



سنتز، شناسایی و کاربرد کاتالیستی نانوذرات مغناطیسی [Fe₃O₄@Propylsilane-Pyridine][HSO₄] برای سنتز مشتقات دی‌هیدروپیریدو [d'-۵,۶:d-۳,۲] دی‌پیریمیدین

مجتبی عاشوری | حسن کفایتی* | شهاب شریعتی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، رشت، گیلان

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی [Fe₃O₄@Propylsilane-Pyridine][HSO₄] از طریق عامل‌دار کردن Fe₃O₄ با تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، پیریدین-۲-کربالدهید و سولفوریک اسید سنتز شد. ساختارهای نانوذرات سنتزی در مراحل مختلف با استفاده از روش طیف‌سنجی FT-IR تایید شدند. همچنین، ساختار بلوری، ریخت‌شناسی و پایداری حرارتی نانوذرات با استفاده از آنالیزهای SEM, XRD, TEM و TGA بررسی شد. در نهایت، با استفاده از این نانوذره به‌عنوان کاتالیست، مشتقات دی‌هیدروپیریدو [d'-۵,۶:d-۳,۲] دی‌پیریمیدین سنتز شدند. مقایسه کارایی این کاتالیست با سایر کاتالیست‌ها نشان داد که نانوکاتالیست ساخته شده در این پژوهش نسبت به سایر کاتالیست‌ها بطور قابل توجه‌ای بازده و سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.

واژگان کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، مگنتیت، پیریدین، پیریمیدین، تری متوکسی سیلان.

kefayati@iaurasht.ac.ir

سبب انجام واکنش به‌صورت جهت‌گزين و فضاگزين نیز می‌شوند. از طرفی، استفاده از نانوکاتالیستهای مغناطیسی جداسازی آن‌ها را از مخلوط واکنش آسان‌تر می‌کند. بنابراین، استفاده از نانوکاتالیستهای مغناطیسی عامل‌دار شده، می‌تواند جایگزین جدید و مناسبی برای کاتالیستهای متداول باشد که در صنعت و واکنش‌های آلی استفاده می‌شوند [۱-۷]. در این پژوهش، در ادامه مطالعات برای سنتز نانوذرات جدید و استفاده از آن‌ها برای سنتز ترکیبات آلی به‌عنوان کاتالیست و حذف رنگ‌ها [۸-۱۶]، سنتز نانوذره جدید Fe₃O₄@Propylsilane-Pyridine[HSO₄] (Fe₃O₄@PSPBS) به‌عنوان نانوکاتالیست کارآمد و قابل بازیافت گزارش خواهد شد.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، سنتز کاتالیست‌هایی که افزون بر فعالیت و گزینش‌پذیری بالا فرایند جداسازی آن‌ها ساده، راحت و کم هزینه باشد مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. این هدف با استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر نانوذرات که به‌عنوان پلی بین کاتالیست همگن و غیرهمگن عمل می‌کنند، رشد چشمگیری داشته است. نانوذرات به‌دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، انتخاب مناسبی برای استفاده به‌عنوان کاتالیست و جاذب هستند. کاربرد کاتالیستی آن‌ها به‌دلیل امکان اصلاح آن‌ها با گروه‌های عاملی متفاوت، داشتن پایداری حرارتی و لایه‌ی معدنی قدرتمند بسیار قابل توجه است. همچنین، نانوکاتالیست‌ها ضمن افزایش بازده واکنش‌های شیمیایی، در بسیاری از موارد

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

برای سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ از کلرید آهن (II) چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۹٪، کلرید آهن (III) شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۹٪، آب مقطر، اتانول، تری متوکسی سیلیل آمین، پیریدین-۲-کربالدهید، بوتیل برمید و سولفوریک اسید استفاده شده است.

