول‌های استخلاف دار به عنوان بازدارنده‌های p38 MAP kinase، قارچکش، علفکش، آفتکش، تنظیم کننده‌های رشد گیاهی، عوامل درمانی، ضد باکتری و ضد تومور شناخته شده‌اند [8].

در این میان، ایمیدازول‌های سه و چهار جزئی به تازگی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. تا کنون روش‌های گوناگونی برای سنتز ایمیدازول‌های چهار جزئی با آلدهیدها، بنزیل یا بنزوئین، آمونیوم استات و آمین‌ها در حضور کاتالیست‌های مختلف مانند:

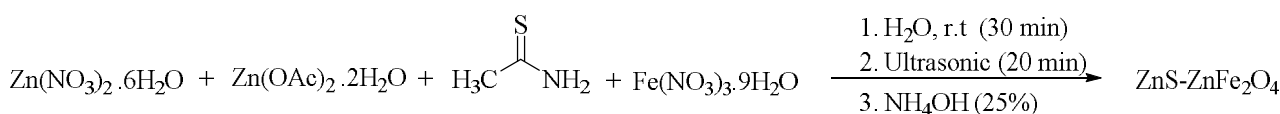
واکنش چند جزئی واکنشی است که در آن سه یا بیش از سه ماده در یک ظرف واکنش داده و پس از انجام واکنش‌های متوالی منجر به تشکیل محصولی گردد که شامل قسمت عمده‌ای از مواد اولیه باشد. این واکنش‌ها به خاطر سادگی، بازده بالا، زمان کوتاه، به حداقل رسیدن محصولات زائد و کاهش هزینه در سنتز محصولات طبیعی و ترکیب‌های هتروسیکلی دارویی اهمیت زیادی دارند. از جمله واکنش‌های چندجزئی می‌توان به واکنش استرکر، بیجینی، مانیخ، هانش، جیوالد و یوگی اشاره کرد [1].

کاتالیست‌ها در واکنش‌های شیمیایی موجب افزایش سرعت، بازده محصول و انجام واکنش در شرایط ملایم‌تر شده و از این جهت در صنایع مختلف مانند صنایع شیمیایی، صنعت نفت و داروسازی حائز اهمیت هستند. امروزه، تولید بیش از هزاران محصول مورد استفاده جوامع پیشرفته بدون استفاده از کاتالیست ممکن نیست. کاتالیست‌های همگن با وجود کارایی و فعالیت بیشتر و عملکرد در شرایط ملایم‌تر، استفاده صنعتی محدودتری دارند که یکی از دلایل آن دشواری جداسازی و بازیابی آن هاست. از این رو، استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن پیشنهاد شده است. با توجه به در دسترس نبودن مراکز فعال در کاتالیست‌های ناهمگن نسبت به همگن، یک سیستم کاتالیستی با فعالیت و گزینش گری سامانه‌های همگن و همزمان جداسازی و بازیابی آسان سامانه‌های ناهمگن، مطلوب است. نانوکاتالیست‌ها همانند پلی میان این دو سامانه هستند که ویژگی هر دو سامانه را دارا می‌باشند [2 و 3].

علم نانو بخاطر کاربردهای جدید و منحصر به فرد در زمینه‌های گوناگون، یکی از موضوعات مهم در بین حوزه علوم شیمی، زیست شناسی و فیزیک است [4]. امروزه نانو فناوری تلاش‌های زیادی برای



شکل 1. واکنش کلی سنتز بنزایمیدازول‌های 1، 2، 4، 5-چهار استخلافی.



شکل 2. واکنش سنتز ZnS-ZnFe₂O₄.

روش تهیه ZnS-ZnFe₂O₄

روی نیترات (1 میلی مول، 297 میلی گرم)، روی استات (1 میلی مول، 22 میلی گرم) و تیواستامید (1/6 میلی مول، 125 میلی گرم) به ترتیب به 10 میلی لیتر محلول آبی شامل Fe(NO₃)₃.9H₂O (2 میلی مول، 807 میلی گرم) اضافه شدند و محلول به مدت 30 دقیقه به هم زده شد. مخلوط حاصل به مدت 20 دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفت. سپس آمونیوم هیدروکسید (10 میلی لیتر) بصورت قطره قطره به مخلوط بالا اضافه شد که منجر به تشکیل نانوذرات مغناطیسی گردید. پس از آن رسوب حاصل با استفاده از آهن از مخلوط واکنش جدا، چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته و به مدت 24 ساعت در دمای اتاق خشک گردید تا کاتالیست مغناطیسی ZnS-ZnFe₂O₄ فراهم شود. واکنش سنتز در شکل 2 آورده شده است.

