

## سنتز سه جزئی، سبز و تک ظرف مشتقات بنزو [b] پیران و پیرانو [c] کرومن با استفاده از نانوذرات فسفو تنگستیک اسید کپسوله شده در نانوسلیکای عامل دار شده با پلیمر

### دندریتیک ( $Dendrimer-PWA^n$ ) تحت تابش فراصوت در محیط آب

ابوالفتح پرهامی<sup>۱\*</sup>، محسن اسماعیل پور<sup>۲</sup>، مصدق کشاورز<sup>۳</sup>، نصیر ایروانی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

<sup>۳</sup> گروه شیمی، دانشکده نفت و گاز گچساران

<sup>۴</sup> گروه شیمی واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۱/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۲/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۰۸

#### چکیده

یک روش موثر و دوست دار محیط زیست برای سنتز مشتقات مختلف تتراهیدروبنزو [b] پیران و ۳،۴-دی هیدروپیرانو [c] کرومن در حضور نانوذرات  $Dendrimer-PWA^n$  به عنوان کاتالیزور در دمای اطاق توسط واکنش سه جزئی آلدهید، مالونونیتریل و دیمدون یا ۴-هیدروکسی کومارین تحت تابش امواج فراصوت در محیط آب توسعه داده شد. برای ساخت این کاتالیزور نانوذرات  $H_3PW_{12}O_{40}$  ( $PWA^n$ ) تهیه شده به روش حلالی-حرارتی روی نانوسلیکای عامل دار شده با پلیمر دندریتیک قرار گرفت. این کاتالیزور از نوع مزوحفره و اندازه ذرات آن  $40\text{ nm}$  است. متوسط شعاع حفره ها، سطح BET و حجم حفره های این کاتالیزور به ترتیب  $1\text{ nm}$ ،  $479\text{ m}^2/\text{g}$  و  $0.6\text{ cm}^3$  می باشد. مقادیر  $PWA^n$  الحاق شده بر سطح کاتالیزور  $39.7\%$  وزنی (معادل  $0.14\text{ mmol/g}$ ) می باشد. روش ابداع شده نه تنها برای آلدهیدهای آروماتیک مناسب است بلکه به طور موفقیت آمیز برای آلدهیدهای هتروآروماتیک حساس به اسید قابل استفاده است و محصولات مربوطه با بازده عالی، در زمان واکنش کوتاه و با درجه خلوص بالا سنتز شدند. این روش جدید دارای مزایای قابل توجهی از قبیل سادگی عملیاتی، بازده عالی، زمان واکنش کوتاه و عدم وجود دستورالعمل های خالص سازی اولیه یا خسته کننده است. علاوه بر این، عملکرد عالی در محیط آب و شرایط ملایم، ثبات حرارتی و جداسازی ساده کاتالیزور آن را به یک سیستم ناهمگن خوب و یک جایگزین مناسب برای دیگر کاتالیزورهای ناهمگن مبدل می سازد. همچنین، این کاتالیزور می تواند به راحتی از طریق صاف کردن یا سانتریفوژ بازیافت شود و برای شش دوره متوالی بدون کاهش چشمگیر در فعالیت استفاده شود.

کلمات کلیدی: نانوکاتالیزور  $Dendrimer-PWA^n$ ، واکنش های چند جزئی، تابش فراصوت، تتراهیدروبنزو [b] پیران، دی هیدروپیرانو [c] کرومن.

#### ۱- مقدمه

مشتقات پیران به علت خواص مهم بیولوژیکی و دارویی آن ها مورد توجه ویژه قرار گرفته اند [۱]. از بین این ترکیبات تتراهیدروبنزو [b] پیران های استخلاف دار اهمیت ویژه ای در میان هتروسیکل های اکسیژن دار شش عضوی دارند زیرا آن ها در

سنتز وارفراین ماده ضد انعقاد خون، [۲] و همچنین به‌عنوان داروهای ضد سرطان و ضد میکروب، [۳] و مواد نورفعال استفاده می‌شوند [۴]. روش متداول سنتزی برای تهیه مشتقات پیران، یک واکنش سه جزئی بین ۱،۳-دی کتونهای حلقوی، آریل آلدهیدها و ترکیبات متیلن فعال می‌باشد که در شرایط واکنش مختلف، به‌عنوان مثال در حضور  $\text{MnPs-PhSO}_3\text{H}$  انجام می‌شود [۵]. روشهای دیگر شامل استفاده از [Ch][OH]، [۶]  $\text{MWCNTs-D-(CH}_2)_4\text{-SO}_3\text{H}$ ، [۷] و  $\text{Nano-SiO}_2$  [۸] یا استفاده از برخی کاتالیزورها مانند اورتو بنزن دی سولفونیمید، [۹] نانوکاتالیست مغناطیس هیبریدی  $\text{ZnS/CuFe}_2\text{O}_4$  [۱۰]  $\text{HCl}$  تثبیت شده بر نانوتیتانیا، [۱۱]  $\text{BPMO@ISB/Mn(II)}$  [۱۲]  $[\text{EtNH(CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}][\text{AcO}]$ ، [۱۳] [۱۴]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Blm-Fc[Cl]/ZnCl_2$ ، [۱۵]  $[\text{DABCO-PDO}] [\text{CH}_3\text{COO}]$ ، [۱۶] نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/\text{DABCO}$  [۱۷]  $\text{GO-Si-NH}_2\text{-PMo}$ ، [۱۸] آمونیوم دی هیدروژن فسفات قرار گرفته بر نانوذرات  $\alpha$ -آلومینا ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [۱۹] و مایعات یونی با گروه عاملی آمینو می‌باشند. [۲۰] با این حال، این روش ها درجات مختلفی از موفقیت و همچنین محدودیت‌هایی مانند زمان واکنش طولانی، بازده پایین و استفاده از حلال‌های سمی را نشان می‌دهند. بدین ترتیب، توسعه یک روش جایگزین در شرایط ملایم و پاک برای سنتز این ترکیبات که محدودیت‌های قبل را نداشته باشد، بسیار مهم است.

امروزه بهره‌وری سنتز شیمیایی نه تنها با پارامترهایی مانند گزینش پذیری و بازده کلی، بلکه همچنین بوسیله مواد خام، زمان، منابع انسانی، میزان نیاز به انرژی، و همچنین سمیت و خطرات روش‌ها و مواد شیمیایی، ارزیابی می‌شود [۲۱]. واکنش‌های چند جزئی (MCRs) به‌عنوان یک ابزار کارآمد و قدرتمند در شیمی آلی مدرن توسعه یافته‌اند، زیرا با این روش بصورت بسیار سریع و کارآمد بدون جداسازی حدواسط‌ها می‌توان مولکول‌های پیچیده آلی را از مواد اولیه ساده و در دسترس سنتز نمود [۲۲]. علاوه بر این، به‌کارگیری چندین واکنش در یک مرحله به میزان زیادی با اهداف شیمی پایدار و سبز سازگار است [۲۳]. توسعه روش‌های MCRs در محیط آب یک زمینه فعال تحقیقاتی در راستای شیمی سبز است که دارای مزایای بسیار زیادی از قبیل رفع اثرات سرطان‌زایی، کاهش آلودگی، کاهش هزینه و سادگی فرآیند است و برای صنعت و محیط‌زیست ارزشمند است [۲۴]. از سوی دیگر، استفاده از امواج فراصوت، از هر دو نقطه نظر اقتصادی و سنتزی یک روش قدرتمند و سبز به شمار می‌آید [۲۵]. استفاده از اشعه فراصوت موجب تسریع یک واکنش آلی در شرایط محیطی می‌شود که در غیر این صورت انجام آن نیاز به شرایط سخت دما و فشار خواهد داشت [۲۶].

