

کاربرد پلی فسفریک اسید جذب شده روی آلومینا در سنتز مشتق های کینولین در شرایط بدون حلال

سپیده ولیزاده¹ و سید علی پور موسوی^{1 و 2*}

¹دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

²پژوهشکده علوم زیستی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(تاریخ دریافت: 1398/8/4 تاریخ پذیرش: 1399/11/15)

در این پژوهش، فعالیت کاتالیزگری و کاربرد پلی فسفریک اسید جذب شده روی آلومینا (PPA-Al₂O₃) به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن جامد در سنتز مشتق های کینولین به کار رفت. سنتز مشتق های کینولین از طریق تراکم ترکیب های دارای متیلن فعال با 2- آمینوبنزوفنون ها در دمای 70 درجه سانتی گراد و در شرایط بدون حلال به دست آمدند. نتایج نشان داد که این کاتالیزگر فعالیت بالایی دارد و دامنه گسترده ای از بنیادی کتونهای حلقوی و خطی، بناکتواسترها و کتونها به راحتی در واکنش تراکمی با 2- آمینوبنزوفنون ها در شرایط بدون حلال مشتق های مربوطه را با خلوص خوب تولید می نمایند. از سویی، کاتالیزگر به راحتی می تواند بازیابی شده و مورد استفاده مجدد قرار گیرد. از برتری های این روش می توان به بازده بالا، زمان کوتاه واکنش، روش ساده و خالص سازی آسان، عدم حضور حلال فرار و خطرناک آلی اشاره کرد.

کلید واژه: 2- آمینوبنزوفنون، پلی فسفریک اسید جذب شده روی آلومینا، شرایط بدون حلال، کینولین

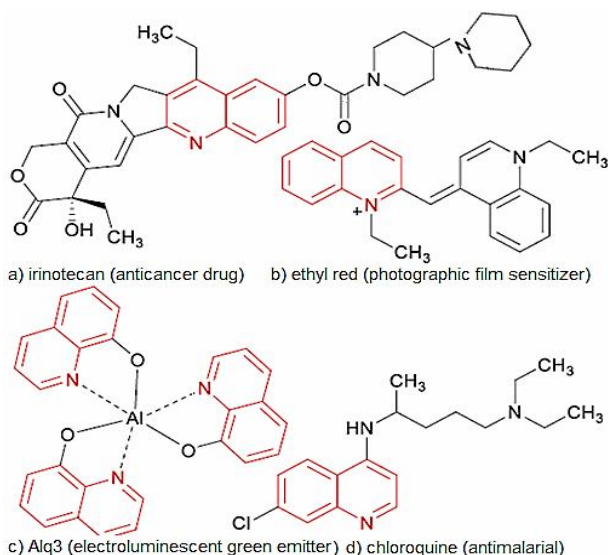
مقدمه

ترکیب های کینولین یکی از مهم ترین ترکیب های هتروسیکل در شیمی دارویی هستند که ویژگی های زیستی، نوری و درمانی مهمی دارند [1]. منابع اصلی کینولین عبارتند از: نفت، زغال سنگ و منابع چوب. مشتق های کینولین از فرآورده های مختلف طبیعی، به ویژه از آلكالوئیدها مشتق سازی می شوند که برای اولین بار در سال 1820، کوینین از پوست درخت گنه گنه جدا شد [2].

کینولین و مشتق های آن کاربردهای گسترده ای در صنایع مختلف از جمله دارویی و نوری دارند و استفاده از این نوع ترکیب ها روز به روز در حال گسترش است. از جمله ویژگی های دارویی می توان به ویژگی ضد سرطان، ضد سل، ضد مالاریا، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد تشنج، ضد التهاب و ضد درد اشاره کرد [3-7]. 8- هیدروکسی کینولین بورات نمونه ای از یک ترکیب تجاری است که به عنوان ضد قارچ و ضد عفونی کننده عمل می کند. همچنین، پژوهش ها نشان داده است که برخی از مشتق های 8- هیدروکسی کینولین متصل شده به Zn^{2+} و Fe^{2+} ، Cu^{2+} می توانند تجمع بتا آمیلوئیدهای که پپتیدهای اولیه تشکیل دهنده پلاک آمیلوئید در مغز بیماران مبتلا به آلزایمر هستند، را مهار کنند. کمپلکسی از کینولین به نام آلومینیوم بیس (8- اکسی کینولین-5- کلو) تری فلورومتان سولفونات به عنوان یک ترکیب ضد باکتری سنتز شده و دلیل این ویژگی سرکوب رشد سلولی باکتری است [8]. از دیگر کاربردهای مشتق های کینولین به استفاده از آنها در سنتز ترکیب های فتوولتایک [9]، نور الکترونیک [10] و سلول های خورشیدی [11] می توان اشاره کرد.