برای تایید سنتز نانوذرات از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) از نوع Shimadzu ۸۶۰۰ با قرص KBr استفاده شد. ساختار بلوری نانوذرات با طیف‌نگاری پراش پرتو ایکس بوسیله دستگاه Philips Xpert X-ray با سرعت اسکن $2^\circ/\text{min}$ در گستره 10° تا 80° (۲θ) ثبت شد. برای تعیین شکل ظاهری و ریخت‌شناسی و همچنین، اندازه تقریبی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss-EM10C-100 kV و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Sigma Zeiss استفاده شد. طیف‌های رزونانس هسته‌ای (^1H NMR و ^{13}C NMR) با دستگاه طیف‌سنجی FT MHz، ۲۵۰ بروکر در حلال $d_6\text{-DMSO}$ ثبت شدند. جابه‌جایی‌های شیمیایی (δ) بر حسب ppm نسبت به مرجع داخلی TMS اندازه‌گیری شدند.

۲-۱- سنتز نانوذره Fe_3O_4

سنتز نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4)، از طریق افزایش مخلوطی از نمک‌های آهن (II) و آهن (III) به محیط بازی و به روش رسوب‌دهی شیمیایی انجام شد. ۶/۳ گرم آهن (III) کلرید شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و ۴ گرم آهن (II) کلرید چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) در ۳ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید ۱۲ مولار حل شد و سپس، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. مخلوط یکنواخت قهوه‌ای به‌دست آمده داخل یک قیف دکانتور ریخته شد و مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه تحت جو گاز نیتروژن، اکسیژن‌زدایی شد.

در یک بالن سه دهانه، ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۵ مولار آمونیاک ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت جو گاز نیتروژن و همزن مغناطیسی اکسیژن‌زدایی شد. زمانی که دمای این مخلوط بین ۷۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد رسید، قیف دکانتور به بالن متصل شد.

محلول نمک‌های آهن قطره قطره به ظرف واکنش افزوده و محلول قهوه‌ای نمک‌های آهن به سرعت سیاه‌رنگ شد. این روند در حدود ۴۰ دقیقه به طول انجامید. رسوب سیاه‌رنگ به‌دست آمده با آهن‌ربای ۱/۴ تسلا جدا شد و ۴ بار با آب مقطر (هر بار ۱۰۰ میلی‌لیتر) شستشو داده شد. رسوب به‌دست آمده به‌مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ میلی‌لیتر سود ۰/۱ مولار نگهداری و پس از آن دوباره با آب شستشو داده شد. نانوذرات به‌مدت ۴-۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شد تا خشک شوند.

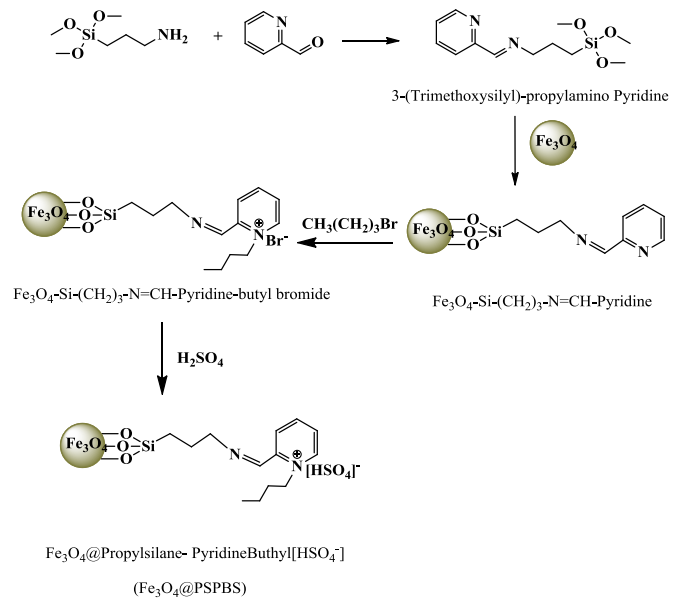
۳-۱- سنتز نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$