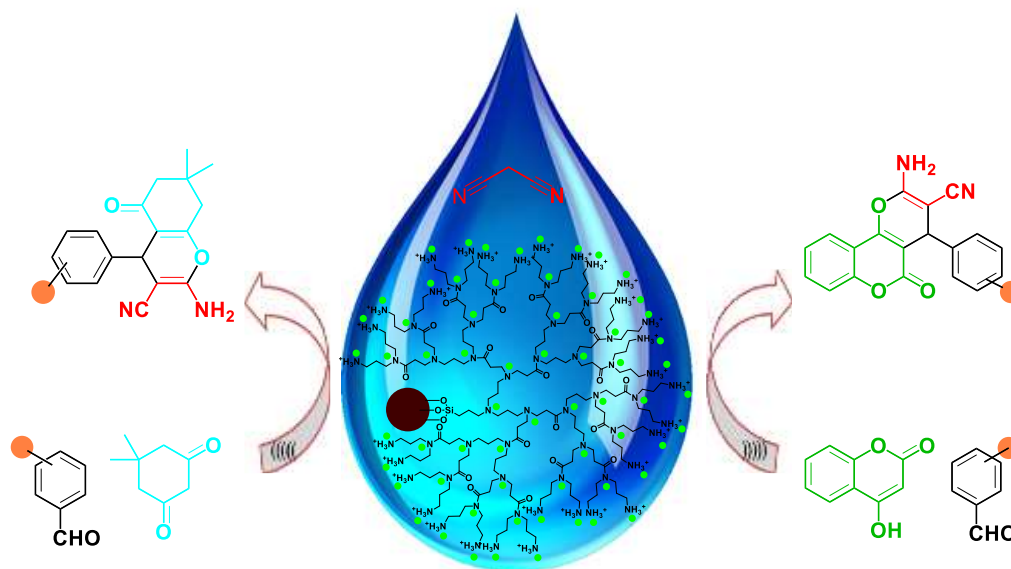
هتروپولی اسیدها (HPAs) به‌عنوان کاتالیزورهای کارآمد برای انواع مختلف واکنش‌های آلی استفاده شده‌اند [۳۳-۲۷]. اگرچه HPAs در فرم اسیدی خود ترکیبات کارآمدی هستند، ولی دارای معایب مهمی از جمله، حلالیت بالا در حلال‌های قطبی و مساحت سطح پایین می‌باشند. در مطالعه قبلی [۳۴] مشخص شد که کاهش اندازه ذرات پودر توده‌ای (PWA) به مقیاس

نانومتر، موجب افزایش مساحت سطح فسفوتنگستیک اسید از ۱۲ به ۲۴۲ مترمربع بر گرم می‌شود. علاوه بر این، با کاهش اندازه ذرات یا افزایش مساحت سطح، قدرت اسیدی و فعالیت کاتالیزوری HPAs افزایش می‌یابد [۳۵]. استفاده از بستر یک رویکرد دیگر است که اجازه می‌دهد هتروپولی اسیدها بر یک سطح بزرگ پراکنده شوند. برای این منظور، استفاده از نانوذرات سیلیکا با مساحت سطح بالا گزینه مناسبی می‌باشند [۳۶].

دندریمرها یک دسته شناخته شده از درشت‌مولکول‌ها هستند که کاربردهای متعدد در الکترونیک مولکولی [۳۷]، کاتالیزورها [۳۸]، حسگرها [۳۹] و زیست پزشکی [۴۰] پیدا کرده‌اند. دندریمرها میزبان‌های مناسبی برای نانو ذرات هستند و نانوذرات از طریق کپسوله شدن در دندریمر پایدار شده و بنابراین کلوخه‌ای نمی‌شوند [۴۱].

بنابراین، به‌عنوان بخشی از علاقه مبرممان به توسعه نانوکاتالیزورهای قابل بازیافت در سنتز ترکیبات مفید، [۴۲] اخیراً موفق به ساخت نانوذرات  $H_3PW_{12}O_{40}$  کپسوله در دندریمر تثبیت شده بر نانوسیلیکا ( $Dendrimer-PWA^n$ ) به‌عنوان یک کاتالیزور قابل بازیافت برای سنتز ترکیبات ۲H-۲-ایندازولو [b-۲،۱]فتالازین تریون [۴۳] و ایمیدازول‌های سه و چهار استخلافی [۴۴] تحت شرایط واکنش ملایم شدیم.

با دلگرمی حاصل از این تلاش‌ها و باهدف نشان دادن کارایی و عمومیت  $Dendrimer-PWA^n$  به‌عنوان کاتالیزور جدید، تصمیم گرفتیم که استفاده از این نانوذرات را در سنتز سه جزئی مشتقات تتراهیدروبنزو [b]پیران و دی هیدروپیرانو [۲،۳]-c کرومن مورد مطالعه قرار دهیم (طرح ۱).

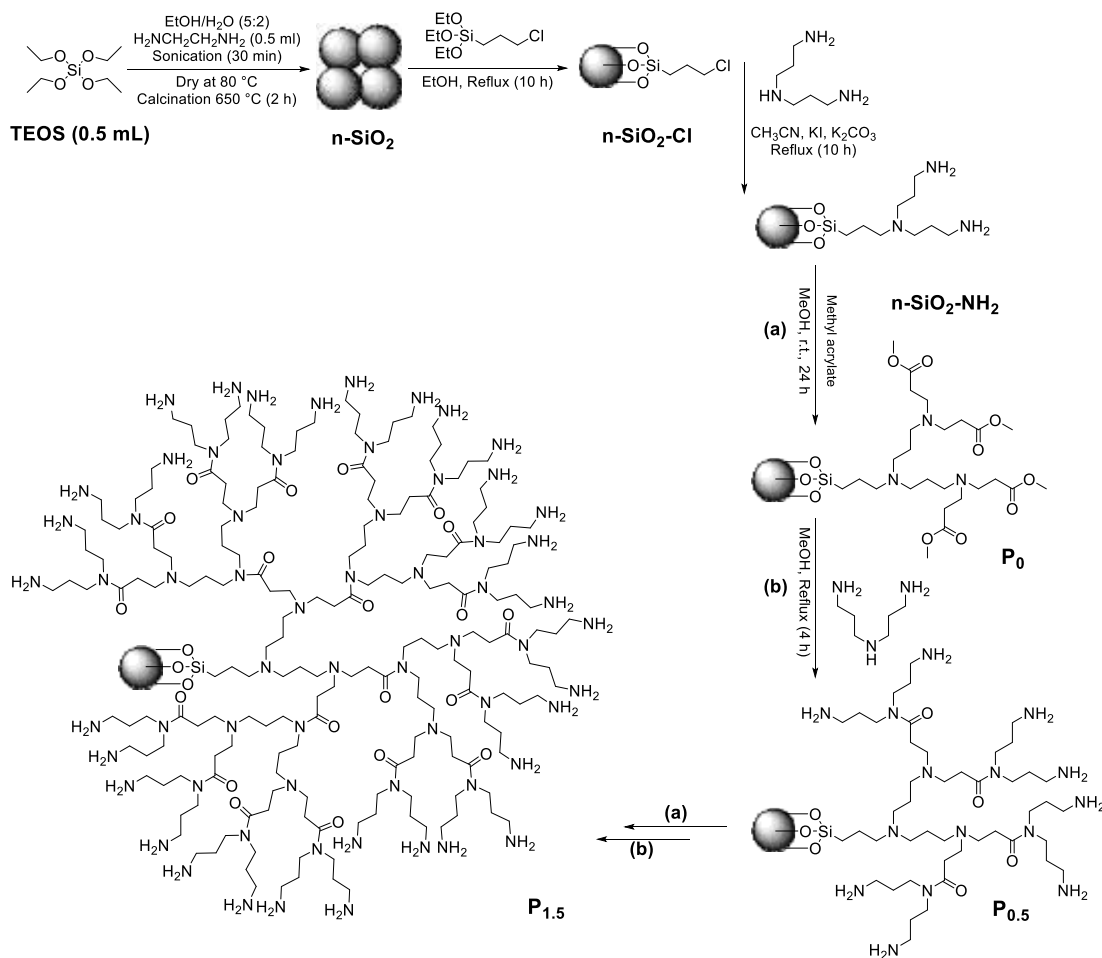


طرح ۱- سنتز مشتقات بنزو [b]پیران و پیرانو [c-۲،۳] کرومن با استفاده از کاتالیزور  $Dendrimer-PWA^n$  تحت تابش فراصوت