استخلاف دار کردن ترکیب های کینولین فعالیت های متفاوتی را به ترکیب القا می کند، به عنوان نمونه، در شکل 1 ترکیب a به عنوان داروی ضد سرطان، ترکیب b به عنوان یک ماده حساس کننده فیلم عکاسی، ترکیب c به عنوان ساطع کننده نور سبز الکترو لومینسانس و ترکیب d به عنوان ضد مالاریا کاربرد دارند [12].

با توجه به کاربردهای گسترده و اهمیت چشمگیر این دسته از ترکیب های آلی، روش های متعددی مانند سنتز اسکراب [13]، دوبنر میلر



شکل 1. ساختار برخی ترکیب های مشتق شده از کینولین به همراه کاربرد آنها [12].

[14]، فریدلندر [15]، کمبز [16]، کمپس [17] و نیمتوسکی [18] برای سنتز کینولین ها توسعه یافته و گزارش شده است. یکی از ساده ترین و قدیمی ترین روشها برای سنتز کینولین ها واکنش فریدلندر است که از ترکیب 2- آمینو آریل کتون با ترکیب های کربونیلی (دارای هیدروژن آلفا) در شرایط بازروانی حلال در محلول آبی یا الکلی به دست می آید. در روش های معمول، از کاتالیزگر های اسیدی معدنی قوی مانند HCl [19] و $Ag_3POW_{12}O_{40}$ [20] و یا اسیدهای لوئیس مانند $ZnCl_2$ و $SnCl_2$ [13]، $NaAuCl_4$ [21] و $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ [22] استفاده می شود که با وجود توانایی های زیاد این کاتالیزگر های همگن، این روش ها با محدودیت های زیادی مانند استفاده از معرف های سمی و خوردنده، خسته کننده و طولانی بودن روش، پائین بودن ایمنی کار، ضرورت خنثی سازی اسید قوی، جداسازی سخت فرآورده ها، زمان طولانی و دمای بالای واکنش مواجه بودند. علاوه بر این، تهیه این هتروسیکل ها معمولاً در حلال های قطبی مانند THF، DMF، DMSO و غیره انجام می شود که باعث ایجاد

با کتون حلقوی (1.25 میلی-مول)، مقدار (0.1 گرم) کاتالیزگر $\text{PPA-Al}_2\text{O}_3$ افزوده و بالن در حمام روغن با دمای 70 درجه سانتی-گراد به هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط با اتیل استات شسته و کاتالیزگر با کاغذ صافی جدا شد. حلال فاز آلی به دست آمده با تبخیرکننده چرخان در فشار پایین خارج شد و جامد باقی مانده با تبلور دوباره با اتانول داغ خالص سازی شد.

داده های طیفی برخی فرآورده ها، ترکیب 6-کلرو-2-متیل-4-فنیل-کینولین-3-کربوکسیلات اتیل استر (جدول 2، ردیف 1):
Mp 98-103 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz δ , ppm) δ : 0.94-0.97 (t, $J = 6.8$, 3H), 2.78 (s, 3H), 4.05-4.1 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.29-7.37 (m, 4H), 7.5-7.55 (m, 4H), 7.63 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 12.6, 22.9, 23.9, 62.1, 125.2, 125.9, 126.2, 129.4, 129.8, 130.5, 131.1, 133.3, 135.02, 145.4, 146.3, 155, 168.

ترکیب 5- فنیل 2،3-دی هیدرو-1H-سیکلوپنتا [b] کینولین (جدول 2، ردیف 14):
Mp 135-136 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz δ , ppm) δ : 2.1-2.2 (m, 2H), 2.89-2.93 (t, $J = 7.36$, 2H), 3.22-3.26 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.24-7.35 (m, 4H), 7.49-7.66 (m, 4H), 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 22.52, 29.3, 34.2, 124.4, 125.1, 126.9, 127.2, 127.4, 127.7, 128.2, 132.6, 135.6, 141.6, 146.8.

ترکیب 10-فنیل-2،3،4-تترا هیدرو آکریدین (جدول 2، ردیف 13):
Mp 131-132 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz δ , ppm) δ : 1.46-1.66 (m, 2H), 1.88-1.89 (m, 4H), 3.31-3.33 (m, 2H), 7.24-7.35 (m, 2H), 7.24-7.38 (m, 4H), 8.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.88, 21.9, 27, 33.2, 124.3, 124.7, 125.6, 126.6, 127.3, 127.5, 128.06, 136.09, 145.2, 145.4, 158.

