

طراحی، سنتز و شناسایی یک چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید و بررسی کاربرد کاتالیزوری آن در تهیه مشتقات حاوی هگزامیدروکینولین و پیرازول

بهاره وندائی، میثم یاری*، مرتضی ترابی

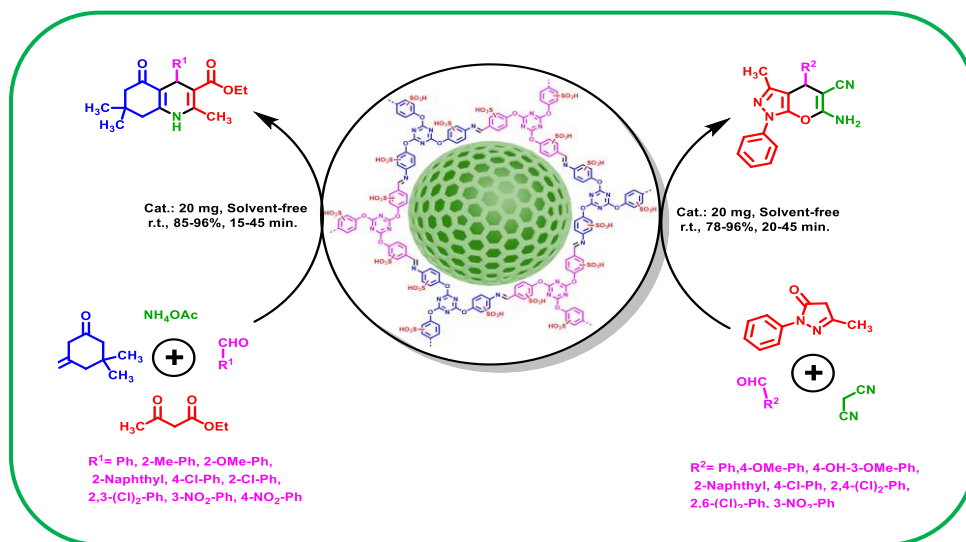
گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران
ایمیل نویسنده مسئول: m.yarie92@basu.ac.ir myarie.5266@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۲۲ فروردین، ۱۴۰۳

تاریخ دریافت: ۲۶ بهمن، ۱۴۰۲

چکیده: در پژوهش پیشرو، سنتز و شناسایی یک چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید و بررسی کاربرد کاتالیزوری آن در تهیه برخی ترکیبات هتروسیکل حاوی هگزامیدروکینولین و پیرازول مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار کاتالیزور تهیه شده به وسیله روش‌هایی از جمله طیف‌سنجی زیر قرمز، تجزیه حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، نقشه‌برداری عنصری، پراش پرتو ایکس، جذب و واجذب نیتروژن و مغناطش ارتعاشی نمونه مورد تایید قرار گرفت. از جمله مزیت‌های این پژوهش می‌توان به تهیه چندجزئی مشتقات حاوی هگزامیدروکینولین و پیرازول در شرایط بدون حلال، بازده بالا و زمان کوتاه واکنش‌ها و همچنین، بازیافت پذیری و قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور اشاره نمود.

کلید واژه: چارچوب آلی کووالانسی، هگزامیدروکینولین، پیرازول، واکنش چند جزئی



دسته‌ی جدید و جذابی از ترکیبات آلی متخلخل که دارای ساختارهای بلوری منظمی هستند، معرفی شده‌اند. در واقع، چارچوب‌های آلی کووالانسی، دارای سازمان‌دهی دقیق اتمی از واحدهای ساختمانی آلی از طریق پیوندهای کووالانسی قوی در

۱- مقدمه

بعد از پژوهش‌های پیشگامانه توسط یاگی و همکاران [۱] در زمینه چارچوب‌های آلی کووالانسی، این ترکیبات به‌عنوان

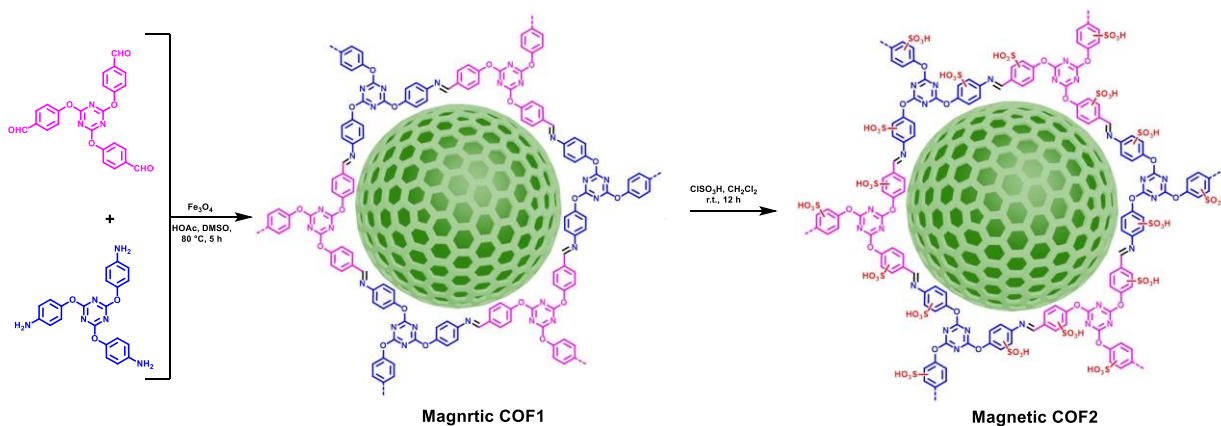
محافظت کننده پوست و کبد مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۹-۱۱]. از همین روی، روش‌های متنوعی برای تهیه این ترکیبات گزارش شده است [۱۲-۱۶].

از طرف دیگر، ترکیبات هتروسیکلی دارای هسته‌ی پیرازولی نیز به دلیل خواص متعدد دارویی جایگاه منحصر به فردی را در شیمی دارویی پیدا کرده‌اند. ترکیبات دارای هسته‌ی پیرازولی خواصی از قبیل ضد التهاب، سرطان و میکروب از خود بروز داده‌اند [۱۷-۱۹]. بنابراین، شگفت‌آور نیست که روش‌های متنوعی برای تهیه کاتالیزوری آن‌ها تا به امروز گزارش شده باشد [۲۰-۲۳].

