

تهیه، شناسایی و کاربرد نانو کاتالیزور مغناطیسی $Fe_3O_4@CeO_2$ برای سنتز

مشتقات دی‌ایندولیل اکسیندول

حسن حسنی* و زهره جهانی

تهران، دانشگاه پیام نور، استادیار شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۲۵

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۱/۳۰

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۰۵

چکیده

با استفاده از روش هیدروترمال از واکنش Fe_3O_4 با سریم نیترات، نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@CeO_2$ با سایز متوسط ۱۹ - ۲۸ نانومتر تهیه شد. نانوذرات حاصل با طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند که بیک مربوط به هرکدام از اکسیدها در IR قابل شناسایی بود و سنتز موفق این نانوکاتالیست به وسیله XRD ثابت شد. با بررسی خواص نانوکاتالیزور سنتز شده توسط مغناطیس‌سنجی نمونه مرتعش (VSM)، خاصیت سوپریامغناطیسی آن مشخص شد و سایر خواص آن با آنالیزهایی چون میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان (FE-SEM)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)، تجزیه و تحلیل گرماوزن‌سنجی حرارتی (TGA) بررسی شد. بعد از آن $Fe_3O_4@CeO_2$ به عنوان کاتالیزوری مؤثر در واکنش سنتز سبز مشتقات دی‌ایندولیل اکسیندول‌ها از واکنش جفت شدن بین مشتقات ایندول‌ها و ایزاتین‌ها در حضور حلال آب مورد استفاده قرار گرفت. شرایط واکنش در حضور کاتالیزورهای مختلف با کاتالیزور ارائه شده در این مقاله مقایسه شد که سرعت و بازده بالا از برتری‌های این نانوکاتالیست بود. روش جداسازی آسان (توسط میدان مغناطیسی خارجی)، قابلیت استفاده مجدد در محیط واکنش بدون از دست دادن قابل توجه کارایی و غیر سمی بودن، از دیگر مزایای استفاده از این نانوکاتالیست است.

کلمات کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی، $Fe_3O_4@CeO_2$ ، نانو کاتالیست، دی‌ایندولیل اکسیندول.

۱- مقدمه

کاهش اندازه ذرات در حد نانو، پیامدهای دیگری مانند تغییرات خواص ذرات را به دنبال دارد. عواملی نظیر تغییر ساختار الکترونی برهمکنش وجوه ذرات، برهمکنش با بستر (برای کاتالیزورهای تثبیت‌شده) باعث شده‌اند که استفاده از نانو فناوری در علوم کاتالیزوری توجه زیادی را به خود جلب کنند. نانو ذرات با دارا بودن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مناسب مانند داشتن نسبت سطح به حجم بالا، دانسیته بالا، هدایت گرمایی پایین، بی‌اثر بودن شیمیایی، مقاومت حرارتی بالا، هدایت الکتریکی، مقاومت پوششی و سختی بالا می‌توانند به‌عنوان کاتالیزورهای مؤثر مورد استفاده قرار گیرند [۱].

با وجود خاصیت کاتالیزوری بالای نانو ذرات، خارج کردن این ذرات از محیط واکنش به دلیل اندازه کوچکشان کاربرد آن‌ها را بسیار محدود کرده است. برای غلبه بر این مشکل، استفاده از نانو ذرات دارای خاصیت مغناطیسی پیشنهاد شده است که جداسازی کاتالیزور از مخلوط واکنش با استفاده از آهنربای خارجی و بدون صافی و سانتریفیوژ را به دنبال دارد و در نتیجه از بین رفتن احتمالی کاتالیزور به حداقل می‌رسد [۲].

نانو ذرات سریم دی‌اکسید معروف به سریا به دلیل خاصیت بی‌نظیر شیمیایی، مکانیکی، الکتریکی و نوری، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. این نانو ذرات در حوزه‌ی پزشکی به‌عنوان آنتی‌اکسیدان و ترمیم‌کننده‌ی ضایعات عصبی و نخاعی، جاذب نور ماورای بنفش در تهیه مواد آرایشی و بهداشتی از جمله کرم‌های ضد آفتاب، ساخت حسگرهای گازی، پیل‌های سوختی، مواد جلا دهنده، صنایع تولید شیشه و سرامیک، مبدل کاتالیزوری خودروها و همچنین در زمینه کاتالیزوری کاربرد دارند [۳-۷]. نانو ذرات سریم دی‌اکسید به‌عنوان کاتالیزور کاربردهای زیادی در سنتزهای آلی دارند اما مشکلی که وجود دارد بازیابی این کاتالیزور از محیط واکنش می‌باشد که برای غلبه بر این مشکل از نانو ذرات مغناطیسی استفاده می‌شود. Fe_3O_4 یک ماده ایده‌آل برای سنتز کاتالیزورهای مختلف نانو ذرات مغناطیسی می‌باشد [۲۱-۸]. از این نانو کاتالیزور مغناطیسی می‌توان در واکنش‌های مستقیم آریل‌دار کردن [۲۸]، اکسیداسیون [۲۹-۳۱]، تخریب [۳۲]، سنتز ترکیبات کربونیل‌دار [۳۳] و واکنش‌های جفت شدن [۳۴] استفاده کرد.

اکسیندول‌ها ترکیبات آلی هتروسیکلی آروماتیکی می‌باشند که از جفت شدن ایندول و ایزاتین حاصل می‌شوند. اکسیندول و انواع مشتقات آن خواص بیولوژیکی و دارویی ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند. از جمله این خواص می‌توان به خواص ضدباکتریایی [۳۵]، ضد قارچی [۳۶]، ضد تشنجی، ضد ویروسی [۳۷] و فعالیت‌های ضد التهاب اشاره کرد. همچنین در درمان بسیاری از بیماری‌ها از جمله اختلالات عصبی، تومور و ایدز [۳۸] و پارکینسون کاربرد ویژه‌ای دارند [۳۹-۴۸].

در این پروژه نانو ذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ با موفقیت سنتز شدند و توسط روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری و پراش‌سنجی پرتو ایکس شناسایی شدند و خواص آن‌ها توسط روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس، تجزیه و تحلیل گرماسنجی و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت و نهایتاً به‌عنوان نانو کاتالیزور قابل بازیافت در سنتز مشتقات اکسیندول مورد استفاده قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

مواد و حلال‌های مورد استفاده از شرکت فلوکا و مرک تهیه شدند. پیشرفت واکنش به وسیله‌ی روش کروماتوگرافی لایه نازک و صفحه‌ی سیلیکاژل SILG/UV 254 بررسی شد. برای مشخص کردن شکل ظاهری و مورفولوژی کاتالیست از دستگاه

میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان مدل MIRA3 استفاده گردید. ساختار بلوری نانوذرات توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Brunker-D8Advance و خواص مغناطیسی نانوذرات توسط دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مدل Leak shore 7200 مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز حرارتی نمونه تحت گاز آرگون و در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از دستگاه آنالیز گرم‌ماوزن‌سنجی حرارتی مدل Bahr sta 503 مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های IR با استفاده از قرص‌های پتاسیم‌برمید در بازه‌ی ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} و در دمای اتاق با استفاده از طیف‌سنج مدل Perkin Elmer RXI ثبت شدند. طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس با استفاده از طیف‌سنج مدل Explorer انجام شد.

۲-۲- روش سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن‌اکسید

نانوذرات مغناطیسی آهن‌اکسید به روش هم‌رسوبی تهیه شدند. برای این منظور از دو محلول استفاده شد. محلول الف: ۵/۲ گرم آهن (III) کلرید ۶ آبه و ۲ گرم آهن (II) کلرید ۴ آبه در محلولی از ۰/۸۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید ۱۲ مولار در ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده، تحت گاز نیتروژن حل شد. محلول ب: ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی سدیم‌هیدروکسید ۱/۵ مولار در یک بالن دودخانه تحت عبور گاز نیتروژن، در حمام روغن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. محلول الف قطره‌قطره به ظرف واکنش حاوی محلول ب تحت گاز نیتروژن اضافه شد. پس از انجام واکنش نانوذرات مغناطیسی آهن‌اکسید به‌دست‌آمده توسط اعمال میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شدند و سپس با آب یون‌زدایی شده شسته شده و تحت خلأ خشک شدند [۴۹-۵۱].