ترکیب 1- (6-کلرو-2-متیل-4-فنیل کینولین-3-ایل) اتانول (جدول 2، ردیف 4):
Mp 156 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz δ , ppm) δ : 2.01 (s, 3H), 2.4 (s, 3H), 3.31-3.33 (m, 2H), 7.29-7.37 (m, 4H), 7.5-7.55 (m, 4H), 7.6 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H).

نتایج و بحث روی نتایج

سنتر مشتق های کینولین با استفاده از کاتالیزگر $\text{PPA-Al}_2\text{O}_3$
برای شناسایی کاتالیزگر سنتز شده طیف زیر قرمز این ترکیب ثبت شد. نوار جذبی پهن در ناحیه $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده ارتعاش کششی گروه O-H می باشد. جذب های موجود در 580 و 850 به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی Al-O و ارتعاش خمشی Al-O-Al می باشد [23]. برای بهینه نمودن شرایط واکنش، از واکنش 2-آمینو-5-کلروبنزوفنون با

مشکل در مرحله جداسازی می گردد. بنابراین، استفاده از کاتالیزگر های اسید جامد که به راحتی از مخلوط واکنش جدا می شوند و پسماند کمتری را بر جای می گذارند، ضروری است [1].

با توجه به کاتالیزگر های گزارش شده در منابع، برای تهیه مشتق های کینولین به روش فریدلندر، از 2-آمینوآریل کتون و یک اسید مولد H^+ یا یک اسید لوییس استفاده می شود. از طرفی معایب استفاده از اسیدها و کاتالیزگر های متداول، ما را بر آن داشت که در این پژوهش از پلی فسفریک اسید تثبیت شده روی آلومینا به عنوان یک کاتالیزگر ارزان و دسترس با قابلیت جداسازی و استفاده مجدد، برای تولید H^+ لازم جهت سنتز مشتق های کینولین استفاده نماییم. جنبه های مختلف این واکنشها همچون اثر حلال، مقدار کاتالیزگر و نسبت های واکنشگرها و نیز قابلیت جداسازی و استفاده مجدد در شرایط مختلف بررسی شده است.

روش های تجربی و تئوری

مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت های مرک آلمان و فلوکا سوئیس خریداری شدند. حلال ها از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. پیشرفت واکنش ها با کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از صفحه های سیلیکاژل مرک F254 60 دنبال حلال های اتیل استات و هگزان نرمال برای کروماتوگرافی لایه نازک مورد استفاده قرار گرفتند. نقطه های ذوب با دستگاه الکتروترمال 9100 تعیین شدند. طیف های زیر قرمز با دستگاه طیف سنج پریکین-المر RXI به صورت قرص های پتاسیم برمید ثبت شدند. طیف های رزونانس مغناطیس هسته های هیدروژن و کربن با دستگاه بروکر آوانس 400 در حلال های دوتره CDCl_3 یا $\text{DMSO}-d_6$ و در دمای اتاق ثبت شدند. جابجایی های شیمیایی بر حسب δ (ppm) نسبت به تترامتیل سیلان و ثابت های جفت شدن بر حسب هر تتر گزارش شده اند.

تهیه کاتالیزگر پلی فسفریک اسید جذب شده روی آلومینا

بر اساس روش گزارش شده در مقاله ها [23]، پلی فسفریک اسید جذب شده روی آلومینا ($\text{PPA-Al}_2\text{O}_3$) به روش زیر تهیه شد. ابتدا، آلومینای خنثی به مدت پانزده ساعت در دمای 100 درجه سانتی-گراد در آون خشک شد. در یک بالن 200 میلی لیتری دارای 6.6 گرم پلی فسفریک اسید، 150 میلی لیتر کلروفرم افزوده و بالن در حمام روغن با دمای 50 درجه سانتی-گراد به مدت دو ساعت به هم زده شد. سپس، 5 گرم آلومینای خشک به بالن افزوده و مخلوط واکنش به مدت چهار ساعت در شرایط بازروانی حلال به هم زده شد. در پایان، حلال با تبخیرکننده چرخان تبخیر و جامد باقی مانده با اتانول مطلق شسته شد. جامد به دست آمده به مدت دو ساعت در آون در دمای 70 درجه سانتی-گراد قرار داده شد و مقدار 8.1 گرم کاتالیزگر به دست آمد. با تیترا کردن با محلول بازی استاندارد مشخص شد که 0.1 گرم از این اسید جامد سفید رنگ دارای 0.18 میلی مول H^+ می باشد.

