

سنتز یک مرحله‌ای و چند جزئی پیروول‌های چهاراستخلافی با استفاده از کاتالیزور

سیلیکا مولیبدیک اسید تحت شرایط بدون حلال

مهناز فراچی*، بهادر کرمی، مهدیه داوودی

یاسوج - دانشگاه یاسوج - دانشکده علوم - گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۲۰ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۶/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۱۸

چکیده

مشتقات مختلفی از پیروول‌های چهار استخلافی طی یک واکنش چند جزئی و یک مرحله‌ای بین ترکیبات α -هیدروکسی کتون (مشتقات بنزوئین)، مالونونیتریل و آمونیوم استات تحت شرایط بدون حلال، به آسانی و با بازده بالا تولید شدند. در این واکنش سیلیکا مولیبدیک اسید (SMA) به‌عنوان کاتالیزور اسید جامد قابل بازیافت، سبز، کارآمد و مفید مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیزور سیلیکا-مولیبدیک-اسید (SMA) تهیه شده با استفاده از روش‌های شناسایی فلورسانس پرتوی ایکس (XRF)، پراش پرتوی ایکس (XRD) و نیز طیف FT-IR مورد شناسایی قرار گرفت. از مزایای این روش سنتزی می‌توان به زمان کوتاه واکنش، بازده بالای محصولات و قابلیت بازیافت کاتالیزور اشاره کرد. فواید ذکر شده این روش را به یک روش سنتزی مفید برای تهیه ی راحت مشتقات مختلف پیروول با مواد اولیه مختلف تبدیل کرده است.

کلمات کلیدی: پیروول‌های چهار استخلافی، α -هیدروکسی کتون، مالونونیتریل، آمونیوم استات، سیلیکا مولیبدیک اسید، واکنش‌های چندجزئی.

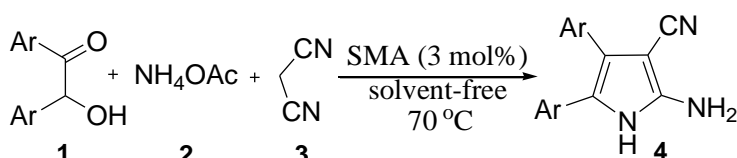
۱- مقدمه

با توجه در طی دو دهه اخیر، کاتالیزورهای ناهمگن نشاندن شده بر روی بسترهای جامد، توجه بسیاری را به خود معطوف نموده‌اند. این کاتالیزورهای ناهمگن، به دلیل فعالیت و گزینش‌پذیری بالا، قابلیت بازیافت، سازگاری با محیط زیست و سمیت کم برای انسان و سایر موجودات زنده، به عنوان جایگزینی مناسب برای کاتالیزورهای همگن کلاسیک جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند [۱-۳]. در تهیه این کاتالیزورهای ناهمگن، از بسترهای جامد متعددی از جمله سیلیکا، زغال، آلومینا و انواع پلیمرها استفاده می‌شود. در این بین، ویژگی‌هایی هم‌چون وجود سطح فعال بالا، پایداری حرارتی و مکانیکی بالا و همچنین ارزان و در دسترس بودن سیلیکا، استفاده از این ماده به عنوان بستر کاتالیزوری را مطلوب می‌سازد [۴-۶]. علاوه بر این، امکان اضافه کردن گروه‌های آلی بر روی سطح سیلیکا، به منظور ایجاد مراکز کاتالیزوری متعدد، اهمیت گسترش کاتالیزورهای نشاندن شده بر روی سیلیکا را دوچندان می‌کند [۷، ۸].

پیروول‌ها بخش اصلی ساختار ترکیبات طبیعی متعددی از قبیل کلروفیل، ویتامین B12 و بسیاری از آنزیم‌های سیتوکروم را تشکیل می‌دهند [۱۰،۹]. علاوه بر این، پیروول‌ها حدواسط‌های ارزشمندی در سنتز ترکیبات آلی می‌باشند. با سنتز داروهایی هم‌چون تولمتین، آتروواستاتین و تالیماستین، بیش از پیش به اهمیت پیروول‌ها پی برده شد [۱۱-۱۳]. پتانسیل بالای این حلقه‌های نیتروژن‌دار در سنتز داروها و ترکیبات زیستی متعدد، گسترش روش‌های سنتزی جدید به منظور دست یابی به مشتقات جدید پیروول را به موضوع مورد علاقه بسیاری از محققین بدل نموده است [۱۴-۱۶].

در این راستا، روش‌های سنتزی متعددی برای تهیه پیروول‌ها گزارش شده است که اغلب آن‌ها معایبی نظیر بازده پایین، زمان زیاد واکنش، استفاده از حلال‌های سمی آلی و سخت و پرهزینه بودن فرآیند آزمایشگاهی را دارند. بنابراین، طراحی روشی نوین، بهینه، سبز و ارزان در شرایط ملایم و با استفاده از کاتالیزوری کارآمد و سازگار با محیط زیست هدف این پژوهش قرار گرفت [۱۷-۱۹].