۲-۳- روش سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن‌اکسید / سریم‌دی‌اکسید

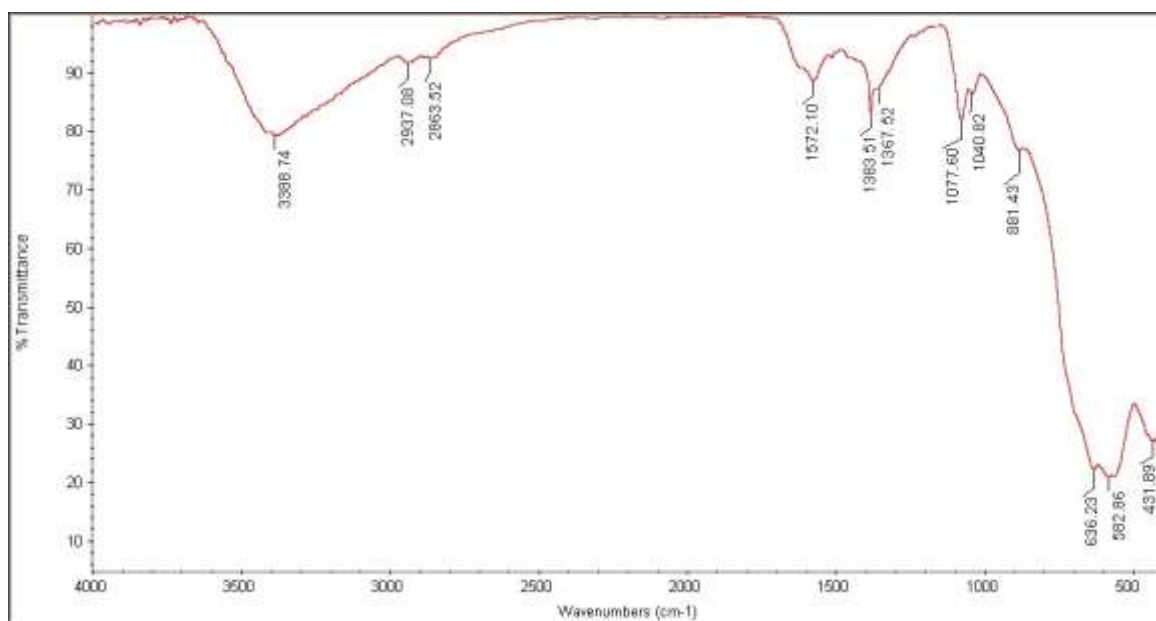
۰/۸۷ گرم سریم‌نیترات ۶ آبه در مخلوط ۱۷ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول و ۳۴ میلی‌لیتر اتانول حل شد و سپس ۰/۳۴۸ گرم Fe_3O_4 به مخلوط اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس محلول به مدت ۵ ساعت در اتوکلاو 160°C قرار داده شد. محلول تا دمای اتاق سرد شد و بعد از آن نانو ذرات تشکیل شده به‌وسیله‌ی میدان مغناطیسی خارجی جدا شده و با آب، اتانول و آب یون‌زدایی شده چند مرتبه شستشو داده شد. درنهایت کاتالیزور در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت تحت خلأ خشک شد تا نانو‌کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ برای استفاده‌های بعدی آماده شود.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ که از واکنش نانو ذرات Fe_3O_4 با سریم نیترات شش آبه حاصل شد با روش‌های طیف‌سنجی FT-IR و XRD شناسایی شد و خواص آن توسط روش‌های VSM، EDX، FESEM و TGA بررسی شد و درنهایت در واکنش سنتز دی‌ایندولیل اکسیندول‌ها استفاده شد. در ادامه به بحث و بررسی نتایج حاصل از این آنالیزها پرداخته خواهد شد.

۳-۱- شناسایی نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$

طیف FT-IR مربوط به نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ در ناحیه 400 تا 4000 cm^{-1} در شکل ۱ نشان داده شده است. دو پیک جذبی در 582 و 636 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی و خمشی Fe-O در $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ است [۵۲]. جذب ظاهر شده در 431 cm^{-1} مطابق با ارتعاش کششی و خمشی CeO_2 است [۵۳]. پیک پهن در ناحیه 3388 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه‌های O-H مولکول‌های آب جذب شده توسط نانو کاتالیست می‌باشد. پیک دوتایی در ناحیه 1383 و 1367 cm^{-1} مربوط به کششی متقارن و نامتقارن NO_3 از سریم‌نیترات باقی‌مانده در نانو کاتالیست است [۵۴]. به عبارتی تصور می‌رود که در حین سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ ، مقدار کمی سریم نیترات تبدیل نشده به سریم‌دی‌اکسید هم در ساختار نانو کاتالیست وارد شده است. به‌رحال شدت پیک‌های مربوط به CeO_2 و Fe-O بسیار بیشتر از پیک‌های مربوط به گروه‌های دیگر است که همین امر مشخص می‌کند که گروه نیترات و گروه آب فقط به‌صورت مقدار اندکی ناخالصی در نانو کاتالیست وجود دارند و به عبارتی طیف FT-IR سنتز موفق نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ را ثابت می‌کند.



شکل ۱- طیف مادون قرمز نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$

نانوذرات سنتز شده همچنین توسط پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند که نمودار مربوط به آن در شکل ۲ مشاهده می‌شود. پیک‌های پراش نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ در زاویه‌های 2θ با مقادیر $0.9/30$ ، $59/35$ ، $0.7/43$ ، $25/53$ و $37/57$ به ترتیب مربوط به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به Fe_3O_4 است [۵۵] که مطابق با الگوی کارت ۱۹-۰۶۲۹ می‌باشد و نشان‌دهنده ساختار مربعی با اسپینل معکوس این اکسید است [۵۶] و در زاویه‌های 2θ با مقادیر $8/28$ ، $15/33$ ، $33/47$ ، $45/56$ ، $53/69$ و $1/77$ به ترتیب مربوط به اندیس‌های میلر (۱۱۱)،

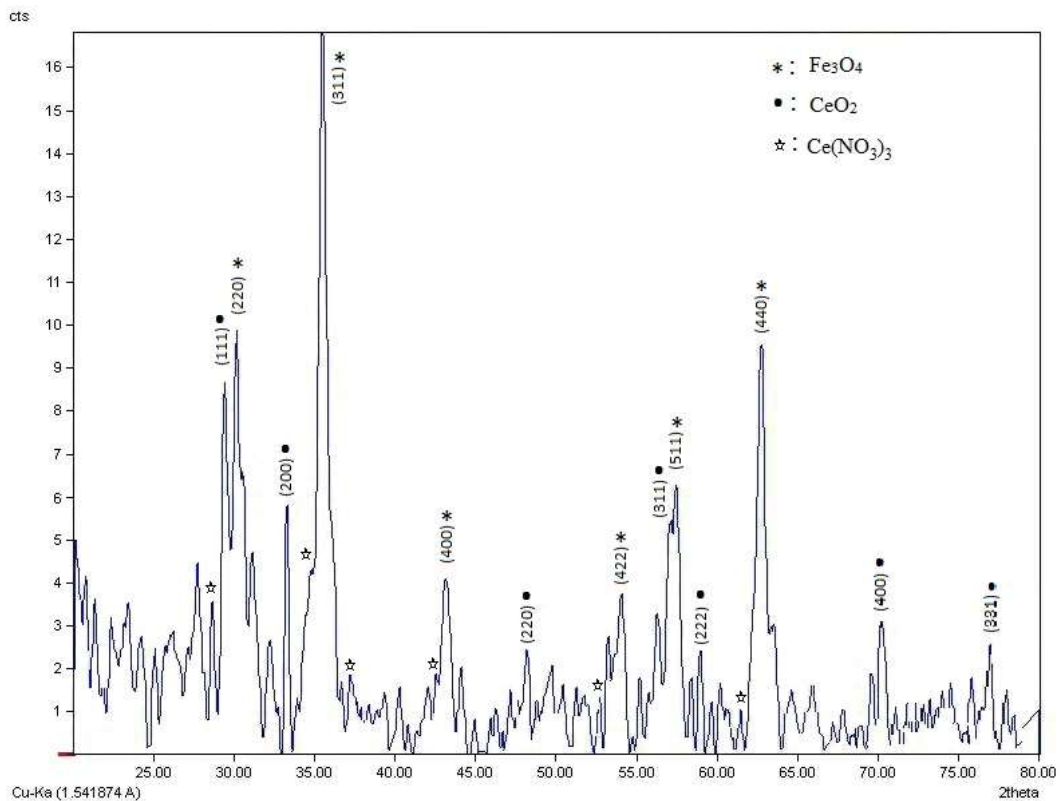
(۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰) و (۳۳۱) مربوط به CeO_2 است [۵۳] که مطابق با الگوی کارت ۳۴-۰۳۹۴ می‌باشد و نشان‌دهنده ساختار مکعبی مرکز وجوه پُر (fcc) این اکسید است [۵۷]. همان‌طور که در طیف IR دیده شده، مقدار اندکی سریم نیترات تبدیل نشده به سریا در ساختار نانوذرات سنتز شده قرار دارد که محل پیک‌های اصلی آن با استناد به مقالات [۵۸، ۵۹] در شکل ۲ مشخص شده است.