روش کار عمومی برای سنتز بنزایمیدازول‌های 1، 2، 4، 5-چهار- استخلافی (5a-j)

بنزیدیل (1 میلی مول، 210 میلی گرم)، آلدهید آروماتیک (1 میلی مول)، بنزیدیل آمین (1 میلی مول، 107 میلی گرم)، آمونیوم استات (4 میلی مول، 308 میلی گرم) و 20 میلی گرم از کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ و اتانول (دو میلی لیتر) در یک بالن 10 میلی لیتر قرار داده شد. مخلوط حاصل در دمای 80 درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (اتیل استات: n-هگزان، 3:1 و RF = 0/8) دنبال و پس از اتمام واکنش کاتالیست با استفاده از آهن ربا از مخلوط واکنش جدا شد. سپس با اتانول شسته و برای استفاده در واکنش‌های بعدی خشک گردید.

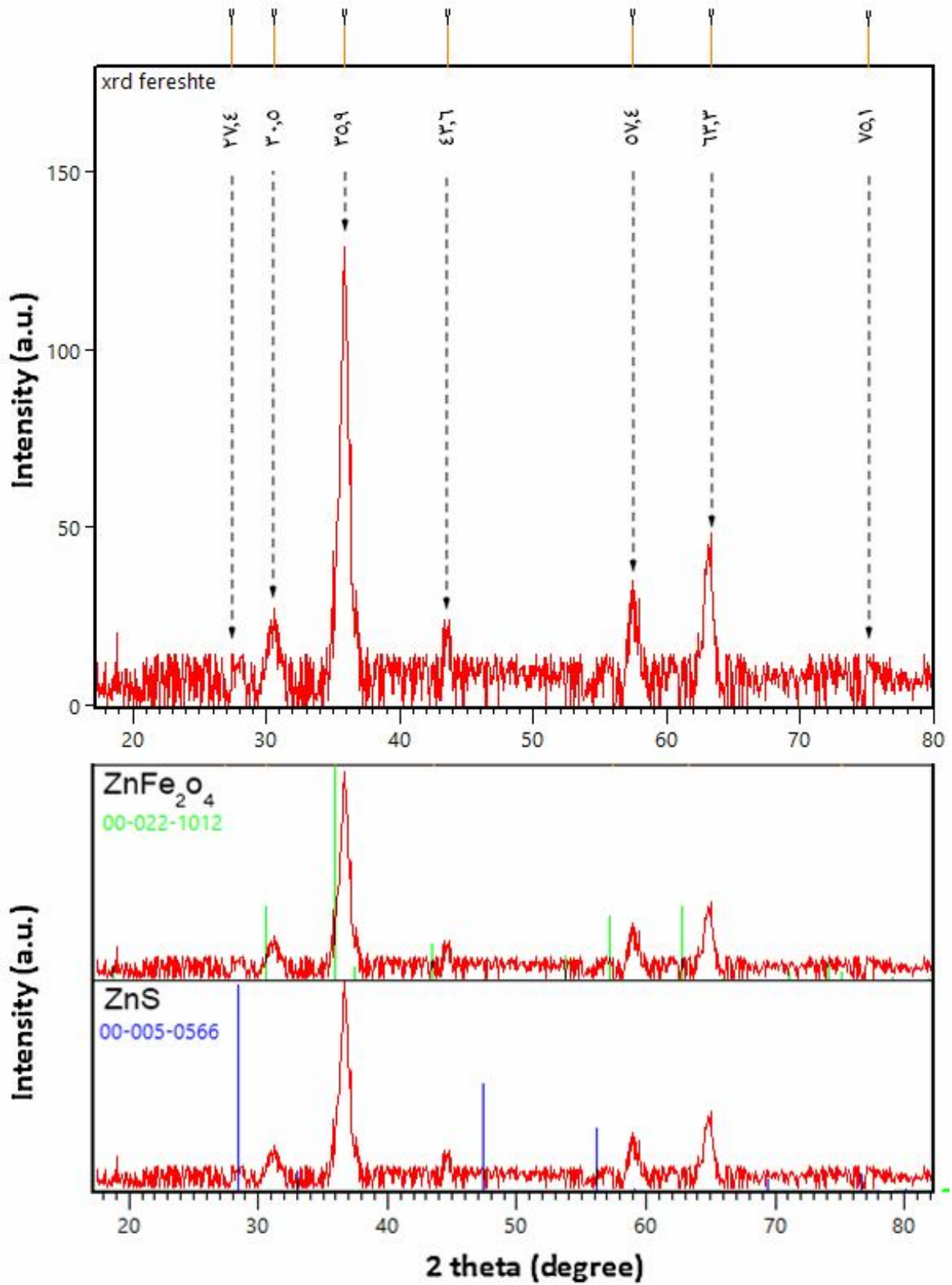
با اضافه کردن آب به مخلوط باقی مانده، رسوب ایجاد شد که با کاغذ صافی واتمن صاف و چند بار با اتانول به خوبی شسته و با تبلور مجدد خالص سازی گردید. سپس درون آون در دمای 70 درجه سانتی‌گراد خشک شد. نقطه ذوب محصولات واکنش اندازه‌گیری شد که دارای تطابق با نمونه‌های مرجع بود.

