

# پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) اصلاح شده با نیکل سولفات و کاربرد آن در سنتز انواع ۲-آمینو-۴-H-کرومن ها

شفا میرانی نژاد، سیدعلی پورموسوی\*، احسان نظرزاده زارع

دانشکده ی شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۲/۲۹

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۳/۳۰

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۴/۱۰

## چکیده

در این پروژه، کاتالیزگر اتصال عرضی شده پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) اصلاح شده با نیکل سولفات شش آبه به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن کارآمد در سه مرحله سنتز شد. ابتدا پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) با روش پلیمریزاسیون رادیکالی از مونومرهای استایرن و مالئیک انیدرید با نسبت مولی ۱:۱ و با استفاده از آغازگر آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل سنتز شد. سپس کوپلیمر حاصل با استفاده از ۱،۳-فنیلن دی آمین اتصال عرضی شد و در نهایت کوپلیمر اتصال عرضی شده با نیکل سولفات اصلاح شد. این کاتالیزگر مبتنی بر پلیمر با استفاده از تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. به منظور بررسی خصوصیات کاتالیزگری پلیمر اصلاح شده با نیکل سولفات، سنتز انواع مختلف مشتقات ۲-آمینو-۴-H-کرومن با استفاده از واکنش مشتقات آلدهید با مالونونیتریل در حضور دیمدون، رزورسینول یا نفتول مورد بررسی قرار گرفت. ۲-آمینو-۴-H-کرومن در شرایط ملایم با بازده خوب تا عالی (۸۵٪ تا ۹۶٪) سنتز شدند. این کاتالیزور ناهمگن پلیمری عملکرد خوبی در سنتز مشتقات کرومن داشت. این کاتالیزور را می توان بدون پیش فعال سازی بازایی و تا ۵ بار متوالی، بدون کاهش قابل توجه کارایی آن استفاده کرد.

**کلمات کلیدی:** کاتالیزگر ناهمگن پایه پلیمری، پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید)، واکنش های چند جزئی، کرومن.

## ۱- مقدمه

امروزه استفاده از کاتالیزگرهای پایه پلیمری به دلیل داشتن پتانسیل بالا به عنوان کاتالیزگر موثر و کارآمد در سنتز ترکیبات آلی افزایش یافته است [۱]. مزایایی مانند بازده بالای محصولات و واکنش، کارایی بالا، جداسازی آسان، قابلیت استفاده ی مجدد و کم خطر بودن نسبت به دیگر کاتالیزورهای ناهمگن موجب توسعه ی این کاتالیزگرها شده است [۲]. پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) یکی از کوپلیمرهایی است که با داشتن حلقه انیدریدی در واحدهای تکرار شونده، قابلیت ایجاد اصلاحات فراوانی دارد همچنین به دلیل ارزان بودن و زیست سازگار بودن مورد توجه فراوانی در صنایع مختلف قرار گرفته است [۳].

تاکنون مقالات زیادی در استفاده از کاتالیزگرهای پایه پلیمری برای سنتز ترکیبات آلی توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است. برای نمونه، ناجرا<sup>۱</sup> و همکارانش پلی(استایرن-کو-مالئیک انیدرید) را با استفاده از، دی (۲-پیریدیل) متیل آمین و پالادیوم (II) کلرید اصلاح کردند و از آن به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های هک، سوزوکی و سونوگاشیرا استفاده کردند [۴]. ملکی و همکارانش از کاتالیزورهای پایه پلیمری اسیدی پلی (وینیل الکل) [۵] و پلی (اتیلن گلایکول) [۶] به عنوان کاتالیزورهای کارآمد برای تهیهی  $\alpha$ -آمینو نیتریل‌ها و  $\beta$ -آمینو کربونیل‌ها استفاده کردند.

کروم‌ها حاصل جوش خوردن یک حلقه‌ی بنزن با حلقه‌ی پیران هستند ترکیبات کروم براساس قرارگیری پیوند دوگانه به دو ایزومر ۴H-کروم و ۲H-کروم تقسیم می‌شوند. مشتقات کروم گروه مهمی از هتروسیکل‌ها هستند که به دلیل خواص زیستی و دارویی متنوع توجهات بسیاری را به خود جلب کرده است [۷]. از جمله کاربردهای این ترکیبات، مهارکننده‌ی تکثیر سلولی با اثرات ضدسرطانی [۸]، تولید داروهای ضد تومور [۹]، ضد ایدز، درمان بیماری‌های عصبی از جمله آلزایمر و پارکینسون [۱۰]، ضد باکتری [۱۱ و ۱۲] ضد ویروس [۱۳] و ضد قارچ [۱۴] ... می‌باشند. روش‌های گوناگونی برای سنتز کروم‌ها بکار رفته است. استفاده از امواج ریزموج، نانوذرات سیلیکا، مایعات یونی، هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید، اکسید فلزی (اکسید منیزیم)، مخلوط اکسیدهای فلزی و ... گزارش شده است [۱۵].

علی‌رغم اینکه روشهای زیادی برای سنتز کروم‌ها گزارش شده ولی این روشها بعضاً مشکلاتی نظیر زمان طولانی واکنش، شرایط سخت، بازده‌های نه چندان خوب داشته اند و لزوم معرفی روشهای مناسب تر برای سنتز این ترکیبات بیش از پیش حس می‌شود بر این اساس در این پروژه با هدف ارایه روش سنتز مناسب تر برای این ترکیبات ابتدا کاتالیزگر اتصال عرضی شده پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) اصلاح شده با نیکل سولفات شش آبه سنتز شده و سپس کاربرد آن در سنتز مشتقات مختلف کروم‌ها مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک (Merck) آلمان و سیگما آلدریج (Sigma-Aldrich) خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته است.

## ۲-۱-۱- اطلاعات عمومی دستگاه های استفاده شده در این پروژه

طیف های تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه اسپکتروفتومتر پراکین-المر RXI محصول کشور آمریکا، طیف های رزونانس مغناطیسی هسته ای پروتون و کربن ( $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$ ) توسط دستگاه مدل AVANCE DRX 300 Bruker Avance DRX-400 Germany MHz، طیف سنج پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه (Shibuya-ku, Japan) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) توسط دستگاه Hitachi S 4160, Japan گرفته شده است. پیشرفت واکنش ها توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحه های سیلیکاژل شرکت مرک و از نوع Silica gel 60 F254 بررسی شد. در کلیه گزارش های مربوط به طیف های  $^1\text{H NMR}$ ، منظور از s (یکتابی)، d (دوتایی)، t (سه تایی)، q (چهار تایی)، quin (پنج تایی) و m (چند تایی) می باشد.

## ۲-۲- روش آزمایش

۲-۲-۱- سنتز کاتالیزگر ناهمگن پلیمری بر پایه پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) دارای اتصالات عرضی ۱،۳-فنیلن دی آمین و فلزدار شده با نیکل سولفات شش آبه

پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) اتصال عرضی شده ی نیکل دار (CPSMA-Ni) در سه مرحله سنتز شد. در مرحله ی اول پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) با روش پلیمریزاسیون رادیکالی از مونومرهای استایرن و مالئیک انیدرید با نسبت مولی ۱:۱ و با استفاده از آغازگر آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل در حلال تترا هیدروفوران براساس روش گزارش شده در مقالات تهیه شد [۱۶]. در مرحله دوم برای ایجاد اتصالات عرضی، در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۳ گرم پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) و ۵۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی همزده شد تا کاملاً حل شود. سپس محلولی از ۱،۳-فنیلن دی آمین (۱/۵ گرم (۱۴ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران) به آن اضافه شد و پس از آن ۱/۰۴ میلی لیتر (۷/۵ میلی مول) تری اتیل آمین به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد و مخلوط در دمای  $78^\circ\text{C}$  تحت گاز نیتروژن به مدت ۵ ساعت باز تقطیر شد. در نهایت رسوب حاصل شده با کاغذ صافی جدا شده و با متانول شستشو داده شد و در دمای  $50^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد خشک گردید.

در مرحله ی سوم، ۴ گرم از کوپلیمر اتصال عرضی شده و ۲ گرم نیکل سولفات شش آبه در ۵۰ میلی لیتر متانول به مدت ۱۰ ساعت باز تقطیر شد و رسوب به کمک کاغذ صافی جدا شد و به منظور خارج کردن نیکل سولفات اضافه یک مرتبه با آب و یک مرتبه با متانول کاملاً شستشو داده شد.

۲-۲-۲- سنتز مشتقات ۲-آمینو-۵-اکسو-۴-آریل-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل در مجاورت

کاتالیزگر پلیمری ناهمگن نیکل دار

مخلوطی از مشتق آلدئید (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول)، دیمدون یا (۳ سیکلو هگزان دی اون (۱ میلی مول) ، کاتالیزگر CPSMA-Ni (g) (۰/۰۵) و ۳ میلی لیتر حلال اتانول در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری با هم مخلوط شدند و بالن در حمام روغن در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. مخلوط واکنش در طول واکنش هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC (با فاز متحرک اتیل استات :  $n$ -هگزان با نسبت ۲ : ۸) دنبال شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش در اتانول داغ حل شد و کاتالیزگر به وسیله ی کاغذ صافی جدا شد. شستشوی کاتالیزگر توسط اتانول داغ تا اطمینان از جدا شدن فرآورده از کاتالیزگر ادامه داشت. سرانجام فرآورده با روش تبلور مجدد در اتانول خالص سازی شد.