یکی از چالش‌های اصلی در شیمی مدرن، طراحی واکنش‌های شیمیایی کارآمد با بیش‌ترین بازده و کمترین مراحل سنتزی است که انجام آن‌ها را در کم‌ترین زمان ممکن میسر باشد. در این راستا، واکنش‌های چندجزیی به ابزاری سودمند در زمینه شیمی آلی و شیمی دارویی تبدیل شده‌اند [۲۰،۲۱]. در این نوع واکنش‌ها، از تراکم سه یا تعداد بیش‌تری از ترکیب‌های واکنش‌دهنده، به طور هم‌زمان، محصولاتی تشکیل می‌شوند که شامل بخش‌های اصلی از همه مواد اولیه می‌باشند [۲۲]. واکنش‌های چندجزیی در مقایسه با واکنش‌های چند مرحله‌ای، اغلب به زمان کم‌تری نیاز داشته و با بازده بالاتری انجام می‌پذیرند. بنابراین، به انرژی و نیروی انسانی کم‌تری نیاز داشته و از لحاظ اقتصادی مطلوب‌تر می‌باشند. علاوه بر این، قابلیت تشکیل ساختارهای پیچیده و پیوندهای چندگانه طی یک مرحله، نیاز به شرایط ملایم و ساده جهت انجام واکنش و نیز سازگاری با محیط زیست موجب شده تا واکنش‌های چند جزیی در زمینه سنتز ترکیبات دارویی و مولکول‌های زیستی مورد توجه قرار بگیرند [۲۳-۲۵]. در این کار، کاتالیزور اسید جامد سیلیکا مولیبدیک اسید (SMA) به عنوان کاتالیزوری کارآمد در سنتز مشتقات پیروول چهار استخلافی طی یک واکنش چند جزیی، بین ترکیبات α -هیدروکسی کتون (مشتقات بنزوئین)، مالونونیتریل و آمونیوم استات، به کار گرفته شده است.



شکل ۱- واکنش سنتز مشتقات پیروول چهار استخلافی در حضور کاتالیزور سیلیکامولیبیدیک اسید (SMA).

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد شیمیایی حلال‌ها و معرف‌های مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند

۲-۲-دستگاه‌های مورد استفاده

به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل F254-60 و لامپ فرابنفش استفاده شده است. دمای ذوب محصولات سنتز شده با دستگاه نقطه‌ی ذوب کراس اندازه‌گیری شده است. طیف IR توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز شیمادزو مدل 470 و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گزارش شده است. همچنین طیف‌های $^1\text{H NMR}$ توسط دستگاه اسپکترواسپین بروکر با قدرت ۴۰۰ مگاهرتز و طیف‌های $^{13}\text{C NMR}$ با دستگاه اسپکترواسپین بروکر با قدرت ۱۰۰ مگاهرتز به دست آمده است.

۲-۳-روش عمومی سنتز مشتقات پیرول چهار استخلافی

جهت تهیه پیرول مورد نظر، کاتالیزور MSA (۳ مول درصد) به مخلوطی شامل α -هیدروکسی کتون (۱ میلی‌مول)، مالونیتریل (۱ میلی‌مول) و آمونیوم استات (۴ میلی‌مول) اضافه شده و در شرایط بدون حلال در دمای 70°C هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) در مخلوطی از اتیل استات و نرمال هگزان (۲:۱) پیگیری گردید. پس از کامل شدن واکنش به منظور جداسازی کاتالیزور، به مخلوط واکنش اتیل استات داغ اضافه شده و سپس مخلوط حاصل صاف شد. در مرحله ی بعدی، رسوب حاصل از واکنش در اتانول داغ تبلور مجدد گردید و محصول مورد نظر با با بازده خوب تا عالی حاصل گردید.

۲-۴- داده های طیفی برخی محصولات به دست آمده

۲-آمینو-۵،۴-دی فنیل-۱H-پیرول-۳-کربونیتریل (جدول ۳، ردیف ۱)

IR (KBr): ν 3465, 3442, 3315, 2215, 1650 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.26-7.35 (m, 4H) 7.41-7.49 (m, 5H) 7.63 (s, 1H) 7.84 (d, 2H, J = 9.9 Hz) 9.63 (s, 1H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 89.51, 105.20, 113.99, 125.48, 128.38, 128.48, 128.58, 128.72, 128.83, 132.04, 139.00, 164.55, 169.23 ppm; Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3$: C, 78.74; H, 5.05; N, 16.20. Found: C, 78.65; H, 5.16; N, 16.11.

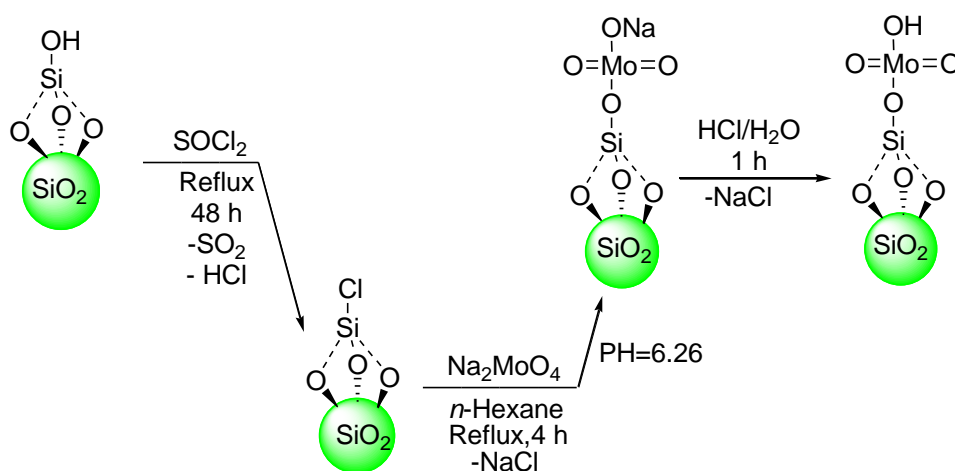
۲-آمینو-۵،۴-بیس(۳-کلروفنیل)-۱H-پیرول-۳-کربونیتریل (جدول ۳، ردیف ۵)