تهیه مشتق های کینولین

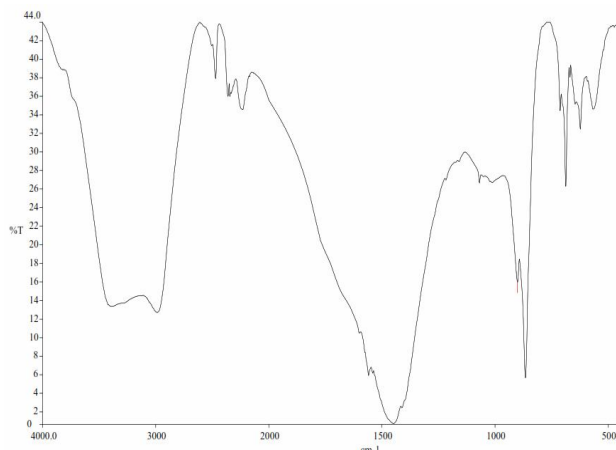
روش کلی تهیه مشتق های کینولین با استفاده از کاتالیزگر $\text{PPA-Al}_2\text{O}_3$ در دمای 70 درجه سانتی-گراد. به یک بالن ته گرد 10 میلی لیتری دارای مشتق 2-آمینوبنزوفنون (1 میلی مول) و بتادی کتون

واکنش در مقدارهای معینی از کاتالیزگر و حلال‌های مختلفی مانند اتیل استات، تترا هیدرو فوران، استون نیتریل، هگزان نرمال و در شرایط بدون حلال بررسی گردید. یافته‌ها نشان داد که واکنش در شرایط بدون حلال و مقدار کاتالیزگر 0.1 گرم بهترین نتیجه را دارد. بررسی‌ها نشان داد که افزودن مقدارهای بیشتر کاتالیزگر تاثیر ناچیزی بر پیشرفت واکنش دارد. برای دستیابی به بهترین دما، واکنش الگو در دماهای مختلفی انجام و دمای 70 درجه سانتی‌گراد به عنوان بهترین دما انتخاب گردید.

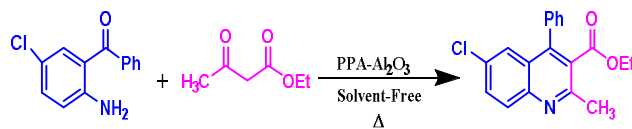
با به‌دست آمدن شرایط بهینه، مشتق‌های متعددی از ترکیب‌های کینولینی سنتز شدند. همان‌طور که در جدول 2 مشاهده می‌شود، مشتق‌های متفاوتی از β -دی‌کتون‌ها و یا β -کتواسترهای خطی و حلقوی با 2-آمینو-5-کلروبنزوفنون و 2-آمینوبنزوفنون از طریق روش فریدلندر واکنش داده و کینولین‌ها با بازده بالا به‌دست آمدند. در پایان، محصول‌های به‌دست آمده در اتیل استات حل و کاتالیزگر با صاف‌کردن جدا شد. فاز آلی به‌دست آمده با تبخیر کننده چرخان در فشار پایین تبخیر شد. سپس جامد باقی‌مانده با تبلور مجدد در اتانول داغ خالص‌سازی گردید. کاتالیزگر بازیابی‌شده دوباره در واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. همان‌طور که در جدول 2 از ردیف‌های 17 تا 20 مشاهده می‌شود، واکنش 2-آمینو-5-کلروبنزوفنون با استوفنون‌های مختلف انجام شد اما زمان‌های واکنش طولانی و بازده کم بود.

برای شناسایی کینولین‌ها از طیف‌سنجی‌های زیرقرمز و رزونانس مغناطیس هسته‌های هیدروژن استفاده شد. به عنوان نمونه در طیف زیر قرمز ترکیب 6-کلرو-2-متیل-4-فنیل-کینولین-3-کربوکسیلیک اسید اتیل استر، وجود نوار کششی قوی $C=O$ در ناحیه 1725 cm^{-1} و نوارهای کششی و پهن $C-O$ در ناحیه

اتیل استو استات در حضور کاتالیزگر $PPA-Al_2O_3$ به عنوان واکنش الگو استفاده (طرح واره 1) و شرایط مختلف واکنش بررسی شد (جدول 1).



شکل 2. طیف زیرقرمز کاتالیزگر $PPA-Al_2O_3$.