## ۲-بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد شیمیایی از شرکت‌های Merck و Aldrich خریداری شدند. حلال‌ها با روش‌های استاندارد تقطیر، خشک و خالص شدند. تعیین خلوص مواد اولیه و نظارت بر واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از صفحات سیلیکاژل SILG UV 254 / انجام شد. طیف NMR بوسیله طیف‌سنج Bruker Avance DPX 250 MHz (با استفاده از DMSO-d<sub>6</sub>) و TMS به‌عنوان استاندارد) ثبت شد. طیف مادون قرمز فوریه (FT-IR) نمونه‌ها بوسیله طیف‌سنج Shimadzu FT-IR 8300 انجام شد و برای تهیه قرص مخلوط نمونه با KBr فشرده شد. پراکندگی نوری پویا (DLS) با استفاده از دستگاه HORIBA-LB550 ثبت شد. برای بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) توسط دستگاه Philips EM208 با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰۰ کیلوولت به دست آمد. تابش فراصوت بوسیله حمام فراصوت (KQ-250B، ساخت چین) با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز انجام شد. تجزیه عنصری C, H, N و S با استفاده از تجزیه‌گر



طرح ۲- فرایند تهیه ذرات دندریمر تثبیت شده بر نانوسیلیکا

Thermo finigan Flash EA-1112 CHNSO انجام شد. نقاط ذوب با روش لوله موینه باز تعیین شده و به صورت اصلاح‌نشده هستند. تمام محصولات با استفاده از FT-IR،  $^1\text{H NMR}$  و  $^{13}\text{C NMR}$  و مقایسه با نمونه‌های معتبر شناسایی شدند.

## ۲-۲- روش‌های عمومی

### ۲-۲-۱- تهیه دندریمر تثبیت‌شده بر نانوسیلیکا (P1.5)

ذرات دندریمر تثبیت‌شده بر نانوسیلیکا (P1.5) با استفاده از روش موجود در کارهای قبل (طرح ۲) تهیه شدند. [۴۳]

### ۲-۲-۲- تهیه نانوذرات $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PWA<sup>n</sup>)

نانوذرات PWA<sup>n</sup> با استفاده از روش موجود در کار قبلی تهیه شد [۳۴]. این نانوذرات (که به‌عنوان PWA<sup>n</sup> علامت‌گذاری شده اند) با استفاده از ذرات توده‌ای مربوطه در یک اتوکلاو توسط روش حلالی-حرارتی تهیه شدند.

### ۲-۲-۳- تهیه نانوذرات PWA<sup>n</sup> کپسوله شده در دندریمر تثبیت‌شده بر نانوسیلیکا (Dendrimer-PWA<sup>n</sup>)

۲ گرم P1.5 در ۴۰ میلی لیتر  $n$ -هگزان پراکنده شد و برای ۳۰ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفت. سپس، PWA<sup>n</sup> (۱/۴۸ g، ۰/۵) به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفت و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، هم زده شد. در نهایت، Dendrimer-PWA<sup>n</sup> تشکیل شده چندین بار با آب مقطر شسته شد و سپس در یک دسیکاتور به مدت ۶ ساعت خشک شد. نمونه‌ای که به‌عنوان Dendrimer-PWA<sup>n</sup> تهیه شد برای استفاده بیشتر در ظرف شیشه درب دار ذخیره شد.

### ۲-۲-۴- روش عمومی برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[**b**]پیران

مخلوطی از آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول)، ۵،۵-دی متیل-۱،۳-سیکلو هگزان دیون (۱ میلی مول) و کاتالیزور Dendrimer-PWA<sup>n</sup> (۰/۰۴ گرم) در آب (۵ میلی لیتر) و در دمای اتاق به مدت مناسب (جدول ۲) تحت تابش امواج فراصوت قرار می‌گیرد. در طی آزمایش، پیشرفت واکنش توسط TLC پیگیری می‌شود. پس از اتمام واکنش، کاتالیزور با استفاده از صاف کردن یا سانتریفوژ جداسازی می‌شود. سپس مخلوط واکنش در اتانول تبلور مجدد می‌شود تا محصولات خالص با بازده بالا تولید شوند.

### ۲-۲-۵- روش عمومی برای سنتز مشتقات ۳،۴-دی هیدروپیرانو [c] کرومن

مخلوطی از مالونونیتریل (۱ میلی مول)، آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، ۴-هیدروکسی کومارین (۱ میلی مول) و کاتالیزور Dendrimer-PWA<sup>n</sup> (۰/۰۵ گرم) در آب (۵ میلی لیتر) و در دمای اتاق به مدت زمان مناسب (جدول ۲) تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. پیشرفت واکنش تا ناپدید شدن آلدهید توسط TLC مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، کاتالیزور

با استفاده از صاف کردن یا سانتریفیوژ جدا می‌شود. سپس برای خالص‌سازی محصول، رسوب‌ها با اتانول آبی سرد شستشو شده و از اتانول تبلور مجدد می‌شوند تا محصول خالص به دست آید.

#### ۲-۲-۶- داده‌های طیفی برخی از فرآورده‌ها

##### جدول ۲، ترکیب ۴a

۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(فنیل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۵H-۸،۷،۶-تتراهیدروبنزو [b] پیران

White solid, mp. 238-240 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 0.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (d, 1H, *J*= 16.10 Hz), 2.23 (d, 1H, *J*= 16.10 Hz), 2.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.11 (s, 1H, CH), 7.06 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.19 (m, 3H, Ar-H), 7.33 (m, 2H, Ar-H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 26.3, 27.6, 31.2, 35.1, 39.1, 50.0, 59.7, 113.1, 118.4, 125.8, 126.6, 127.5, 142.7, 158.5, 162.3, 194.2; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3390, 3321, 3179, 2951, 2191, 1678, 1655, 1358; Anal. Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%): C, 73.45; H, 6.16; N, 9.52%, Found: C, 73.37; H, 6.21; N, 9.59.

##### جدول ۲، ترکیب ۴n

۲-آمینو-۳-سیانو-۴-(فوران-۲-ایل)-۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۵H-۸،۷،۶-تتراهیدروبنزو [b] پیران

White solid, mp. 219-221 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 0.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.18 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.32 (s, 1H, CH), 6.06 (d, 1H, *J*= 3.90 Hz, Ar-H), 6.32 (dd, 1H, *J*= 3.90, 1.80 Hz, Ar-H), 7.08 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.48 (d, 1H, *J*= 3.9 Hz, Ar-H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 27.4, 29.5, 31.3, 32.7, 50.8, 59.0, 113.9, 120.5, 124.8, 125.3, 127.8, 150.2, 159.7, 163.5, 196.5; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3393, 3201, 2966, 2203, 1680, 1661, 1602, 1195; Anal. Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): C, 67.59; H, 5.67; N, 9.85%, Found: C, 67.68; H, 5.58; N, 9.79.

##### جدول ۲، ترکیب ۶e

۲-آمینو-۴-(۴-هیدروکسی-فنیل)-۵،۴-دی هیدرو-۵-اکسوپیرانو [c-۳،۲] کرومن-۳-کربونیتریل

Yellow solid, mp. 261-263 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 0 4.33 (1H, s, CH), 6.71 (2H, d, *J*= 8.60 Hz, Ar-H), 7.06 (2H, d, *J*= 8.80 Hz, Ar-H), 7.36 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 7.43-7.49 (2H, m, Ar-H), 7.69 (1H, dt, *J*<sub>1</sub>= 7.60 Hz, *J*<sub>2</sub>= 1.80 Hz, Ar-H), 7.89 (1H, dd, *J*<sub>1</sub>= 7.60 Hz, *J*<sub>2</sub>= 1.60 Hz, Ar-H), 9.41 (1H, s, O-H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 58.8, 104.9, 113.4, 115.6, 116.9, 119.9, 122.9, 125.1, 129.2, 133.2, 134.2, 152.5, 153.4, 156.8, 158.3, 160.0; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3390, 3283, 3172, 2185, 1703, 1666, 1605; Anal. Calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (%): C, 68.67; H, 3.64; N, 8.43%, Found: C, 68.76; H, 3.55; N, 8.37.