IR (KBr): ν 3369, 3195, 2200, 1633, 1592 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7.55-7.58 (m, 4H), 7.71-7.74 (m, 4H), 7.90 (s, 2H), 13.39 (s, 1H) ppm; $^{13}\text{CNMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 128.34,

128.40, 129.19, 129.30, 129.37, 131.07, 131.15, 131.20, 133.09, 133.21, 133.27, 133.38, 133.72, 133.76, 133.82, 166.56, 166.62 ppm; Anal. Calcd. for $C_{17}H_{11}Cl_2N_3$: C, 62.21; H, 3.38; N, 12.80. Found: C, 62.31; H, 3.27; N, 12.89.

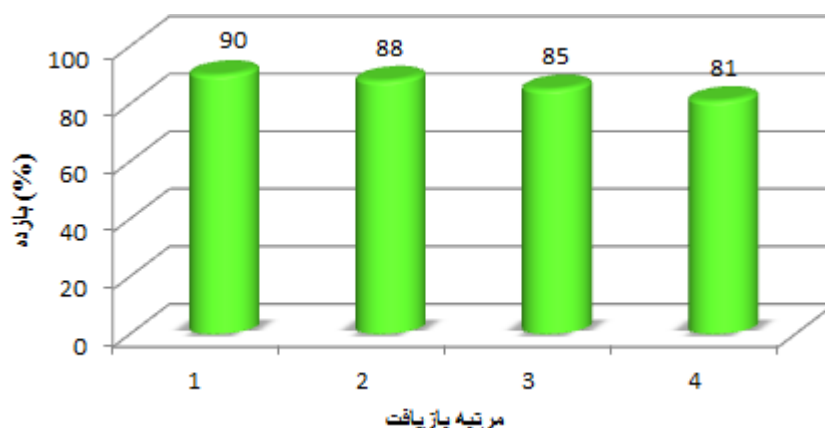
۲-۵- روش تهیه و بازیافت کاتالیزور MSA

در یک بالن ته گرد مجهز به مبرد و لوله خشک کننده، به ۱۰ میلی گرم از سیلیکاژل ۶۰ که قبلاً در کوره و در دمای $120^{\circ}C$ و تحت خلأ خشک شده است، مقدار ۴۰ میلی لیتر از تیونیل کلرید افزوده می‌شود. مخلوط حاصل در حضور کلسیم کلرید (به عنوان آب‌گیر)، به مدت ۴۸ ساعت تحت شرایط برگشتی قرار می‌گیرد. سپس، مخلوط واکنش صاف شده و سیلیکا کلرید حاصل به صورت پودر خاکستری رنگی جدا شده و در یک ظرف در بسته نگهداری می‌شود. به منظور تهیه کاتالیزور سیلیکا مولیبدیک اسید، مقدار ۶ گرم از سیلیکا کلرید تهیه شده و $3/7$ گرم سدیم مولیبدات به ۱۰ میلی لیتر نرمال هگزان افزوده می‌شوند. مخلوط واکنش تحت شرایط برگشتی قرار می‌گیرد. پس از ۴ ساعت واکنش کامل شده و مخلوط واکنش صاف شده، با استفاده از آب شسته شده و خشک می‌گردد. در ادامه، این مخلوط در حضور ۴۰ میلی‌لیتر HCl (۱/۰ نرمال) به مدت یک ساعت به هم زده می‌شود. در نهایت کاتالیزور SMA مورد نظر، پس از صاف شدن، شست‌وشو با آب و خشک شدن آماده می‌گردد (شکل ۶).



شکل ۶- تهیه کاتالیزور MSA.

به منظور بازیافت و استفاده مجدد این کاتالیزور، پس از جدا شدن آن از واکنش الگو، به وسیله کلروفرم شسته شده و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای $120^{\circ}C$ قرار گرفته تا به طور کامل خشک شود. کاتالیزور بازیافت شده، مجدداً تا چهار مرتبه در واکنش الگو مورد استفاده قرار گرفته و محصول مورد نظر را با کاهش اندکی در بازده واکنش، تولید نموده است (نمودار ۱).



نمودار ۱. قابلیت باز یافت کاتالیزور در مراتب پیاپی واکنش سنتز پیرولها.