[11] HClO₄-SiO₂، [10] Ph₃CCl، [9] OAc-HPro@Fe₃O₄ Zeolite H-BEA، [13] Dendrimer-PWA، [12] SiO₂:SnO₂ [14] و [15] PEG-400 گزارش شده است. بسیاری از این روش‌ها دارای معایبی مانند بازده پایین، جداسازی دشوار، زمان طولانی واکنش و استفاده از کاتالیست‌های خطرناک هستند. از این رو توسعه روش‌های کارآمد و سازگار با محیط زیست حائز اهمیت است. در تحقیق پیش رو، روشی تک ظرف و کارآمد جهت تهیه مشتقاتی از محصول چهار استخلافی بنزایمیدازول ارائه شده است. همانطور که در شکل 1 نشان داده شده است، بنزایمیدازول‌های 1، 2، 4، 5-چهار استخلافی از طریق واکنش چهار جزئی آلدهیدهای آروماتیک (1)، آمونیوم استات (2)، آمین نوع اول (3) و بنزیدیل (4) در حضور کاتالیست مغناطیسی ZnFe₂O₄ با حلال اتانول در دمای 80 درجه سانتی‌گراد و تحت شرایط رفلکس گزارش شده است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

حلال‌ها، مواد شیمیایی و واکنش‌گرها از شرکت‌های مرک، فلوکا یا آدریچ خریداری شد. نقاط ذوب نمونه‌ها با دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شد. از دستگاه فراصوت مدل KQ-250 DE با فرکانس 40 کیلوهرتز و قدرت 250 وات استفاده شد. طیف‌های مادون قرمز (IR) با یک طیف سنج Shimadzu IR-470 ثبت شدند. طیف سنجی ¹H NMR با استفاده از طیف سنج Avance Bruker DRX-300 در 300 مگاهرتز ثبت شد. تجزیه و تحلیل عنصری با استفاده آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDAX) و با دستگاه Numerix DXP-X10 صورت گرفت. الگوی XRD با دستگاه Advance Bruker D8 ثبت شده است. تصاویر FESEM با استفاده از دستگاه Hitachi S-480 تهیه شد. خواص مغناطیسی نانوکاتالیست با دستگاه VSM-AGFM (شرکت مغناطیس دقیق کویر ایران) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. همه محصولات با مقایسه داده‌های طیفی و تحلیلی آنها با نمونه‌های معتبر شناسایی شدند.



شکل 3. الگوی پراش پرتو ایکس ZnS-ZnFe₂O₄ و ZnS و ZnFe₂O₄.

داده‌های طیفی نمونه‌ها

1-بنزیل 2-(4-متیل‌فنیل) 4,5-دی‌فنیل ایمیدازول (داده 7، 5g).

1-Benzyl-2-(4-methylphenyl) 4,5-diphenyl imidazole.
M. p.: 162-165 °C; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2925 (C-H), 1600 (C=C), 1575 (C=N), 1495, 1485; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.238 (s, 2H, CH₂), 5.09 (s, 3H, CH₃), 6.79-7.56 (m, 19H, Ar-H).

1-بنزیل 2-(4-هیدروکسی‌فنیل) 4,5-دی‌فنیل ایمیدازول (داده 9، 5i)

1-Benzyl-2-(4-hydroxyphenyl) 4,5-diphenyl imidazole.
M. p.: 134-137 °C; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3027 (C-H), 1583 (C=N), 1484, 1447; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.5035 (s, 2H, CH₂), 6.59-7.60 (m, 19H, Ar-H).

نتایج و بحث روی نتایج

نانوکاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ با استفاده از آنالیزهای FESEM، EDAX، XRD و VSM شناسایی شد.

شکل 3 الگوی پراش پرتو ایکس ZnS-ZnFe₂O₄ را نشان می‌دهد. در این شکل مقایسه بین کارت های استاندارد مربوط به ZnFe₂O₄ و ZnS با الگوی نانوکاتالیست سنتزی انجام شد. با توجه به این مقایسه همانطور که مشخص است، الگوی XRD مربوط به ZnS با کارت استاندارد PDF#5-566، دارای پیک‌های شاخص در 2θ ≈ (56/3، 47/51، 28/56) و الگوی XRD نانوذرات ZnFe₂O₄ مطابق با کارت استاندارد PDF#22-1012 دارای پیک‌های شاخص در 2θ (74/53 و 73/15، 62/21، 56/63، 42/84، 35/27، 29/92) ZnS و ZnFe₂O₄ با توجه به اطلاعات حاصل از نرم‌افزار Xpert دارای ساختار بلور مکعبی می‌باشند. الگوی XRD کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ دارای پیک‌های شاخصی در 2θ (30/5، 27/24) و (75/1 و 63/3، 57/4، 43/6، 35/9) ZnS و ZnFe₂O₄ در ساختار نانوکاتالیست سنتزی و ماهیت بلوری ماده است. میانگین اندازه بلورک‌ها در نمونه ZnS-ZnFe₂O₄ با استفاده از معادله دبای شرر 64/5 نانومتر محاسبه شد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوکاتالیست سنتز شده در شکل 4 نشان داده شده‌است. ریخت شناسی و ویژگی‌های سطح نانوکاتالیست سنتزی با این روش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست‌آمده نشان داد که نانوکاتالیست سنتزی دارای شکل کروی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه ذرات ZnS-ZnFe₂O₄ کمتر از 50 نانومتر می‌باشد.

آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDAX) برای بررسی ترکیب درصد عناصر در سطح نمونه جامد استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل 5 نشان داده شده است، وجود عناصر S، Zn، Fe و O به خوبی قابل شناسایی است. همچنین در جدول 1 درصد اتمی و درصد وزنی عناصر موجود در سطح کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ ارائه شده است.

ویژگی مغناطیسی کاتالیست ساخته شده با استفاده از دستگاه VSM و در دمای اتاق بررسی شد که نتایج آن در شکل 6 نشان داده شد. با توجه به اینکه خاصیت وادارندگی مغناطیسی (Hc) و پسماند مغناطیسی (Mr) صفر می‌باشد، بنابراین کاتالیست دارای خاصیت سوپر مغناطیسی است که

امکان جداسازی آن را از محلول با استفاده از یک آهنربا فراهم می‌آورد. مقادیر اشباع مغناطیسی ZnS-ZnFe₂O₄ (Ms) و ZnFe₂O₄ به ترتیب برابر با 52/9 و 66/9 emu g⁻¹ می‌باشد. در واقع وجود ZnS در ساختار کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ مقدار اشباع مغناطیسی آن را در مقایسه با ZnFe₂O₄ کاهش داده است.

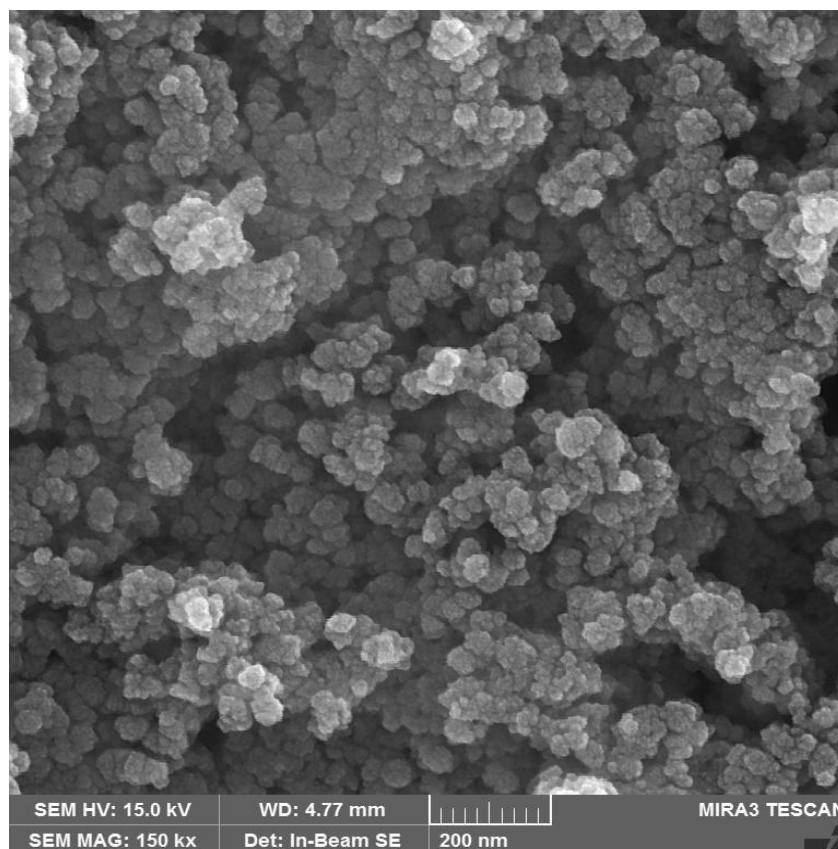
پس از سنتز و شناسایی کاتالیست، توانایی آن در سنتز بنزایمیدازول‌های 1،4،2،5-چهار استخلافی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، ابتدا در یک واکنش الگو و در واکنش بین بنزیل، بنز آلدهید، بنزیل آمین و آمونیوم استات اثر مقدار کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت (جدول 2). برای دستیابی به محصول مورد نظر با بازده بالا و به حداقل رساندن تشکیل محصولات جانبی، واکنش با تغییر مقدار کاتالیست (10، 20، 40 و 50 میلی‌گرم) بهینه شد. درصد تشکیل محصول با استفاده از دست آمد. همان واکنش بدون کاتالیست بعد از مدت 4 ساعت هیچ محصولی تولید نکرد. نتایج حاصل از جدول 2 نشان می‌دهد که واکنش در حضور 20 میلی‌گرم کاتالیست بیشترین عملکرد را دارد. به‌کارگیری مقدار بیشتری از کاتالیست سبب افزایش بازده و واکنش نگردد.