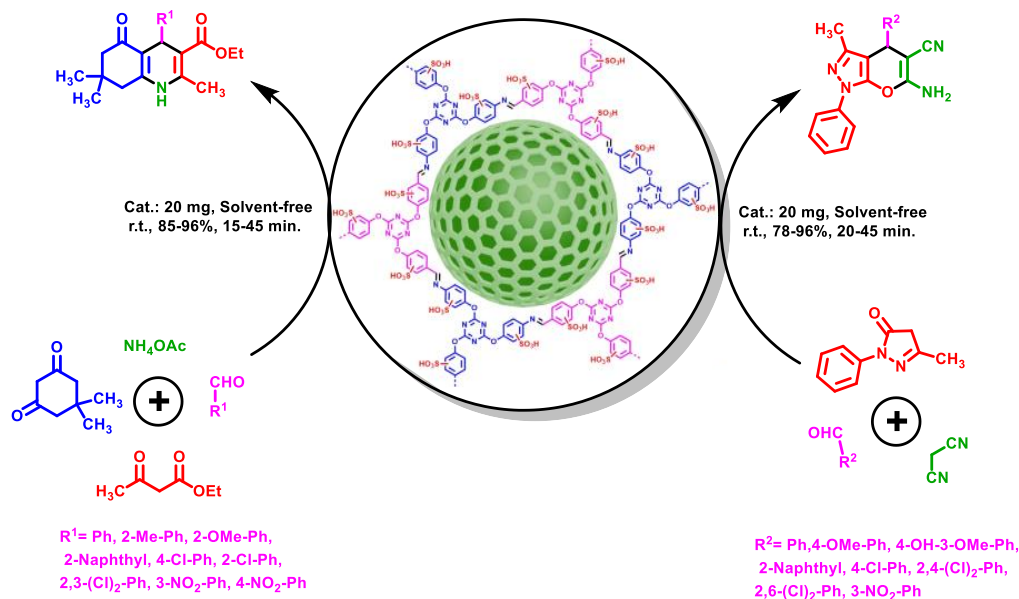
در این مطالعه، با در نظر گرفتن اهمیت چارچوب‌های آلی کووالانسی و کاربرد کاتالیزوری آن‌ها در واکنش‌های سنتز ترکیبات هتروسیکل، یک چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید با نام اختصاصی **Magnetic COF2** از آن به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن مغناطیسی در تهیه مشتقات هگزا هیدرو کینولین و پیرازول استفاده شد (شکل ۱ و ۲).

دو یا سه بعد هستند. این ساختارهای متخلخل، از طریق تشکیل پیوند کووالانسی مابین عناصر سبک نظیر کربن، بور، نیتروژن و اکسیژن به وسیله‌ی ایجاد اتصالاتی مانند بورکسین، استر بورونات، ایمین، بوروسیلیکات، تری‌آزین، پلی‌ایمید و غیره تشکیل می‌شوند [۲-۵]. تخلخل بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، دارا بودن ساختمان بلوری و طراحی و تنظیم پذیر بودن، از جمله مهم‌ترین ویژگی‌های چارچوب‌های آلی کووالانسی هستند. به دلیل همین ویژگی‌ها، این ترکیبات کاربردهای گسترده‌ای در زمینه کاتالیزوری، تهیه حسگرها، فرایندهای جداسازی، انرژی، ذخیره‌سازی گاز و دارورسانی هدفمند پیدا کرده‌اند [۶-۸].

در بین ترکیبات هتروسیکلی، ساختارهای حاوی اتم نیتروژن دارای جایگاه ویژه‌ای هستند. در سال‌های اخیر، شیمی‌دان‌های سنتزی و دارویی، هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار متعددی را گزارش کرده‌اند که دارای خواص زیستی گسترده‌ای هستند. هگزا هیدرو کینولین‌ها از جمله خانواده‌های اصلی هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار هستند که کاربردهای زیستی متنوعی از جمله ضد دیابت، مالاریا، سرطان، باکتری برای آن‌ها گزارش شده است. هم‌چنین، این ترکیبات، به عنوان عوامل دارویی برای مسدود کردن کانال کلسیم، گشاد کردن عروق و



شکل ۱: شمای کلی برای سنتز کاتالیزور چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید



شکل ۲: تهیه ترکیبات هگزاهیدروکینولین و پیرازول در حضور کاتالیزور چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید

فاصله اتمی توسط دستگاه Pert Pro X' و شرکت Panalytical استفاده شد.

۲- روش های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

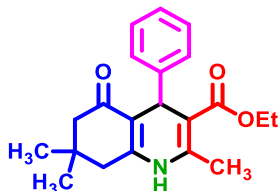
تمامی حلال ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، از شرکت های مرک و سیگما آلدریج خریداری شده اند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی نقطه ذوب های گزارش شده بر حسب درجه سانتی گراد بوده و با استفاده از دستگاه نقطه ذوب دیجیتال الکتروترمال ترمو ساینترفیک به دست آمدند. طیف های زیر قرمز ترکیبات از طریق دستگاه Perkin Elmer Spectrum Version 10.01.00 ثبت شده است. طیف های رزونانس مغناطیسی هسته با استفاده از دستگاه Bruker Advance اخذ شده است. آنالیز تجزیه حرارتی با استفاده از دستگاه مدل TGA2 از شرکت Mettler Toledo تهیه شده است. مغناطش کاتالیزور توسط دستگاه مدل LBKFB شرکت Meghnatis Daghigh Kavir Company گرفته شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی به ترتیب با استفاده از دستگاه JEOL JEM-2010 و دستگاه FESEM شرکت ZEISS آلمان- مدل Sigma VP تهیه شده است. اندازه گیری دقیق مساحت سطح و حفرات با استفاده از دستگاه مدل BEISORP Mini از شرکت Microtrac Bel Corp ثبت شد. از پراش اشعه پرتو ایکس برای بررسی ساختارهای مولکولی و

۲-۲- سنتز کاتالیزور چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید

مخلوطی از ۰/۴ گرم آلدهید تریس-۴ (آمینوفنوکسی)- (۵،۳،۱-تری آزین [۲۴] و ۰/۴ گرم آمین تریس-۴ (فرمیل فنوکسی)- (۶،۴،۲-تری آزین [۲۵] و ۱ گرم Fe_3O_4 در ۵۰ میلی لیتر حلال دی متیل سولفوکسید در یک بالن ۱۰۰ میلی- لیتری قرار داده شد. سپس، مخلوط به دست آمده به مدت ۴۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در مرحله بعد، ۲ میلی- لیتر استیک اسید به آن اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد بر روی هیتر به هم زده شد. به منظور خالص سازی، ترکیب به دست آمده به ترتیب با آب مقطر، اتانول و دی کلرومتان شستشو داده شده و در دمای محیط خشک شد. در مرحله بعد، برای عامل دار کردن با سولفونیک اسید، ۱ گرم از ترکیب به دست آمده از مرحله قبل، به همراه ۴۰ میلی لیتر دی کلرو متان در بالن ریخته شد و در حمام یخ قرار داده شد. سپس، در حال هم خوردن شدید، ۲ میلی لیتر کلروسولفونیک اسید به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۵ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. در نهایت، کاتالیزور عامل دار شده چند بار با حلال دی کلرومتان شستشو داده شد.