۳- بحث و نتیجه گیری

در راستای مطالعات قبلی خود با رویکرد گسترش کاربرد کاتالیزورهای مختلف در سنتز ترکیبات هتروسیکل، در این پژوهش نیز ابتدا به تهیه کاتالیزور سیلیکا مولیبدیک اسید پرداخته شد، سپس، کاربرد آن در تهیه پیرول‌های چهار استخلافی مورد بررسی قرار گرفته است.

شناسایی کاتالیزور سیلیکامولیبدیک اسید (SMA) تهیه شده، با روش‌های فلوروسانس پرتوی ایکس (XRF)، پراش پرتوی ایکس (XRD) و نیز طیف FT-IR صورت گرفت.

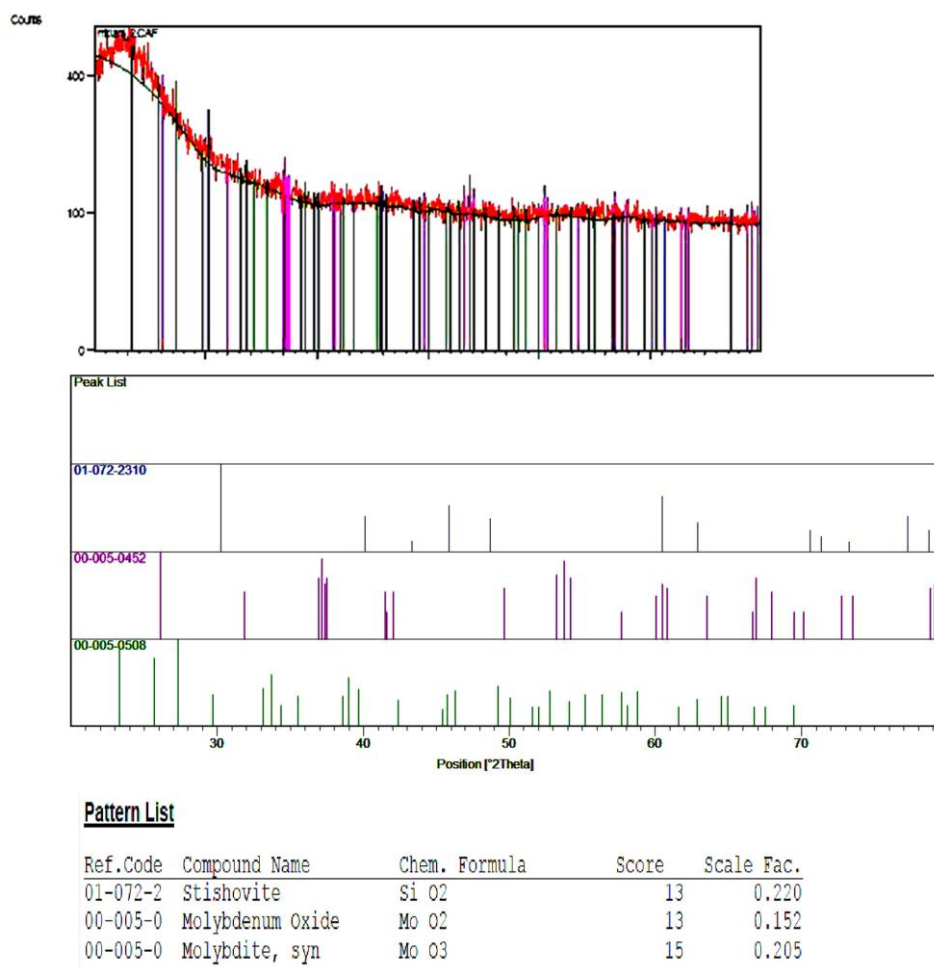
داده‌های فلوروسانس پرتوی ایکس (XRF) در جدول ۱ آمده است. همان گونه که از داده‌های این جدول برمی آید، ترکیب بندی کاتالیزور به صورت ۷۱/۱۴ درصد وزنی SiO_2 و ۲۵/۶۲ درصد وزنی MoO_4 می باشد.

جدول ۱. داده‌های XRF مربوط به SMA.

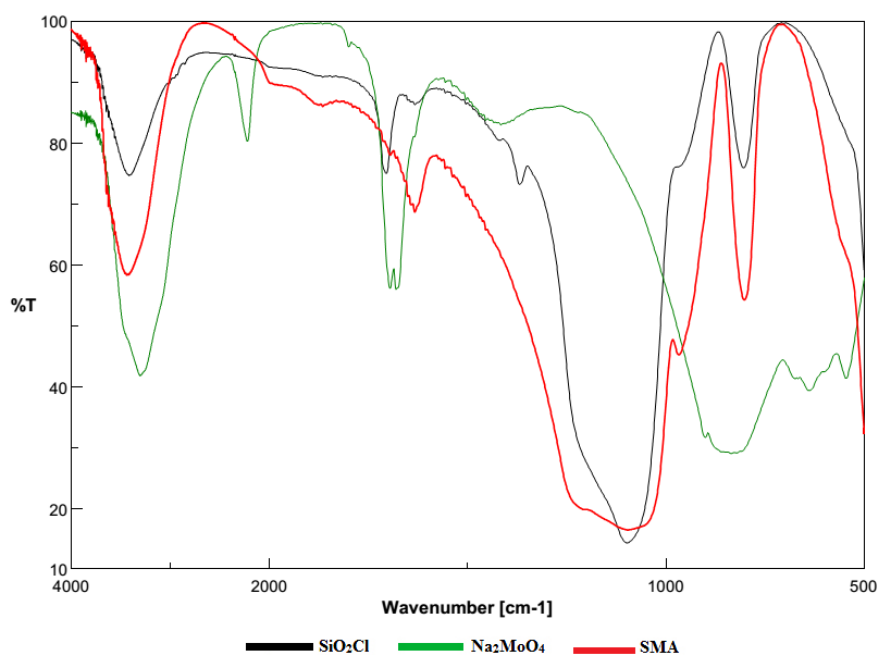
ترکیب	درصد وزنی
SiO_2	۷۱/۱۴
MoO_4	۲۵/۶۲
Na_2O	۱/۹۰
Cl	۰/۴۶۰
ZnO	۰/۳۵۵
CaO	۰/۲۸۹
Fe_2O_3	۰/۰۴۶
Al_2O_3	۰/۰۴۵
CuO	۰/۰۲۷
GeO_2	۰/۰۲۳
MnO	۰/۰۲۲
TiO_2	۰/۰۲۲
کل	۹۹/۹۵
ترکیب	۷۱/۱۴

شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) برای سیلیکا مولیبدیک اسید را نشان می‌دهد که در آن فاز بلوری مولیبدیک اسید نشانده شده بر روی بستر بی شکل سیلیکا، به صورت یک پیک پهن در ناحیه 2θ 23° (θ درجه می‌باشد) به خوبی نمایان است. وجود سه پیک در ناحیه $40^\circ - 35^\circ$ در طیف پراش پرتوی ایکس را می‌توان به حضور MoO_3 در کاتالیزور و نیز اتصال آن با سیلیکاژل نسبت داد [۲۶]. طیف‌های FT-IR مربوط به سدیم مولیبدات بدون آب، سیلیکا کلرید و سیلیکا مولیبدیک اسید در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. نوارهای جذبی در 1634 ، 1086 و 800 cm^{-1} در طیف مربوط به کاتالیزور، وجود پیوندهای $\text{SiO}_2\text{-Cl}$ و هم‌چنین گروه MoO_4 را تایید می‌کند.

مقدار مولیبدیک اسید نشانده شده بر روی SiO_2 با استفاده از دو روش زیر اندازه‌گیری شد: الف) تیتراسیون با سود سوزآور ۱ نرمال (واکنش خنثی شدن اسید و باز) و ب) محاسبه اختلاف وزنی بین اسید جامد اولیه که کلرید از دست داده و سیلیکا مولیبدیک اسید جدید. پس از انجام این دو آزمایش مشخص شد که ۱ گرم از کاتالیزور شامل 0.49 گرم از گروه OMoO_3H می‌باشد. با توجه به وزن مولکولی MoO_4H (161 مول/گرم)، می‌توان نتیجه گرفت که ۱ گرم از کاتالیزور معادل 0.25 میلی‌مول پروتون می‌باشد.



شکل ۲- الگوی XRD مربوط به SMA.



شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به ترکیبات SiO_2Cl ، Na_2MoO_4 و SMA.

در ادامه به بررسی کاربرد کاتالیزور تهیه شده، در سنتز ترکیبات پیرولی چهار استخلافی می‌پردازیم. برای دستیابی به این مهم، ابتدا ترکیبات α -هیدروکسی کتون‌های مختلف (مشتقات بنزوئین)، با استفاده از آلدهیدهای آروماتیک تجاری موجود، طی تراکم بنزوئین، با بازده بالا تهیه شدند [۲۷]. در مرحله بعد، جهت بهینه سازی شرایط واکنش، واکنش سه جزیی بین بنزوئین (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل (۱ میلی‌مول) و آمونیوم استات (۴ میلی‌مول)، به عنوان واکنش‌الگو انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲. شرایط بهینه برای سنتز پیرولی‌های چهار استخلافی^۱.

بازده ^۲ (%)	شرایط	مقدار کاتالیزور (مول درصد)	کاتالیزور	ردیف
۱۰	بدون حلال / 120°C	۵	HCl	۱
۱۳	بدون حلال / 120°C	۱۰	HCl	۲
۳	بدون حلال / 120°C	۱۵	HCl	۳
۷	بدون حلال / 120°C	۵	H_2SO_4	۴
۱۵	بدون حلال / 120°C	۱۰	H_2SO_4	۵
۵	بدون حلال / 120°C	۱۵	H_2SO_4	۶
۳۲	بدون حلال / 100°C	۵	ZnCl_2	۷
۳۰	متانول / 60°C	۵	ZnCl_2	۸
۳۷	بدون حلال / 100°C	۱۰	ZnCl_2	۹

۲۸	متانول/ 60°C	۱۰	ZnCl_2	۱۰
۲۰	بدون حلال/ 100°C	۲۰	ZnCl_2	۱۱
۱۷	بدون حلال/ 90°C	۵	TiO_2	۱۲
۳۵	بدون حلال/ 90°C	۱۰	TiO_2	۱۳
۲۶	بدون حلال/ 90°C	۲۰	TiO_2	۱۴
۷۸	بدون حلال/ 70°C	۲	SMA	۱۵
۹۰	بدون حلال/ 70°C	۳	SMA	۱۶
۷۰	متانول/ 70°C	۳	SMA	۱۷
۶۷	بدون حلال/ 70°C	۵	SMA	۱۸
۶۰	متانول/ 70°C	۵	SMA	۱۹
۷۱	آب و متانول/ 70°C	۳	SMA	۲۰
۵۹	اتیل استات/ 70°C	۳	SMA	۲۱

آ- واکنش بین بنزویین (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل (۱ میلی‌مول) و آمونیوم استات در مدت زمان ۹۰ دقیقه انجام شده است.