##### جدول ۲، ترکیب ۶j

۲-آمینو-۴-(۴-سیانوفنیل)-۵-اکسو-۴H-۵H-پیرانو [c-۳،۲] کرومن-۳-کربونیتریل

Light yellow, mp. 281-283 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 4.60 (1H, s, CH), 7.46-7.52 (6H, m, Ar-H, NH $_2$ ), 7.73 (1H, t,  $J=7.00$  Hz, Ar-H), 7.78 (2H, t,  $J=8.00$  Hz, Ar-H), 7.91 (1H, d,  $J=8.00$  Hz, Ar-H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 37.0, 56.9, 102.8, 109.9, 112.9, 116.6, 118.8, 118.8, 122.6, 124.7, 128.9, 132.5, 133.1, 148.7, 152.2, 153.9, 158.0, 159.5; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3439, 3317, 2231, 2193, 1721, 1674, 1605, 1467, 1378, 1261, 1158; Anal. Calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$  (%): C, 70.38; H, 3.25; N, 12.31%, Found: C, 70.47; H, 3.16; N, 12.25.

#### ۴- نتایج و بحث

در کار قبلی [۴۳]، ابتدا یک روش آسان برای تهیه یک نوع از نانوذرات سیلیکای متخلخل ( $n\text{-SiO}_2$ ) از تترا اتیل اورتوسیلیکات به عنوان منبع سیلیکا اتخاذ شد. سپس پلیمر دندریتیک تثبیت شده بر نانوسیلیکا با گروه های عاملی سطحی آمینو ساخته شد. در نهایت، نانوذرات  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{PWA}^n$ ) با استفاده از روش حلالی حرارتی در  $n\text{-hexane}$  سنتز شد و سپس این نانوذرات بر روی نانوسیلیکای عامل دار شده با دندریمر قرار داده شدند.

نانوساختارهای سنتز شده توسط FT-IR، پراش اشعه ایکس، آنالیز وزن سنجی حرارتی، DLS، تجزیه همدمای جذب-واجذب  $\text{N}_2$ ، آنالیز UV-Vis و تجزیه عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند [۴۳]. ریخت شناسی کاتالیزور با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخص شد. قدرت اسیدی کاتالیزور با روش جذب پیریدین بوسیله اسپکتروسکوپی FT-IR تعیین شد [۴۳]. طیف های FT-IR نانوذرات  $\text{PWA}^n$  و  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  در شکل ۱ نشان داده شده است.

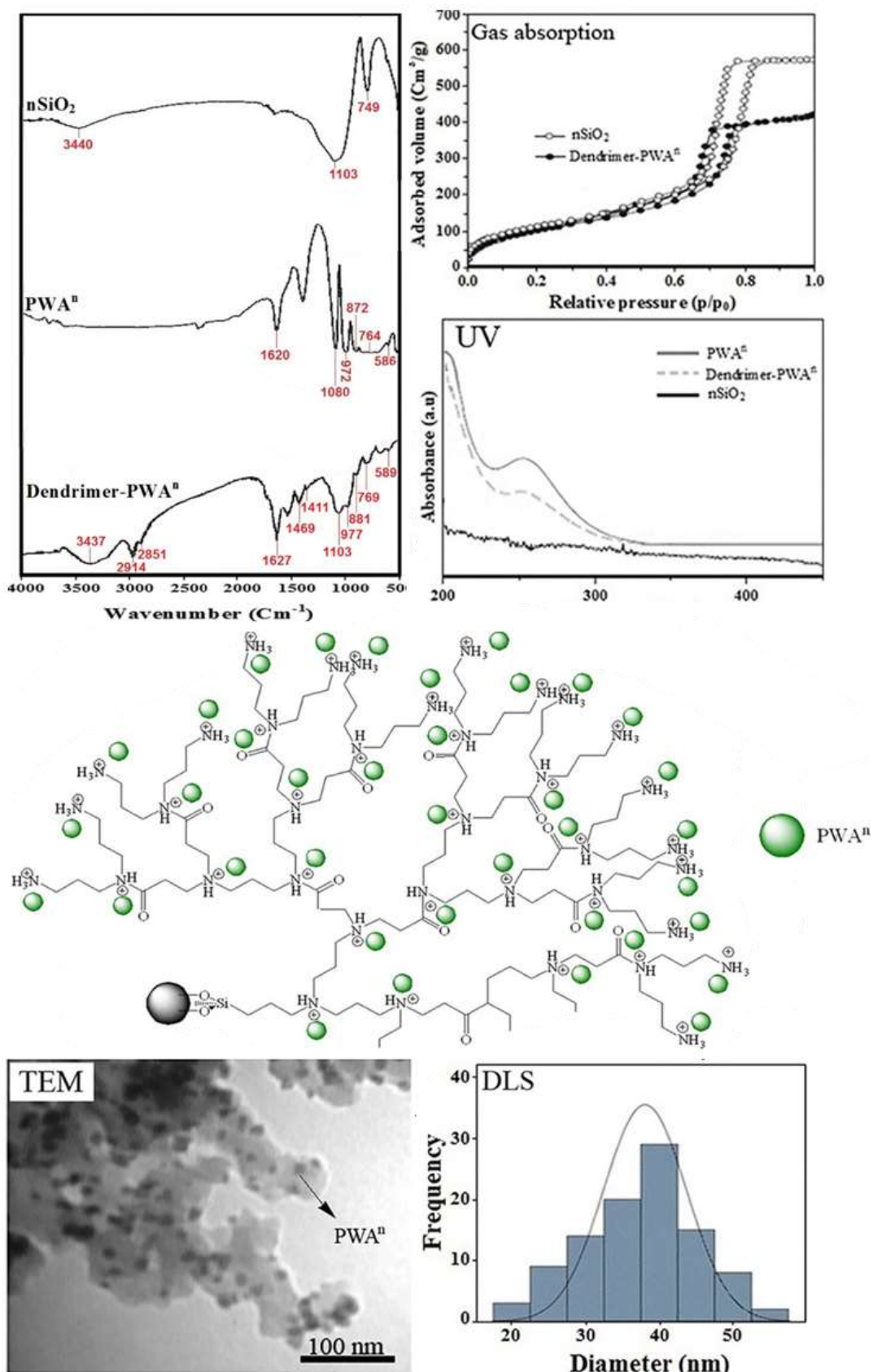
همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده، عامل دار شدن سطح نانوسیلیکا با نانوذرات  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  کپسوله شده با پلیمر دندریتیک، موجب توده ای شدن این نانو ذرات می شود و اندازه آن ها به حدود ۴۰ نانومتر افزایش می یابد. در تصویر TEM کاتالیزور، نانوذرات  $\text{PWA}^n$  به وضوح دیده می شود. توزیع اندازه این ذرات در حدود ۴۰ نانومتر متمرکز شده است. حضور گونه  $\text{PWA}^n$  که بر روی بستر الحاق شده، توسط طیف سنج UV-Vis نیز تایید شد [۴۳].

برای  $n\text{-SiO}_2$ ، پیک های جذبی در  $1103$  و  $794 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب با ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si در چهاروجهی اکسیژن-سیلیکا مطابقت دارند. طیف FT-IR برای  $\text{PWA}^n$  چهار نوار در محدوده  $1200\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد. این نوارها در  $1080$  و  $972$ ،  $872$ ،  $764 \text{ cm}^{-1}$  قرار دارند که به ترتیب مربوط به  $\nu_{\text{as}}(\text{W-Oe-W})$ ،  $\nu_{\text{as}}(\text{W-Oc-W})$ ،  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}^*)$  و  $\nu_{\text{as}}(\text{W-Ot})$  می باشند. همچنین نوار ضعیف موجود در ناحیه  $586 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش مربوط به (P-O)  $\delta(\text{O})$  است. در مورد نانوذرات  $\text{Dendrimer-PWA}^n$ ، قله  $1080 \text{ cm}^{-1}$  با ارتعاش کششی Si-O-Si همپوشانی دارد. با این حال، پیک های جدید و بدون همپوشانی در  $977$ ،  $881$  و  $769 \text{ cm}^{-1}$  سانتیمتر در طیف مادون قرمز  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  مشاهده می شود که نشان می دهد  $\text{PWA}^n$  روی پلیمر دندریتیک جذب شده است [۴۳]. همچنین ویژگی های بافتی  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  با استفاده از ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن و خصوصیات سطح ویژه (روش BET)، حجم حفره ها