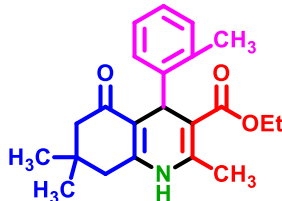
محصولات مورد نظر، از روش نوبلوره کردن در حلال اتانول استفاده شد.

۲-۵- داده‌های طیفی مشتقات تهیه شده



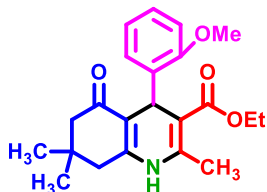
Ethyl 2,7,7-trimethyl-5-oxo-4-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3-carboxylate

M.p. = 200-202 °C, FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3273, 3078, 1700, 1643, 1604, 1490, 1214, ^1H NMR (301 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 9.09 (s, 1H), 7.23–7.06 (m, 5H), 4.87 (s, 1H), 3.99 (q, $J = 6$ Hz, 2H), 2.44 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 2.33-2.30 (m, 4H), 2.18 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 1.99 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 1.15 (t, $J = 6$ Hz, 3H), 1.03 (s, 3H), 0.86 (s, 3H). ^{13}C NMR (76 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 194.8, 167.3, 150.0, 148.1, 145.5, 128.2, 127.9, 126.2, 110.4, 104.1, 59.5, 50.7, 36.3, 32.6, 29.6, 26.9, 18.8, 14.6.



Ethyl 2,7,7-trimethyl-5-oxo-4-(o-tolyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3-carboxylate

M.p. = 243-245 °C, FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3302, 2957, 1698, 1638, 1378, 1211, ^1H NMR (301 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 9.04 (s, 1H), 7.16 – 7.13 (m, 1H), 7.06-7.01 (m, 1H), 6.99 – 6.91 (m, 2H), 4.96 (s, 1H), 4.02-3.94 (m, 2H), 2.64 (s, 3H), 2.45 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 2.31-2.26 (m, 4H), 2.17 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 1.95 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 1.11 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.82 (s, 3H). ^{13}C NMR (76 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 194.8, 167.5, 149.7, 148.2, 144.9, 135.3, 129.7, 129.0, 126.4, 126.0, 112.0, 105.6, 59.5, 50.8, 32.7, 29.6, 26.8, 19.9, 19.0, 14.6.



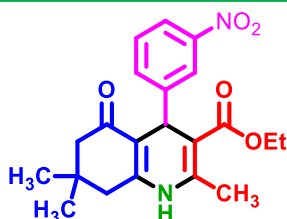
Ethyl 4-(2-methoxyphenyl)-2,7,7-trimethyl-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3-carboxylate

۲-۳- روش عمومی سنتز مشتقات هگزا هیدرو کینولین توسط کاتالیزور چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید

در یک بالن ته‌گرد، مخلوطی از آلدهیدهای آروماتیک (۱ میلی‌مول)، اتیل استواستات (۱ میلی‌مول معادل ۰/۱۳۰ گرم)، دایمدون (۱ میلی‌مول معادل ۰/۱۴۰ گرم)، آمونیوم استات (۱ میلی‌مول معادل ۰/۰۷۷ گرم) و مقدار ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور سنتز شده، اضافه شد. سپس ظرف واکنش در شرایط بدون حلال و دمای محیط، به خوبی توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از مخلوطی از اتیل استات و هگزان (با نسبت یک به دو) پیگیری شد. پس از پایان واکنش، به منظور جداسازی کاتالیزور، ۲۰ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان به رسوب به دست آمده اضافه شد. در این حالت محصول مورد نظر به خوبی در حلال دی‌کلرومتان حل شده، اما کاتالیزور در این حلال حل نشد. به این ترتیب، کاتالیزور توسط آهنربا از محصول جداسازی شد. در انتها به منظور خالص‌سازی محصولات مورد نظر، از روش نوبلوره کردن در حلال اتانول استفاده شد.

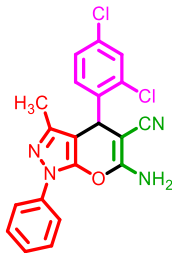
۲-۴- روش عمومی سنتز مشتقات پیرازول توسط کاتالیزور چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید

در یک بالن ته‌گرد، مخلوطی از آلدهیدهای آروماتیک (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل (۱ میلی‌مول معادل ۰/۰۶۶ گرم)، فنیل-۱-متیل-۲-پیرازولین (۱ میلی‌مول معادل ۰/۱۷۴ گرم) و مقدار ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور سنتز شده، اضافه شد. سپس ظرف واکنش در شرایط بدون حلال و دمای محیط، به خوبی توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از مخلوطی از اتیل استات و هگزان (با نسبت سه به دو) پیگیری شد. پس از پایان واکنش، به منظور جداسازی کاتالیزور، ۲۰ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان به رسوب به دست آمده اضافه شد. در این حالت محصول مورد نظر به خوبی در حلال دی‌کلرومتان حل شده، اما کاتالیزور در این حلال حل نمی‌شود. به این ترتیب کاتالیزور توسط آهنربا از محصول جداسازی شد. در انتها به منظور خالص‌سازی



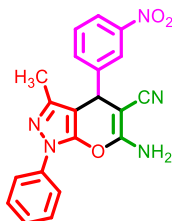
Ethyl 2,7,7-trimethyl-4-(3-nitrophenyl)-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3-carboxylate

M.p. = 165-167 °C, FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3288, 3089, 1742, 1689, 1529, 1379, 1168, ^1H NMR (301 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 9.29 (s, 1H), 8.01 – 7.99 (m, 2H), 7.65-7.62 (m, 1H), 7.57 – 7.52 (m, 1H), 4.98 (s, 1H), 4.01 – 3.95 (m, 2H), 2.41 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.21 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 2.00 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.03 (s, 3H), 0.85 (s, 3H). ^{13}C NMR (76 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 194.8, 166.9, 150.6, 150.2, 147.8, 146.6, 134.8, 129.9, 122.5, 121.4, 109.7, 103.1, 59.8, 50.5, 36.9, 32.7, 29.5, 26.8, 18.8, 14.5.



6-amino-4-(2,4-dichlorophenyl)-3-methyl-1-phenyl-1,4-dihydropyrano[2,3-c]pyrazole-5-carbonitrile

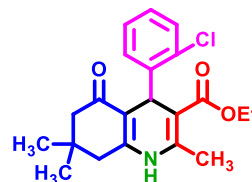
M.p. = 186-188 °C, FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3458, 3325, 2199, 1660, 1595, 1521, 1394, ^1H NMR (301 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 7.84-7.57 (m, 3H), 7.51 – 7.33 (m, 7H), 5.14 (s, 1H), 1.76 (s, 3H). ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO) δ 160.4, 145.3, 139.7, 138.0, 133.0, 129.8, 129.6, 128.6, 126.8, 124.5, 123.3, 120.3, 119.9, 97.3, 34.0, 13.1.