اندازه‌ی نانوبلورک‌های هر جزء اکسیدهای موجود در ساختار پوسته-هسته‌ی سنتز شده توسط رابطه‌ی دبی شرر محاسبه شده است:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

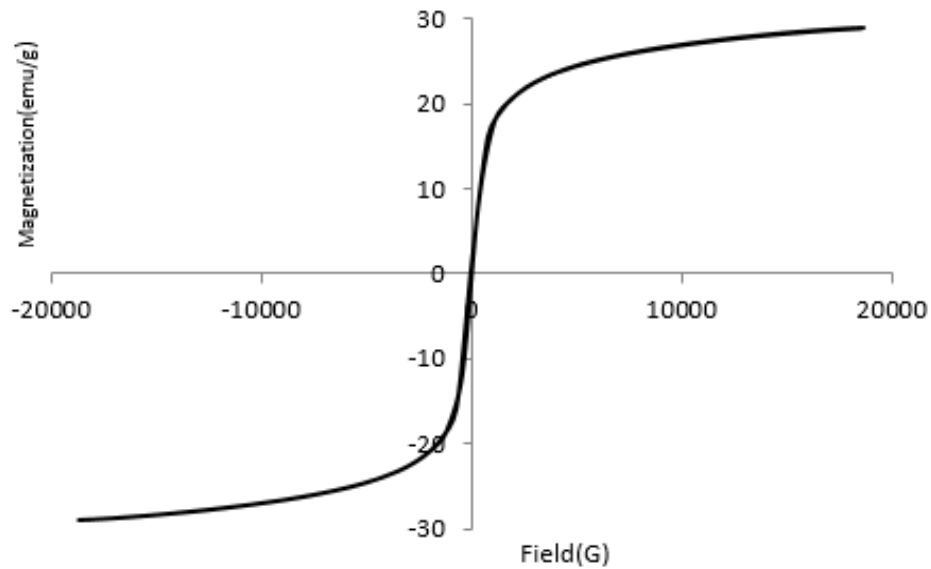
در این رابطه D متوسط قطر هسته‌ی ذرات، K فاکتور تصحیح شرر و یک عدد ثابت معادل 0.94 ، λ طول موج اشعه ایکس به کار رفته برابر 1.54 \AA ، θ زاویه‌ی پراکندگی مربوط به شدیدترین پیک و β پهنای نیمه‌ی ارتفاع زاویه‌ی مربوطه و برحسب رادیان می‌باشد. با استفاده از این رابطه، اندازه‌ی نانوبلورک آهن‌اکسید برابر $12/15$ نانومتر و سریم‌دی‌اکسید برابر $11/94$ نانومتر به دست آمد.

پیک‌های تیز و مشخص در آنالیز XRD ساختار بلوری نانوذرات در نانوکاتالیست سنتز شده را اثبات می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود شدت پیک‌های مربوط به Fe_3O_4 بیشتر از CeO_2 است که این را می‌توان به دو عامل مرتبط دانست؛ یکی از دلایل آن غالب بودن فراوانی بلورهای مگنتیت به‌عنوان هسته نانوکاتالیزور سنتزی می‌تواند باشد که باعث شدیدتر شدن پیک‌های آن نسبت به CeO_2 شده و درواقع تأییدی بر ساختار پوسته-هسته نانوکاتالیست سنتز شده است [۶۰]. به‌علاوه شدت پیک‌ها با درجه بلورینگی نانوذرات نیز رابطه دارند، بنابراین شدیدتر بودن پیک‌های Fe_3O_4 نسبت به CeO_2 شاید به دلیل درجه بلورینگی بالاتر Fe_3O_4 باشد. در XRD پهنای پیک‌ها نیز با میزان رشد بلورها رابطه دارند، هرچه پهنای پیک کم‌تر باشد میزان رشد بلور بیشتر است، همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود پهنای پیک‌های مگنتیت از سریا کمتر است بنابراین میزان رشد بلورهای مگنتیت از سریا بیشتر است که این مسئله با معادله‌ی شرر نیز ثابت شد و اندازه‌ی بلورک به دست آمده از شدیدترین پیک مگنتیت بیشتر از اندازه‌ی بلورک به دست آمده از شدیدترین پیک سریا است.



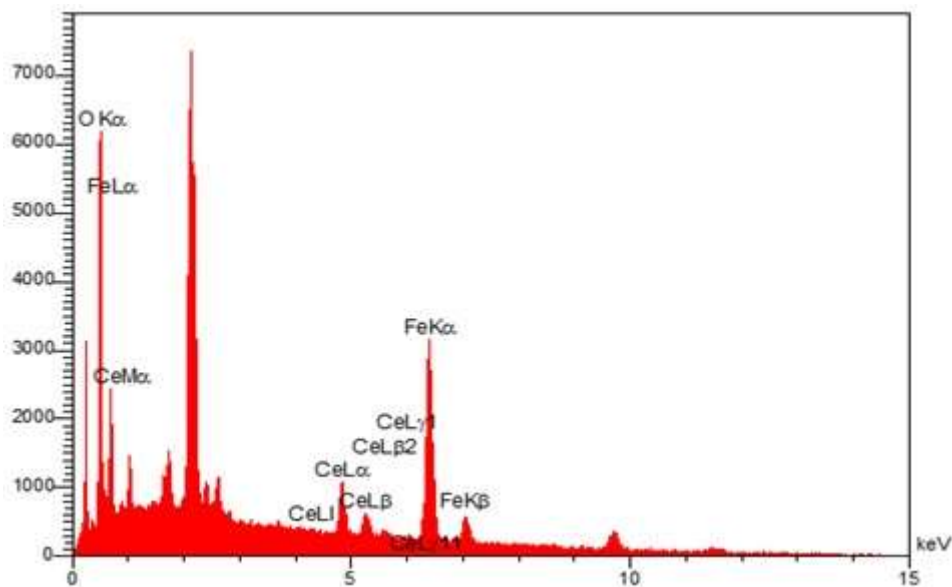
شکل ۲- آنالیز پراش پرتو ایکس نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$

نانوکاتالیزور سنتز شده خاصیت مغناطیسی دارد به طوری که برای جداسازی آن از آهنربا استفاده می‌شود. برای بحث بر روی میزان خاصیت مغناطیسی نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی استفاده شد. نمودار هیستریزیس در میدان‌های ۲۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰- اورستد رسم شد (شکل ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود منحنی مغناطش ذرات از مبدأ عبور می‌کند و در آن‌ها میدان وادارندگی و مغناطش پسمانده مشاهده نمی‌شود که این امر نشان می‌دهد که نانو ذرات دارای خاصیت سوپرپارامغناطیسی می‌باشند [۶۱] که مقدار مغناطش اشباع آن‌ها $28/97 \text{ emu/gr}$ می‌باشد.