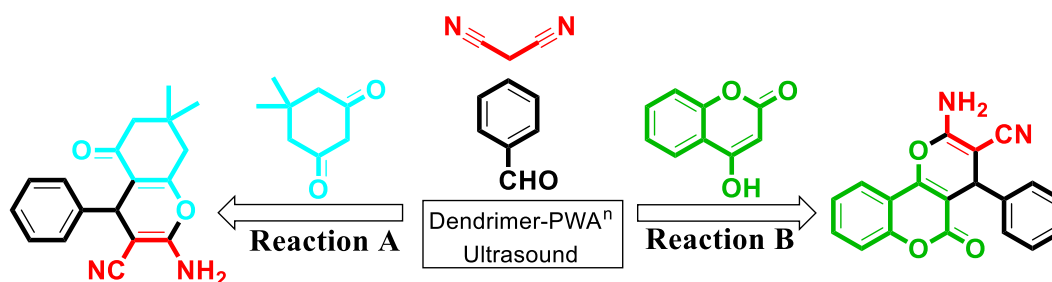
(روش BJH) و شعاع متوسط حفرات محاسبه شد [۴۳]. به وضوح دیده می شود که منحنی های همدمای جذب-واجذب نیتروژن برای  $n\text{-SiO}_2$  و  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  همگی منحنی نوع IV را با نوع حلقه هیستریزیس H1 نشان می دهند، که نشان دهنده حضور مزوحفره های متنی است. شعاع متوسط حفره های  $n\text{-SiO}_2$  برابر با  $10/2$  نانومتر است و سطح BET و حجم منافذ آن به ترتیب  $531$  متر مربع بر گرم و  $1/3$  سانتی متر مکعب بر گرم محاسبه می شود. بعد از عامل دار شدن با  $\text{PWA}^n$  کپسوله شده با دندریمر، متوسط شعاع حفره ها، سطح BET و حجم حفره های  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  به ترتیب به  $6/1$  نانومتر،  $479$  مترمربع بر گرم و  $0/6$  سانتی متر مکعب بر گرم کاهش می یابد. این نشان می دهد که حجم حفره ها پس از پیوند مولکول های پلیمر دندریتیک درون منافذ آن کاهش می یابد و یا به عبارت دیگر ضخامت دیواره منافذ افزایش می یابد. مطابق با آنالیز ICP-AES، مقادیر  $\text{PWA}^n$  الحاق شده بر روی پلیمر دندریتیک تثبیت شده بر نانوسیلیکا،  $39/7\%$  وزنی ( $0/14 \text{ mmol/g}$ ) می باشد. [۴۳]

با توجه به توانایی  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  به عنوان یک کاتالیزور اسیدی ملایم و کارآمد، تصمیم بر آن شد تا کاربرد این کاتالیزور در سنتز تتراهیدروبنزو [b] پیران و دی هیدروپیرانو [c-۳،۲] کرومن مورد مطالعه قرار گیرد. در مرحله اول، برای به دست آوردن بهترین شرایط، دو واکنش شامل مالونونیتریل ( $1 \text{ mmol}$ ) و بنزالدهید ( $1 \text{ mmol}$ ) و دیمدون ( $1 \text{ mmol}$ ) (واکنش A، جدول ۱) و دیگری مالونونیتریل ( $1 \text{ mmol}$ )، بنزالدهید ( $1 \text{ mmol}$ ) و ۴-هیدروکسی کومارین ( $1 \text{ mmol}$ ) (واکنش B، جدول ۱) به عنوان واکنش های مدل انتخاب شدند. واکنش های مدل به ترتیب در حضور  $0/04$  و  $0/05$  گرم  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  برای تتراهیدروبنزو [b] پیران و دی هیدروپیرانو [c-۳،۲] کرومن در انواع حلال ها مانند  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{EtOH}$ ،  $\text{MeOH}$ ،  $\text{EtOAc}$ ،  $\text{CHCl}_3$  و  $\text{CH}_3\text{CN}$ ، در شرایط بازروانی و همچنین تحت تابش فراصوت انجام شدند. داده های نشان داده شده در جدول ۱ نشان داد که هر دو واکنش به طور کارآمد در آب در حال بازروانی و نیز تحت تابش فراصوت در دمای اطلاق انجام می شوند و بازده بالایی از محصولات مورد نظر تولید می شود (جدول شماره ۱، ردیف ۶ و ۹). علاوه بر این، روشن است که در شرایط مشابه، انجام واکنش تحت تابش فراصوت موجب کاهش زمان واکنش می شود.





شکل ۱- ساختار نانوذرات Dendrimer-PWA<sup>n</sup> و شناسایی آن‌ها بوسیله UV-Vis، FT-IR، منحنی هم‌دما جذب-واجذب N<sub>2</sub>، TEM و DLS.

جدول ۱. بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور، حلال و دما در واکنش مدل.<sup>a</sup>

واکنش B		واکنش A		واکنش B		واکنش A		شرایط	حلال	کاتالیزور (g)	ردیف
بازده <sup>b</sup> (%)	زمان (min)	شرایط	حلال	کاتالیزور (g)	بازده <sup>b</sup> (%)	زمان (min)	شرایط				
۹۲	۱۵	بازروانی	EtOH	۰/۰۵	۸۷	۲۰	بازروانی	EtOH	۰/۰۴	۱	
۵۲	۶۰	بازروانی	EtOAc	۰/۰۵	۴۳	۸۰	بازروانی	EtOAc	۰/۰۴	۲	
۸۷	۲۵	بازروانی	MeOH	۰/۰۵	۷۹	۳۰	بازروانی	MeOH	۰/۰۴	۳	
۲۲	۹۰	بازروانی	CHCl <sub>3</sub>	۰/۰۵	جزئی	۱۰۰	بازروانی	CHCl <sub>3</sub>	۰/۰۴	۴	
۴۸	۶۰	بازروانی	CH <sub>3</sub> CN	۰/۰۵	۲۸	۶۰	بازروانی	CH <sub>3</sub> CN	۰/۰۴	۵	
۹۶	۱۵	بازروانی	H <sub>2</sub> O	۰/۰۵	۹۴	۲۰	بازروانی	H <sub>2</sub> O	۰/۰۴	۶	
۸۱	۶۰	۱۰۰ °C	بدون حلال	۰/۰۵	۷۱	۷۰	۱۰۰ °C	بدون حلال	۰/۰۴	۷	
-	۳۰۰	بازروانی	H <sub>2</sub> O	None	-	۳۶۰	بازروانی	H <sub>2</sub> O	None	۸	
۹۷	۶	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۵	۹۶	۷	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۴	۹	
۹۴	۸	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۴	۹۳	۷	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۳	۱۰	
۷۷	۱۰	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۳	۸۸	۱۰	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۲	۱۱	
۴۴	۱۵	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۲	۵۴	۱۵	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۱	۱۲	
-	۲۰	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	None	-	۲۰	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	None	۱۳	
۹۶	۸	فراصوت <sup>c</sup> /r.t.	H <sub>2</sub> O	۰/۰۶	-	-	-	-	-	۱۴	

<sup>a</sup> واکنش مدل: بنزالدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)، دیمدون یا ۴-هیدروکسی کومارین (۱ mmol)، Dendrimer-PWA<sup>n</sup> و حلال.

<sup>b</sup> بازده محصول جداسازی خالص. <sup>c</sup> فرکانس امواج فراصوت ۴۰ KHz

این تراکم‌های سه جزئی در حلال‌های پروتون‌دار مثل EtOH و MeOH تحت بازروانی نیز انجام گرفتند و محصولات مربوطه با بازده‌های متوسط به دست آمدند (جدول ۱، ردیف ۱ و ۳). در حلال‌های بدون پروتون مانند CHCl<sub>3</sub>، EtOAc و CH<sub>3</sub>CN محصولات مورد نظر با بازده پایین‌تر در زمان واکنش طولانی‌تر (جدول شماره ۱، ردیف ۲، ۴ و ۵) حاصل می‌شوند. علاوه بر این، هر دو واکنش مدل تحت شرایط بدون حلال در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفتند و محصولات مربوطه با بازده متوسط به دست آمدند (جدول شماره ۱، ردیف ۷). بنابراین روش تابش فراصوت در H<sub>2</sub>O و در دمای اتاق (جدول شماره ۱، ردیف ۹) به ترتیب در حضور ۰/۰۴ و ۰/۰۵ گرم کاتالیزور به‌عنوان شرایط بهینه برای سنتز تتراهیدروبنزو [b] پیران و دی هیدروپیرانو [c-۳،۲] کرومن انتخاب شدند. هر دو واکنش مدل بدون کاتالیزور نیز بررسی شدند که در این شرایط واکنش حتی

بعد از ۶ ساعت پیشرفتی نداشت (جدول ۱، ردیف ۸ و ۱۳). این مشاهدات، نقش حیاتی  $Dendrimer-PWA^n$  را برای تسریع زمان واکنش و بازده محصول تبیین می‌کند.