ب- بازده جداسازی شده.

به منظور بهینه‌سازی مقدار آمونیوم استات، مقادیر مختلفی از آمونیوم استات تحت شرایط بهینه (بدون حلال و در دمای 70°C برای سنتز پیروول‌های چهار استخلافی به کار گرفته شد. نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۳ خلاصه شده است.

جدول ۳- مقدار بهینه‌ی آمونیوم استات در سنتز پیروول‌های چهار استخلافی^۱

بازده (%)	مقدار آمونیوم استات (میلی‌مول)	ردیف
۲۰	۱	۱
۴۵	۲	۲
۶۰	۳	۳
۷۰	۴	۴
۵۴	۵	۵

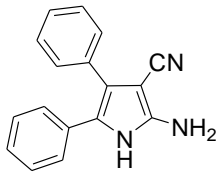
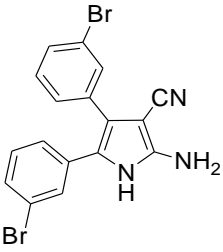
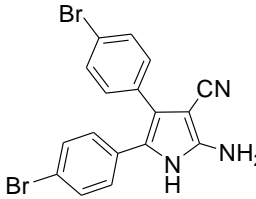
آ- واکنش بین بنزویین (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل (۱ میلی‌مول) و آمونیوم استات در شرایط بدون حلال و دمای 70°C در مدت ۹۰ دقیقه انجام شده است.

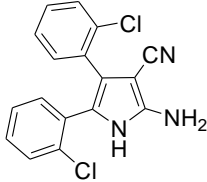
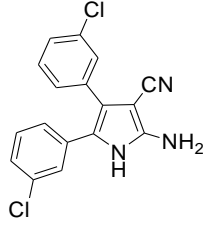
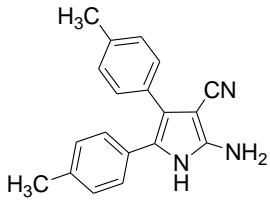
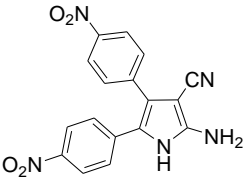
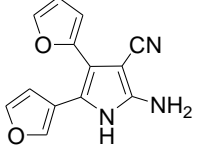
براساس نتایج به دست آمده، مشخص شد که واکنش با استفاده از ۴ میلی‌مول آمونیوم استات در حضور ۳ مول درصد از SMA در دمای 70°C و در شرایط بدون حلال، بیشینه بازدهی را دارد. به منظور توسعه این روش سنتزی و بررسی اثر استخلاف بر روند واکنش، پیروول‌های مختلف، با به کارگیری α -هیدروکسی کتون‌های متفاوت، تحت شرایط بهینه سنتز شدند. ترکیبات ۲-آمینو-۵،۴-دی آریل-۱H-پیروول-۳-کربونیتریل، با بازدهی بین ۷۵-۹۰٪ به دست آمدند (جدول ۴). گرچه

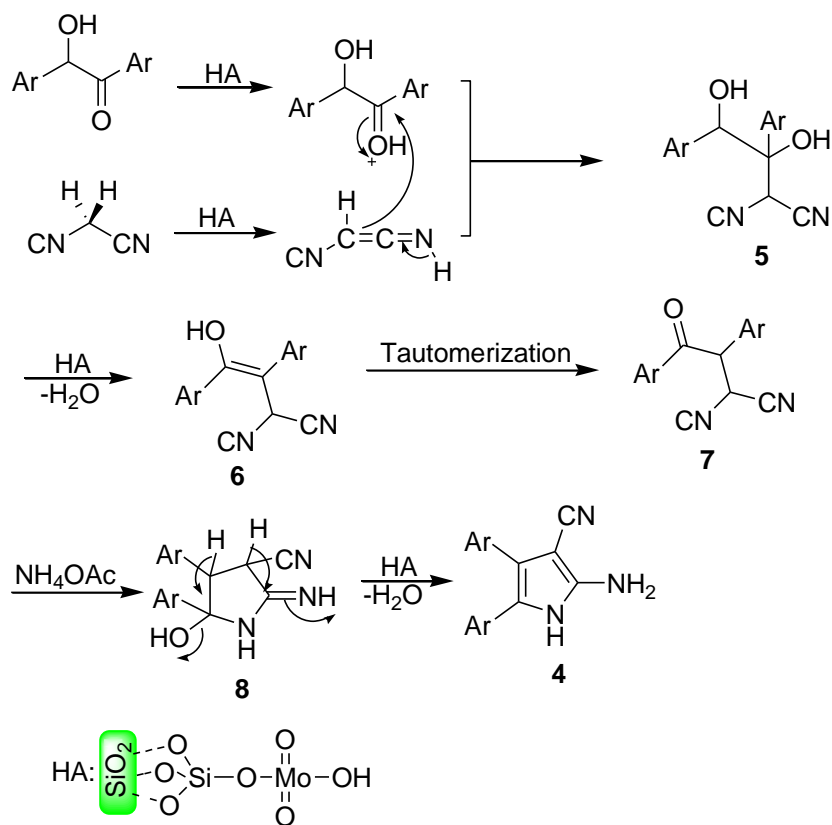
بنزویین‌های دارای استخلاف الکترون دهنده و الکترون کشنده، هر دو منجر به تولید محصولات مورد نظر می‌شوند، اما α - هیدروکسی کتون‌های حامل استخلاف‌های الکترون کشنده سریع تر وارد واکنش می‌شوند. این امر احتمالاً ناشی از افزایش، بار مثبت روی گروه کربونیل در بنزویین‌های حاوی استخلاف‌های الکترون کشنده است که قدرت الکترون دوستی ترکیبات را افزایش می‌دهد.