مراحل سنتز نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ در طرح ۱ نشان داده شده است. ابتدا از بازروانی مخلوط دو جزئی تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و پیریدین-۲-کربالدهید با نسبت مولی (۱:۱) در حلال اتانول به‌مدت ۶۰ دقیقه، مایع زرد رنگ ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین تهیه شد. سپس، یک گرم نانوذره Fe_3O_4 به ظرف واکنش افزوده و به‌مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-N=CH-Pyridine}$ به‌دست آمده یک مرتبه با آب (۱۰۰ میلی‌لیتر) و یک مرتبه با اتانول (۱۰۰ میلی‌لیتر) شستشو داده و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس، یک گرم نانوذره حاصل به ۵۰ میلی‌لیتر حلال اتانول افزوده و به‌مدت یک ساعت در حمام فراصوت هم‌گن شد. به مخلوط حاصل، ۲ میلی‌مول ۱-برمو بوتان افزوده و به‌مدت ۲۴ ساعت تحت بازروانی با اتانول هم‌زده شد. نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-N=CH-Pyridine-Butyl-Bromide}$ به‌دست آمده یک مرتبه با اتانول (۱۰۰ میلی‌لیتر) شستشو داده شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای تهیه $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ ، یک گرم نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-N=CH-Pyridine-Butyl-Bromide}$ به ۳۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 (۰/۰۵ مولار) افزوده و مخلوط به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. برای حذف اسید اضافی و سایر ناخواصی‌های آلی، نانوذره حاصل سه مرتبه با آب (۱۰۰ میلی‌لیتر) و ۳ مرتبه با اتانول (۱۰۰ میلی‌لیتر) شستشو داده شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

^{13}C NMR (62/5 MHz, DMSO-*d*6) δ 32/5, 16/1, 127/9, 128/9, 129/9, 139/0, 150/2, 154/7, 165/8.

۳- نتایج و بحث

سنتز نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ با استفاده از روش طیف-سنجی FT-IR و آنالیزهای SEM, TEM و XRD تایید شد. طیف‌های FT-IR نانوذرات سنتز شده در مراحل متفاوت در شکل ۱ آمده است. طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4 در شکل ۱a نشان داده شده است. وجود نوار جذبی در ناحیه 578 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی Fe-O و نوار پهن ناحیه 3400 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسی در سطح نانوذره، سنتز نانوذره Fe_3O_4 را تایید می‌کند. در طیف FT-IR نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}=\text{CH}-\text{Pyridine}$ (شکل ۱b)، نوار ظاهر شده در 2925 و 3055 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-H گروه پروپیل و حلقه آروماتیکی پیریدین هستند. همچنین، وجود ارتعاشات کششی C=N در ناحیه 1635 cm^{-1} و ارتعاشات کششی Si-O و Si-C به ترتیب در نواحی 1022 cm^{-1} و 1105 نشان‌دهنده عامل‌دار شدن نانوذره Fe_3O_4 با تری متوکسی سیلیل آمینو پیریدین (TMSAP) است. در طیف فرسرخ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}=\text{CH}-\text{Pyridine}-\text{Butyl}-\text{Bromide}$ (شکل ۱c) نوارهای مشاهده شده شبیه نوارهای شکل ۱b است، با این تفاوت که ظاهر شدن نوار در ناحیه 1004 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات گروه C-N، نشان‌دهنده اتصال نیتروژن پیریدین به گروه بوتیل است. در نهایت، ظاهر شدن نوار ناحیه 1041 cm^{-1} در شکل ۱d متعلق به گروه سولفوکسید HSO_4^- نشان‌دهنده سنتز موفق نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ است. بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. براساس بررسی‌های ریخت‌شناسی، نانوذرات Fe_3O_4 کروی شکل بوده و اندازه متوسط آن‌ها ۳۰-۴۰ نانومتر است. همچنین، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ همانند نانوذرات Fe_3O_4 کروی بوده اما نسبت به آن افزایش سایز (۵۰-۸۰ نانومتر) داشته‌اند (شکل ۲).