به منظور توسعه دامنه و عمومیت این سیستم کاتالیزوری، هر کدام از واکنش‌ها با طیف گسترده‌ای از آلدهیدهای آروماتیک دارای گروه‌های الکترون دهنده و کشنده، و آلدهیدهای هتروآروماتیک تحت شرایط بهینه انجام شد. نتایج در جدول ۲ خلاصه شده است. هر دو نوع آلدهید حاوی گروه‌های الکترون دهنده و کشنده به‌خوبی واکنش کرده و بازده بالایی از محصولات به دست آمد. آلدهیدهای حاوی گروه‌های الکترون کشنده محصولات مربوط را با بازده عالی در زمان واکنش کوتاه تولید می‌کنند (جدول شماره ۲، ردیف ۱۴-۷ و ۲۱-۲۸)، اما آلدهیدهای آروماتیک با گروه‌های الکترون، واکنش را در زمان طولانی‌تر و با بازده پایین‌تر انجام می‌دهند (جدول شماره ۲، ردیف ۶-۲ و ۱۶-۲۰). همانطور که در جدول ۲ دیده می‌شود، روش فعلی نه تنها برای آلدهیدهای آروماتیک مناسب است، بلکه همچنین می‌تواند به طور موفقیت‌آمیز برای آلدهیدهای هتروآروماتیک دربرگیرنده گونه‌های حساس اسیدی مانند تیوفن-۲-کربالدهید و فوران-۲-کربالدهید به کار رود و محصولات مربوطه با بازده عالی بدون تولید هرگونه محصول جانبی به دست آمدند (جدول ۲، ردیف ۱۳، ۱۴، ۲۷ و ۲۸). مقادیر TOF و TON برای هر واکنش تعیین شدند که نشانگر فعالیت بالا و عملکرد مناسب این کاتالیزور در واکنش سنتزی مشتقات پیران می‌باشد.

قابلیت استفاده دوباره و بازیابی کاتالیزور مسائل مهمی هستند، به‌ویژه هنگامی که واکنش‌ها از کاتالیزورهای جامد استفاده می‌کنند. بنابراین، بازیابی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور در سنتز 4g و 6g تحت شرایط بهینه در آب مورد مطالعه قرار گرفت. کاتالیزور به منظور استفاده مجدد توسط سانتریفیوژ یا صاف کردن بازیافت شد و سپس با اتانول داغ (۲ × ۱۰ میلی لیتر) شستشو، و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸۰ دقیقه خشک شد و جهت بررسی فعالیت آن در واکنش بعدی مورد آزمایش قرار گرفت. عملکرد کاتالیزور بازیافت شده در واکنش تا شش بار متوالی در شکل ۲ نشان داده شده است. این نمودار میله‌ای به وضوح نشان می‌دهد که محصولات مورد نظر با بازده بالا و بدون افت چشمگیر در فعالیت کاتالیزور به دست می‌آیند.

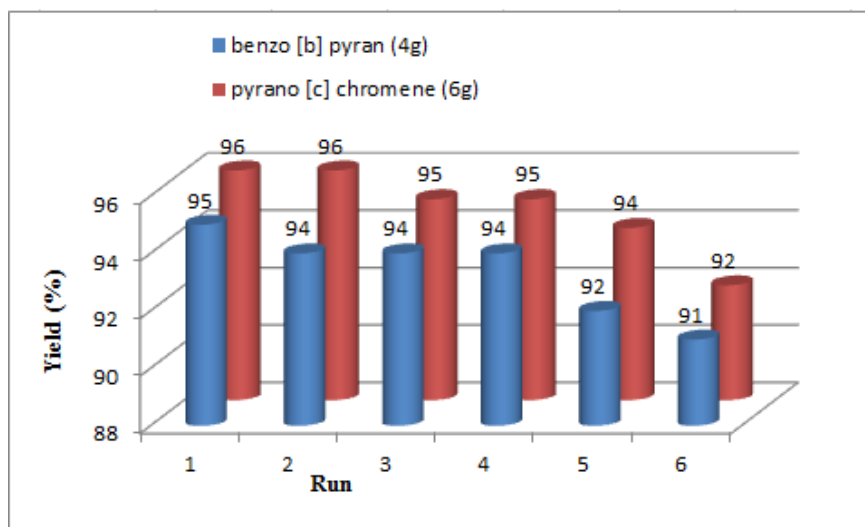
جدول ۲. سنتر مشتقات ۲-آمینو-۴H-بنزو [b] پیران و دی‌هیدروپیرانو- [۲,۳-C] کرومن با استفاده از کاتالیزور Dendrimer-PWA<sup>n</sup>

M. P. °C (مرجع)	<sup>d</sup> TOF (h <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> TON	بازده <sup>b</sup>	زمان (min)	محصول	واکنش <sup>a</sup>	Ar	ردیف
۲۴۰-۲۳۸ (۵)	۱۴۷۰	۱۷۱/۵	۹۶	۷	4a	A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۱
۲۱۴-۲۱۲ (۵)	۹۱۰/۸	۱۵۱/۸	۸۵	۱۰	4b	A	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۲
۲۰۳-۲۰۱ (۵)	۹۳۲/۴	۱۵۵/۴	۸۷	۱۰	4c	A	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۳
۲۳۱-۲۲۹ (۶)	۷۵۰	۱۵۰	۸۴	۱۲	4d	A	3,4-(MeO) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۴
۲۲۷-۲۲۵ (۵)	۱۰۹۵/۴	۱۶۴/۳	۹۲	۹	4e	A	4-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۵
۲۳۱-۲۳۰ (۵)	۷۸۶	۱۵۷/۲	۸۸	۱۲	4f	A	4-HO-3-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۶
۲۱۳-۲۱۲ (۵)	۲۰۳۶/۴	۱۶۹/۷	۹۵	۵	4g	A	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۷
۲۱۴-۲۱۳ (۵)	۱۳۷۸/۳	۱۶۰/۸	۹۰	۷	4h	A	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۸
۱۸۱-۱۷۹ (۵)	۲۵۷۲/۵	۱۷۱/۵	۹۶	۴	4i	A	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۹
۲۲۸-۲۲۷ (۷)	۲۰۱۴/۸	۱۶۷/۹	۹۴	۵	4j	A	4-CN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱۰
۱۸۹-۱۸۸ (۸)	۲۰۵۸	۱۷۱/۵	۹۶	۵	4k	A	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱۱
۱۹۴-۱۹۲ (۵)	۲۰۴۵/۵	۱۶۹/۷	۹۵	۴	4l	A	2,4-(Cl) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۱۲
۲۲۲-۲۲۱ (۶)	۹۸۵/۸	۱۶۴/۳	۹۲	۱۰	4m	A	2-Thionyl	۱۳
۲۲۱-۲۱۹ (۶)	۹۶۴/۸	۱۶۰/۸	۹۰	۱۰	4n	A	2-Furyl	۱۴
۲۶۱-۲۶۰ (۵)	۱۷۳۳	۱۷۳/۳	۹۷	۶	6a	B	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۱۵
۲۵۵-۲۵۳ (۵)	۱۲۷۲/۸	۱۶۹/۷	۹۵	۸	6b	B	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱۶
۲۴۶-۲۴۴ (۵)	۱۲۴۵/۸	۱۶۶/۱	۹۳	۸	6c	B	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱۷
۲۲۷-۲۲۵ (۹)	۹۶۴/۸	۱۶۰/۸	۹۰	۱۰	6d	B	3,4-(MeO) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۱۸
۲۶۳-۲۶۱ (۵)	۱۰۲۹	۱۷۱/۵	۹۶	۱۰	6e	B	4-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱۹
۲۵۶-۲۵۴ (۱۰)	۸۲۱/۵	۱۶۴/۳	۹۲	۱۲	6f	B	4-HO-3-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۲۰
۲۶۷-۲۶۵ (۵)	۲۰۵۸	۱۷۱/۵	۹۶	۵	6g	B	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۲۱
۲۶۹-۲۶۷ (۵)	۱۲۰۶	۱۶۰/۸	۹۰	۸	6h	B	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۲۲
۲۵۴-۲۵۲ (۵)	۲۰۷۹/۶	۱۷۳/۳	۹۷	۵	6i	B	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۲۳
۲۸۳-۲۸۱ (۵)	۱۶۹۷	۱۶۹/۷	۹۵	۶	6j	B	4-CN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۲۴
۲۶۰ (۵)	۱۶۲۵	۱۶۲/۵	۹۱	۶	6k	B	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۲۵
۲۶۱-۲۶۰ (۸)	۲۰۷۹/۶	۱۷۳/۳	۹۷	۵	6l	B	2,4-(Cl) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	۲۶
۲۲۷-۲۲۵ (۱۱)	۹۶۴/۸	۱۶۰/۸	۹۰	۱۰	6m	B	2-Thionyl	۲۷
۲۵۶-۲۵۵ (۱۲)	۸۲۱/۵	۱۶۴/۳	۹۲	۱۲	6n	B	2-Furyl	۲۸