شکل ۴، مکانیسم پیشنهادی انجام واکنش را نشان می‌دهد. مرحله اول شامل فعال شدن گروه کربونیل بنزویین به وسیله SMA به عنوان اسید برونستد و ایجاد یک مرکز الکترون دوستی فعال می‌باشد. در مرحله بعد، مالونونیتریل فعال شده به بنزویین حمله کرده و حدواسط ۵ را تولید می‌کند که پس از آب زدایی، منجر به تولید ترکیب ۶ می‌شود. در ادامه، ترکیب ۶ طی فرآیند تاتومری شدن کتو-انول، به حدواسط ۷ تبدیل می‌شود. سپس، ترکیب تولید شده، با آمونیوم استات واکنش داده و حدواسط ۸ را ایجاد می‌کند که پس از آب زدایی و تاتومری شدن، پیروول‌های چهاراستخلافی موردنظر حاصل می‌گردد.

جدول ۴. نتایج به دست آمده از واکنش α -هیدروکسی کتون‌ها، مالونونیتریل و آمونیوم استات جهت سنتز پیروول‌ها.

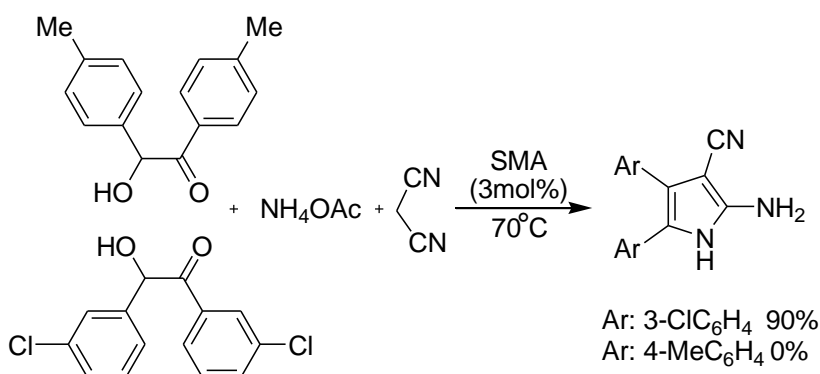
ردیف	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
۱		۹۰	۹۰	[۲۸] ۲۱۵-۲۱۷
۲		۶۵	۹۰	[۲۸] ۲۴۵-۲۴۷
۳		۵۵	۹۰	[۲۸] ۲۵۰-۲۵۲

[۲۸] ۱۳۶-۱۳۸	۹۰	۶۰		۴
[۲۸] ۱۵۴-۱۵۶	۹۰	۶۰		۵
[۲۸] ۲۳۵-۲۳۷	۸۰	۱۲۰		۶
[۲۸] ۲۴۰-۲۴۲	۹۰	۵۵		۷
[۲۸] ۱۳۷-۱۳۸	۷۵	۱۰۰		۸



شکل ۴- مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل پیروول‌های چهاراستخلافی در حضور SMA.

به منظور بررسی گزینشی بودن این روش سنتزی یک واکنش رقابتی بین بنزوئین‌های دارای استخلاف ۳-Cl و ۴-Me با مالونیتریل و آمونیوم استات، در حضور ۳ مول درصد از کاتالیزور SMA انجام شد که مشخص شد طی آن، ۳-کلروبنزوئین وارد واکنش شده و پیروول مربوطه را تولید می‌کند (شکل ۵).



شکل ۵- گزینش پذیری سنتز پیروول‌ها به وسیله کاتالیزور SMA.