طرح (۱) مراحل سنتز نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Propylsilane}-\text{Pyridine}[\text{HSO}_4^-]$

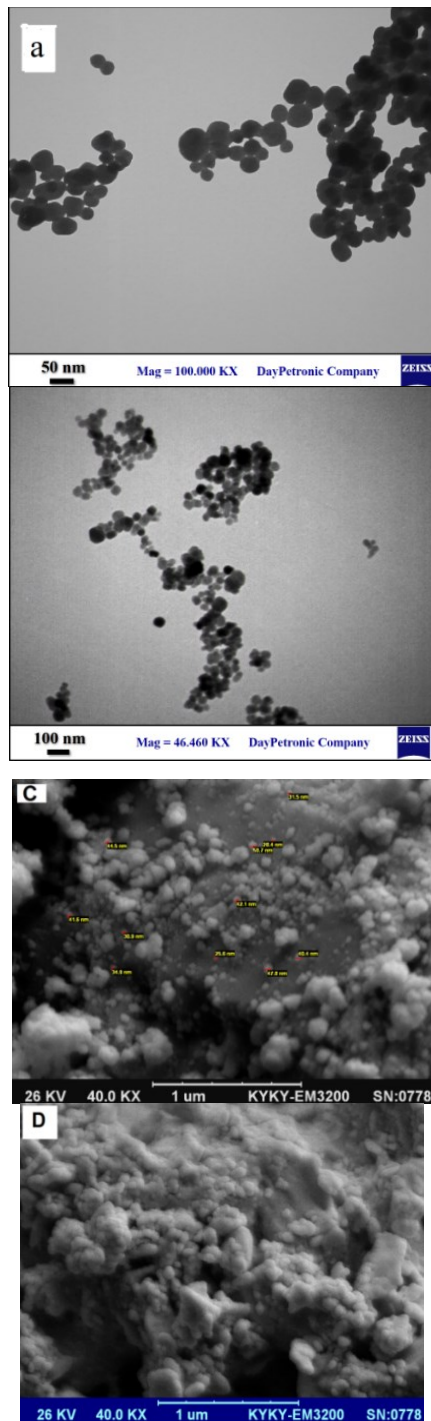
۳-۱- سنتز مشتقات دی‌هیدروپیریدو[۲,۳-d:۵,۶-d'] دی-پیریمیدین

مخلوطی از ۶-آمینو اوراسیل (۲ میلی‌مول) و آلدهید آروماتیک (۱ میلی‌مول)، اتانول (۱۰ میلی‌لیتر) و کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ (۰/۰۵ گرم) در یک لوله بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و بازروانی شد. واکنش تا کامل شدن با TLC دنبال شد. سپس با جدا کردن نانوذرات با قراردادن یک مگنت قوی در ته بالن، مخلوط واکنش در حالت داغ صاف شد. محلول زیر صافی در دمای اتاق سرد و رسوب زرد رنگ حاصل با اتانول ۹۶٪ شستشو داده شد.