<sup>a</sup> شرایط واکنش: آب (۵ mL)، تابش فراصوت (۴۰ KHz)، (r.t.)، Dendrimer-PWA<sup>n</sup> (۰/۰۴ گرم برای 4 a-n و ۰/۰۵ گرم برای 6 a-n). <sup>b</sup> بازده محصول جدانشده‌ی خالص.

<sup>c</sup> TON = (mmol of product)/(mmol of catalyst)

<sup>d</sup> TOF (h<sup>-1</sup>) = TON/t (h)



شکل ۲- قابلیت بازیافت کاتالیزور Dendrimer-PWAn در سنتز 4g و 6g تحت شرایط بهینه شده

برای مقایسه کارکرد کاتالیزور  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  با کاتالیزورهای گزارش شده، اطلاعات مربوط به شرایط واکنش، زمان و بازده در مورد  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  و بعضی کاتالیزورهای دیگر در جدول ۳ ارائه شده است. برای انجام این مقایسه مشتقات 4a و 6a انتخاب شدند. همان گونه که از جدول ۳ میتوان دریافت تمامی کاتالیزورهای ذکر شده قادر به تولید بازده خوبی از محصولات مورد نظر هستند، ولی برخی از آنها نیاز به دماهای بالاتر، زمانهای طولانی تر و مقادیر بیشتر کاتالیزور دارند. (جدول ۳ ردیفهای ۲-۷ و ۱۴-۱۶)

همچنین فعالیت بستر کاتالیزور  $\text{P}_{1.5}$  (کاتالیزور  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  فاقد نانوذرات  $\text{PWA}^n$ ) در پیشبرد واکنش مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که بستر کاتالیزور  $\text{P}_{1.5}$  در غیاب نانوذرات  $\text{PWA}^n$  از فعالیت کاتالیزوری بسیار ضعیفتری در مقایسه با  $\text{Dendrimer-PWA}^n$  برخوردار است (جدول ۳ ردیفهای ۹-۸ و ۱۸-۱۷).

برای تعیین میزان نشت فلز از کاتالیزور ناهمگن، کاتالیزور مصرفی پس از هر چرخه واکنش جداسازی شده و مقدار تنگستن ( $W$ ) آن توسط تجزیه گر پلاسمای جفت شده القایی (ICP) اندازه گیری شد. مقدار به دست آمده برای شستشوی  $W$  بعد از اولین واکنش از طریق تجزیه و تحلیل ICP میزان ۰/۲۸ درصد و بعد از شش تکرار ۴/۳۴ درصد تعیین شد. بنابراین، تجزیه و تحلیل کاتالیزور بازیافتی از مخلوط واکنش با تکنیک ICP نشان داد که شستشوی  $\text{PWA}^n$  ناچیز است.

جدول ۳. مقایسه کارکرد کاتالیزورهای مختلف و بستر کاتالیزور (P<sub>1.5</sub>) با Dendrimer-PWA<sup>n</sup> در سنتز مشتقات بنزو [b] پیران (4a) و پیرانو [c]-۲،۳- [c] کرومن (6a).

ردیف	محصول	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور	شرایط واکنش	زمان بازده (min)	مرجع
۱	4a	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Ph-SO <sub>3</sub> H	(۰/۲ %mol)	H <sub>2</sub> O,r.t, sonication	۲۵	[۱۵]
۲	4a	[DABCO-PDO] [CH <sub>3</sub> COO]	(۱۰ %mol)	H <sub>2</sub> O,80 °C	۱۵	[۱۶]
۳	4a	[Ch][OH]	(۱۰ %mol)	H <sub>2</sub> O,80 °C	۱۲۰	[۶]
۴	4a	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /DABCO	(۰/۰۵ g)	H <sub>2</sub> O,80 °C	۲۵	[۱۷]
۵	4a	MWCNTs-D-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H	%mol)	EtOH, reflux	۱۵	[۷]
۶	4a	GO-Si-NH <sub>2</sub> -PMo	(۰/۰۲ g)	Solvent-free, 90 °C	۵	[۱۸]
۷	4a	MNPs-PhSO <sub>3</sub> H	(۰/۰۱ g)	H <sub>2</sub> O/EtOH, 100 °C	۱۰	[۵]
۸	4a	Dendrimer-PWA <sup>n</sup>	(۰/۰۴ g)	H <sub>2</sub> O,r.t, sonication	۷	کار
۹	4a	P <sub>1.5</sub>	(۰/۰۴ g)	H <sub>2</sub> O,r.t, sonication	۱۲۰	کار
۱۰	6a	[EtNH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H][AcO]	(۲۰ %mol)	Solvent-free, 60 °C	۱۱	[۱۳]
۱۱	6a	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /DABCO	(۰/۰۵ g)	H <sub>2</sub> O, 80 °C	۳۵	[۱۷]
۱۲	6a	BPMO@ISB/Mn(II)	(۲۰ mg)	H <sub>2</sub> O/EtOH, r.t	۱۵	[۱۲]
۱۳	6a	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @Blm- E <sub>n</sub> [Cu/ZnCl <sub>2</sub> ]	(۸ mg)	H <sub>2</sub> O/EtOH,sonicatio	۱۲	[۱۴]
۱۴	6a	Nano-SiO <sub>2</sub>	(۲۰ %mol)	H <sub>2</sub> O, 70 °C	۲۵	[۸]
۱۵	6a	o-Benzenedisulfonimide	(۵۰ %mol)	Solvent-free, 120°C	۵۰	[۹]
۱۶	6a	MNPs-PhSO <sub>3</sub> H	(۰/۰۱ g)	H <sub>2</sub> O/EtOH, 70 °C	۱۰	[۵]
۱۷	6a	Dendrimer-PWA <sup>n</sup>	(۰/۰۵ g)	H <sub>2</sub> O,r.t, sonication	۶	کار
۱۸	6a	P <sub>1.5</sub>	(۰/۰۵ g)	H <sub>2</sub> O,r.t, sonication	۱۲۰	کار

## ۵- خلاصه

در نتیجه یک روش آسان، بسیار کارآمد و سبز را برای سنتز سه جزئی و تک ظرف مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران و دی هیدروپیرانو [c]-۳،۲- کرومن در حضور نانوذرات Dendrimer-PWA<sup>n</sup> به عنوان کاتالیزور در دمای اطاق و تحت تابش فراصوت توسعه داده شد. این روش مزایای قابل توجهی از جمله شرایط ملایم، ماهیت ناهمگن، پایداری حرارتی و جداسازی آسان کاتالیزور، خالص سازی اولیه ساده، بازده عالی، زمان واکنش کوتاه، جداسازی و خالص سازی آسان محصول، بازیابی پایین تر کاتالیزور در مقایسه با سایر روش ها، و اجتناب از استفاده از حلال های آلی خطرناک دارد که باعث می شود این روش جایگزین سودمندی برای روش های قبلی باشد. علاوه بر این، کاتالیزور استفاده شده به راحتی بازیافت می شود و حداقل شش بار بدون کاهش قابل توجه در فعالیت مورد استفاده مجدد قرار می گیرد.