داده‌های به دست آمده از آنالیز عنصری، طیف سنجی IR، ^1H NMR و ^{13}C ، ساختار ترکیبات سنتز شده را تایید می‌کنند. برای مثال، طیف ^1H NMR مربوط به ۲-آمینو-۴،۵-بیس(۳-کلروفنیل)-۱H-پیروول-۳-کربونیتریل (جدول ۳، ردیف ۵)، پیک‌های مربوط به پروتون‌های آروماتیک را در ناحیه ۷/۷۴-۷/۵۵ ppm نشان می‌دهد. علاوه بر این، پیک مربوط به هیدروژن‌های گروه NH_2 در ۷/۹۰ ppm و پیک هیدروژن NH در ۱۳/۳۹ ppm به صورت یکتایی مشاهده می‌شود. طیف NMR ^{13}C ، شامل ۱۷ پیک می‌باشد که با ساختار پیشنهادی برای ترکیب مورد نظر مطابقت دارد. مهم‌ترین نوارهای جذبی در طیف IR، مربوط به گروه‌های NH ، NH_2 و سیانو می‌باشند که به ترتیب در نواحی 3369 ، 3442 ، 3315 و 2200 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

۴-نتیجه‌گیری

سیلیکا مولیبدیک اسید به عنوان کاتالیزوری کارآمد، موثر و سبز، سنتز پیروول‌های چهار استخلافی را طی واکنش چند جزئی و یک مرحله‌ای بین مشتقات α -هیدروکسی کتون، مالونیتریل و آمونیوم استات کاتالیز می‌کند. از مهم‌ترین مزایای این واکنش می‌توان به کارایی و بازدهی بالا، بهره‌گیری از شرایط ملایم، بدون حلال و سازگار با محیط زیست اشاره نمود.

۵-مراجع

- [1] A. Corma and H. Garcia, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **348** (2006) 1391.
- [2] P. Hu and M. Long, *Applied Catalysis B: Environmental*, **181** (2016) 103.
- [3] B. Karami, V. Ghashghaee and S. Khodabakhshi, *Catalysis Communications*, **21** (2012) 71.
- [4] N. M. Rateb, S. M. Elnagdy and H. F. Zohdi, *International Journal of Advanced Research*, **2** (2014) 355.
- [5] R. Radhakrishnan, D. M. Do, S. Jaenicke, Y. Sasson and G. K. Chuah, *ACS Catalysis*, **1** (2011) 1631.
- [6] M. L. Kantam, M. Roy, S. Roya, B. Sreedhara and R. L. De, *Catalysis Communications*, **9** (2008) 2226.
- [8] A. D. Murkute, J. E. Jackson and D. J. Miller, *Journal of Catalysis*, **278** (2011) 189.
- [9] M. Reisser and G. Maas, *The Journal of Organic Chemistry*, **69** (2008) 4913.
- [10] E. Ghabraie, S. Balalaie, M. Bararjanian, H. R. Bijanzadeh and F. Rominger, *Tetrahedron*, **67** (2011) 5415.
- [11] D. L. Boger, C. W. Boyce, M. A. Labrili, C. A. Sehon and Q. Lin, *Journal of the American Chemical Society*, **121** (1999) 54.
- [12] M. S. T. Goncalves, *Chemical Reviews*, **109** (2009) 190.
- [13] V. Estevez, M. Villacampa and J.C. Menendez, *Chemical Society Reviews*, **39** (2010) 4402.
- [14] R.C. Arthur, T. J. Gupton, E. G. Kellogg, W. A. Yeudall,; C. M. Cabot, I. F. Newsham and A. D. Gewirtz, *Biochemical Pharmacology*, **74** (2007) 981.

- [15] F. Bellina and R. Rossi, *Tetrahedron*, **62** (2006) 7213.
- [16] A. Alizadeh,; M. Babaki and N. Zohreh, *Tetrahedron*, **65** (2009) 1704.
- [17] Q. Chong, X. Xin, C. Wang, F. Wu and B. Wan, *Tetrahedron*, **70** (2014) 490.
- [18] H. Lee and B. H. Kim, *Tetrahedron*, **69** (2013) 6698.
- [19] M. Farahi, F. Tamaddon, B. Karami and S. Pasdar, *Tetrahedron Letters*, **56** (2015) 1887.
- [20] S. Sami, G. C. Nandi, R. Kumar and M. S. Singh, *Tetrahedron Letters*, **50** (2009) 7096.
- [21] A. Domling and I. A. Ugi, *Angewandte Chemie International Edition*, **39** (2000) 3168.
- [22] C. Simon, T. Constantieux and J. Rodriguez, *European Journal of Organic Chemistry*, **2004** (2004) 4957.
- [23] J.N. Sangshetti, N.D. Kokare and D.B. Shinde, *Green Chemistry Letters and Reviews*, **2** (2009) 233.
- [24] M.N. Elinson, A.I. Ilovaisky, V.M. Merkulova, P.A. Belyakov and A.O. Chizhov, *Tetrahedron*, **66** (2010) 4043.
- [25] K. Matsumoto, J.C. Kimb, H. Iidaa, H. Hamanaa, K. Kumamotoc, H. Kotsuki and G. Jenner, *Helvetica Chimica Acta*, **88** (2005) 1734.
- [26] T. Brezesinski, J. Wang, S.H. Tolbert and B. Dunn, *Nature Materials*, **9** (2010) 146.
- [27] M. Mousavi and H. Seyfi, *Organic Chemistry Journal*, **1** (2011) 17.
- [28] M. Farahi, M. Davoodi and M. Tahmasebi, *Tetrahedron Letter*, **57** (2016) 1582.