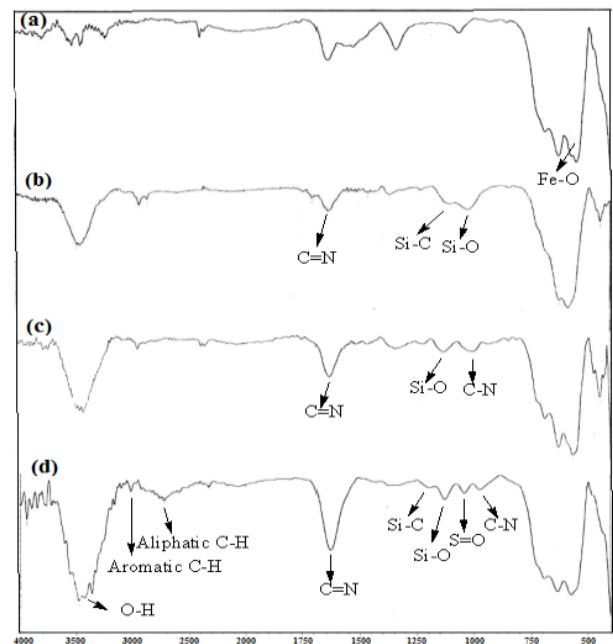
۳-۱-۱- داده‌های طیفی تترا هیدرو-۵-(۴-کلروفیل)-۱۰,۵-دی‌هیدروپیریدو[۲,۳-d:۵,۶-d'] دی‌پیریمیدین-۸,۶,۴,۲-تتراون

ارتعاشات (N-H) FT-IR (KBr) ($\text{vmax}/\text{cm}^{-1}$): ۳۳۲۲, ۱۷۱۸, (ارتعاشات کششی C-H آروماتیک) ۳۱۴۸, (ارتعاشات کششی C=O امید) ۱۶۶۲, ۱۵۹۵, ۱۵۲۱, (ارتعاشات کششی C=C آروماتیک) ۱۰۹۱, (ارتعاشات کششی C-Cl آروماتیک) ۱۰۹۱.

^1H NMR (250 MHz, DMSO-*d*6) δ 5/22 (s, 1H, CH), 6/70 (brs, 1H, NH), 6/22-7/22 (m, 4H, H-Ar), 10/37 (s, 2H, NH), 10/52 (s, 2H, NH).



شکل ۲: تصاویر SEM (a) Fe_3O_4 (b) $Fe_3O_4@PSPBS$; تصاویر TEM (c) $Fe_3O_4@PSPBS$ (d) Fe_3O_4

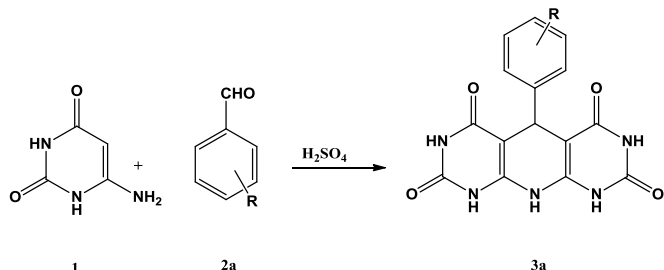


شکل ۱) طیف FT-IR (a) Fe_3O_4 (b) $Fe_3O_4@Si-(CH_2)_3-N=CH-$ (c) $Fe_3O_4@Si-(CH_2)_3-N=CH-Pyridine-Butyl$ (d) $Fe_3O_4@Si-(CH_2)_3-N=CH-Pyridine-Butyl [HSO_4]^-$ (Bromide)

از آنالیز XRD برای بررسی کریستالوگرافی نانوذرات $Fe_3O_4@PSPBS$ استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است الگوی قله‌های مشاهده شده در 2θ برابر با 30.11° ، $35/57^\circ$ ، $43/117^\circ$ ، 54° ، $57/15^\circ$ و $62/77^\circ$ مشابه ساختار نانوذره Fe_3O_4 بوده که نشان می‌دهد شبکه بلوری نانوذرات مگنتیت به صورت اسپینل مکعبی بوده و در حین فرایند عامل‌دار شدن با Propylsilane-Pyridine حفظ می‌شود.