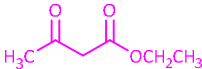
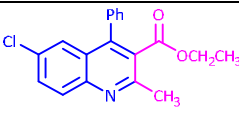
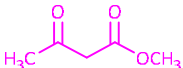
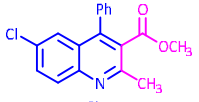
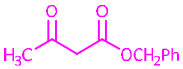
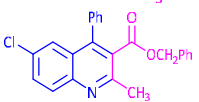
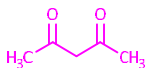
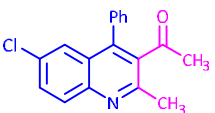

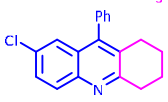

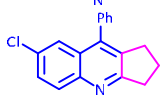
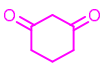

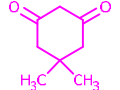
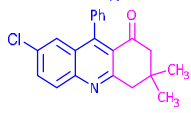
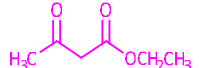
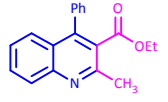
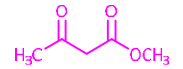
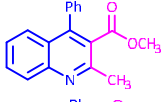
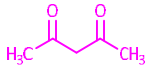

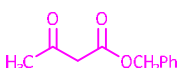
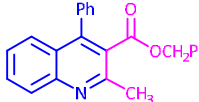

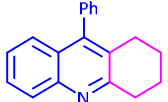

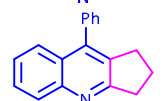
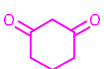
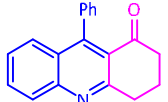


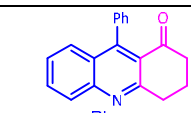
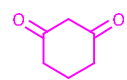
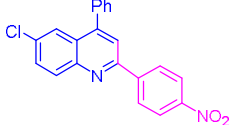
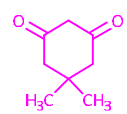
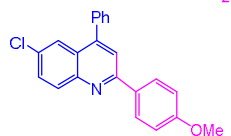
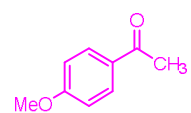
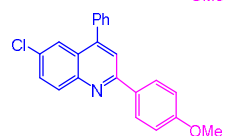
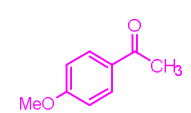
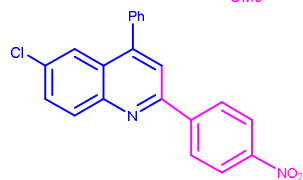
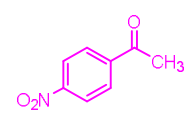
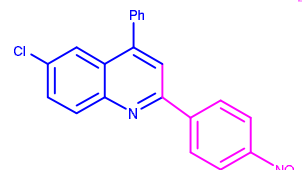
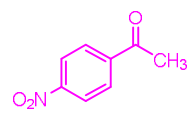
طرح واره 1. واکنش الگو برای تهیه کینولین از 2-آمینو-5-کلروبنزوفنون با استفاده از کاتالیزگر $PPA-Al_2O_3$.

جدول 1. بهینه سازی شرایط برای تهیه کینولین از 2-آمینو-5-کلروبنزوفنون با استفاده از کاتالیزگر $PPA-Al_2O_3$

ردیف	مقدار کاتالیست (گرم)	حلال	دما ($^{\circ}C$)	زمان واکنش (دقیقه)	تبدیل درصد (%)
1	بدون کاتالیزگر	بدون حلال	70	480	5
2	Al_2O_3 (0.1)	بدون حلال	70	240	40
3	پلی فسفریک اسید (0.1)	بدون حلال	70	120	10
4	$PPA-Al_2O_3$ (0.02)	بدون حلال	70	120	30
5	$PPA-Al_2O_3$ (0.04)	بدون حلال	70	90	30
6	$PPA-Al_2O_3$ (0.06)	بدون حلال	70	90	40
7	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	بدون حلال	70	144	100
8	$PPA-Al_2O_3$ (0.12)	بدون حلال	70	130	100
9	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	بدون حلال	25	900	40
10	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	بدون حلال	50	480	80
11	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	بدون حلال	70	135	100
12	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	بدون حلال	100	110	100
13	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	اتیل استات	70	42	60
14	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	تترا هیدرو فوران	70	144	10
15	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	استون نیتریل	70	30	40
16	$PPA-Al_2O_3$ (0.1)	هگزان نرمال	70	450	50