6-amino-3-methyl-4-(3-nitrophenyl)-1-phenyl-1,4-dihydropyrano[2,3-c]pyrazole-5-carbonitrile

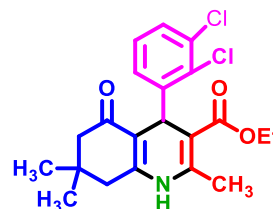
M.p. = 200-203 °C, FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3464, 3354, 3193, 2190, 1654, 1492, 1351, 1127, ^1H NMR (301 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 8.13 (broad peak, 2H), 7.75-7.76 (m, 4H), 7.48-7.35 (m, 5H), 4.95 (s, 1H), 1.78 (s, 3H). ^{13}C NMR (76 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 160.2, 148.4, 146.4, 145.6, 137.9,

M.p. = 233-236 °C, FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3285, 2961, 1689, 1610, 1488, 1216, ^1H NMR (301 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 8.73 (s, 1H), 6.88 – 6.79 (m, 2H), 6.62 – 6.53 (m, 2H), 4.82 (s, 1H), 3.69 (d, $J = 6$ Hz, 3H), 3.12 (s, 2H), 2.17 (d, $J = 18$ Hz, 2H), 2.04-1.86 (m, 4H), 1.67 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 0.88 (s, 3H), 0.77 (s, 3H), 0.61 (s, 3H). ^{13}C NMR (76 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 194.3, 167.8, 157.6, 150.5, 144.6, 135.4, 131.0, 127.4, 120.0, 111.5, 109.2, 103.4, 59.3, 55.7, 50.8, 33.3, 32.5, 29.8, 26.7, 18.5, 14.6.



Ethyl 4-(2-chlorophenyl)-2,7,7-trimethyl-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3-carboxylate

M.p. = 190-193 °C, FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3292, 2957, 1697, 1607, 1483, 1212, ^1H NMR (301 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 9.12 (s, 1H), 7.30 (dd, $J = 7.7$, 1.8 Hz, 1H), 7.25 – 7.21 (m, 1H), 7.18 (dd, $J = 7.5$, 1.5 Hz, 1H), 7.08 (td, $J = 7.5$, 1.8 Hz, 1H), 5.20 (s, 1H), 3.99-3.89 (m, 2H), 2.44 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 2.30-2.26 (m, 4H), 2.16 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 1.93 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 1.09 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.86 (s, 3H). ^{13}C NMR (76 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 194.4, 167.3, 150.2, 145.6, 145.5, 132.4, 132.0, 129.5, 127.7, 127.1, 110.0, 103.7, 59.4, 50.7, 35.3, 32.5, 29.6, 26.8, 18.7, 14.6.



Ethyl 4-(2,3-dichlorophenyl)-2,7,7-trimethyl-5-oxo-1,4,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3-carboxylate

M.p. = 232-236 °C, FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3283, 3208, 2957, 1706, 1648, 1609, 1493, 1213, ^1H NMR (301 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 8.93 (s, 1H), 7.12-7.16 (m, 3H), 4.93 (s, 1H), 3.71 (q, $J = 6$ Hz, 2H), 2.20 (d, $J = 18$ Hz, 2H), 2.03 (s, 3H), 1.92 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 1.69 (d, $J = 18$ Hz, 1H), 0.88 – 0.61 (m, 9H). ^{13}C NMR (76 MHz, DMSO- d_6) δ_{ppm} 194.4, 150.4, 146.0, 144.7, 133.3, 133.3, 131.2, 128.7, 127.3, 109.7, 103.2, 59.5, 50.6, 35.2, 32.5, 29.5, 26.9, 18.7, 14.6.

در طیف زیر قرمز نانوذرات Fe_3O_4 ، پیک گروه‌های هیدروکسی آزاد در سطح آن در ناحیه 3396 cm^{-1} ظاهر شده است. باند جذبی گروه Fe-O نیز در ناحیه 580 cm^{-1} قابل مشاهده است. در طیف زیر قرمز کاتالیزور، پیک پهن موجود در ناحیه $2600\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به فرکانس ارتعاشی هیدروژن اسیدی گروه سولفونیک‌اسید و گروه‌های هیدروکسی آزاد می‌باشد. همچنین، پیک موجود در ناحیه 1570 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه ایمینی می‌باشد. پیک‌های حلقه‌های آروماتیک نیز در محدوده 1501 cm^{-1} دیده می‌شوند. پیک گروه S=O نیز در ناحیه 1201 cm^{-1} ظاهر شده است (شکل ۳).

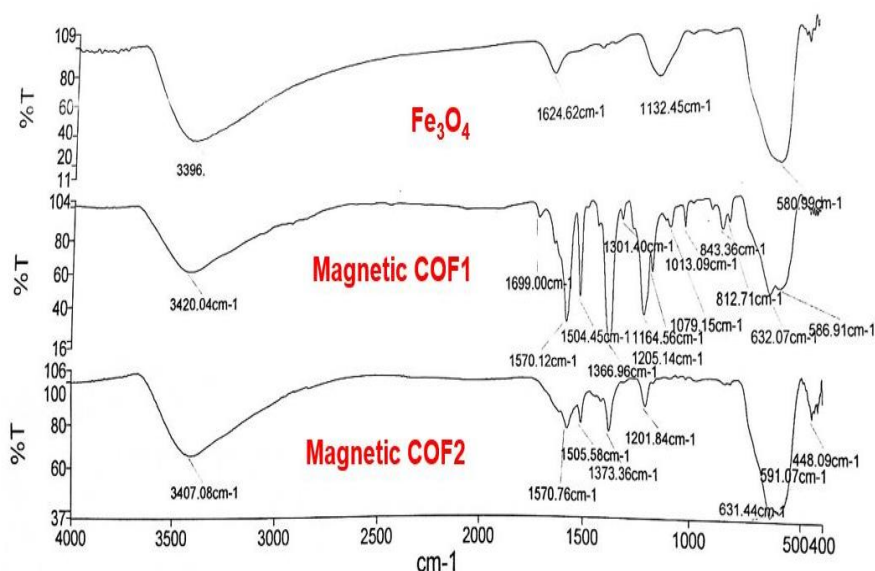
135.2, 130.7, 129.8, 126.8, 122.7, 120.6, 98.1, 36.6, 13.0.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

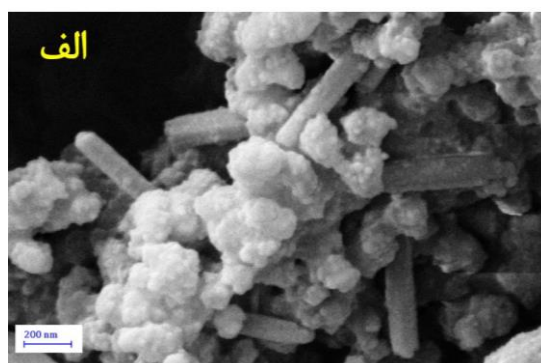
۳-۱- شناسایی ساختار چارچوب آلی کووالانسی

مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید

ساختار کاتالیزور تهیه شده به وسیله روش‌های طیف-سنجی زیر قرمز، آنالیز تجزیه حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، نقشه برداری عنصری، پراش پرتو ایکس، جذب و واجذب نیتروژن و مغناطش ارتعاشی نمونه مورد تایید قرار گرفت. جزئیات بیشتر در ادامه آورده شده است.