۳-۲-۲- تهیه مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۷-هیدروکسی-۴H-بنزو[e]کرومن در حضور کاتالیزگر پلیمری ناهمگن

CPSMA-Ni

مخلوطی از مشتق آلدئید (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول)، رزورسینول (۱ میلی مول)، کاتالیزگر CPSMA-Ni (۰/۰۶ گرم) و ۵ میلی لیتر آب و اتانول به نسبت ۱:۱ در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری با هم مخلوط شدند و بالن در حمام روغن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. مخلوط واکنش در طول واکنش هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC (با فاز متحرک اتیل استات :  $n$ -هگزان با نسبت ۲ : ۸) دنبال شد. پس از اتمام واکنش، حلال (آب و اتانول) به کمک دما تبخیر شد پس از تبخیر حلال به منظور حل شدن محصول به مخلوط واکنش ۵ میلی لیتر اتانول اضافه شد و کاتالیزگر به وسیله ی کاغذ صافی جدا شد. و در پایان فرآورده با روش تبلور مجدد در اتانول خالص سازی شد.

۴-۲-۲- تهیه مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-[H]بنزو[e]کرومن در حضور کاتالیزگر پلیمری ناهمگن CPSMA-Ni

مخلوطی از مشتق آلدئید (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول)، ۱-نفتول یا ۲-نفتول (۱ میلی مول) ، کاتالیزگر CPSMA-Ni (۰/۰۶ گرم) و ۵ میلی لیتر آب و اتانول به نسبت ۱:۱ در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری با هم مخلوط شدند و بالن در حمام روغن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. مخلوط واکنش در طول واکنش هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC (با فاز متحرک اتیل استات :  $n$ -هگزان با نسبت ۲ : ۸) دنبال شد. پس از اتمام واکنش، حلال (آب و اتانول) به کمک دما تبخیر شد پس از تبخیر حلال به منظور حل شدن محصول به مخلوط واکنش ۵ میلی لیتر اتانول اضافه شد و کاتالیزگر به وسیله ی کاغذ صافی جدا شد. و در نهایت فرآورده با روش تبلور مجدد در اتانول خالص سازی شد.

## ۲-۲-۵- داده های طیفی برخی فرآورده ها

۲-آمینو-۴-(۴-نیتروفنیل)-H<sup>۴</sup>-بنزو[h]کرومن-۳-کربونیتریل (4e)

Solid m.p. 237-238°C(Rep. 235-236°C) [17]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ , 3403, 3324 (NH<sub>2</sub>), 3016 (CH aromatic), 2962 (CH), 2190 (C≡N), 1610(C=C), 1102(C-O), <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.16(s, 1H, benzylic), 7.11(d, 1H, *J*=8Hz, aromatic), 7.36 (br, 2H, NH<sub>2</sub>) , 7.54-7.68 (m, 5H, aromatic), 7.91 (d, 1H, *J*=8 Hz, aromatic), 8.20 (d, 1H, *J*=8 Hz, aromatic), 8.27(d, 1H, *J*=8 Hz, aromatic)ppm.

۲-آمینو-۴-(فوران-۲-یل)-H<sup>۴</sup>-بنزو[h]کرومن-۳-کربونیتریل (4h)

Solid m.p. 167-169°C(Rep. 167-168 °C) [17]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ , 3418, 3311 (NH<sub>2</sub>), 3012 (CH aromatic), 2981 (CH), 2193(C≡N), 1620(C=C), 1115(C-O), <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.07(s, 1H, benzylic), 6.27(d, 1H, aromatic), 6.38(d, 1H, *J*=4 Hz, aromatic), 7.24-7.26 (m, 3H, aromatic), 7.53-7.69 (m, 4H, aromatic), 7.93(d, 1H, *J*=8 Hz, aromatic), 8.22(d, 1H, *J*=8 Hz, aromatic)ppm.

۳-آمینو-۱-(۲-کلروفنیل)-H<sup>۱</sup>-بنزو[h]کرومن-۲-کربونیتریل (4j)

Solid m.p. 269-272 °C (Rep. 270-271°C) [17]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ , 3395, 3328 (NH<sub>2</sub>), 3010 (CH aromatic), 2981 (CH), 2194 (C≡N), 1609, 1106, <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.72(s, 1H, benzylic), 6.94-7.04 (m, 1H, aromatic), 7.09 (br, 2H, NH<sub>2</sub>) , 7.18-7.20 (m, 2H, aromatic), 7.35 (d, 1H, *J*=8 Hz, aromatic), 7.41-7.50 (m, 3H, aromatic), 7.63 (d, 1H, *J*=12 Hz, aromatic), 7.93-7.98 (m, 2H, aromatic)ppm.

۲-آمینو-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۴-فنیل-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-H<sup>۴</sup>-کرومن-۳-کربونیتریل (6a)

Solid, m.p. 230-233 °C (Rep. 230-231°C) [17]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3395, 3324 (NH<sub>2</sub>), 3028 (CH, aromatic), 2960 (CH), 2199 (C≡N), 1679 (C=O), 1604 (C=C), 1139(C-O), <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (d, 1H, *J*=16 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.25 (d, 1H, *J*=16 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.46-2.56, (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.174 (s, 1H, benzylic), 7.01 (br, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.13-7.19 (m, 3H, aromatic), 7.26-7.29 (m, 2H, aromatic) ppm.

۲-آمینو ۷و۷-دی متیل ۵-اکسو-۴-(۳،۴،۵-تری متوکسی فنیل)-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-[H]<sup>۴</sup>-کرومن-۳-کربونیتریل(6e)

Solid, m.p. 230-233 °C(Rep. 234-235°C) [27]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3392, 3328 (NH<sub>2</sub>), 3017 (CH, aromatic), 2989 (CH), 2193 (C≡N), 1674 (C=O), 1139(C-O), <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (d, 1H, *J*=16.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.25 (d,

1H,  $J=16.2$  Hz, CH<sub>2</sub>), 2.49-2.55, (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.65 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.17 (s, 1H, benzylic), 6.14(s.2H, aromatic), 7.01 (br, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm.

۲-آمینو-۴-(۴-فلوروفنیل)-۵-اکسو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (6j)

Solid, m.p. 223-225 °C(Rep. 224-225°C) [22]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3396, 3323 (NH<sub>2</sub>), 3012(CH, aromatic), 2989 (CH), 2196 (C≡N), 1674 (C=O), 1139(C-O), <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 1.89-2.02, (m, 2H, CH<sub>2</sub>) , 2.21-238, (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.52-2.68, (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.24(s, 1H, benzylic), , 7.05 (br, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.07-7.15(m,2H, aromatic), 7.19-7.24(m.2H, aromatic) ppm.

۳-آمینو-۴-(۳-نیتروفنیل)-۵-اکسو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (6k)

223-225 °C(Rep. 224-225°C) [22]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3388, 3339 (NH<sub>2</sub>), 3009(CH, aromatic), 2991 (CH), 2195 (C≡N), 1689 (C=O), 1130(C-O), <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 1.88-2.02, (m, 2H, CH<sub>2</sub>) , 2.22-238, (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.63-2.66, (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.45(s, 1H, benzylic), , 7.20 (br, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.61 (t,1H,  $J=7.8$ Hz, aromatic), 7.70 (d,1H,  $J=7.8$ Hz, aromatic) 8.02-8.10(m.2H, aromatic) ppm.

۲-آمینو-۴-(۴-هیدروکسی فنیل)-۵-اکسو-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (6l)

Solid, m.p. 245-247 °C(Rep. 244-246°C) [22]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3386, 3337 (NH<sub>2</sub>), 3011(CH, aromatic), 2992 (CH), 2193 (C≡N), 1688 (C=O), 1131(C-O), <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 1.84-1.99, (m, 2H, CH<sub>2</sub>) , 2.25-230, (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.60-2.62, (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.11(s, 1H, benzylic), 7.71 (d,1H,  $J=8.4$ Hz, aromatic), 6.93-6.98(m.4H, aromatic), 9.27(br, 1H, OH) ppm.