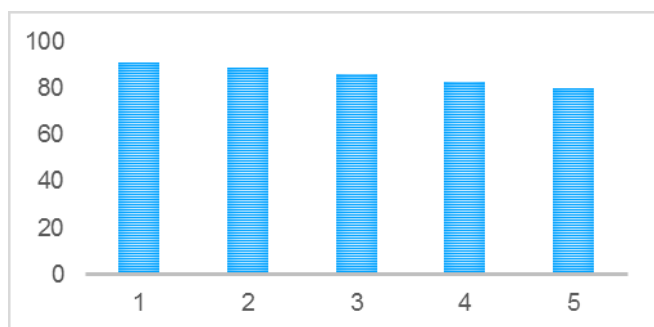
نمودار آنالیز حرارتی (TGA) برای نمونه $Fe_3O_4@PSPBS$ در شکل ۴ نشان داده شده است. کاهش ۸ درصد وزنی که در دمای 100° درجه سانتی‌گراد صورت گرفته است مربوط به حذف مولکول‌های آب جذب شده در سطح نانوذره است. همچنین کاهش ۱۵ درصد وزنی که در دمای بین 100° تا 680° درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود به تجزیه‌ی گروه‌های آلی مربوط است. بنابراین، منحنی TGA عامل‌دار شدن موفق نانوذرات مغناطیسی را تایید کرد. همچنین، آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) دو فرایند گرماگیر مربوط به حذف آب جذب شده (در حدود 100° درجه سانتی‌گراد) و تجزیه گروه آلی (در حدود 150° درجه سانتی‌گراد) را نشان داد.

پیریمیدین نیز کارا و موثر بوده و فرآورده‌های مورد نظر را با بازده خوب و در حداقل زمان به دست می‌دهد (جدول ۲).



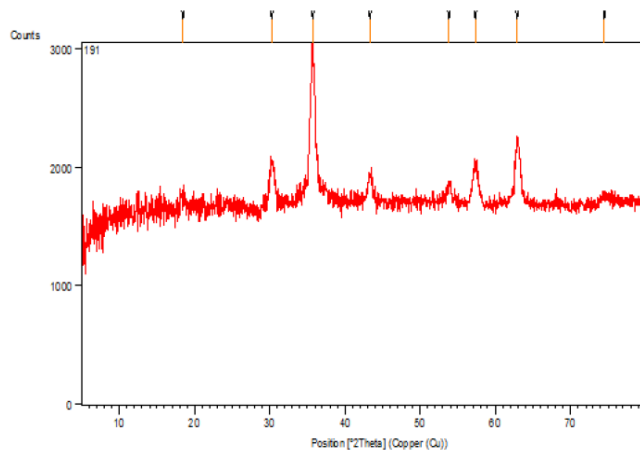
طرح ۲: سنتز تترا هیدرو-۵-(۴-آریل)-۱۰،۵-دی‌هیدروپیریدو[۲،۳-*d*:۵،۶-*d'*] دی‌پیریمیدین-۶،۴،۲،۸-تترا اون

پس از اتمام واکنش، کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ با یک مگنت خارجی جداسازی و ۵ مرتبه با اتانول شستشو داده شد. سپس، پس از خشک کردن در دمای اتاق دوباره استفاده شد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، بازده واکنش در هر استفاده دوباره بطور خیلی کمی کاهش یافته است.

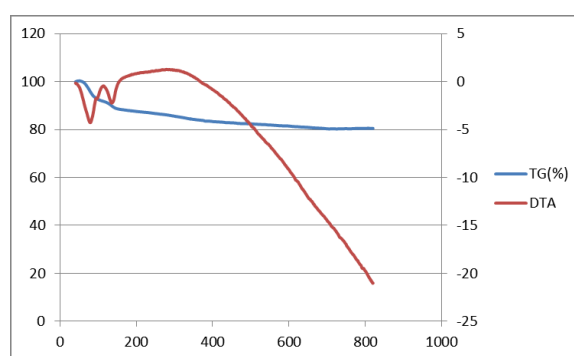


شکل ۵: نمودار استفاده دوباره از نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ برای سنتز ۳a