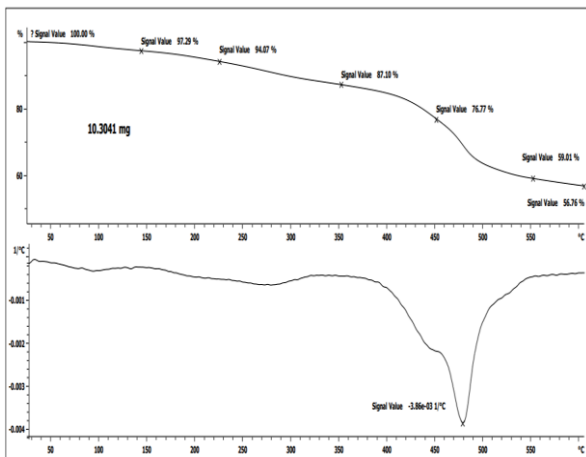


شکل ۳: مقایسه طیف زیر قرمز نانوذرات Fe_3O_4 و Magnetic COF1 و Magnetic COF2



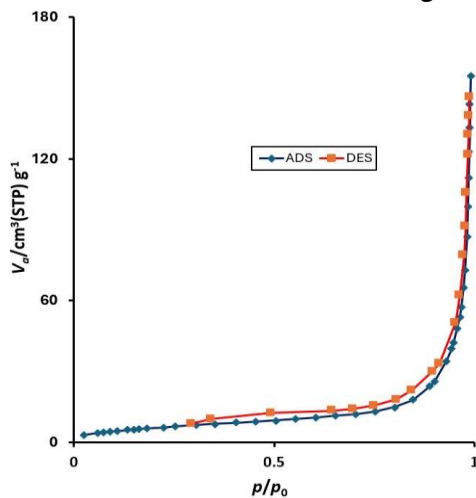
به منظور بررسی اندازه و شکل کاتالیزور جدید، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد. براساس این تصاویر مشخص شد که اندازه ذرات در محدوده نانومتر با ساختارهای کروی و میله‌ای هستند (شکل ۴ الف). همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، تثبیت لایه‌های آلی بر روی بستر نانوذرات مغناطیسی را اثبات می‌کند (شکل ۴ ب).

آنالیز تجزیه حرارتی کاتالیزور هیچ کاهش وزن قابل توجهی را تا قبل از ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان نمی‌دهد. بنابراین کاتالیزور دارای پایداری حرارتی بالایی بوده و می‌توان از آن تا قبل از این دما در واکنش‌های شیمیایی استفاده کرد. هم‌چنین، نتایج حاصله نشان می‌دهد که مقدار قابل توجهی (نزدیک به ۴۰ درصد وزنی) لایه آلی بر روی بستر مغناطیسی تثبیت شده است (تصویر ۷).

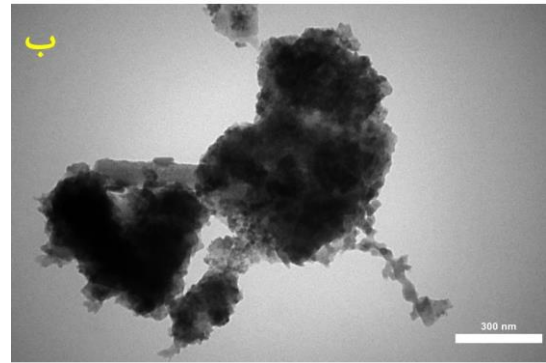


شکل ۷: منحنی آنالیز تجزیه حرارتی کاتالیزور

آنالیز جذب و واجذب نیتروژن براساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح کاتالیزور در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ کلوین) بررسی شد. نمودار جذب و واجذب مساحت ویژه سطح کاتالیزور را برابر با $24 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان می‌دهد (شکل ۸).

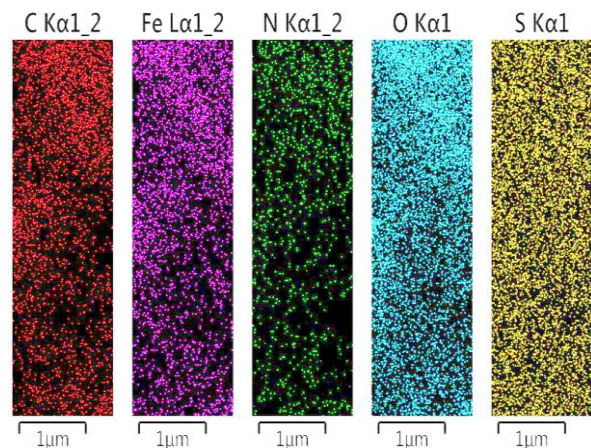


شکل ۸: نمودار جذب و واجذب نیتروژن کاتالیزور



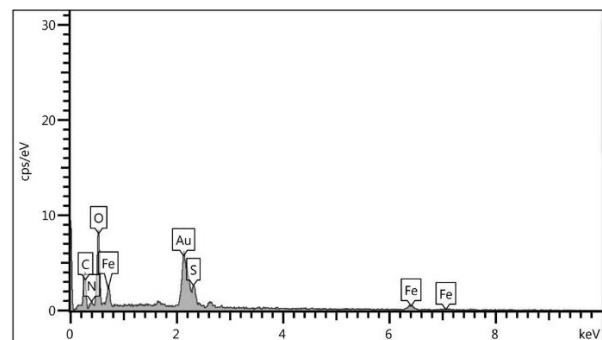
شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) و عبوری (ب) کاتالیزور

نتایج حاصل از روش نقشه‌برداری عنصری نشان می‌دهد که عناصر مورد انتظار (اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، آهن و کربن) دارای پراکندگی یکنواخت در ساختار کاتالیزور هستند (شکل ۵).



شکل ۵: نتایج روش نقشه‌برداری عنصری کاتالیزور

هم‌چنین، نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، وجود عناصر فوق‌الذکر را تایید کرد (شکل ۶).