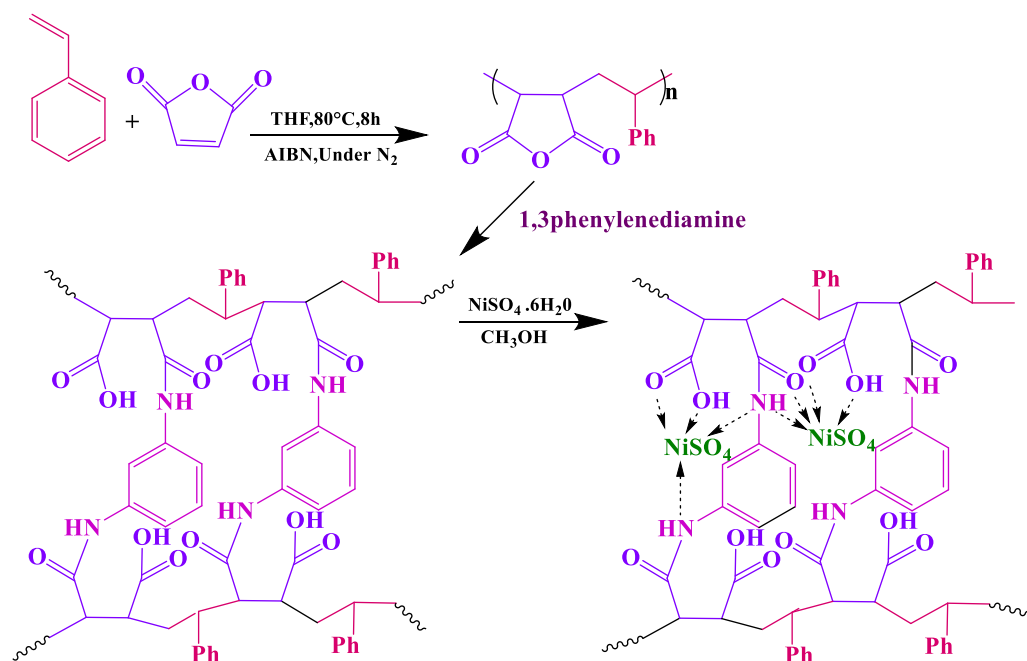
۲-آمینو-۴-(۲،۴-دی کلروفنیل)-۵-هیدروکسی-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (8c)

Solid, m.p. 255-257 °C(Rep. 256-258°C) [20]; FTIR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3498, 3403, 3324 (NH<sub>2</sub>), 3015(CH, aromatic), 2990 (CH), 2196 (C≡N), 1613(C=C), 1131(C-O), <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 5.14(s, 1H, benzylic), 6.42 (d, 1H, aromatic), 6.49(q, 1H,  $J=4$ Hz, aromatic), 6.72(d, 1H,  $J=12$ Hz, aromatic), 7.01(br, 1H, NH<sub>2</sub>), 7.22(d, 1H,  $J=8$ Hz, aromatic), 7.40(q, 1H,  $J=4$ Hz, aromatic), 7.59(d,1H, aromatic) ppm.

### ۳-بحث و نتیجه گیری

استفاده از پلیمرها به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن برای سنتز ترکیبات آلی به دلیل وجود گروههای عاملی فراوان در زنجیره‌های پلیمری آنها توسعه یافته است، در این پروژه از کوپلیمر اصلاح شده CPSMA-Ni به عنوان نانوکاتالیست کارآمد برای سنتز

مشتقات گوناگونی از کروم‌ها استفاده گردید. مراحل سنتز کوپلیمر اصلاح شده CPSMA-Ni در طرح ۱ نشان داده شده است.



طرح ۱: مراحل سنتز کوپلیمر اصلاح شده CPSMA-Ni

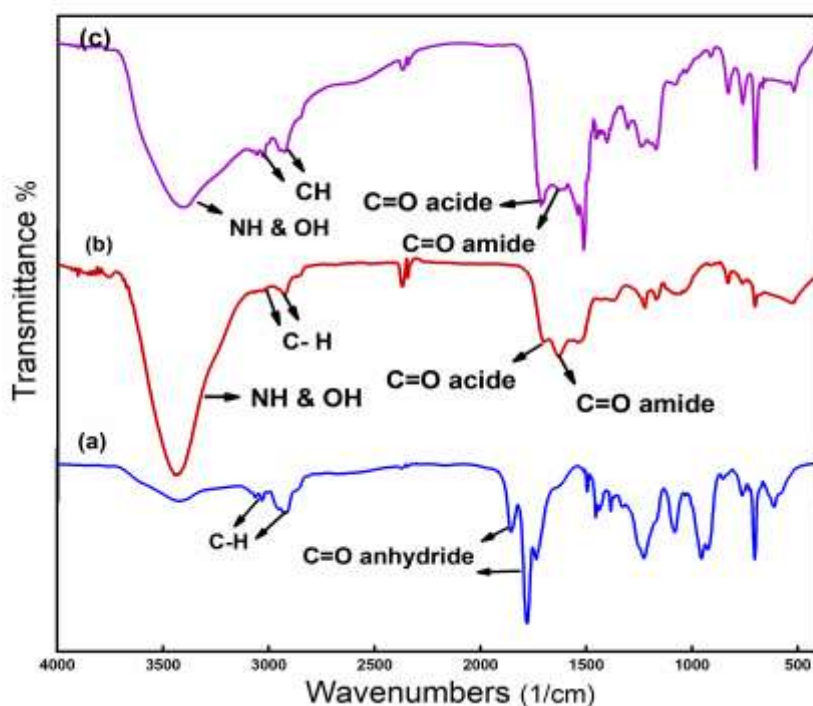
همانگونه که در طرح ۱ آمده است کوپلیمر اصلاح شده در سه مرحله سنتز گردید. ابتدا پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) حاوی گروههای عاملی فعال انیدریدی با روش پلیمریزاسیون رادیکالی از مونومرهای استایرن و مالئیک انیدرید با نسبت مولی ۱:۱ و با استفاده از آغازگر آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل در حلال تترا هیدروفوران براساس روش گزارش شده در مقالات تهیه شد [۱۶]. در مرحله دوم به جهت کاهش حلالیت پلیمر در حلالهای آلی از ایجاد اتصالهای عرضی با استفاده از ۱،۳-فنیلن دی آمین در واکنش با گروههای انیدریدی استفاده شد و در مرحله نهایی به جهت اصلاح کاتالیزور و تقویت خصلت کاتالیزگری، پلیمر اتصال عرضی شده با نیکل سولفات ۶ آبه واکنش داده شد که در آن با کمپلکسی که بین یون نیکل با گروههای عاملی نیتروژندار و اکسیژندار موجود در کوپلیمر این یون روی پلیمر تثبت شد به طوری که از طریق شستشو با حلالهای مختلف تغییری در میزان نیکل موجود از طریق انحلال در این حلالها ایجاد نشد. کوپلیمر اصلاح شده با روشهای زیر شناسایی گردید.

### ۳-۱- شناسایی و بررسی ساختار کاتالیزگر CPSMA-Ni

پس از سنتز کاتالیزگر بری شناسایی آن از روشهای مختلف طیف سنجی استفاده شده که در این بخش به این روشها می پردازیم.

## ۳-۱-۱- بررسی طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

طیف های FTIR مربوط به (a) پلی(استایرن-کو-مالئیک انیدرید)، (b) کوپلیمر اتصال عرضی شده و (c) کوپلیمر اتصالات عرضی شده نیکل دار در شکل ۱ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود در طیف مربوط به پلی(استایرن-کو-مالئیک انیدرید) (a) ارتعاشات کششی بالاتر از  $3000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-H حلقه فنیلی، ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن  $\text{C}=\text{O}$  گروه انیدریدی به ترتیب در محدوده  $1850 \text{ cm}^{-1}$  و  $1775 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی C-O-C در محدوده  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. حذف ارتعاشات کششی  $\text{C}=\text{O}$  انیدریدی در طیف مربوط به پلیمر دارای اتصالات عرضی، نشان دهنده باز شدن حلقه انیدرید است. علاوه بر این ظاهر شدن یک قله در ناحیه  $3200 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی N-H آمیدی است که با ارتعاشات کششی O-H اسیدی همپوشانی کرده است. وجود یک قله در ناحیه  $1650 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه  $\text{C}=\text{O}$  آمیدی، نشان دهنده ایجاد اتصال عرضی در ساختار پلیمر می باشد. در طیف (c) که مربوط به مرحله سوم تهیه کاتالیزگر است، به دلیل کوئوردینه شدن نیکل با گروه های کربونیل و نیتروژن آمیدی و اکسیژن گروه های اسیدی نوار جذبی آنها کاهش پیدا می کند. که آن را می توان دلیلی بر اصلاح و اتصال نیکل کاتیونی به اکسیژن های این گروه ها دانست.

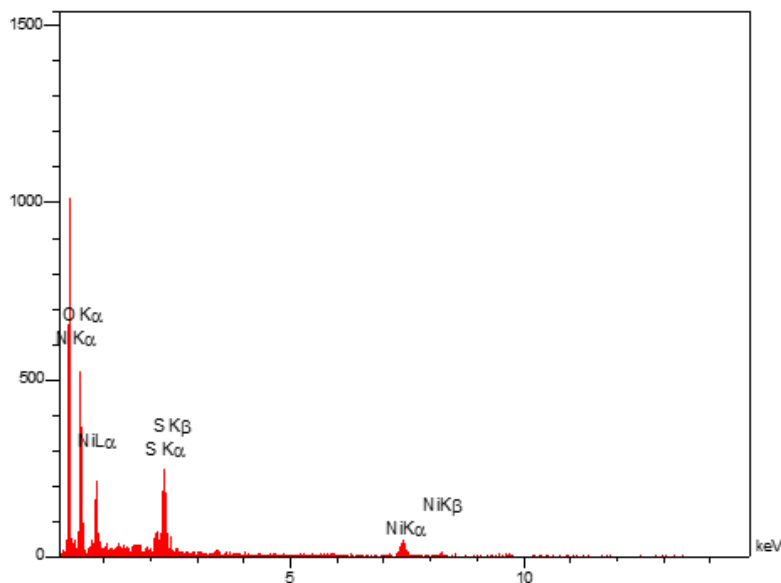


شکل ۱: طیف مادون قرمز (a) پلی(استایرن-کو-مالئیک انیدرید)، (b) کوپلیمر اتصال عرضی شده و (c) کوپلیمر اتصالات عرضی شده نیکل دار



## ۳-۱-۲- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

به منظور تایید حضور نیکل در ساختار کاتالیزگر و درصد ترکیب دیگر عناصر سازنده‌ی کاتالیزگر از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد (شکل ۲). قله‌های مربوط به عناصر نیکل، گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و کربن در شکل ۲ دیده می‌شود. همچنین درصد عناصر تشکیل دهنده‌ی کاتالیزگر CPSMA-Ni در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج جدول ۱ و شکل ۲ حکایت از سنتز موفقیت آمیز این کاتالیزگر پایه پلیمری دارد.