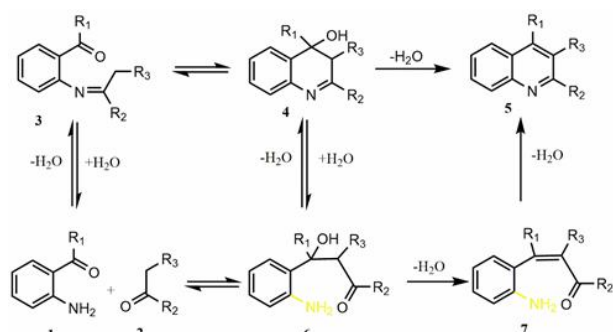
جدول 2. تهیه کینولین‌ها از واکنش 2-آمینو-5-کلروبنزوفنون با بتا-دی‌کربونیل‌ها و کتون‌های حلقوی و استوفنون‌های مختلف (1.25 میلی‌مول) در حضور کاتالیزگر PPA-Al₂O₃ (0.1 گرم) در شرایط بدون حلال و دمای 70 درجه سانتی‌گراد

ردیف	مشق کتونی	فرآورده	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب
1			75	98	103-98 (104-102) [24]
2			225	95	134-132 (134-132) [25]
3			180	95	124-120 (123-121) [24]
4			135	98	155-153 (154) [24]
5			95	85	165-162 (166-164) [25]
6			155	88	105 (108-106) [25]
7			200	90	187-185 (187-185) [25]
8			190	70	207-205 (209-208) [25]
9			200	95	104-101 (103-102) [25]
10			210	90	105-102 (107-106) [25]
11			120	90	110-108 (115-112) [24]
12			120	85	90-86 (96-90) [24]
13			120	80	142-139 (141-138) [24]
14			180	80	136-135 (135-133) [24]
15			88	85	158-157 (153-151) [24]

158-157 (153-151) [24]	85	88			15
186-185 (194-192) [25]	70	240			16 ^c
138-136 (137-135) [26]	50	900			17
138-136 (137-135) [26]	40	180			18 ^d
218-216 (219-217) [27]	50	570			19
218-216 (219-217) [27]	30	210			20 ^e

سازوکار پیشنهادی برای تهیه کینولین‌ها کاتالیز شده با PPA-Al₂O₃

دو سازوکار مناسب برای این واکنش در نوشتارهای شیمی گزارش شده است. در سازوکار اول، کتون (2) ابتدا با کربونیل آمین آروماتیک (1) در یک واکنش آلدولی شرکت می‌کند و ترکیب 6 را می‌دهد. این واسطه در یک واکنش حذفی آب از دست داده و ترکیب کربونیل‌دار غیر

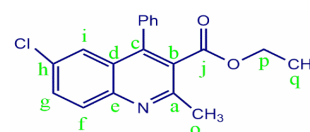


طرحواره 2. سازوکار پیشنهادی برای تهیه کینولین‌ها کاتالیز شده با A-Al₂O₃.

اشباع 7 را می‌دهد. در پایان، با از دست رفتن دوباره آب، کینولین 5 تولید می‌شود. در دومین سازوکار، در ابتدا آمین با کتون، ایمین 3 را تشکیل

1300-1000 cm⁻¹ نشان‌دهنده استر و تشکیل کینولین مربوطه می‌باشد. همچنین در طیف زیر قرمز ترکیب 6-کلرو-2،4-دی فنیل کینولین (طیف 8-3) حذف نوار کششی C=O و تشکیل و زیاد شدن نوارهای جذب در ناحیه آروماتیک (1600-1475 cm⁻¹) تشکیل کینولین مربوطه را تأیید می‌کند.

برای تأیید بیشتر، طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن تعدادی از ترکیب‌ها گرفته شد. طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ترکیب 6-کلرو-2-متیل-4-فنیل-کینولین-3-کربوکسیلیک اسید اتیل استر، پیک یکتایی در 2/78 ppm مربوط به پروتون‌های o، پیک چهارتایی در 0.96 ppm مربوط به پروتون‌های p، پیک سه‌تایی در 4/08 ppm مربوط به پروتون‌های q، پیک دوتایی در ناحیه 8.8-00.03 ppm مربوط به پروتون f، پیک موجود در ناحیه 7.7-63.66 ppm مربوط به پروتون g و پیک موجود در ناحیه 7.54-7.55 ppm مربوط به پروتون i می‌باشد (شکل 3).



شکل 3. ترکیب 6-کلرو-2-متیل-4-فنیل-کینولین-3-کربوکسیلیک اسید اتیل استر.