شکل ۶: نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس کاتالیزور

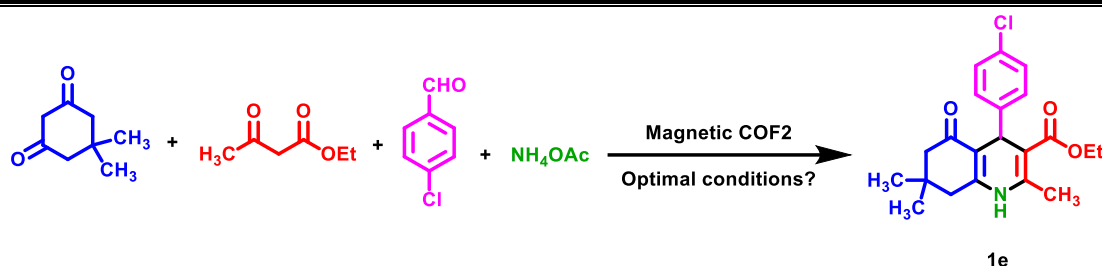
انتخاب شد. واکنش مدل در مجاورت مقادیر مختلف کاتالیزور، در شرایط با حلال و بدون حلال و در دماهای متفاوت ارزیابی شد (جدول ۱). نتایج حاصل، انجام واکنش در مجاورت ۲۰ میلی گرم در دمای محیط و تحت شرایط بدون حلال را به عنوان شرایط بهینه پیشنهاد می دهد (جدول ۱، مدخل ۵). در ادامه، تحت شرایط بهینه به دست آمده، مشتقات مختلفی از این ترکیبات هگزا هیدرو کینولین و پیرازول در زمان های کوتاه با بازده های بالا تهیه شدند (جدول ۲).

۲-۳- بررسی رفتار کاتالیزوری چارچوب آلی کووالانسی

مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید

پس از سنتز و شناسایی چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید، رفتار کاتالیزوری آن در تهیه مشتقات هگزا هیدرو کینولین و پیرازول مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور، واکنش بین ۴-کلرو بنزآلدهید، اتیل استواسات، دایمدون، آمونیوم استات به عنوان واکنش الگو

جدول ۱: بهینه سازی شرایط واکنش برای تهیه مشتقات هگزا هیدرو کینولین با استفاده از واکنش مدل تهیه ترکیب 1e الف

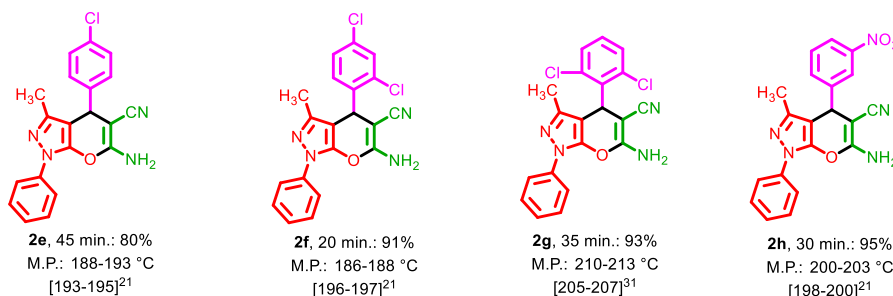
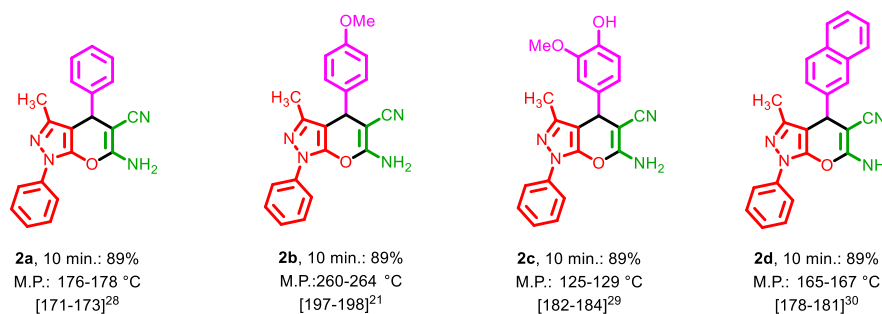
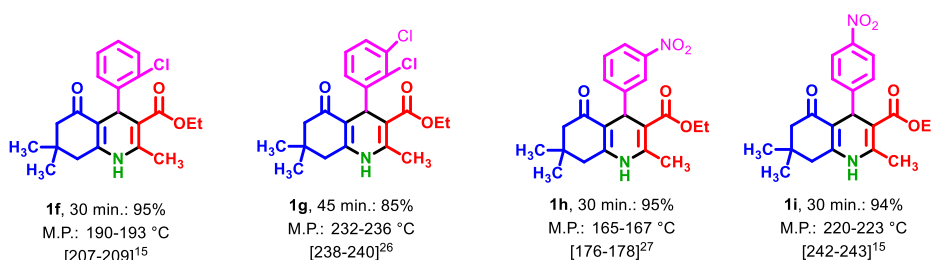
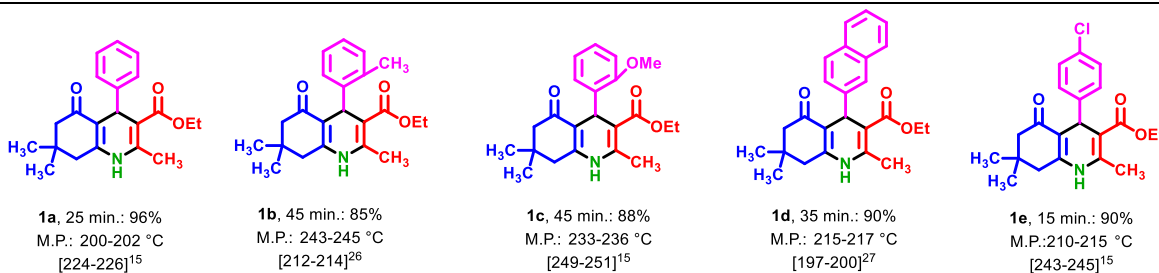


مدخل	دما (درجه سانتی گراد)	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	حلال	زمان (دقیقه)	بازده %
۱	۱۳۰	۲۰	بدون حلال	۶۰	۷۰
۲	۱۲۰	۲۰	بدون حلال	۶۰	۶۵
۳	۱۰۰	۲۰	بدون حلال	۴۵	۷۸
۴	۶۰	۲۰	بدون حلال	۳۰	۸۴
۵	دمای محیط	۲۰	بدون حلال	۱۵	۹۰
۶	دمای محیط	۳۰	بدون حلال	۳۰	۸۵
۷	دمای محیط	۱۰	بدون حلال	۴۵	۸۳
۸	دمای محیط	-	بدون حلال	۶۰	ناچیز
۹	دمای محیط	۲۰	آب	۶۰	ناچیز
۱۰	دمای محیط	۲۰	اتانول	۶۰	۵۵
۱۱	دمای محیط	۲۰	هگزان	۶۰	ناچیز
۱۲	دمای محیط	۲۰	اتیل استات	۶۰	ناچیز
۱۳	دمای محیط	۲۰	کلروفرم	۶۰	ناچیز