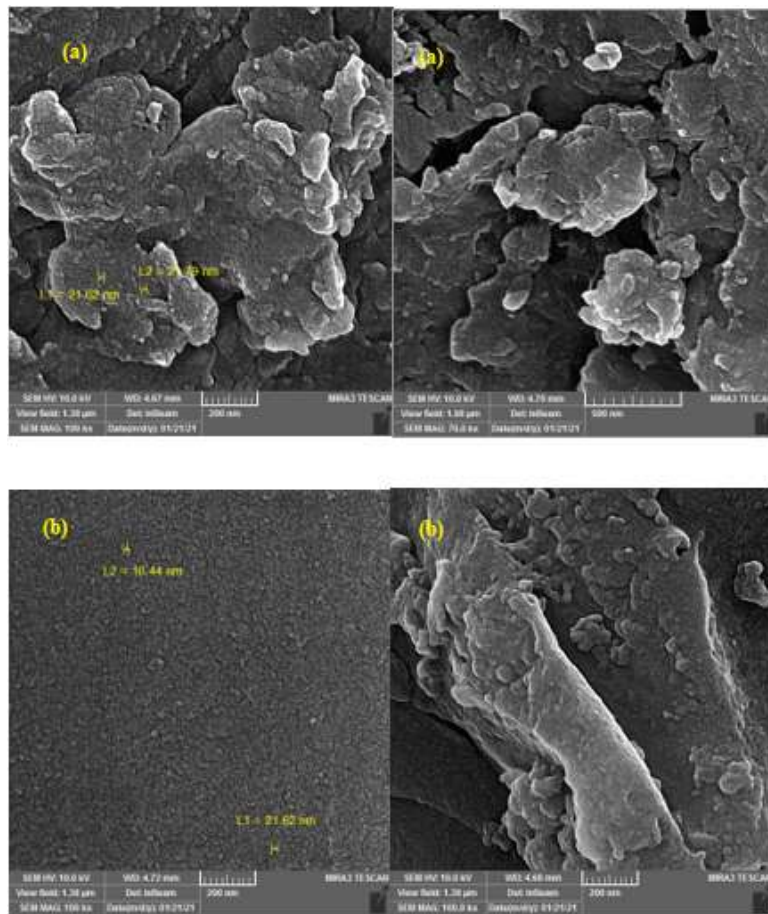
شکل ۲: طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) کاتالیزر CPSMA-Ni

جدول ۱: داده‌های به دست آمده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مربوط به کاتالیزگر CPSMA-Ni

Elements	W%	A %
C	49.92	0.2328
N	10.67	0.0135
O	31.96	0.0631
S	2.77	0.0236
Ni	4.68	0.0356
Total	100.00	0.3687

## ۳-۱-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

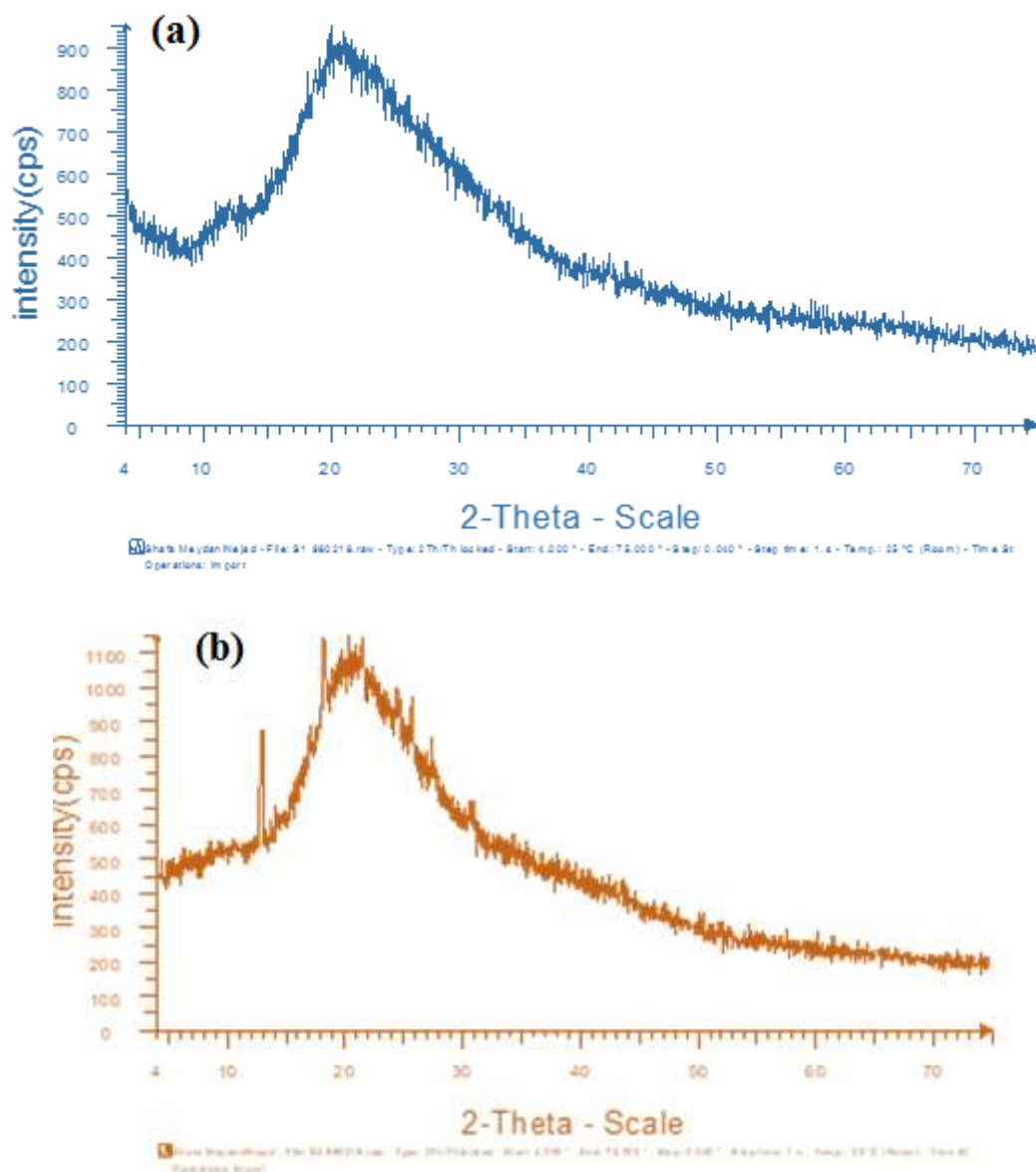
برای مطالعه ریخت ساختاری کاتالیزگر از تصاویر FESEM استفاده شد. شکل ۳، تصاویر FESEM مربوط به پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) (a) و کاتالیزگر اتصال عرضی شده نیکل دار (b) با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر حکایت از تغییر در ریخت کوپلیمر قبل و بعد از اصلاح دارد بطوری که اندازه متوسط ذرات کوپلیمر قبل و بعد اصلاح به ترتیب ۱۰۰ و ۱۳۰ نانومتر می‌باشند.



شکل ۳: تصاویر FESEM پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) (a) و کاتالیزگر اتصال عرضی شده نیکل دار (b)