سپس واکنش در حلال‌هایی مانند اتانول، متانول، دی‌کلرومتان و اتیل استات بررسی شد و همانطور که در جدول 3 نشان داده شده است، بهترین عملکرد نانوکاتالیست در حلال اتانول مشاهده شد.

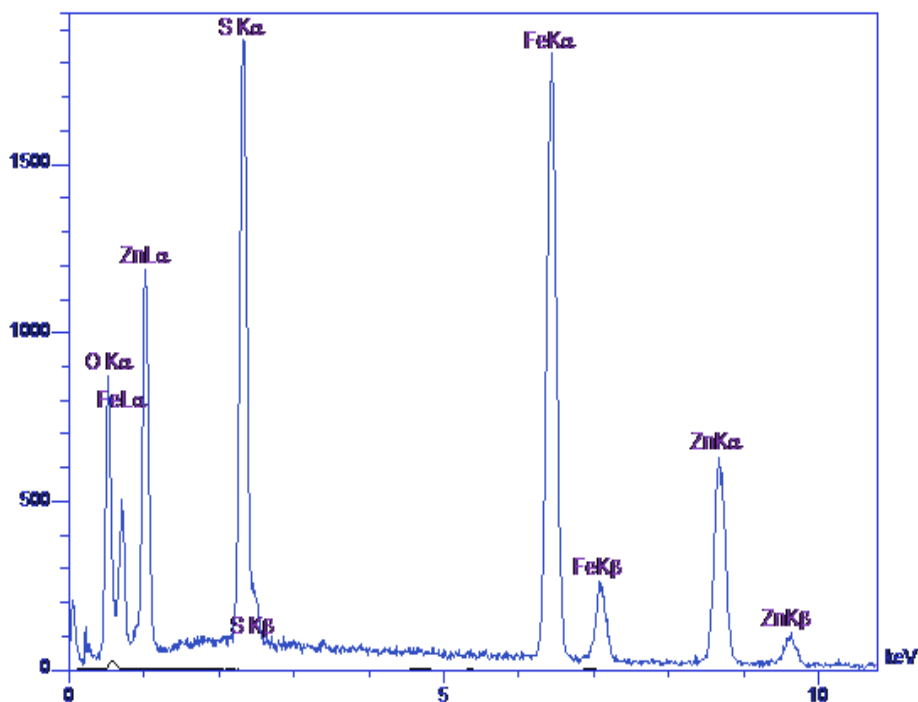
در ادامه واکنش چهار جزئی با سایر مشتق‌های بنز آلدهید برای گسترش روش ارائه شده، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در جدول 4 قابل مشاهده است، بنز آلدهیدها با گروه‌های استخلافی متفاوت محصولات مربوط را با بازده خوبی (71% تا 88%) ایجاد کردند.

بطور کلی در واکنش یک بنز آلدهید با نوکلئوفیل، حلقه آریل بنز آلدهید با اثر الکترون‌کشنندگی القایی خود گروه کربونیلی را با کمبود الکترون مواجه کرده و سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. بنز آلدهیدهای به کار رفته در این واکنش شامل سه دسته استخلاف هستند. دسته اول استخلاف‌های الکترون‌دهنده (OH، OMe، Me)، دسته دوم استخلاف الکترون‌کشننده (NO₂) و دسته سوم هالوژن‌ها (Br و Cl) می‌باشند.

در دسته اول، OH و OMe (داده‌های 8 و 9) دهنده‌های رزونانسی هستند که از طریق اثر مزومری دانسیته الکترونی حلقه آروماتیک آلدهید را افزایش داده و به این ترتیب قدرت الکتروفیلی آلدهید را کاهش داده و سرعت واکنش تشکیل بنزایمیدازول چهار جزئی در مقایسه با بنز آلدهید را کاهش می‌دهند. استخلاف Me (داده 7) تنها با اثر القایی خود تا حدی در افزایش ابر الکترونی آریل آلدهیدی موثر بوده و تفاوت چندانی در سرعت واکنش در مقایسه با بنز آلدهید ایجاد نمی‌کند. در دسته دوم استخلاف NO₂ (داده 10) کشننده رزونانسی قوی است که با کاهش ابر الکترونی حلقه آروماتیک آلدهیدی، موجب بهبود قدرت الکتروفیلی آلدهید شده و بدین ترتیب افزایش سرعت واکنش را موجب می‌شود. در دسته سوم، هالوژن‌ها روی حلقه آروماتیک اثر پیچیدمتری دارند و هم‌زمان دارای خاصیت الکترون‌کشنندگی القایی و الکترون‌دهندگی رزونانسی می‌باشند. بنابراین روند مشخصی در سرعت واکنش قابل پیش‌بینی نیست. اما کاهش سرعت واکنش وقتی کلر در موقعیت اورتو آلدهیدی قرار دارد (داده 3) را می‌توان به اثر ازدحام فضایی کلر نسبت داد. بنابراین، کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ به عنوان یک اسید لوئیس با اکسیژن گروه کربونیلی مشتقات بنز آلدهید برهم کنش داده و با فعال کردن گروه کربونیلی آن را