شکل ۳- منحنی هیستریزس نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$

شکل ۴ طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX) که برای تجزیه و تحلیل ساختاری و آنالیز عناصر موجود در نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ به کار رفته است را نشان می‌دهد. این طیف پیک‌های مربوط به سریم، اکسیژن و آهن را در نانوذرات سنتز شده نشان می‌دهد که در کنار سایر آنالیزها، سنتز موفقیت‌آمیز نانوکاتالیزور مدنظر را اثبات می‌کند. در اینجا نیز شدت پیک‌های مربوط به Ce کمتر از Fe است که باز هم به دلیل ساختار پوسته- هسته نانوکاتالیزور و غالب بودن فراوانی بلورهای مگنتیت به‌عنوان هسته نانوکاتالیزور سنتز شده می‌باشد.



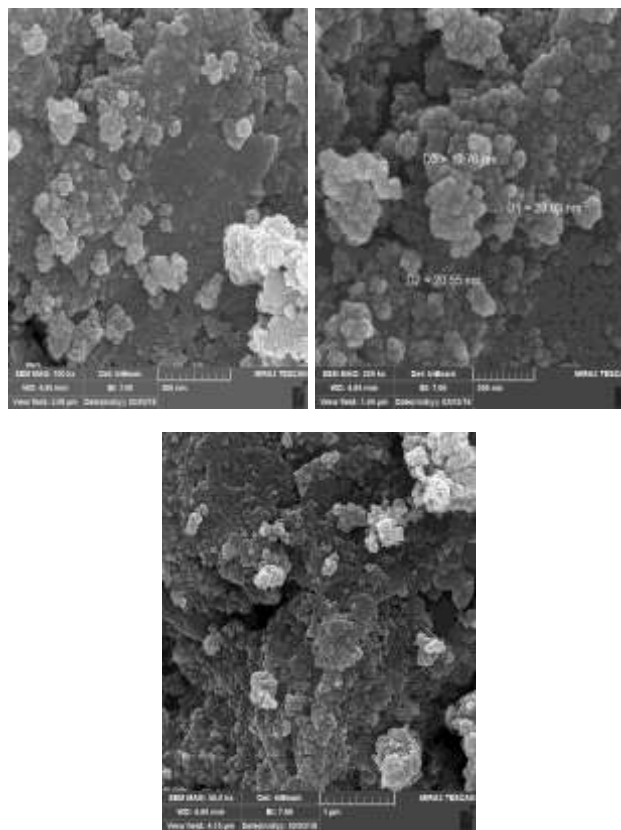
شکل ۴- طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$

جدول ۱: نتایج آنالیز EDX

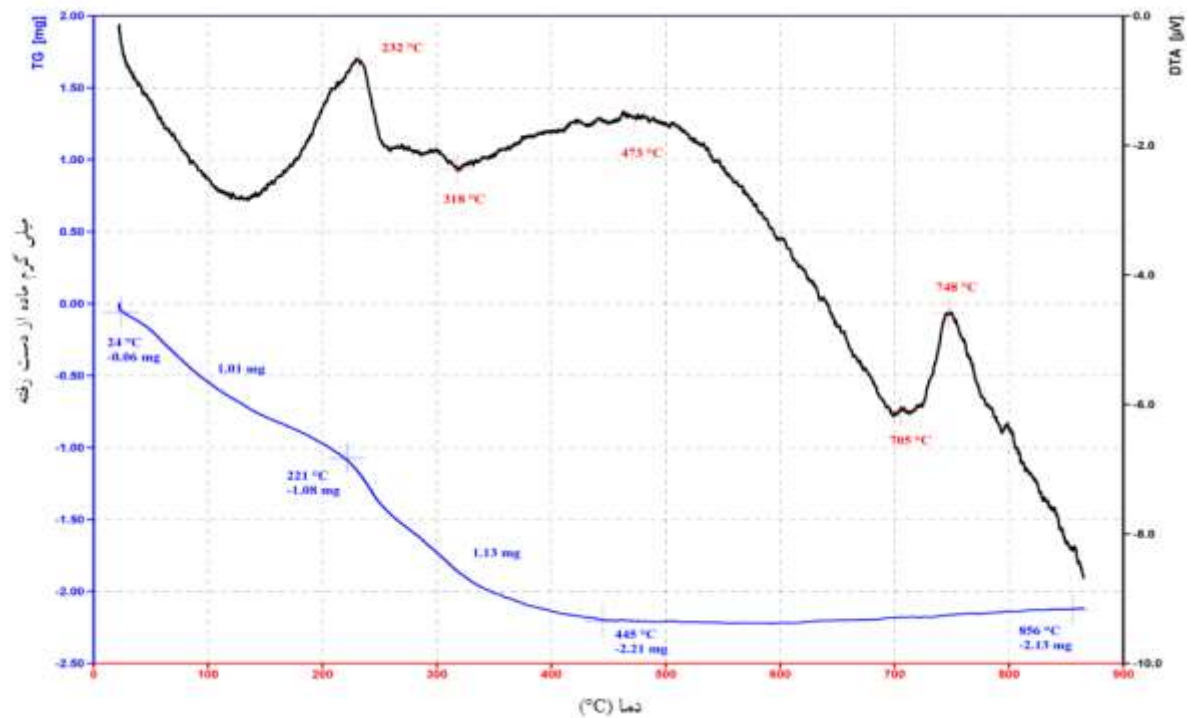
Elt	Line	Int	K	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg	Class	LConf	HConf
O	Ka	680.3	0.3810	0.3161	41.92	73.82	0.7542	80.29	A	41.33	42.51
Fe	Ka	669.9	0.5187	0.4304	47.81	24.12	0.9002	11.20	A	47.14	48.49
Ce	La	139.8	0.1003	0.0832	10.27	2.06	0.8102	3.81	B	9.95	10.59
					100.00	100.00					

باتوجه به نتایج موجود در جدول ۱ مشاهده می‌شود که درصد اتمی عنصر آهن ۱۲ برابر درصد اتمی عنصر سریم است و از آنجایی که ترکیب سنتزی در این پژوهش با فرمول کلی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2$ است که در آن تعداد اتم‌های آهن ۳ برابر سریم است. بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که در ساختار پوسته-هسته‌ی سنتز شده به‌ازای هر سریم‌دی‌اکسید، ۴ آهن‌اکسید وجود دارد.

تصاویر به‌دست‌آمده از FESEM نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2$ با بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. FESEM یک تکنیک قدرتمند برای تشریح ویژگی‌های ریخت‌شناسی ساختارهای سنتز شده می‌باشد. در تمام تصاویر، به‌خصوص در تصویر با بزرگنمایی بالاتر (۲۰۰ هزار برابر) ذرات نانوکاتالیست با اندازه‌های ۱۹ - ۲۸ نانومتر به‌خوبی قابل تشخیص هستند و هیچ‌گونه کلوخه‌شدگی (Agglomeration) و دانه‌های به هم بافته شده (Equiaxed grains) وجود ندارد.