الف: ۴-کلرو بنزآلدهید (۱ میلی مول، ۰/۱۴۰ گرم)، اتیل استواسات (۱ میلی مول، ۰/۱۲۹ گرم)، دایمدون (۱ میلی مول، ۰/۱۴۰ گرم)، آمونیوم استات (۱ میلی مول، ۰/۰۷۷ گرم)، ب: جداسازی شده

جدول شماره ۲: تهیه مشتقات هگزامتیلپورفیرین و پیرازول در مجاورت چارچوب آلنی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک

اسید الف



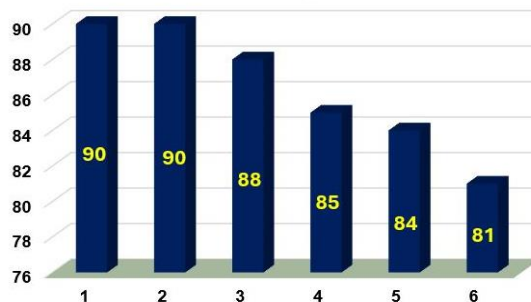
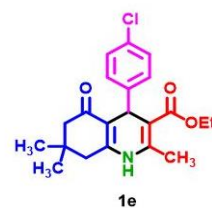
الف: برای تهیه هگزامتیلپورفیرین: مشتقات آلدهیدی (۱ میلی مول)، اتیل استواسات (۱ میلی مول، ۰/۱۲۹ گرم)، دایمدون (۱ میلی مول، ۰/۱۴۰ گرم)، آمونیوم استات (۱ میلی مول، ۰/۰۷۷ گرم)، برای تهیه مشتقات پیرازول: مشتقات آلدهیدی (۱ میلی مول)، مالونونتریل (۱ میلی مول، ۰/۰۶۶ گرم)، ۳-فنیل-۱-متیل-۲-پیرازولین (۱ میلی مول، ۰/۱۷۴ گرم)، بازده جداسازی شده

بررسی قرار گرفت. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که بعد از پنج مرتبه بازیافت و استفاده مجدد، کاتالیزور همچنان به خوبی عمل کرده و کاهش چشم‌گیری در بازده محصول رخ نداده است (شکل ۹).

۳-۳- آزمون بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزور چارچوب آلنی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید

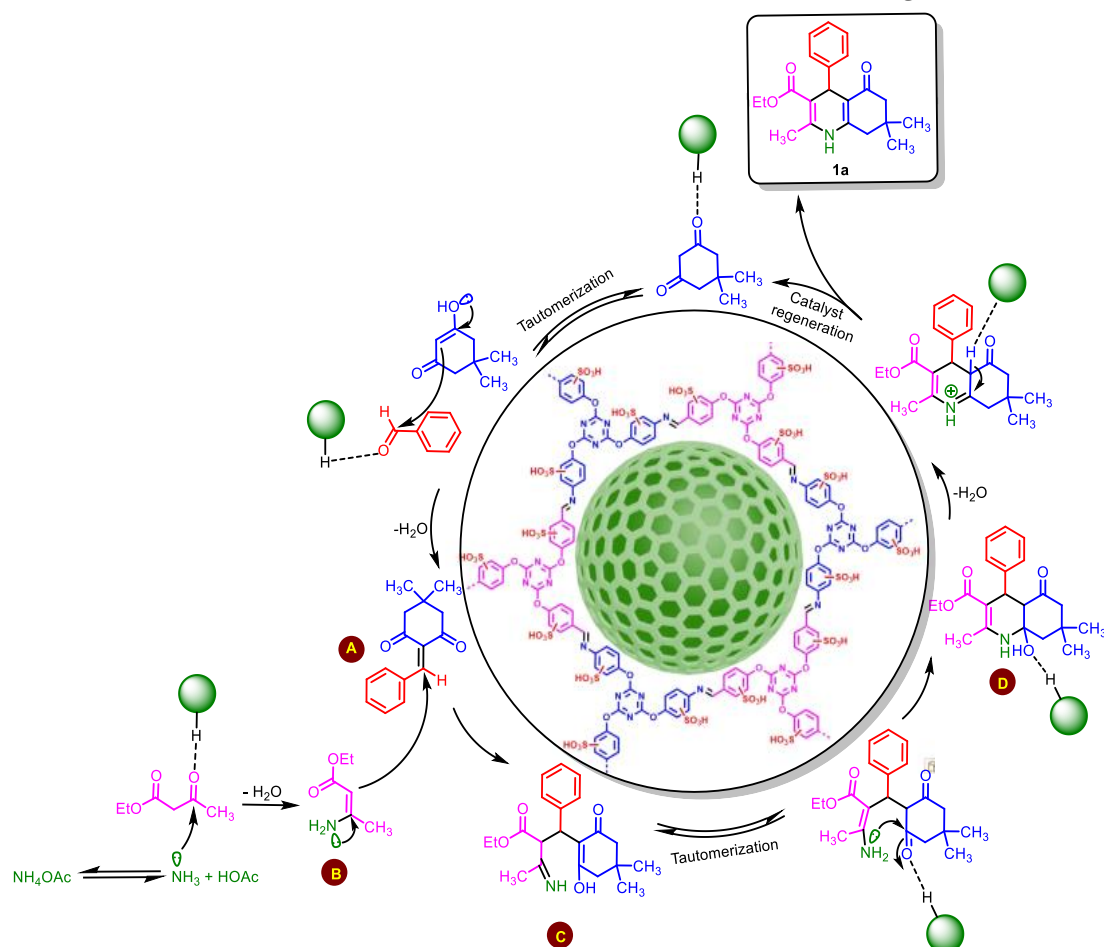
برای بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزور، واکنش مدل برای تهیه ترکیب 1e تحت شرایط بهینه مورد

در یک ساز و کار (شکل ۱۰)، می‌توان پیشنهاد کرد که گروه‌های اسیدی قرار گرفته در ساختار کاتالیزور گروه کربونیل آلدئیدی را فعال می‌کنند. از طرف دیگر، در مجاورت کاتالیزور ترکیب دایمدون به فرم انولی خود تبدیل شده و به آلدئید فعال شده حمله می‌کند تا حدواسط نووناگل (A) مربوطه را ایجاد کند. از طرف دیگر، گروه کربونیل اتیل استواسات توسط کاتالیزور فعال شده و مورد حمله آمونیاک تولید شده از تجزیه حرارتی آمونیوم استات قرار می‌گیرد تا حدواسط شماره B را ایجاد کند. در مرحله بعد، از واکنش بین حدواسط نووناگل A و حدواسط شماره B، حد واسط شماره C تولید می‌شود. در ادامه، در اثر فرایند توتومری شدن و حمله هسته‌دوستی درون مولکولی حدواسط شماره D تشکیل می‌شود. در نهایت، طی حذف آب از حد واسط شماره D، محصول نهایی تشکیل می‌شود.