با بازده بالا و در مدت زمان کوتاهی تهیه شدند. این کاتالیزگر قابلیت

جدول 4. مقایسه کارایی کاتالیزگر PPA-Al₂O₃ با کاتالیزگرهایی که به تازگی در تهیه کینولین‌ها گزارش شده است

مرجع	بازده (%)	زمان واکنش (دقیقه)	کاتالیزگر (شرایط واکنش)
[32]	80	120	SiO ₂ /I ₂ (بدون حلال و دمای 60 درجه سانتی‌گراد)
[33]	75	240	CM-ZnO (بدون حلال و دمای 100 درجه سانتی‌گراد)
[33]	92	120	NF-ZnO (بدون حلال و دمای 100 درجه سانتی‌گراد)
[34]	96	180	NaHSO ₄ .SiO ₂ (بدون حلال و دمای 70 درجه سانتی‌گراد)
[35]	94	90	MCM-41 (بدون حلال و دمای 100 درجه سانتی‌گراد)
[36]	95	720	TCT (آب و دمای اتاق)
گزارش حاضر	98	135	PPA-Al ₂ O ₃ (بدون حلال و دمای 70 درجه سانتی‌گراد)

استفاده دوباره را برای چندین مرتبه دارا می‌باشد. سرانجام، روش ارائه شده می‌تواند به عنوان جایگزین شیوه‌های گزارش‌شده در سنتزهای آلی باشد.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه دامغان برای پشتیبانی مالی از این پژوهش قدردانی می‌گردد.

مراجع

- 1) A. Shaabani, A. Rahmati, Z. Badri, Catal. Commun. 9 (2008) 13.
- 2) S.M. Prajapati, K.D. Patel, R.H. Vekariya, S.N. Panchal, H.D. Patel, RSC Adv. 4 (2014) 24463.

می‌دهد که با توتومری شدن به انامین تبدیل شده و با افزایش به گروه کربونیل حواسط 4 را تولید خواهد کرد و با حذف آب ترکیب 5 را می‌دهد (طرح واره 2) [28-31].

بررسی بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر PPA-Al₂O₃ در واکنش تهیه کینولین‌ها

یکی از برتری‌های کاتالیزگر PPA-Al₂O₃ این است که پس از شرکت در واکنش می‌توان آن را بازیابی و دوباره با واکنشگرهای جدید مورد استفاده قرار داد. برای بررسی توانایی بازیابی کاتالیست، از واکنش الگو استفاده شد. به این ترتیب، پس از پایان واکنش، به مخلوط واکنش اتیل استات افزوده، کاتالیزگر با صاف‌کردن جدا و 3 بار با اتانول شستشو شد. کاتالیست بازیابی شده در آن خشک و دوباره با واکنشگرهای تازه استفاده شد. نتایج (جدول 3) نشان می‌دهد که این کاتالیزگر تا 3 مرتبه در این واکنش قابل بازیابی است و فقط نوسان اندکی در میزان بهره واکنش دیده شد.

مقایسه کارایی کاتالیزگر PPA-Al₂O₃ با دیگر کاتالیزگرهای گزارش‌شده برای تهیه کینولین‌ها

کارایی کاتالیزگری PPA-Al₂O₃ با دیگر کاتالیزگرهای گزارش‌شده در نوشتارهای شیمی، در واکنش الگو از نظر زمان و بازده واکنش مقایسه شد. داده‌های جدول 4 نشان می‌دهد که PPA-Al₂O₃ هم از نظر زمان و هم از نظر بازده قابل مقایسه و در خیلی از موارد بهتر از کاتالیزگرهای اشاره شده است. از سوس دیگر، ارزان بودن مواد اولیه تولید کاتالیزگر و نیز روش ساده تولید آن و از طرفی قابلیت بازیابی بدون از دست دادن کارایی کاتالیزگری آن، از برتری‌های دیگر این کاتالیزگر می‌باشد.

جدول 3. بازیابی کاتالیزگر PPA-Al₂O₃

ردیف	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)
1	135	98
2	120	90
3	110	85
4	120	60

الف. بازده واکنش پس از استخراج و جداسازی فرآورده.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کاتالیزگر PPA-Al₂O₃ به عنوان یک کاتالیزگر بسیار ارزان قیمت، کارآمد، دوستدار محیط‌زیست و قابل دسترس سنتز و مشتق‌های مختلف کینولین از 2-آمینو-5-کلرو بنزو فنون و 2-آمینو-بنزوفنون و استوفنون و دی‌کتون‌های خطی و یا دی‌کتون‌های حلقوی در دمای 70 درجه سانتی‌گراد، شرایط بدون حلال و در حضور این کاتالیزگر