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2$ با بزرگنمایی‌های مختلف

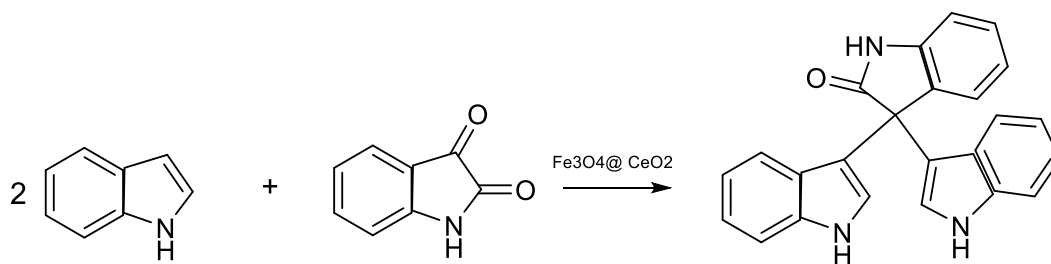
نتایج تجزیه‌ی گرموزن‌سنجی حرارتی نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ در شکل ۶ نشان داده شده است. این بررسی‌ها در ناحیه‌ی دمایی ۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد که مربوط به پایداری حرارتی نمونه و میزان جذب شیمیایی ترکیب سنتز شده می‌باشد. فرآیند کاهش وزن در بازه دمایی ۲۴-۴۴۵ درجه سانتی‌گراد به از دست دادن رطوبت و تخریب ترکیبات آلی نسبت داده می‌شود. اولین کاهش وزن در بازه‌ی دمایی ۲۴-۲۲۱ درجه‌ی سانتی‌گراد به تبخیر مولکول‌های آب جذب شده توسط نانوذرات نسبت داده شده [۶۲] و دومین کاهش وزن در محدوده‌ی ۲۲۱-۴۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد به علت تبخیر مولکول‌های نیترات از سریم نیترات باقی‌مانده در ساختار نانوکاتالیست می‌باشد [۲۲]. وجود گروه نیترات و مولکول‌های آب موجود در ساختار نانوکاتالیست سنتز شده، به‌عنوان ناخالصی، با طیف IR نیز اثبات شد؛ بنابراین این بررسی‌ها نشان می‌دهند که در طول این بازه‌ی دمایی نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ از نظر حرارتی کاملاً پایدار است. گراف سیاه‌رنگ مربوط به DTA هست که پیک‌ها را به‌صورت گرماگیر و گرمازا نشان می‌دهد.



شکل ۲- نمودار تجزیه گرموزنی نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$

۲-۳- بررسی خاصیت کاتالیزوری $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ در سنتز دی‌ایندولیل‌اکسیندول‌ها

در این پروژه برای توسعه کاربردهای کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ به‌عنوان یک کاتالیزور مناسب با عملکرد و گزینش‌پذیری بالا و همچنین سنتز آسان، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد به‌وسیله میدان مغناطیسی خارجی، استفاده از این کاتالیزور در سنتز دی‌ایندولیل‌اکسیندول‌ها مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۷).

شکل ۳- شمای کلی سنتز دی ایندولیل اکسیندول به کمک کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$

به منظور بهبود عملکرد کاتالیزور در واکنش، نوع حلال و مقدار کاتالیزور در واکنش سنتز دی ایندولیل اکسیندول به عنوان واکنش مدل، بهینه شد. برای به دست آوردن مقدار بهینه کاتالیزور، مقدارهای متفاوت از $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ (۰/۰۱، ۰/۰۰۷، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۱) در واکنش مدل مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۲). نتایج نشان داد که مقدار ۰/۰۱ گرم کاتالیزور بهترین نتایج را از نظر زمان و بازده واکنش دارد، بنابراین این مقدار به عنوان مقدار بهینه کاتالیزور در آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول ۲: بهینه‌سازی مقدار گرم کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ در واکنش مدل^۱

ردیف	کاتالیزور (گرم)	زمان (دقیقه)	بازده (درصد %)
۱	۰/۰۱	۲۰	۹۵
۲	۰/۰۰۷	۳۰	۹۶
۳	۰/۰۰۴	۳۰	۸۰
۴	۰/۰۰۱	۳۰	۷۰

^۱ شرایط واکنش: ایندول (۲ میلی مول)، ایزاتین (۱ میلی مول)، حلال آب (۳ میلی لیتر) و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد

برای انتخاب بهترین حلال نیز، واکنش مدل در حضور حلال‌های مختلف انجام شد (جدول ۳). واکنش در حضور آب به عنوان حلال بهترین نتایج را حاصل کرد. بنابراین آب به عنوان حلال بهینه انتخاب شد.

جدول ۳- اثر حلال بر سنتز مشتقات دی ایندولیل اکسیندول توسط نانو ذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ در واکنش مدل^۱

ردیف	حلال	بازده (%)
۱	H_2O	۹۶
۲	EtOH	۸۰
۳	MeOH	۷۰
۴	CH_3CN	۵۰
۵	CH_2Cl_2	۴۵
۶	EtOAc	۳۵
۷	n- Hexane	۲۰

^۱ شرایط واکنش: ایندول (۲ میلی مول)، ایزاتین (۱ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیزور (۰/۰۱ گرم) و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد

پس از بهینه‌سازی شرایط واکنش، مشتقات دی ایندولیل اکسیندول در شرایط بهینه سنتز شدند که نتایج در جدول ۴ قابل مشاهده می‌باشد. تمامی مشتقات با راندمان ۶۵-۹۷ درصد طی ۲۵-۹۰ دقیقه در حلال آب و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد

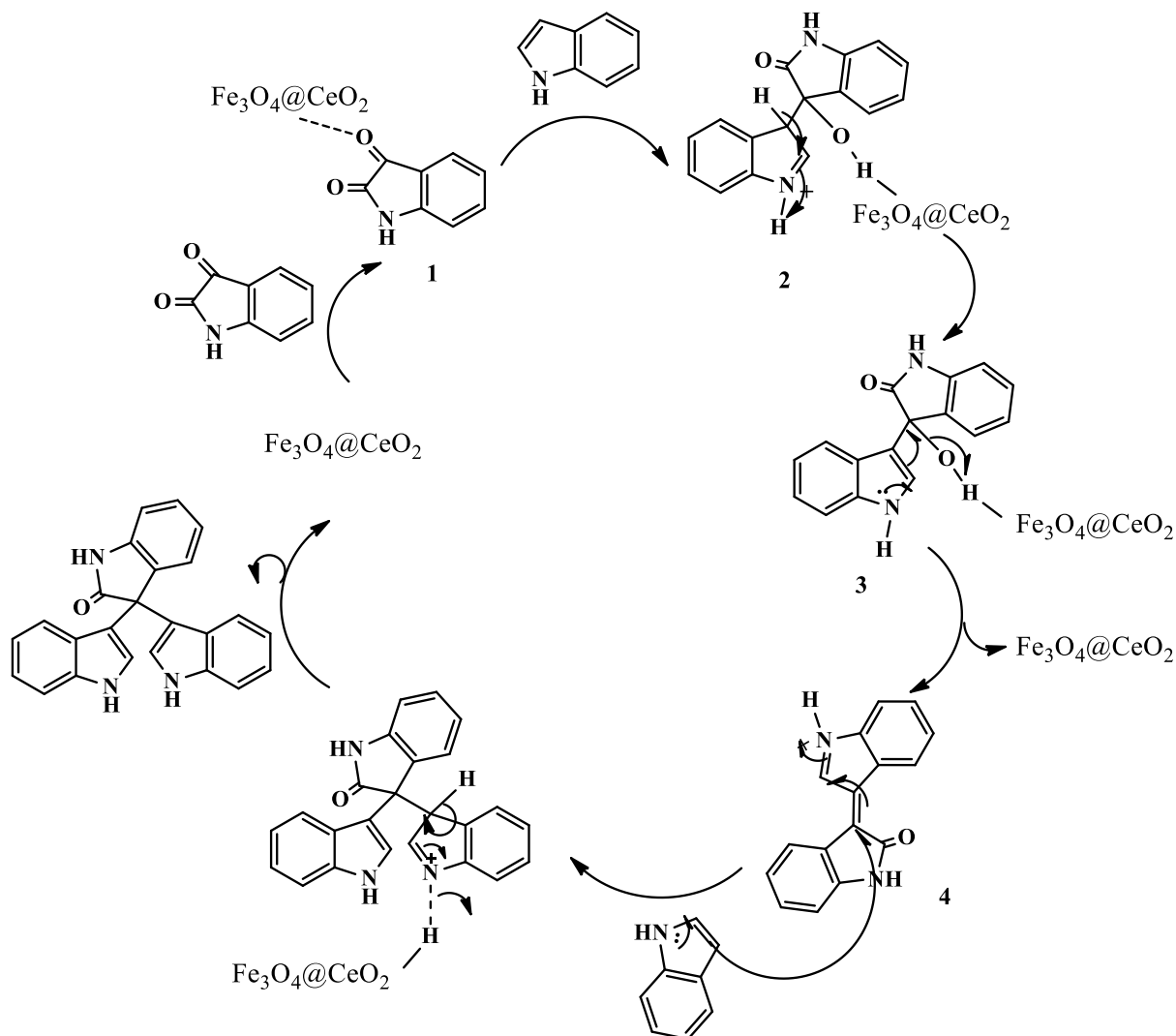
به دست آمد. نتایج پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد. طیف IR محصول واکنش مدل (دی ایندولیل اکسیندول) مشخص کرد که واکنش جانشینی الکترون دوستی در کربن شماره ۳ ایندول اتفاق افتاده است و مکانیسم واکنش با توجه به محصول واکنش مدل طرح شد. از آنجایی که در TLC مربوط به سنتز تمام مشتقات تنها یک محصول مشاهده می شد بنابراین واکنش-ها تک محصول بودند که این موارد نشان از گزینش پذیری بالای کاتالیزور سنتز شده دارد. بر اساس نتایج جدول ۴ واکنش-هایی که با متیل ایندول انجام شده مدت زمان کمتری نسبت به خود ایندول نیاز دارد که به دلیل حضور گروه فعال کننده متیل در ترکیب می باشد؛ اما حضور برم در ترکیب ایزاتین باعث بالا رفتن سرعت واکنش می شوند (ردیف ۴ و ۸).