شکل ۹: نمودار بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور در تهیه ترکیب 1e تحت شرایط بهینه

۳-۴- ساز و کار پیشنهادی برای تهیه کاتالیزوری مشتقات هگزاهیدورکینولین



شکل ۱۰: سازوکار پیشنهادی برای تهیه محصولات

- [11] R. R. Raslan, S. A. Hessein, S. A. Fouad and N. A. Shmiess, *J. Heterocycl. Chem.*, 59 (2021) 832.
- [12] H. Aghahosseini, M. R. Ranjbar, A. Ramazani, *Chemistry Select*, 5 (2020) 8415.
- [13] N. Hussain-Khil, A. Ghorbani-Choghamarani, M. Mohammadi, *Sci. Rep.*, 11 (2021) 15657.
- [14] F. Fazl, M. Torabi, M. Yarie, M. A. Zolfigol, *RSC Adv.*, 12 (2022) 16342.
- [15] M. Yarie, M. A. Zolfigol, Y. Bayat, A. Asgari, D. A. Alonso A. Khoshnood, *RSC Adv.*, 6 (2016) 82842.
- [16] S. Kalhor, M. Yarie, M. Rezaeivala, M. A. Zolfigol, *Res. Chem. Intermed.*, 45 (2019) 3453.
- [17] M.E.A. Zaki, H.A. Soliman, O.A. Hiekal, A.E. Rashad, *Z. Naturforsch.*, 61 (2006) 1.
- [18] N. Foloppe, L.M. Fisher, R. Howes, A. Potter, A.G. Robertson, A.E. Surgenor, *Bioorg. Med. Chem.*, 14 (2006) 4792.
- [19] N.R. Mohamed, N.Y. Khaireldin, A.F. Fahmy, A.A. El-Sayed, *Der. Pharma. Chem.*, 2 (2010) 400.
- [20] S. Noura, M. Ghorbani, M. A. Zolfigol, M. Narimani, M. Yarie, M. Oftadeh, *J. Mol. Liq.*, 271 (2018) 778.
- [21] M. Yarie, M. A. Zolfigol, S. Baghery, D. A. Alonso, A. Khoshnood, Y. Bayat, A. Asgari, *J. Mol. Liq.*, 271 (2018) 872.
- [22] N. S. Kaminwar, S. U. Tekale, A. B. Chidrawar, L. Kótai, R. P. Pawar, *Lett. Appl. NanoBioSci.*, 9 (2020) 1521.
- [23] I.A. Khodja, A. Fisli, O. Lebour, R. Boulcina, B. Boumoud, A. Debache, *Lett. Org. Chem.* 13 85 (2016).
- [24] Y. Zhao, G. King, M. H. Kwan, A. J. Blacker, *Org. Process Res. Dev.*, 20 (2016) 2012.
- [25] N. Bu, W.Y. Wu, P. Jiang, Z.Y. Zhan, J.L. Wan, Z. J. Wu, R. Wan, *Chem. Pap.*, 75 (2021) 4493.
- [26] A. Khazaei, M. Tavasoli, V. Jamshidi, F. G. Ghalil, A. R. Moosavi-Zare, *Appl. Organomet. Chem.*, 32 (2018) e4368.
- [27] S. T., Fardood, A., Ramazani, S. Moradi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 82 (2017) 432.
- [28] N. S. Kaminwar, S. U. Tekale, A. B. Chidrawar, L. Kótai, R. P. Pawar, *Lett. Appl. NanoBioSci.*, 9 (2020) 1521.
- [29] B. Eftekhari far, M. Nasr-Esfahani, *Appl. Organomet. Chem.*, 34 (2020) e5406.
- [30] S. Nazari, M. Keshavarz, *Russ. J. Gen. Chem.*, 87 (2017) 539.
- [31] Z. Karimi-Jaberi, M. M. ReyazoShams, *Heterocycl. Commun.*, 17 (2011) 5.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، در ابتدا یک چارچوب آلی کووالانسی مغناطیسی اصلاح شده با سولفونیک اسید تهیه شد و پس از شناسایی ساختار و اثبات تهیه موفقیت آمیز با استفاده از روش های ذکر شده در بالا، از آن به عنوان کاتالیزور برای تهیه برخی ترکیبات هتروسیکل حاوی هگزاهیدروکینولین و پیرازول با استفاده از راهبرد واکنش چند جزئی مورد استفاده قرار گرفت. انجام واکنش در شرایط بدون حلال و تحت دمای محیط، بازده بالا و زمان کوتاه واکنش ها و هم چنین، بازیافت پذیری و قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور از جمله مزیت های روش ارائه شده است.

سپاسگزاری

از دانشگاه بوعلی سینا برای حمایت های مادی و معنوی کمال تشکر و قدردانی به عمل می آید.

مراجع

- [1] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger. *O. M. Yaghi, Science*, 310 (2005) 1166.
- [2] K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. Tian Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, D. Jiang, *Chem. Rev.*, 120 (2020) 8814.
- [3] R. K. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, R. Gupta, P. Rana, A. Srivastava, R. Zboril, R. S. Varma, M. Antonietti, M. B. Gawande, *Mater. Horiz.*, 7(2020) 411.
- [4] K. Tian Tan, S. Ghosh, Z. Wang, F. Wen, D. Rodríguez-San-Miguel, J. Feng, N. Huang, W. Wang, F. Zamora, X. Feng, A. Thomas, D. Jiang, *Nat. Rev. Methods Primers*, 3 (2023) 1.
- [5] S. J. Lyle, P. J. Waller, O. M. Yaghi, *Trends Chem.*, 1 (2019) 172.
- [6] M. Yarie, *Iran. J. Catal. Spotlight*, 11 (2021) 89.
- [7] X. Liu, D. Huang, C. Lai, G. Zeng, L. Qin, H. Wang, H. Yi, B. Li, S. Liu, M. Zhang, R. Deng, Y. Fu, L. Li, W. Xue, S. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 48 (2019) 5266.
- [8] X. Zhao, P. Pachfule, A. Thomas, *Chem. Soc. Rev.*, 50 (2021) 6871.
- [9] B. S. Hote, T. A. Siddiqui and P. M. Pisal, *Polycyclic Aromat. Compd.*, (2021) 1.
- [10] P. Choudhury, P. Ghosh B. Basu, *Mol. Divers.*, 24 (2020) 283.