شکل 4. تصویر FESEM مربوط به نانوکاتالیست $ZnS-ZnFe_2O_4$.



شکل 5. آنالیز EDAX مربوط به نانوکاتالیست $ZnS-ZnFe_2O_4$.

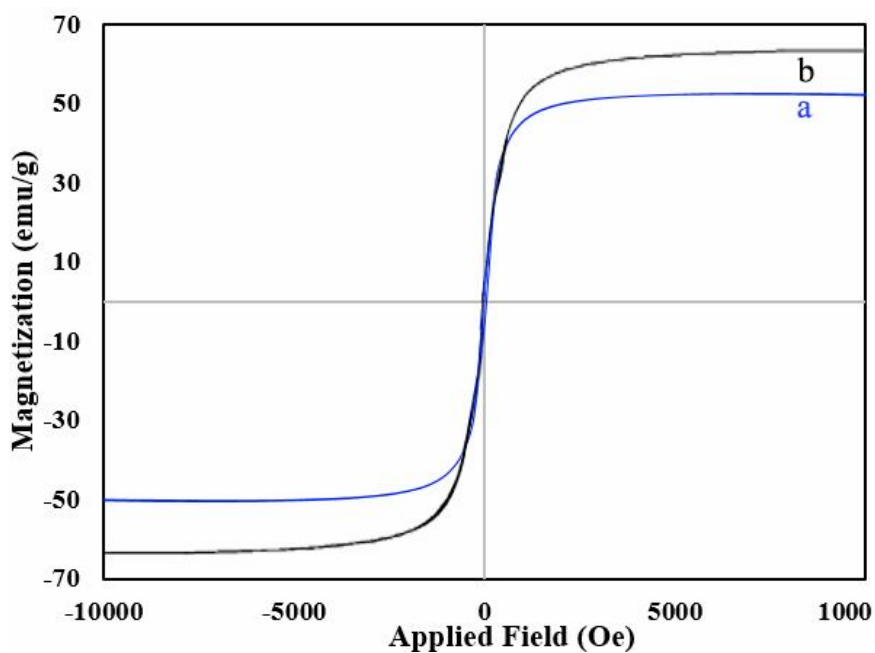
جدول 1. مقادیر کمی عناصر در سطح کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄

ZnS-ZnFe ₂ O ₄		عناصر
درصد اتمی	درصد وزنی	
50/71	23/90	O
13/22	12/49	S
20/85	34/31	Fe
15/21	29/30	Zn
100	100	مجموع

جدول 2. بهینه سازی مقدار کاتالیست

داده	کاتالیست (میلی گرم)	دما (درجه سانتی گراد)	بهره (%)
1	0	80	ناچیز
2	10	80	57
3	20	80	81
4	40	80	81
5	50	80	81

شرایط واکنش: بنزیل (1 میلی مول)، بنزالدهید (1 میلی مول)، بنزیل آمین (1 میلی مول)، آمونیوم استات (4 میلی مول) در حلال اتانول (2 میلی لیتر)، تحت شرایط بازروانی حلال



شکل 6. نمودار VSM نمونه های ZnS-ZnFe₂O₄ (a) و ZnFe₂O₄ (b).

جدول 3. بهینه سازی حلال

داده	حلال	مقدار حلال (میلی لیتر)	بهره (%)
1	اتانول	2	81
2	متانول	2	75
3	دی کلرومتان	2	63
4	اتیل استات	2	71