سازوکار پیشنهادی سنتز تترا هیدرو-۵-(۴-آریل)-۱۰،۵-دی-هیدروپیریدو[۲،۳-*d*:۵،۶-*d'*] دی‌پیریمیدین-۶،۴،۲،۸-تترا اون در طرح ۳ نشان داده شده است. در ابتدا نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ با فعالسازی گروه کربونیل آلدیدی، سبب تسهیل واکنش ۶-آمینو اوراسیل با آلدید آروماتیک می‌شود و طی یک واکنش تراکمی نووناگل و به دنبال آن افزایش مایکل حد واسط II بدست می‌آید. سپس، در ادامه حد واسط II با انجام یک واکنش حلقوی شدن درون مولکولی و پس از آن حذف آمونیاک فرآورده ۳ را بدست می‌دهد.



شکل ۳: طیف XRD نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$



شکل ۴: منحنی TGA و DTA نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$

مقدار سولفوریک اسید بر نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ با روش تیتراسیون در حضور شناساگر فنل فتالین اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که به ازای ۱ گرم از نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ ، ۴۳۷ میلی گرم اسید بر سطح نانوذره وجود دارد.

برای بررسی کارایی نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ سنتز دی-هیدروپیریدو[۲،۳-*d*:۵،۶-*d'*] دی‌پیریمیدین ۳a با استفاده از واکنش ۶-آمینو اوراسیل (۲ میلی مول) و ۴-کلروبنزالدهید (۱ میلی مول) در حضور کاتالیست‌هایی نظیر استیک اسید، پاراتولون سولفونیک اسید، سولفوریک اسید و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ بررسی و مقایسه شد (طرح ۲).

نتایج بدست آمده در جدول ۱، نشان می‌دهد که در شرایط یکسان، استفاده از کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSPBS}$ فرآورده واکنش را با بازده بالاتر و در زمان کمتری به دست می‌دهد. همچنین، انجام واکنش ۶-آمینو اوراسیل با سایر آلدیدهای آروماتیک نشان می‌دهد که نانو کاتالیست سنتز شده در این پژوهش برای سنتز سایر مشتقات دی‌هیدروپیریدو[۲،۳-*d*:۵،۶-*d'*] دی-

جدول ۱: سنتز مشتق ۳a در حضور کاتالیستهای متفاوت

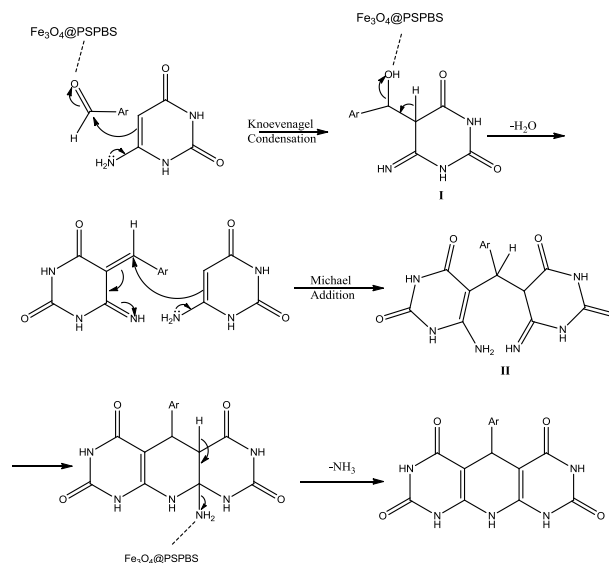
ردیف	کاتالیست	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	-	۱۲۰	-
۲	CH ₃ COOH (۰/۳ میلی مول)	۱۰۰	۵۵
۳	<i>p</i> -TSA (۰/۳ میلی مول)	۸۵	۶۲
۴	H ₂ SO ₄ (۰/۳ میلی مول)	۷۰	۷۳
۵	Fe ₃ O ₄ @PSPBS (۰/۰۵ گرم)	۳۰	۸۷

شرایط واکنش: ۶-آمینو اوراسیل (۲ mmol) و ۴-کلروبنزالدهید (۱ mmol)، حلال اتانول، بازروانی