### ۳-۱-۴- طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

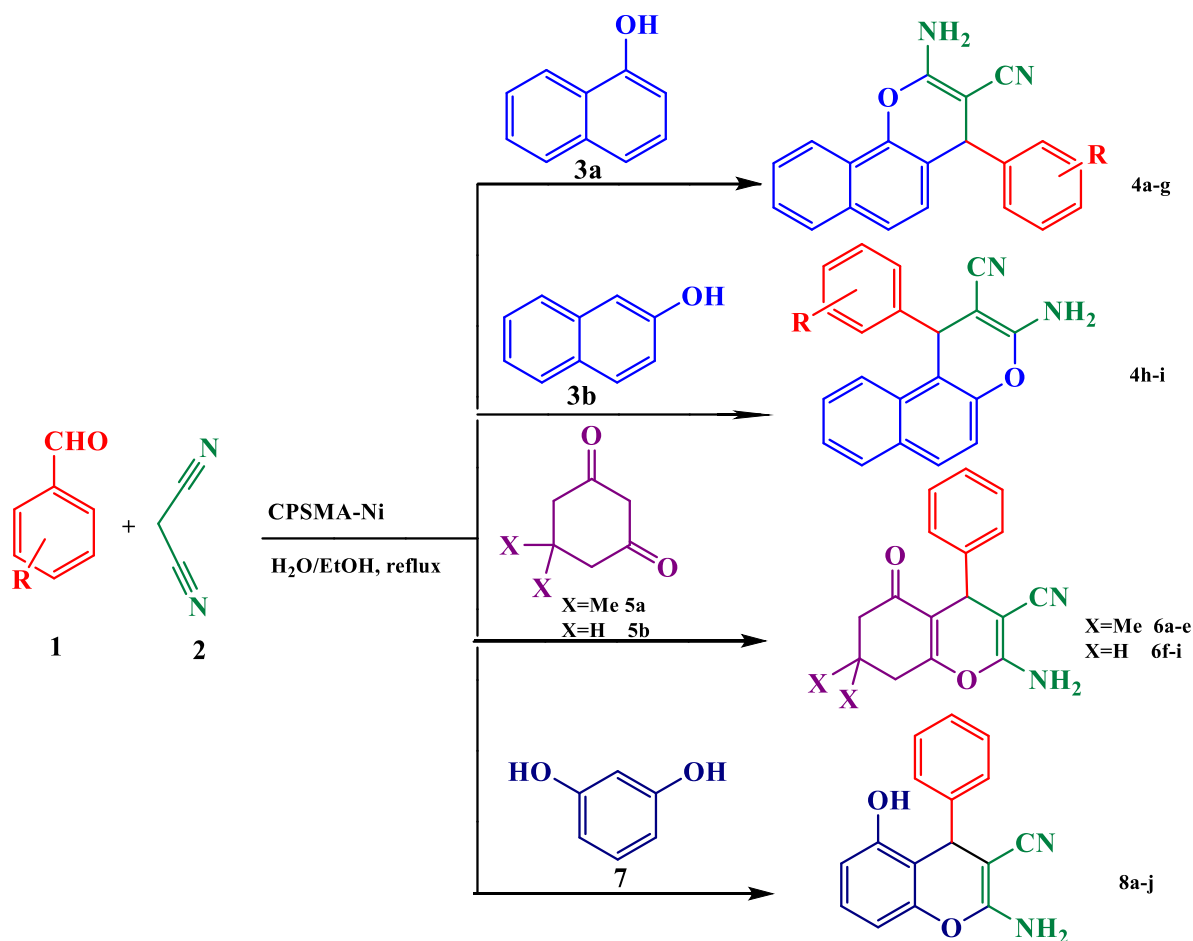
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به مربوط به پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) (a) و کاتالیزگر اتصال عرضی شده نیکل دار (b) را نشان می دهد. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس قبل و بعد از اصلاح کوپلیمر نشان می دهد که هیچ تغییری در ماهیت کوپلیمر رخ نداده است و کوپلیمر قبل و بعد از اصلاح ماهیت بی نظم دارد.



شکل ۴: طیف XRD پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) (a) و کاتالیزگر اتصال عرضی شده نیکل دار (b)

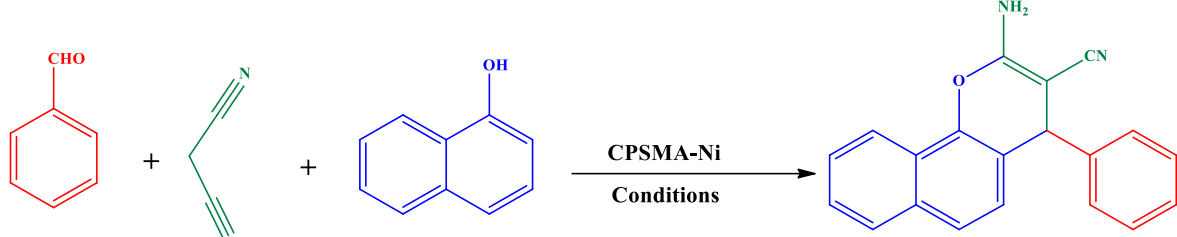
### ۳-۲- ارزیابی خاصیت کاتالیزگری CPSMA-Ni در سنتز مشتقات گوناگون کرومن

پس از شناسایی کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزگری CPSMA-Ni برای سنتز مشتقات کرومن بررسی شد. سنتز کرومنها از واکنش بین مشتقات مختلف آلدهیدی و مالونونیتریل با نفتولها، رزورسینول و یا سیکلوهگزامید اونها در مجاورت کاتالیزگر CPSMA-Ni به سرانجام رسید. واکنشهای کلی در طرح ۲ آورده شده است.



طرح ۲: سنتز مشتقات مختلف کرومن در مجاورت کاتالیزگر

در ابتدا برای تهیه مشتقات مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-بنزو[e]کرومن با استفاده از نفتولها، از بنزالدهید و آلفانفتول و مالونونیتریل در حضور مقادیر مختلف کاتالیزگر، دما و حلال های آب، اتانول، کلروفرم، تتراهیدروفوران و شرایط بدون حلال برای به دست آوردن شرایط بهینه استفاده شد. که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده میشود بهترین نتیجه در دمای ۱۰۰ °C در حلال آب و اتانول با نسبت ۱:۱ و ۰/۰۶ گرم از کاتالیزگر تحت شرایط بازروانی به دست آمد.

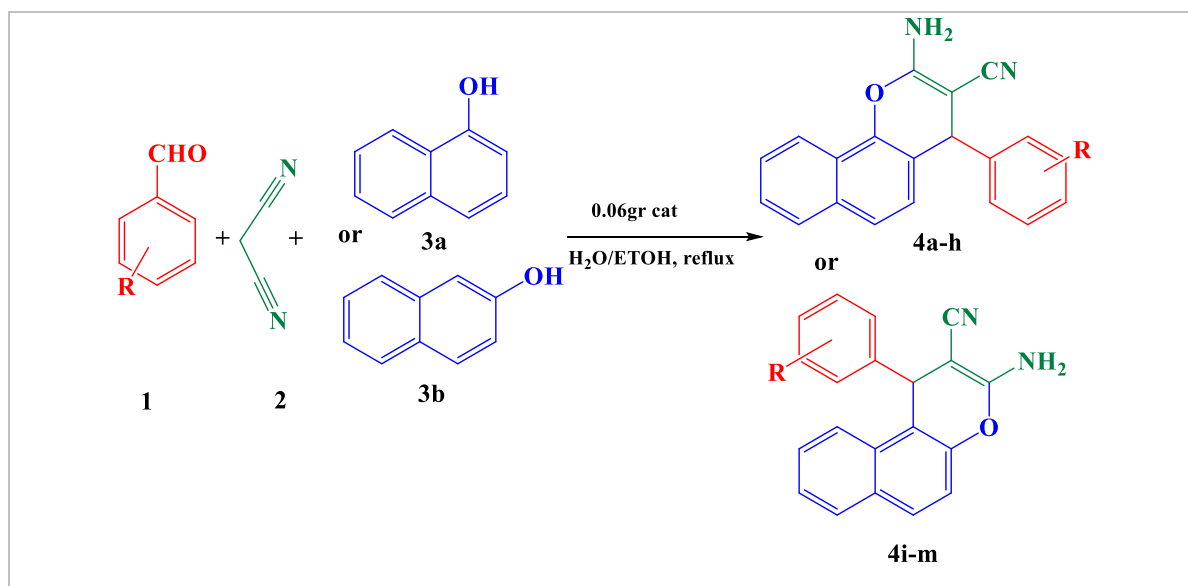
جدول ۲. شرایط بهینه برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-بنزو[e]کرومن در حضور کاتالیزگر CPSMA-Ni<sup>الف</sup>


بازده % <sup>ب</sup>	زمان/h	دما/°C	کاتالیزگر	حلال	ردیف
۲۰	۸	باز تقطیر	۰/۰۳	اتانول	۱
۵۰	۸	باز تقطیر	۰/۰۳	آب	۲
۱۰	۸	باز تقطیر	۰/۰۳	تتراهیدروفوران	۳
۷۵	۱:۳۰	۱۰۰	۰/۰۳	آب/اتانول (1:1)	۴
۲۰	۸	باز تقطیر	۰/۰۳	کلروفرم	۵
۶۰	۸	۱۰۰	۰/۰۳	-	۶
۳۰	۸	-	۰/۰۳	آب/اتانول (1:1)	۷
۷۵	۳:۳۰	۸۰	۰/۰۳	آب/اتانول (1:1)	۸
۷۵	۱:۳۰	باز تقطیر	۰/۰۳	آب/اتانول (1:1)	۹
۸۹	۱:۲۰	باز تقطیر	۰/۰۵	آب/اتانول (1:1)	۱۰
۹۲	۱	باز تقطیر	۰/۰۶	آب/اتانول (1:1)	۱۱

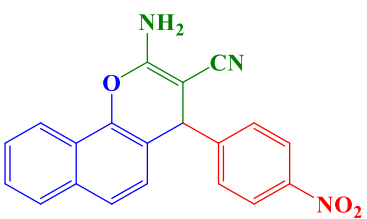
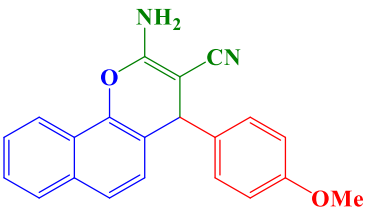
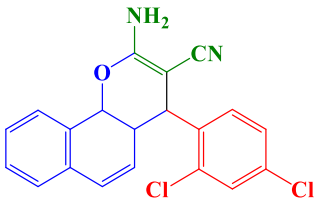
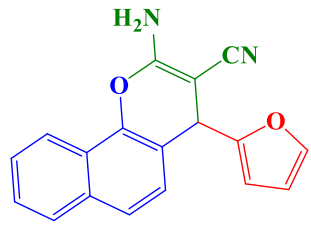
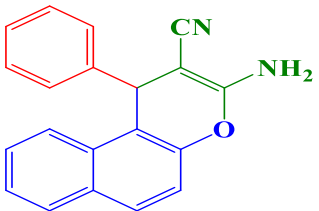
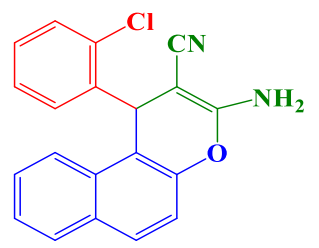
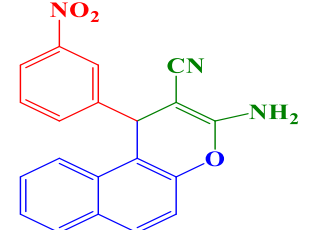
<sup>الف</sup> شرایط واکنش: از مشتق بنزآلدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، ۱-نفتول (۱ mmol)، کاتالیزگر CPSMA-Ni و شرایط متفاوت <sup>ب</sup> بازده پس از جداسازی و خالص سازی بدست آمده است