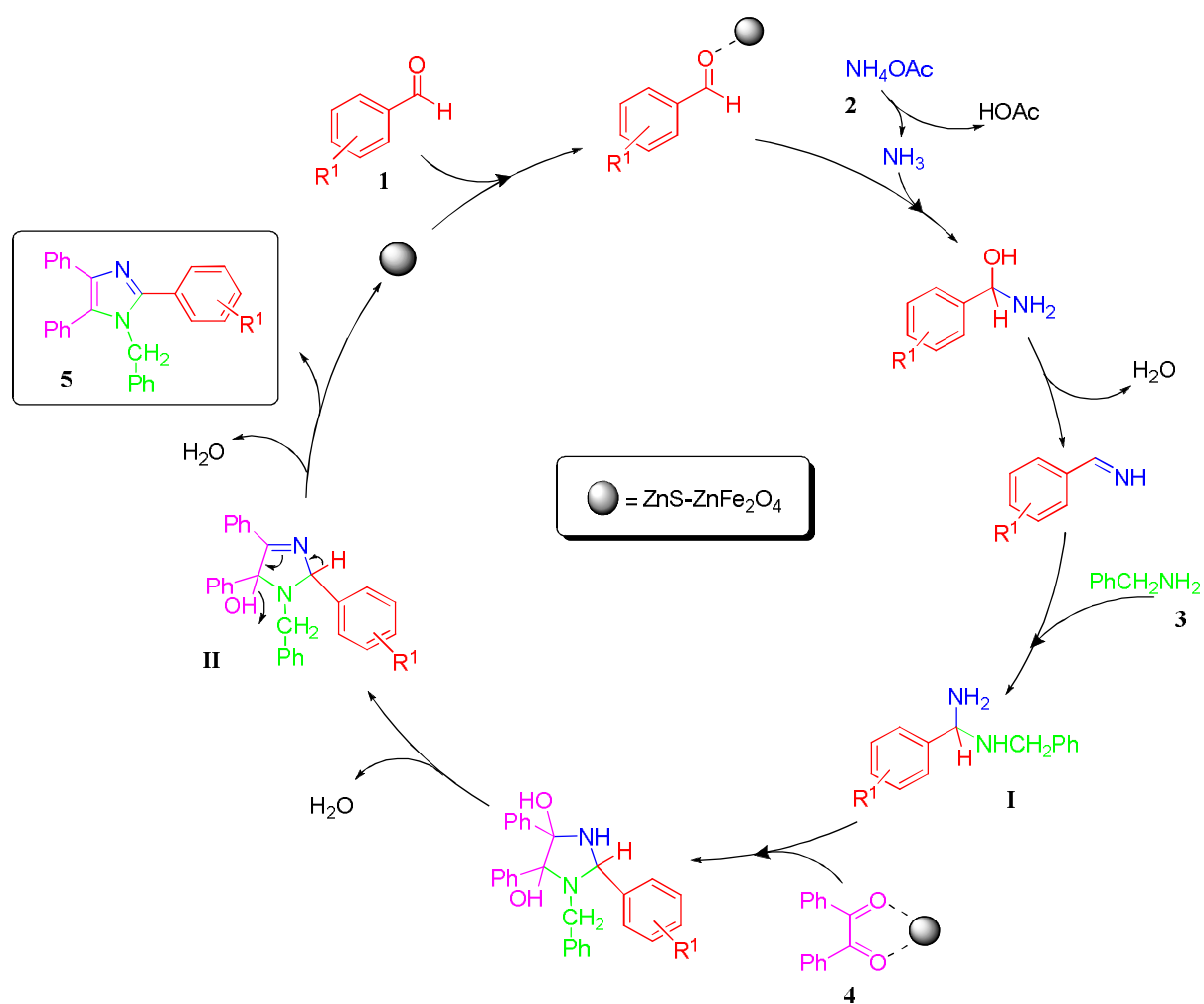
شرایط واکنش: بنزیل (1 میلی مول)، بنز آلدهید (1 میلی مول)، بنزیل آمین (1 میلی مول)، آمونیوم استات (4 میلی مول) در حضور کاتالیست (20 میلی گرم) در حلال های گوناگون تحت شرایط بازروانی حلال.

جدول 4. تهیه مشتقات بنزایمیدازول های چهار استخلافی با استفاده از کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄

مرجع	نقطه ذوب (°C)		زمان (دقیقه)	بهره (%)	محصول	آمین نوع اول	R ¹	داده
	گزارش شده	مشاهد شده						
[16]	115-117	114-115	120	79	5a	C ₂ H ₅ NH ₂	H	1
[17]	165	163-165	120	81	5b	PhCH ₂ NH ₂	H	2
[11]	140-142	138-141	140	83	5c	PhCH ₂ NH ₂	2-Cl	3
[11]	146-148	144-148	130	85	5d	PhCH ₂ NH ₂	3-Cl	4
[18]	162-165	160-163	130	85	5e	PhCH ₂ NH ₂	4-Cl	5
[19]	175-178	170-172	130	83	5f	PhCH ₂ NH ₂	4-Br	6
[13]	163-165	162-165	130	88	5g	PhCH ₂ NH ₂	4-Me	7
[13]	129-131	129-130	140	86	5h	PhCH ₂ NH ₂	3-OMe	8
[13]	135-137	134-137	150	74	5i	PhCH ₂ NH ₂	4-OH	9
[18]	155-152	150-152	100	71	5j	PhCH ₂ NH ₂	2-NO ₂	10



شکل 7. نمودار بازیابی کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄ در سنتز ترکیب 5g.