جدول ۴- سنتز مشتقات دی ایندولیل اکسیندول در حضور کاتالیزور $Fe_3O_4@ CeO_2$

ردیف	گروه های عاملی				زمان (دقیقه)	بازده (%)
	ایندول		ایزاتین			
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		
۱	H	H	H	H	۳۰	۹۶
۲	H	H	Me	H	۹۰	۷۰
۳	H	H	Ph CH ₂	H	۹۰	۶۵
۴	H	H	H	Br	۳۰	۹۷
۵	H	H	Me	Br	۹۰	۸۵
۶	H	H	Ph CH ₂	Br	۹۰	۸۰
۷	Me	H	H	H	۳۰	۹۷
۸	Me	H	H	Br	۲۵	۹۶
۹	Me	H	Me	H	۶۰	۷۲
۱۰	Me	H	Me	Br	۶۰	۹۰
۱۱	Me	H	Ph CH ₂	H	۶۰	۷۰

شرایط واکنش: مشتق ایندول (۲ میلی مول)، مشتق ایزاتین (۱ میلی مول)، کاتالیزور $Fe_3O_4@ CeO_2$ (۰/۰۱ گرم)، حلال آب (۳ میلی لیتر) و دمای ۷۰ درجه سانتی گراد

مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ترکیبات اکسیندول در حضور نانوکاتالیزور $Fe_3O_4@ CeO_2$ در شکل ۸ قابل مشاهده است. اولین مرحله تشکیل ایزاتین فعال شده (۱) و به دنبال آن واکنش جانشینی الکترون دوستی با ایندول برای تولید ترکیب ۲ می باشد. با حذف آب حدواسط ۴ ایجاد می شود که مورد حمله مجدد ایندول قرار گرفته و در نهایت ترکیبات اکسیندول سنتز می شوند.



شکل ۴- مکانیسم پیشنهادی سنتز ترکیبات اکسیندول

مقایسه‌ی نتایج پژوهش حاضر با نتایج پژوهش‌های دیگر

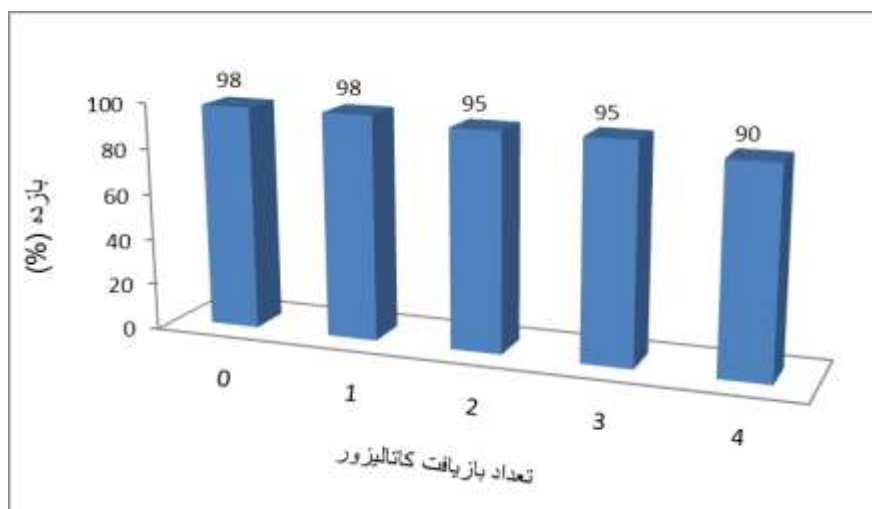
به‌منظور مقایسه فعالیت نانو کاتالیزوری $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ با سایر کاتالیزورهای گزارش شده، سنتز دی ایندولیل اکسیندول در حضور این نانوکاتالیزور جدید با سایر روش‌های قدیمی مقایسه و در جدول ۵ گزارش شد. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، هر یک از روش‌ها مزایای خاص خود را دارند اما مشکلاتی مانند استفاده از حلال‌های آلی، زمان واکنش طولانی و یا غیر قابل بازیافت بودن کاتالیست نیز دارند، درحالی‌که استفاده از نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ منجر به تولید فرآورده در زمان کوتاه‌تر و بازده بهتر نسبت به سایر روش‌ها شده است و همچنین از مزایای این نانوکاتالیزور می‌توان به مقرون‌به‌صرفه بودن از لحاظ اقتصادی، سازگاری با محیط‌زیست، غیر سمی بودن و قابلیت بازیافت آسان از محیط واکنش اشاره کرد.

جدول ۵- مقایسه نتایج حاصل از کاتالیزورهای مختلف در سنتز دی ایندولیل اکسیندول با نتایج حاصل از کاتالیزور حاضر

ردیف	کاتالیزور	بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	شرایط (°C)	حلال	مرجع
۱	Fe ₃ O ₄ @CeO ₂	۹۶	۳۰	۷۰	آب	همین کار
۲	I ₂	۸۲	۸۴۰	دمای محیط	۲،۱- دی کلرو متان	[۶۳]
۳	FeCl ₃	۹۳	۱۵۰	دمای محیط	استونیتریل	[۶۴]
۴	Bi(OTf) ₃	۹۲	۱۸۰	دمای محیط	۲،۱- دی کلرو اتان	[۶۵]
۵	Mg ₂ Al ₂ O ₄	۸۴	۱۵	دمای محیط	بدون حلال	[۶۶]
۶	PEG-OSO ₃ H	۹۳	۱۵۰	دمای محیط	استونیتریل	[۶۷]