## ۶- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می نمایند.

## ۷- مراجع

- [1] A. R. Katritzky, P. Czerney, J. R. Levell, and W. Du, *European journal of organic chemistry*. 1998 (1998) 2623.
- [2] C. Wiener, C. H. Schroeder, B. D. West, and K. Paul Link, *The Journal of Organic Chemistry*. 27 (1962) 3086.
- [3] (a) W. Kemnitzer, J. Drewe, S. Jiang, H. Zhang, Y. Wang, J. Zhao, and S. Jia, *Journal of medicinal chemistry*. 47 (2004) 6299. ; (b) M. A. Al-Haiza, M. S. Mostafa, and M. Y. El-Kady, *Molecules*. 8 (2003) 275.
- [4] K. Shibata, S. Takegawa, N. Koizumi, N. Yamakoshi, and E. Shimazawa, *Chemical and pharmaceutical bulletin*. 40 (1992) 935.
- [5] H. F. Niya, N. Hazeri, M. R. Kahkhaie and M. T. Maghsoodlou, *Research on Chemical Intermediates*. 46 (2020) 1685.
- [6] H. Hu, F. Qiu, A. Ying, J. Yang and H. Meng, *International Journal of Molecular Sciences*. 15 (2014) 6897.
- [7] F. Adibian, A. R. Pourali, B. Maleki, M. Baghayeri and A. Amiri, *Polyhedron*. 175 (2019) 114179.
- [8] E. Mollashahi and M. Nikraftar, *Journal of Saudi Chemical Society*. 22 (2018) 42.
- [9] B. Maleki, *Organic Preparations and Procedures International*. 48 (2016) 3.
- [10] A. Maleki, F. Hassanzadeh-Afrouzi, S. Bahrami, *Applied Chemistry*. 15 (2020) 173.
- [11] T. Shamsi, A. Amoozadeh, E. Tabrizian, *Applied Chemistry*. 12 (2017) 241.
- [12] M. Norouzi and D. Elhamifar, *Catalysis Letters*. 149 (2019) 619.
- [13] M. A. Shaikh, M. Arooqui and S. Abed, *Research on Chemical Intermediates*. 45 (2019) 1595.
- [14] M. Gholamhosseini-Nazari, S. Esmati, K. D. Safa, A. Khataee and R. Teimuri-Mofrad, *Research on Chemical Intermediates*. 45 (2019) 1841.
- [15] D. Elhamifar, Z. Ramazani, M. Norouzi and R. Mirbagheri, *Journal of Colloid and Interface Science*. 511 (2018) 392.
- [16] J. Yang, S. Liu, H. Hu, S. Ren and A. Ying, *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 23 (2015) 1416.
- [17] J. Davarpanah, A. R. Kiasat, S. Noorizadeh and M. Ghahremani, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. 376 (2013) 78.
- [18] F. Ataie, A. Davoodnia and A. Khojastehnezhad, *Polycyclic Aromatic Compounds*. (2019) 1.
- [19] B. Maleki, and S. Sedigh Ashrafi, *RSC Advances*. 4 (2014) 42873.
- [20] Y. Peng, and G. Song, *Catalysis Communications*. 8 (2007) 111.
- [21] N. Isambert, M. M. S. Duque, J.-C. Plaquevent, Y. Genisson, J. Rodriguez, and T. Constantieux, *Chemical Society Reviews*. 40 (2011) 1347.

- [22] (a) D. Strübing, H. Neumann, S. Klaus, S. Hübner, and M. Beller, *Tetrahedron*. 61 (2005) 11333.; (b) A. Davoodnia, M. M. Heravi, L. Rezaei-Daghigh, and N. Tavakoli-Hoseini, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 140 (2009) 1499.; (c) L. Yu, B. Chen, and X. Huang, *Tetrahedron Letters*. 48 (2007) 925.; (d) A. Davoodnia, M. Bakavoli, R. Moloudi, N. Tavakoli-Hoseini, and M. Khashi, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 141 (2010) 867.
- [23] (a) B. M. Trost, *Science*. (1991) 1471.; (b) R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem*. 72 (2000) 1233.
- [24] A. F. Mahmoud, A. El-Latif, F. Fathy, and A. M. Ahmed, *Chinese Journal of Chemistry*. 28 (2010) 91.
- [25] (a) N. M. Abd El-Rahman, T. S. Saleh, and M. F. Mady, *Ultrasonics sonochemistry*. 16 (2009) 70.; (b) H. Zang, Q. Su, Y. Mo, B.-W. Cheng, and S. Jun, *Ultrasonics sonochemistry*. 17 (2010) 749.; (c) D. Venzke, A. FC Flores, F. H. Quina, L. Pizzuti, and C. M. P. Pereira, *Ultrasonics sonochemistry*. 18 (2011) 370.; (d) M. Shekouhy, and A. Hasaninejad, *Ultrasonics sonochemistry*. 19 (2012) 307.
- [26] (a) P. Juliano, Amir E. Torkamani, T. Leong, V. Kolb, P. Watkins, S. Ajlouni, and T. Kumar Singh, *Ultrasonics sonochemistry*. 21 (2014) 2165.; (b) M. Salavati-Niasari, J. Javidi, F. Davar, and A. Amini Fazl, *Journal of Alloys and Compounds*. 503 (2010) 500.; (c) M. Salavati-Niasari, and J. Javidi, *Journal of Cluster Science*. 23 (2012) 1019.
- [27] A. Khalafi-Nezhad, M. Divar, and F. Panahi, *RSC Advances*. 5 (2015) 2223.
- [28] B. Karami, V. Ghashghaee, and S. Khodabakhshi, *Catalysis Communications*. 20 (2012) 71.
- [29] V. Brahmkhatri, and A. Patel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50 (2011) 13693.
- [30] M. Esmailpour, J. Javidi, F. Dehghani, and F. Nowroozi Dodeji, *New Journal of Chemistry*. 38 (2014) 5453.
- [31] M. Esmailpour, J. Javidi, and M. Zandi, *Materials Research Bulletin*. 55 (2014) 78.
- [32] A. Khalafi-Nezhad, F. Panahi, R. Yousefi, S. Sarrafi, and Y. Gholamalipour, *Journal of the Iranian Chemical Society*. 11 (2014) 1311.
- [33] M. Esmailpour, J. Javidi, and M. Zandi, *New Journal of Chemistry*. 39 (2015) 3388.
- [34] J. Javidi, M. Esmailpour, Z. Rahiminezhad, and F. Nowroozi Dodeji, *Journal of Cluster Science*. 25 (2014) 1511.
- [35] J. Javidi, M. Esmailpour, and F. Nowroozi Dodeji, *RSC Advances*. 5 (2015) 308.
- [36] M. Salavati-Niasari, J. Javidi, and M. Dadkhah, *Combinatorial chemistry & high throughput screening*. 16 (2013) 458.
- [37] C. B. Gorman, and J. C. Smith, *Accounts of chemical research*. 34 (2001) 60.
- [38] R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, and J. N. H. Reek, *Chemical reviews*. 102 (2002) 3717.
- [39] A. E. Kaifer, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2007 (2007) 5015.
- [40] A. J. L. Villaraza, A. Bumb, and M. W. Brechbiel, *Chemical reviews*. 110 (2010) 2921.
- [41] V. Chechik, and R. M. Crooks, *Journal of the American Chemical Society*. 122 (2000) 1243.



- 
- [42] M. Esmailpour, J. Javidi, F. Nowroozi Dodeji, and H. Hassannezhad, *Journal of the Iranian Chemical Society*. 11 (2014) 1703.
- [43] M. Esmailpour, J. Javidi, and F. Dehghani, *Journal of the Iranian Chemical Society*. 13 (2016) 695.
- [44] M. Esmailpour, J. Javidi, F. Dehghani, and S. Zahmatkesh, *Research on Chemical Intermediates*. 43 (2017) 163.