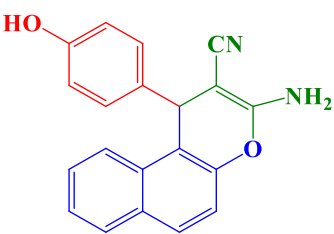
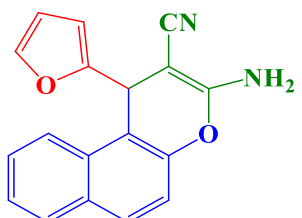
پس از به دست آوردن شرایط بهینه‌ی واکنش، مشتقات متفاوتی از ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-بنزو[e]کرومن‌ها از طیف گوناگونی از آلدهیدها شامل گروه های کشنده و دهنده با بازده خوب تا عالی سنتز شد نتایج در جدول ۳ ارائه شده است همانطور که مشاهده میشود آلدهیدهای دارای گروه کشنده مثل گروه نیترو (مانند ۴-نیترو) بازده بهتری نسبت به گروههای دهنده‌ها داشته اند. از طرفی در این مطالعه مشخص شد بازده مشتقات تهیه شده از واکنش آلدهید، مالو نیتریل و ۱-نفتول بیشتر از آلدهید، مالو نیتریل و ۲-نفتول می باشد با توجه به نتایج آورده شده در جدول ۳ مشتق ردیف ۳ و ۴ تهیه شده با آلدهید ۳-نیترو و ۲-کلرو در واکنش با ۱ نفتول زمان کمتر و بازده بیشتری نسبت به مشتقات ردیف ۱۰ و ۱۱ که از آلدهید ۳-نیترو و ۲-کلرو در واکنش با ۲-نفتول تهیه شده‌اند دارند.

جدول ۳. سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-بنزو[H]-[e] کرومن در حضور کاتالیزگر CPSMA-Ni



ردیف	فراورده الف	زمان (دقیقه)	بازده (درصد) %	نقطه ذوب	نقطه ذوب گزارش شده
۱	4a	۶۰	۹۵	۲۱۰-۲۱۲	۲۱۵-۲۱۸ [۱۷]
۲	4b	۵۰	۹۰	۲۳۲-۲۳۴	۲۳۱-۲۳۲ [۱۷]
۳	4c	۵۰	۹۲	۲۱۲-۲۱۴	۲۱۱-۲۱۲ [۱۷]
۴	4d	۵۰	۹۴	۲۳۹-۲۴۲	۲۴۰-۲۴۱ [۱۸]

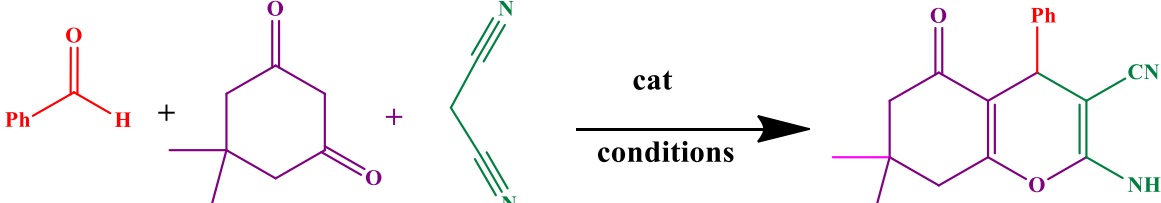
۲۳۵-۲۳۶									
[۱۷]	۲۳۷-۲۳۸	۹۶	۶۰	4e		۵			
۱۸۷-۱۸۹									
[۱۸]	۱۸۹-۲۰۰	۸۸	۶۰	4f		۶			
۲۱۴-۲۱۲									
	۲۱۰-۲۱۳	۹۴	۴۵	4g		۷			
۱۶۷-۱۶۸									
[۱۷]	۱۶۷-۱۶۹	۹۰	۵۵	4h		۸			
۲۷۷-۲۷۹									
[۱۷]	۲۷۸-۲۸۰	۹۲	۴۵	4i		۹			
۲۷۰-۲۷۱									
[۱۷]	۲۶۹-۲۷۲	۹۳	۶۰	4j		۱۰			
۲۳۸-۲۴۰									
[۱۷]	۲۳۶-۲۳۹	۸۵	۷۵	4k		۱۱			

۲۲۳-۲۲۶ [۲۵]	۲۲۹-۲۳۱	۸۷	۶۰	4l		۱۲
۲۲۳-۲۲۴ [۱۷]	۲۲۱-۲۲۳	۹۰	۶۰	4m		۱۳

الف شرایط واکنش: از مشتق آلدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، ۱-نفتول یا ۲-نفتول (۱ mmol)، کاتالیزگر CPSMA-Ni (۰/۰۶ gr) و ۵ میلی لیتر آب و اتانول به نسبت ۱:۱ بازده پس از جداسازی و خالص سازی بدست آمده است

در گام بعدی این پروژه فعالیت کاتالیستی CPSMA-Ni در واکنش سه جزیی دیمدون یا ۱ و ۳-سیکلوهگزان دی اون با انواع متفاوتی از آلدهیدهای آروماتیک و مالونونیتریل برای سنتز مشتقات دیگری از کرومنها بررسی شد. برای به دست آوردن شرایط بهینه، واکنش بنزآلدهید با مالونونیتریل و دیمدون در شرایط دمایی و حلال‌های متفاوت و مقادیر متفاوتی از کاتالیزگر بررسی شد. نتایج در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. شرایط بهینه برای واکنش دیمدون، مالونونیتریل و بنزآلدهید در حضور کاتالیزگر CPSMA-Ni<sup>الف</sup>

						
ردیف	حلال	کاتالیزگر	°C/دما	دقیقه/زمان	% بازده <sup>b</sup>	
۱	اتانول	۰/۰۳	باز تقطیر	۴۵	۹۰	
۲	آب	۰/۰۳	باز تقطیر	۹۰	۷۰	
۳	تتراهیدروفوران	۰/۰۳	باز تقطیر	۷۰	۵۰	
۴	کلروفرم	۰/۰۳	باز تقطیر	۵۵	۶۵	
۵	بدون حلال	۰/۰۳	باز تقطیر	۱۲۰	۶۰	
۶	اتانول	۰/۰۳	۵۰	۳۵	۹۰	
۷	اتانول	۰/۰۳	۶۰	۳۵	۹۰	
۸	اتانول	۰/۰۳	۸۰	۳۰	۹۰	
۹	اتانول	۰/۰۵	۵۰	۲۰	۹۵	
۱۰	اتانول	۰/۰۶	۵۰	۱۵	۹۸	

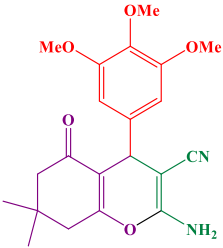
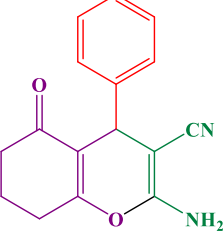
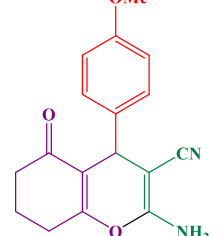
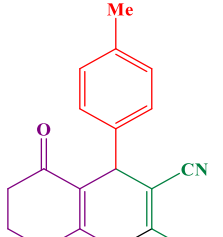
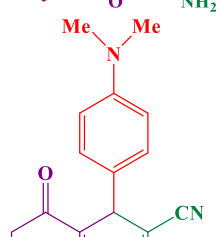
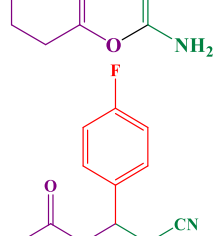
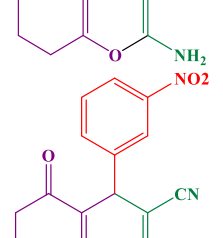
الف شرایط واکنش: از مشتق آلدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، دیمدون یا ۳ و ۱-سیکلوهگزان دی ان (۱ mmol)، کاتالیزگر CPSMA-Ni<sup>b</sup> بازده پس از جداسازی و خالص سازی بدست آمده است.