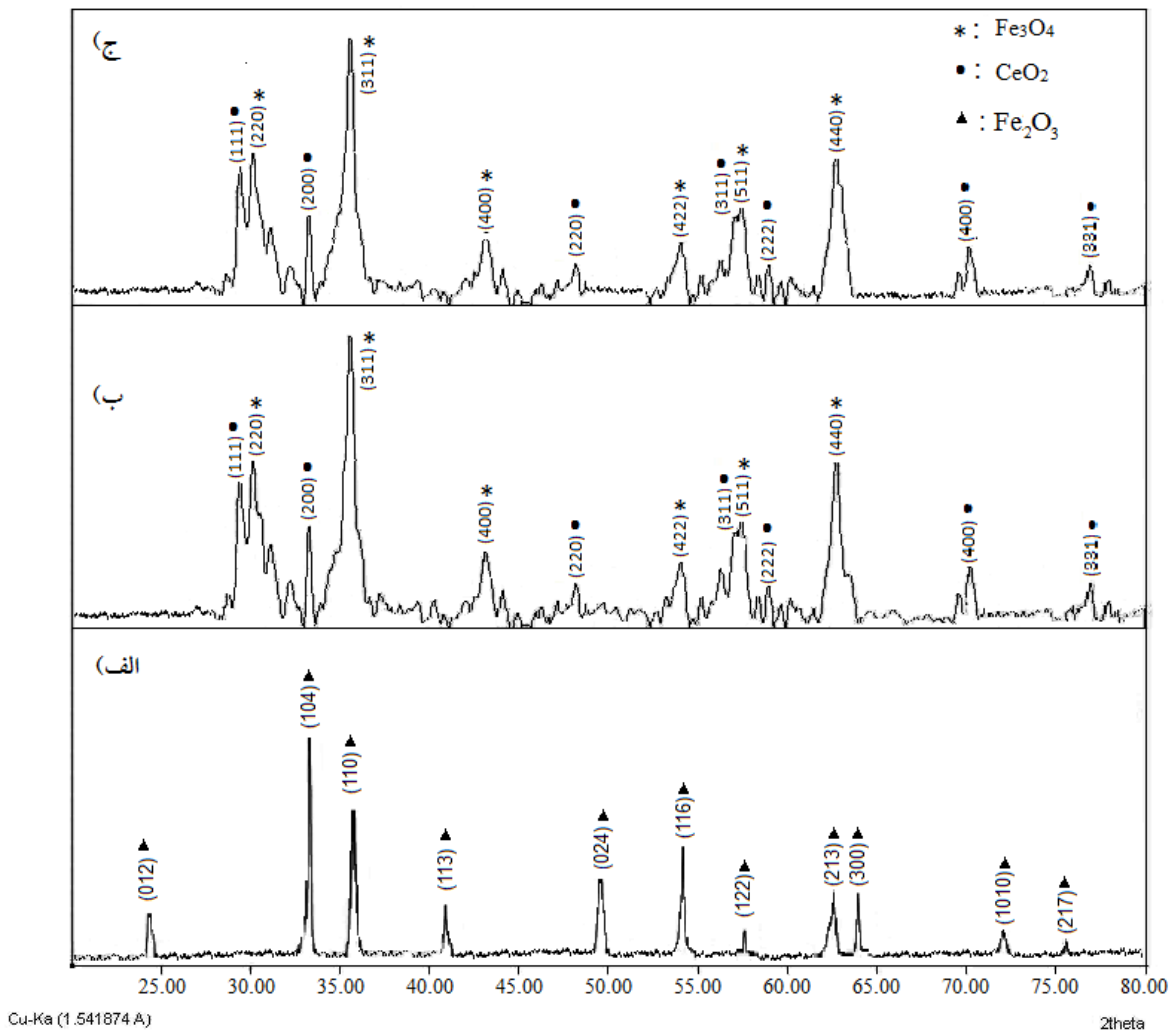
بازیافت نانوکاتالیزور Fe₃O₄@CeO₂

از آنجاکه قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور از اهمیت زیادی در صنعت برخوردار است، قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیست Fe₃O₄@CeO₂ در واکنش مدل مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹). بعد از هر بار واکنش، کاتالیزور با استفاده از یک آهنربا از محیط واکنش جدا شد و پس از شستشو با اتانول و خشک کردن، دوباره در همان واکنش برای چهار بار پی‌درپی دیگر استفاده شد. از نتایج مشخص است که بعد از ۵ بار استفاده مکرر از کاتالیزور، کاهش چشمگیری در بازده محصولات دیده نشد و راندمان تا حد کمی پایین آمده است.

شکل ۹ - درصد محصول واکنش مدل با استفاده از کاتالیزور تازه و بازیافت شده (بررسی قابلیت بازیافت نانوکاتالیزور Fe₃O₄@CeO₂)

برای اثبات اینکه بعد از هر مرحله بازیافت کاتالیزور، ساختار نانوکاتالیست تغییر نمی‌کند و Fe₃O₄ به Fe₂O₃ تبدیل نمی‌شود، طیف XRD نانوکاتالیست تازه با طیف XRD نانوکاتالیست بعد از چهار مرحله بازیافت مقایسه شد (شکل ۱۰). همان‌طور که مشاهده می‌شود بعد از ۴ مرحله بازیافت کاتالیزور، تنها کمی شدت پیک‌ها کاهش پیدا کرده اما زاویه پیک‌ها تغییر نکرده و کاملاً شبیه نمونه تازه تهیه شده است و هیچ شباهتی به پیک‌های Fe₂O₃ ندارد.

cts



شکل ۱۰-۱. آنالیز پراش پرتو X، (الف) استاندارد، (ب) نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ تازه، (ج) نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ بعد از چهار بار بازیافت

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانو کاتالیزور مغناطیسی پوسته-هسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ سنتز شد. خاصیت سوپرپارامغناطیسی نمونه و پایداری حرارتی خوب آن به ترتیب با VSM و TGA اثبات شد. کاتالیزور سنتز شده، بعد از بهینه کردن شرایط در واکنش سنتز ترکیبات دی ایندولیل اکسیندول از واکنش جفت شدن مشتقات ایندولها با ایزاتینها در حضور حلال آب به کار گرفته شد. مقایسه‌ی نتایج به دست آمده از این کاتالیزور با سایر کاتالیزورهای گزارش شده نشان داد که نانو کاتالیزور مغناطیسی سنتز شده در اغلب موارد می‌تواند موجب تسریع زمان واکنش و افزایش بازده محصولات شود. مزیت دیگر آن سادگی جداسازی توسط میدان مغناطیسی خارجی و قابلیت بازیافت آن است که می‌توان آنرا حداقل ۴ بار بازیافت کرد و مجدداً در محیط واکنش استفاده کرد، بدون اینکه کاهش چشمگیری در بازده محصولات دیده شود.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه پیام نور مشهد در انجام این پروژه تشکر می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1]. W. Zhang, Q. Zeng, X. Zhang, Y. Tian, Y. Yue, Y. Guo, Z. Wang, *Org. Chem* **76** (2011) 4741.
- [2]. M. Shokouhimehr, *Catalysts* **5** (2015) 534.
- [3]. E. K. Goharshadi, S. Samiee, and P. Nancarrow, *J. Colloid Interface Sci.* **356** (2011) 473.
- [4]. D. Barreca, G. Bruno, A. Gasparotto, M. Losurdo, and E. Tondello, *Mater. Sci. Eng.* **23** (2003) 1013.
- [5]. F. H. Garzon, R. Mukundan, and E. L. Brosha, *Solid State Ionics* **136** (2000) 633.
- [6]. R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, and J. Kačpar, *J. Alloys Compd.* **275** (1998) 877.
- [7]. B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, C. Monty, A. Bougrine, and A. Kachouane, *Thin Solid Films* **379** (2000) 23.
- [8]. B. G. Wang, B.C. Ma, Q. Wang, W. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **352** (2010) 2923.
- [9]. O. Gleeson, R. Tekoriute, Y. K. Gunko, S. J. Connon, *Chem. Eur. J.* **15** (2009) 5669.
- [10]. M. J. Jin, D. H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 1119.
- [11]. H. Q. Yang, Y. Wang, Y. Qin, Y. Chong, Q. Yang, G. Li, L. Zhang, W. Li, *Green Chem.* **13** (2011) 1352.
- [12]. G. Chouhan, D. Wang, H. Alper, *Chem. Commun.* (2007) 4809.
- [13]. A. S. Singh, U. B. Patil, J. M. Nagarkar, *Catal. Commun.* **35** (2013) 1116.
- [14]. C. W. Lim, I. S. Lee, *Nano Today* **5** (2010) 412.
- [15]. M. Zhu, G. Diao, *J. Phys. Chem.* **115** (2011) 24743.
- [16]. K. K. Senapati, S. Roy, C. Borgohain, P. J. Phukan, *Mol. Catal. A: Chem.* **352** (2012) 128.
- [17]. P. Li, L. Wang, L. Zhang, G. W. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **354** (2012) 1307.
- [18]. R. S. Shelkar, S. H. Gund, J. M. Nagarkar, *RSC Adv.* **4** (2014) 53387.
- [19]. A. S. Diez, M. G. Mayer, G. Radivoy, M. A. Volpe, *Appl. Catal. A: Gen.* **482** (2014) 24.
- [20]. A. M. Akondi, R. Trivedi, B. Sreedhar, M. L. Kantam, S. Bhargava, *Catal. Today* **198** (2012) 3544.
- [21]. S. M. Agawane, J. M. Nagarkar, *Tetrahedron Lett.* **52** (2011) 5220.
- [22]. H. Hassani, M. Nasser, B. Zakerinasab and F. Rafiee, *Appl. Organomet. Chem.* **30** (2016) 408.
- [23]. B. Zakerinasab, M. Nasser, H. Hassani and M. Samieadel, *Res. Chem. Intermed.* **42** (2016) 3169.
- [24]. M. A. Nasser, F. Ahrari and B. Zakerinasab, *RSC Advances* **5** (2015) 13901.
- [25]. Z. Yang, Gh. Zhang, J. Zhang and W. Bai, *Biosens. Bioelectron.* (2014) 268
- [26]. Sh. Xuant, Y. Xiang, J.C. Yu and K.Ch. Leung, *Langmuir* **25** (2009) 11835.