- S.E. Asis, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 8811.
- 20) J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, P. Sreedhar, R.S. Rao, K. Nagaiah, *Synthesis (Stuttg.)*. (2004) 2381
- 21) S. Atechian, N. Nock, R.D. Norcross, H. Ratni, A.W. Thomas, J. Verron, R. Masciadri, *Tetrahedron* 63 (2007) 2811.
- 22) D.S. Bose, R.K. Kumar, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 813.
- 23) H. Norouzi, A. Davoodnia, M. Bakavoli, M. Zeinali-Dastmalbaf, N. Tavakoli-Hoseini, M. Ebrahimi, *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2011) 2311.
- 24) S. Ghassamipour, A.R. Sardarian, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 514.
- 25) M. Dabiri, S. Bashiribod, *Molecules* 14 (2009) 1126.
- 26) H. Sharghi, M. Aberi, J. Aboonajmi, *J. Iran. Chem. Soc.* 13 (2016) 2229.
- 27) M.A. Zolfigol, P. Salehi, M. Shiri, T.F. Rastegar, A. Ghaderi, *J. Iran. Chem. Soc.* 5 (2008) 490.
- 28) E. Rafiee, F. Khajooei Nejad, M. Joshaghani, *Chin. Chem. Lett.* 22 (2011) 288.
- 29) N. Ghobadi, N. Nazari, P. Gholamzadeh, *Adv. Het. Chem.* 132 (2020) 85.
- 30) S. Lotfi, A. Nikseresht, N. Rahimi, *Polyhedron* (2019).
- 31) A. Teimouri, A. Najafi Chermahini, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S433.
- 32) M.A. Zolfigol, P. Salehi, A. Ghaderi, M. Shiri, *J. Chin. Chem. Soc.* 54 (2007) 267.
- 33) M. Hosseini-Sarvari, *J. Iran. Chem. Soc.* 8 (2011) S119.
- 34) M. Dabiri, S.C. Azimi, A. Bazgir, *Monats. Chem.* 138 (2007) 659.
- 35) M. Abdollahi-Alibeik, M. Pouriayevali, *Catal. Commun.* 22 (2012) 13.
- 36) B.P. Bandgar, P.E. More, V.T. Kamble, *J. Chin. Chem. Soc.* 55 (2008) 947.
- 3) X. Nqoro, N. Tobeka, B. Aderibigbe, *Molecules* 22 (2017) 2268.
- 4) M.C. Mandewale, U.C. Patil, S.V. Shedje, U.R. Dappadwad, R.S. Yamgar, Beni-Suef Univ. *J. Basic Appl. Sci.* 6 (2017) 354.
- 5) R.S. Upadhayaya, J.K. Vandavasi, R.A. Kardile, S. V Lahore, S.S. Dixit, H.S. Deokar, P.D. Shinde, M.P. Sarmah, J. Chattopadhyaya, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 1854.
- 6) R.S. Keri, S.A. Patil, *Biomed. Pharmacother.* 68 (2014) 1161.
- 7) R. Raj, C. Biot, S. Carrère-Kremer, L. Kremer, Y. Guérardel, J. Gut, P.J. Rosenthal, D. Forge, V. Kumar, *Chem. Biol. Drug Des.* 83 (2014) 622.
- 8) C. dos Santos Chagas, F.L.A. Fonseca, I.A. Bagatin, *Mater. Sci. Eng. C* 98 (2019) 1043.
- 9) H.M. Zeyada, M.M. El-Nahass, M.M. El-Shabaan, *Synth. Met.* 220 (2016) 102.
- 10) A. Danel, E. Gondek, I. Kityk, *Opt. Mater. (Amst.)* 32 (2009) 267.
- 11) P. Pounraj, V. Mohankumar, M.S. Pandian, P. Ramasamy, *J. Mol. Model.* 24 (2018) 343.
- 12) C.-Z. Luo, P. Gandeepan, Y.-C. Wu, W.-C. Chen, C.-H. Cheng, *RSC Adv.* 5 (2015) 106012.
- 13) B.M. Reddy, I. Ganesh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 151 (2000) 289.
- 14) O. De Paolis, L. Teixeira, B. Toeroek, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 2939.
- 15) B. Das, K. Damodar, N. Chowdhury, R.A. Kumar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 274 (2007) 148148.
- 16) J.J. Li, in *Name React.*, Springer, 2014, pp. 155-156.
- 17) R.H.F. Manske, M. Kulka, *Org. React.* 7 (2004) 59.
- 18) J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, A. Samadi, M. do C. Carreiras, E. Soriano, *Chem. Rev.* 109 (2009) 2652.
- 19) G.C. Muscia, M. Bollini, J.P. Carnevale, A.M. Bruno,