این واکنش در مدت زمان کوتاه و بازده عالی با ۰/۰۶ گرم از کاتالیزگر CPSMA-Ni انجام شد. همانطور که در جدول ۵ مشاهده میشود واکنش در مدت زمان کوتاه و بازده عالی با طیف گسترده‌ای از آلدئیدها، حاوی استخلاف‌های الکترون کشنده و دهنده به فرآورده‌ی مورد نظر تبدیل شده اند

جدول ۵. مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران‌ها در حضور کاتالیزگر CPSMA-Ni

ردیف	فرآورده الف	زمان (دقیقه)	بازده (درصد) <sup>ب</sup>	نقطه ذوب	نقطه ذوب گزارش شده
۱	6a	۱۵	۹۸	۲۳۰-۲۳۲	۲۳۰-۲۳۱ [۱۷]
۲	6b	۱۵	۹۵	۲۲۳-۲۲۵	۲۱۸-۲۲۰ [۲۶]
۳	6c	۱۰	۹۴	۲۰۸-۲۱۰	۲۱۰-۲۱۲ [۲۸]
۴	6d	۲۰	۹۲	۲۰۳-۲۰۵	۲۰۷-۲۰۷ [۲۱]

۲۴۷-۲۴۹ [۲۷]	۲۴۷-۲۴۸	۹۵	۲۵	6e		۵
۲۳۷-۲۳۹ [۲۱]	۲۳۳-۲۳۵	۹۴	۲۰	6f		۶
۲۰۵-۲۰۷ [۲۱]	۲۰۳-۲۰۶	۹۲	۳۰	6g		۷
۲۲۵-۲۲۶ [۲۱]	۲۲۸-۲۲۹	۹۰	۳۰	6h		۸
۲۲۳-۲۲۴ [۲۱]	۲۲۵-۲۲۸	۸۶		6i		۹
		۹۶	۱۰	6j		۱۰
۲۲۴-۲۲۵ [۲۲]	۲۲۳-۲۲۵	۹۲	۱۵	6k		۱۱

۲۴۴-۲۴۶  
[۲۲]

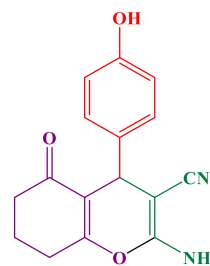
۲۴۵-۲۴۷

۹۳

۲۵

61

۱۲



الف شرایط واکنش: از مشتق آلدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، دیمدون یا ۳-سیکلوهگزان دی ان (۱ mmol)، کاتالیزگر CPSMA-Ni (۰/۰۶ gr) و ۳ میلی لیتر اتانول در دمای ۵۰°C، ۳ بازده پس از جداسازی و خالص سازی بدست آمده است.

همانگونه که از نتایج جدول ۵ مشاهده می شود تفاوت زیادی بین واکنشگری سیکلوهگزادی اون و دیمدون وجود ندارد و آلدهیدهای مختلف واکنش پذیری خوبی در این واکنش نشان داده اند و فراورده های کرومونی را با بازده بالا تولید کرده اند. در بخش بعدی بررسی خاصیت کاتالیزگری CPSMA-Ni در واکنش سه جزئی یک ترکیب فعال فنلی دیگر نظیر رزورسینول با آلدهیدهای آروماتیک و مالونونیتریل بررسی شد. شرایط بهینه برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۷-هیدروکسی -۴- H- بنزو [e] کرومن در حضور کاتالیزگر CPSMA-Ni در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۶ شرایط بهینه برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۷-هیدروکسی -۴- H- بنزو [e] کرومن در حضور کاتالیزگر CPSMA-Ni در حضور کاتالیزگر CPSMA-Ni

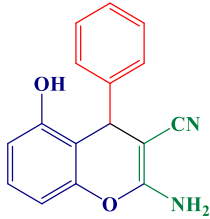
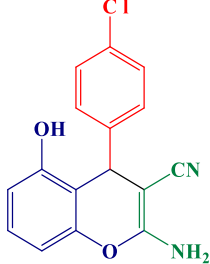
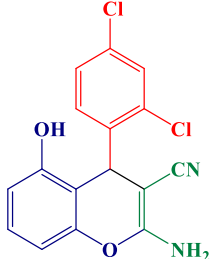
۱	۷	۲	cat condition			۱۲
بنزده % <sup>b</sup>	زمان/h	دما/°C	کاتالیزگر	حلال	ردیف	
۳۰	۶	باز تقطیر	۰/۰۳	اتانول	۱	
۵۰	۶	باز تقطیر	۰/۰۳	آب	۲	
-	۶	باز تقطیر	۰/۰۳	تتراهیدروفوران	۳	
۷۰	۱:۳۰	باز تقطیر	۰/۰۳	(۱:۱) آب/ اتانول	۴	
۱۰	۶	باز تقطیر	۰/۰۳	کلروفرم	۵	
۴۰	۶	۱۰۰	۰/۰۳	-	۶	
۲۰	۶	-	۰/۰۳	(۱:۱) آب/ اتانول	۷	
۶۰	۴	۸۰	۰/۰۳	(۱:۱) آب/ اتانول	۸	
۸۵	۱:۱۰	باز تقطیر	۰/۰۵	(۱:۱) آب/ اتانول	۹	
۹۰	۴۵ min	باز تقطیر	۰/۰۶	(۱:۱) آب/ اتانول	۱۰	

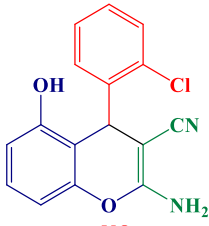
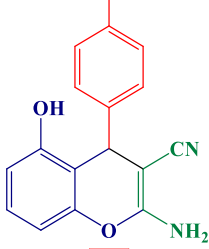
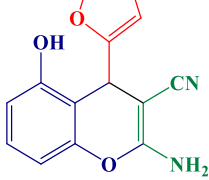
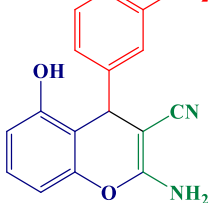
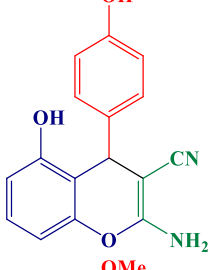
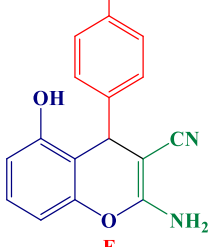
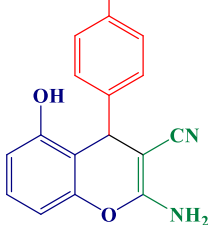
شرایط واکنش الف: از مشتق بنز آلدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، رزورسینول (۱ mmol)، کاتالیزگر CPSMA-Ni و شرایط متفاوت. ۳ بازده پس از جداسازی و خالص سازی بدست آمده است.

همانگونه که در جدول ۶ مشهود است شرایط بهینه شامل مقدار کاتالیزور ۰/۰۶ گرم، حلال آب و اتانول نسبت یک به یک، دمای تقطیر برگشتی و نسبت مساوی مولی ۱:۱:۱ از مواد اولیه می باشد. این مشتقات مانند مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-[H]بنزو [e]کرومن برای انجام واکنش در زمان کمتر نیاز به دمای بالا و حلال آب و اتانول به نسبت ۱:۱ دارد و واکنش در غیاب کاتالیزگر در زمان طولانی هم انجام نشد.

با توجه به این شرایط و با استفاده از آلدهیدهای متعدد واکنش انجام شده و در جدول ۷ مشتقات سنتز شده ی ۲-آمینو-۳-سیانو-۷-هیدروکسی-۴-H-بنزو [e]کرومن ارایه شده است.

جدول ۷- سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۷-هیدروکسی-۴-H-بنزو [e]کرومن در حضور کاتالیزگر CPSMA-Ni

ردیف	فرآورده الف	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)	نقطه ذوب	نقطه ذوب گزارش شده
۱		۴۵	۹۰	۲۲۸-۲۳۰	۲۳۰-۲۳۱ [۱۷]
۲		۲۵	۹۲	۲۱۰-۲۱۱	۲۰۸-۲۰۹ [۱۷]
۳		۲۰	۹۵	۲۵۵-۲۵۷	۲۵۶-۲۵۸ [۲۰]

۹۴-۹۵ [۱۷]	۹۷-۹۹	۸۹	۳۰	8d		۴
۱۶۶-۱۶۸ [۱۸]	۱۶۵-۱۶۷	۹۲	۲۵	8e		۵
۱۹۰-۱۹۲ [۱۸]	۱۹۰-۱۹۱	۹۰	۴۰	8f		۶
۱۶۷-۱۶۹ [۱۸]	۱۷۰-۱۷۲	۸۹	۳۰	8g		۷
۲۵۰-۲۵۲ [۱۸]	۲۴۹-۲۵۰	۹۵	۳۰	8h		۸
۱۱۰-۱۱۲ [۱۸]	۱۱۲-۱۱۴	۸۷	۴۵	8i		۹
۱۸۶-۱۸۸ [۱۹]	۱۸۶-۱۸۷	۸۹	۳۰	8j		۱۰

شرایط واکنش الف: از مشتق آلدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، رزورسینول (۱ mmol)، کاتالیزگر CPSMA-Ni (۰/۰۶ gr) و ۵ میلی لیتر آب و اتانول به نسبت ۱:۱ در شرایط باز تقطیر،<sup>۳</sup> بازده پس از جداسازی و خالص سازی بدست آمده است.