شکل 8. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز بنزایمیدازول چهار استخلافی توسط کاتالیست ZnS-ZnFe₂O₄.

- (2008) 3083.
- 2) M. Benaglia, Recoverable and Recyclable Catalysts, John Wiley & Sons, 2009.
 - 3) S. Wittmann, A. Schätz, R.N. Grass, W.J. Stark, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1867.
 - 4) A. Maleki, R. Paydara, *RSC Adv.* 5 (2015) 33177.
 - 5) G.A. Somorjai, H. Frei, J.Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16589.
 - 6) N. Erfaninia, R. Tayebbe, E.L. Foletto, M.M. Amini, M. Dusek, F.M. Zonoz, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2017) 4047.
 - 7) A.M. Gama, M.C. Rezende, *Mater. Res.* 16 (2013) 997.
 - 8) A. Teimouri, A.N. Chermahini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 346 (2011) 39.
 - 9) H. Aghahosseini, A. Ramazani, K. Ślepokura, T. Lis, *J. Colloid Interface Sci.* 511 (2018) 222.
 - 10) A.R. Moosavi-Zare, Z. Asgari, A. Zare, M.A. Zolfigol, M. Shekouhy, *RSC Adv.* 4 (2014) 60636.
 - 11) S. Kantevari, S.V.N. Vuppapalapati, D.O. Biradar, L. Nagarapu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 109.
 - 12) A.V. Borhade, D.R. Tope, S.G. Git, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S559.
 - 13) M. Esmailpour, J. Javidi, F. Dehghani, S. Zahmatkesh, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 163.
 - 14) J.J. Gabla, S.R. Mistry, K.C. Maheria, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5154.
 - 15) X.C. Wang, H.P. Gong, Z.J. Quan, L. Li, H.L. Ye, *Chin. Chem. Lett.* 20 (2009) 44.
 - 16) B.F. Mirjalili, A.H. Bamoniri, L. Zamani, *Sci. Iran.* 19 (2011) 565.
 - 17) M.M. Heravi, F. Derikvand, F.F. Bamoharram, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 263 (2007) 112.
 - 18) B. Sadeghi, B.F. Mirjalili, M. M. Hashemi, *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 2575.
 - 19) M. Salimi, M.A. Nasserri, T.D. Chapesshloo, B. Zakerinasab, *RSC Adv.* 5 (2015) 33974.

به الکتروفیل بهتری تبدیل کرده و موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود. برای کاربرد یک کاتالیست در مقیاس صنعتی، باید کاتالیست خاصیت کاتالیستی خود را در استفاده‌های مکرر حفظ کند و قابلیت بازیابی داشته باشد. به این منظور بعد از پایان واکنش، کاتالیست مغناطیسی ZnS-ZnFe₂O₄ به سادگی با استفاده از آهن‌ربا جمع آوری، خشک و چندین بار در واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش‌ها در شکل 7 نشان داده شده است. مطابق نتایج، کاتالیست تا سه بار بدون کاهش قابل ملاحظه در بازده محصول مورد استفاده قرار گرفت. شکل 8، سازوکار واکنش چهارجزی برای تشکیل بنزایمیدازول چهار استخلافی را نشان می‌دهد. گروه کربونیل آلدیدی در حضور کاتالیست فعال شده و مورد حمله هسته‌دوستی آمونیاک ناشی از آمونیوم استات قرار می‌گیرد. سپس با حذف یک مولکول آب، ایمین مربوطه تشکیل می‌شود و در مرحله بعد با حمله بنزیل آمین به کربن ایمینی، حدواسط I تشکیل می‌گردد. در ادامه بنزیل وارد واکنش شده و مورد حمله گروه‌های آمینی حدواسط I قرار گرفته که منجر به تشکیل حلقه پنج تایی و حدواسط II می‌شود. در نهایت، با حذف یک مولکول آب و به منظور رسیدن به حلقه هتروسیکل آروماتیک، محصول بنزایمیدازول 1,2,4,5- چهار استخلافی تشکیل می‌گردد.

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در این تحقیق یک کاتالیست ناهمگن مغناطیسی ZnS-ZnFe₂O₄، به عنوان کاتالیستی کارآمد، ارزان، قابل بازیابی با روشی ساده تهیه و پس از شناسایی در سنتز بنزایمیدازول‌های 4، 5، 2، 1- چهار استخلافی طی واکنشی تک ظرف از بنزیل، آلدیدهای آروماتیک، آمین نوع اول و آمونیوم استات در حلال اتانول بکار گرفته شد. از مزایای این روش شرایط ملایم، بازده مناسب محصولات و خالص سازی آسان محصولات است.

سپاسگزاری

از حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه علم و صنعت تهران در این پژوهش قدردانی می‌شود.

منابع و مراجع

- 1) A. Domling, W. Wang, K. Wang, *Chem. Rev.* 112