- [27]. Y.Xiet, B.Yant, J.Chen. Y.Deng and H.Zeng, *App.Mater.Interfaces*, **6** (2014) 8845
- [28]. R. S. Shelkara, K. E. Balsanea, J. M. Nagarkara, *Tetrahedron Lett.* **56** (2015) 693.
- [29]. G. Neri, A. Pistone, C. Milone, S Galvagno, *Appl. Catal. B.* **38** (2002) 321.
- [30]. J. Akhtara, N. S. Amina, A. Arisb, *Chem. Eng. J.* **170** (2011) 136
- [31]. H. Bao, X. Chen, J. Fang, Z. Jiang, W. Huang, *Catal. Lett.* **125** (2008) 160.
- [32]. G. K. Pradhan, K. M. Parida, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* **2** (2010) 53.
- [33]. Y. Kamimura, S. Sato; R. Takahashi, T. Sodesawa, T. Akashi, *Appl. Catal. A: Gen* **252** (2003) 399.
- [34]. M. Nasser, B. Zakerinasab and M. Samieadel, *RSC Advances* **4** (2014) 41753.
- [35]. R. Bouhfied, N. Joly, F. Ohmani and E. Essassi, *Lett.org.chem.* **3** (2008).
- [36]. S. N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath and E. De clerq. *Sci. Pharm.* **67** (1999)103.
- [37]. N. Terzioğlu, N. Karalı, A. Gürsoy, C. Pannecouque, P. Leysen, J. Paeshuyse, J. Neyts and E. De Clercq. *Arkivoc (i)* **109** (2006).
- [38]. S. N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath and E. De Clercq, *Eur. J. Med. Chem.* **35** (2000) 249.
- [39]. A. E. Wright, S. A. Pomponi, S. S. Ctross, McCarthy, P. J. *J Org Chem*, **57** (1992) 4772.
- [40]. J. E. M. N. Klein, R. J. K. Taylor, *Eur. J. Org. Chem.* **34** (2011) 6821.
- [41]. T. H. Kang, Y. Murakami, K. Matsumoto, H. Takayama, M. Kitajima, N. Aimi, H. Watanabe, *Eur. J. Pharmacol.* **455** (2002) 27.
- [42]. A. M. Swensen, J. Herrington, R. M. Bugianesi, G. Dai, R. J. Haedo, K. S. Ratliff, M. M. Smith, V. A. Warren, S. P. Arneric, C. Eduljee, D. Parker, T. P. Snutch, S. B. Hoyt, C. London, J. L. Duffy, G. J. Kaczorowski, O. B. McManus, *Mol. Pharmacol.* **81** (2012) 488.
- [43]. J. L. Whatmore, E. Swann, P. Barraja, J. J. Newsome, M. Bunderson, H. D. Beall, J. E. Tooke C. Moody, *J. Angiogenesis* **5** (2002) 45.
- [44]. S. Peddibhotla *Curr. Bioactive Compd*, **5** (2009) 20.
- [45]. C. Abbadie, O. B. McManus, S. Y. Sun, R. M. Bugianesi, G. Dai, R. J. Haedo, J. B. Herrington, G. J. Kaczorowski, M. M. Smith, A. M. Swensen, V. A. Warren, B. Williams, S. P. Arneric, C. Eduljee, T. P. Snutch, E. W. Tringham, N. Jochnowitz, A. Liang, D. Euan MacIntyre, E. McGowan, S. Mistry, V. V. White, S. B. Hoyt, C. London, K. A. Lyons, P. B. Bunting, S. Volksdorf, J. L. Duffy, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **334** (2010) 545.
- [46]. S.S. Pourpanah, S.M. Habibi-Khorassani, M. Shahraki, *Chin. J. Catal.* **36** (2015) 757.
- [47]. F.N. Sadeh, M.T. Maghsoodlou, N. Hazeri, M. Kangani, *Res. Chem. Intermed.* **41** (2015) 5907.
- [48]. Y.B. Wagh, Y.A. Tayade, S.A. Padvi, B.S. Patil, N.B. Patil, D.S. Dalal, *Chin. Chem. Lett.* **26** (2015) 127
- [49]. M.A. Nasser, B. Zakerinasab, M. Samieadel, *RSC Adv.* **79** (2014) 41753.
- [50]. Zakerinasab, M. A. Nasser, H. Hassani, M. Samieadel, *Res. Chem. Intermed.* **42** (2016) 3169.
- [51]. R. C. Martins, N. Amaral-Silva, R. M. Quinta-Ferreira, *Appl. Catal, B* **99** (2010) 135.

- [52]. I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, T. Doroudi, M.R. Ganjali, P. H. Kolivand. *Adv. Phys. Chem.* **2017** (2017) 1.
- [53]. M. Farahmandjou, M. Zarinkamar. *J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater.* **48** (2015) 5.
- [54]. M. K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, K. Bairwa, S. Jana. *J. Chromatogr. Sep. Tech.* **6** (2015).
- [55]. K. S. Loh, Y. H. Lee, A. A. Musa, Z. Ishak. *Sensors.* **8** (2008) 5775.
- [56]. S. J. Iyengar, M. Joy, C. K. Ghosh, S. Dey, R. K. Kotnala, S. Ghosh. *RSC Adv.* **4** (2014) 64919.
- [57]. G. Jayakumar, A. Albert Irudayaraj, A. Dhayal Raj. *MMSE Journal.* (2017).
- [58]. Y. H. Zhou, Z. Zhang, S. Wang, N. Williams, Y. Cheng, S. Luo, J. Gu. *Int. J. Hydrogen Energy.* **43** (2018) 18745.
- [59]. Q. Q. Zhu, L. X. Zhong, L. X. Yang, X. Xu. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **1** (2012) 119.
- [60]. V. Alimohammadi, F. Kashanian, S. A. Seyyed Ebrahimi, M. Habibi Rezaei, A. Bagherpour. *Metall. Eng.* **21** (2019) 275, (in persian).
- [61]. H. Asnaashar, H. Arabi, *Nanomaterials* **8** (2016) 11, (in persian).
- [62]. V. Kandathil, B. D. Fahlman, B. S. Sasidhar, S. A. Patil, S. A. Patil. *New J. Chem.* **41** (2017) 9531.
- [63]. B.V. Subbareddy, N. Rajeswari, Y. Prashanthi, R.J. Ganji and A. Addlagatla, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **22** (2012) 2460.
- [64]. A. Kamal, Y. V. V. Srikanth, M. Naseer A. Khan, T. Basha Shaik and Md. Ashraf, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **20** (2010) 5229.
- [65]. A. R. Khorshidi, k. Tabatabaeian, *Ori. J. Chem.* **26** (2010) 837.
- [66]. K. Nikoofar, M. Hanhighi and Z. Khademi, *Arabian J. Chem.* (2016).
- [67]. M. A. Nasser, B. Zakerinasab, *Iranian JOC* **5** (2013) 109.