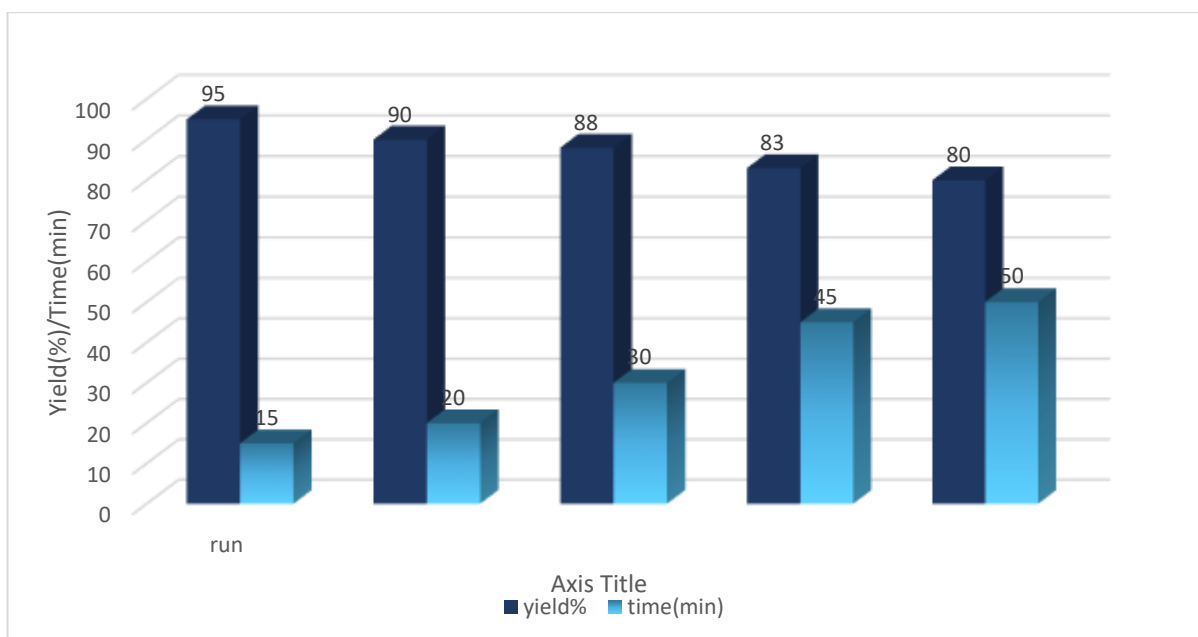
بر اساس نتایج جدول ۷، مشتقات دارای گروه های الکترون کشنده واکنش پذیری بیشتری دارند و بازده مناسب و شرایط ملایم از دیگر نتایج این جدول می باشد.

بررسی تاثیر کاتالیزگر در واکنشهای متعدد منجر به سنتز کرومونها نشان داد که این کاتالیزور قابلیت و کارایی بالایی برای این واکنش دارد و می توان از آن برای سنتز کرومونها و سایر ترکیبات با ساختار مشابه بخوبی استفاده نمود.

### ۳-۳ بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزگر و استفاده مجدد از آن

قابلیت بازیابی کاتالیزگر ناهمگن یک مسئله بسیار اساسی برای عملکرد آن است. آزمایش بازیابی برای واکنش بنزالدهید (۱ میلی مول)، دی مدون (۱ میلی مول) و مالونونیتریل (۱ میلی مول) در شرایط بهینه تعیین شده، انجام شد. نتایج در (نمودار ۱) نمایش داده شده است. در پایان هر واکنش کاتالیزگر با اتانول کاملا شستشو شده و در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  خشک شد و همانطور که در این طرح نشان داده شده است از کاتالیزگر CPSMA-Ni تا پنج دوره می توان با بازده خوب بدون تغییر قابل توجه خلصت کاتالیزگری استفاده نمود.

#### نمودار ۱. بازیابی کاتالیزگر



#### خلاصه

کاتالیزگر اتصال عرضی شده پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) در این پروژه با نیکل سولفات شش آبه برای بررسی میزان تاثیر آن در سنتز کرومونها به عنوان کاتالیزگر اصلاح شد پلیمریزاسیون استایرن و مالئیک انیدرید در ابتدا کوپلیمر مد نظر را به دست داد. سپس کوپلیمر حاصل با استفاده از ۳،۱-فنیلن دی آمین اتصال عرضی شد و در نهایت کوپلیمر اتصال عرضی شده با نیکل سولفات اصلاح شد. این کاتالیز باروشهای طیف سنجی مختلفی نظیر FTIR، EDX، XRD و FESEM مورد

بررسی و شناسایی قرار گرفت. به منظور بررسی خصوصیات کاتالیزگری پلیمر اصلاح شده با نیکل سولفات، سنتز انواع مختلف مشتقات ۲-آمینو -H<sub>4</sub>-کرومن با استفاده از واکنش مشتقات آلدهید با مالونونیتریل در مجاورتسیکلوهگزادی اون، رزورسینول و یا نفتول مورد بررسی قرار گرفت. ۲-آمینو -H<sub>4</sub>-کرومن در شرایط ملایم با بازده خوب تا عالی (۸۵٪ تا ۹۶٪) سنتز شدند. این کاتالیزور ناهمگن پلیمری عملکرد خوبی در سنتز مشتقات کرومن داشت. این کاتالیزور را می توان بدون پیش فعال سازی بازیابی و تا ۵ بار متوالی، بدون کاهش قابل توجه کارایی آن استفاده کرد.

#### ۴-تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه دامغان صمیمانه تشکر مینمایند.

#### ۵- مراجع

- [1]. V. Chiroli, M. Benaglia, A. Puglisi, R. Porta, RP. Jumde and A. Mandoli, *Green Chem.* **16** (2014) 2798.
- [2]. A. Akelah and DC. Sherrington, *Chem Rev.* **81** (1981) 557.
- [3]. M. Baghayeri, EN. Zare and R. Hasanzadeh, *Mater Sci Eng.* **39** (2014) 213.
- [4]. J. Gil-Moltó, S. Karlström and C. Nájera. *Tetrahedron.* **61** (2005) 12168.
- [5]. A. Maleki, J. Rahimi, Z. Hajizadeh and M. Niksefat, *J.Organomet.Chem.* **881** (2019) 58.
- [6]. A. Maleki, P. Zand, Z. Mohseni and R. Firouzi-Haji, *Nano-Struct. Nano-Objects.* **16** (2018) 31.
- [7]. M. Mamaghani, RH. Nia, F. Tavakoli and P. Jahanshahi, *Curr. Org. Chem.* **22** (2018) 1704.
- [8]. K. William, K. Shailaja, J. Songchun, Z. Hong, Z. Jianghong, J. Shaojuan, X. Lifen, C. Candace, D. Re´ al, B. Nancy, V. Louis, C. Sylvie, D. Jennifer, A. Giorgio, L. Denis, L. Serge, G. Henriette, T. Ben, D. John and X.C Sui, *Med. Chem. Lett.* **15** (2005) 4745.
- [9]. SJ. Mohr, MA, Chirigos, FS. Fuhrman and JW. Pryor, *Cancer Res.* **35** (1975) 3750.
- [10]. Sh. Abdolmohammadia and S. Balalaie, *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 3299.
- [11]. MM. Khafagy, AHFA. El-Wahab, FA. Eid and AM. El-Agrody, *Farmaco.* **57** (2002) 715
- [12]. AH. Bedair, HA. Emam, NA. El-Hady, KAR. Ahmed and AM. El-Agrody, *Farmaco,* **56** (2002), 965.
- [13]. A. Mart´inez-Grau and JL. Marco, *Chem. Lett.* **7** (1997) 3165.
- [14]. MM. Ahmed, MB. El-Saghier, BK. Naili, NA. Rammash and MK. Saleh Khaled, *Arkivoc.* (2007) 83
- [15]. S. Khaksar, A. Rouhollahpour and S. MohammadzadehTales, *J. Fluor.Chem.* **141** (2012) 11.(
- [16]. PN. Moghadam and EN. Zareh, *e-Polymers,* **10** (2010).
- [17]. D. Tahmassebi, JE. Blevins and SS. Gerardot, *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019) e4807.
- [18]. MG. Dekamin and M. Eslami, *Green Chem.* **16** (2014), 4914.

- [19]. SR. Kale, SS. Kahandal, AS. Burange, MB. Gawande and RV. Jayaram, *Catal. Sci. Technol.* **3** (2013) 2050.
- [20]. J. Safari, Z. Zarnegar and M. Heydarian, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85** (2012) 1332.
- [21]. R. Rahnamafa, L. Moradi and M. Khoobi, *Res. Chem. Intermed.* (2020) 1.
- [22]. MG. Dekamin, SZ. Peyman, Z. Karimi, S. Javanshir, MR. Naimi-Jamal and M. Barikani, *Int.J. Biol. Macromol.* **87** (2016) 172.
- [23]. TS. Jin, JC. Xiao, SJ. Wang and TS. Li, *ULTRASON SONOCHEM.* **11** (2004) 393.
- [24]. H. Kiyani and F. Ghorbani, *J. Saudi Chem.Soc.* **18** (2014) 689.
- [25]. F. Khorsi Damghani, SA. Pourmousavi, and H. Kiyani, *H. Applied Chemistry.* **14** (2014) 109.
- [26]. MA. Zolfigol, N. Bahrami-Nejad, F. Afsharnadery and S. Baghery, *J. Mol. Liq.* **221** (2016) 851.
- [27]. VM. Joshi, RL. Magar, PB. Throat, SU. Tekale, BR. Patil, MP. Kale and RP. Pawar, *Chin. Chem. Lett.* **25** (2014) 455.
- [28] K. Aswin, SS.Mansoor, K Logaiya, SPN. Sudhan, VS. Malik, and H. Ramadoss, *RES CHEM INTERMEDIAT.* **40** (2014) 2583.