جدول ۲: سنتز مشتقات تترا هیدرو-۵-(۴-آریل)-۱۰،۵-دی-هیدروپیریدو[۳،۲-*d'*-۵،۶-*d*] دی پیریمیدین-۲،۴،۸-تترا اون

فرآورده	R	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۲a	4-Cl	۶۰	۸۸
۲b	3-Cl	۶۰	۷۰
۲c	4-Br	۵۵	۸۵
۲d	H	۶۰	۸۳
۲e	4-NO ₂	۵۵	۸۰
۲f	3-NO ₂	۶۵	۷۸
۲g	2-OH	۶۵	۷۵

شرایط واکنش: ۶-آمینو اوراسیل (۲ mmol)، آلدئیدهای آروماتیک (۱ mmol)، Fe₃O₄@PSPBS (۰/۰۵ گرم) و حلال اتانول، بازروانی



طرح ۳: سازوکار پیشنهادی سنتز تترا هیدرو-۵-(۴-آریل)-۱۰،۵-دی-هیدروپیریدو[۳،۲-*d'*-۵،۶-*d*] دی پیریمیدین-۲،۴،۸-تترا اون

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکاتالیست Fe₃O₄@PSPBS از طریق عامل دار کردن نانوذرات Fe₃O₄ با تری متوکسی سیلیل پروپیل، پیریدین-۲-کربالدهید و سولفوریک اسید سنتز شد و مراحل متفاوت سنتز آن با روش طیف بینی FT-IR بررسی شد. آنالیز XRD نشان می دهد که شبکه بلوری نانوذرات مگنتیت در حین فرایند عامل دار شدن حفظ شده است. آنالیزهای TEM و SEM نشان می دهد که نانوذرات Fe₃O₄ و Fe₃O₄@PSPBS کروی و به ترتیب اندازه متوسط آن ها ۳۰-۴۰ و ۵۰-۸۰ نانومتر می باشد. همچنین، مقایسه اثر کاتالیستی نانوذره Fe₃O₄@PSPBS برای سنتز مشتقات دی هیدروپیریدو[۳،۲-*d'*-۵،۶-*d*] دی پیریمیدین با سایر کاتالیستها نشان داد که کاتالیست سنتز شده در این پژوهش، بطور قابل توجهی سبب افزایش بازده واکنش و کمتر شدن زمان انجام واکنش می شود.

- characterization and catalytic application for highly efficient synthesis of xanthen derivatives" *Appl. Organometal. Chem.* 32, 4242, 2018.
- [10] S. Nikzad Shalkouhi, H. Kefayati, S. Shariati, "Synthesis, characterization and catalytic application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cys-SO}_3\text{H}$ for preparation of 2*H*-indazolo[1,2-*b*]phthalazine-triones" *Iran. J. Catal.* 8, 213-220, 2018.
- [11] N. Saadatjoo, M. Golshekan, S. Shariati, H. Kefayati, J. Azizi, "Organic/inorganic MCM-41 magnetite nanocomposite as a solid acid catalyst for synthesis of benzo [α] xanthenone derivatives" *J. Mol. Catal. A Chem.* 377, 173-179, 2013.
- [12] H. Kefayati, A.M. Kohankar, N. Ramzanzadeh, S. Shariati, S. J. Bazargard, "Synthesis of spiro [benzochromeno [2,3-*d*] pyrimidin-indolines] using $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-41- $\text{SO}_3\text{H}@\text{[HMIm][HSO}_4\text{]}$ as a magnetically separable nanocatalyst" *J. Mol. Liq.* 209, 617-624, 2015.
- [13] H. Kefayati, J. S. Bazargard, P. Vejdansafat, S. Shariati, A. M. Kohankar, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-41- $\text{SO}_3\text{H}@\text{[HMIm][HSO}_4\text{]}$: An effective magnetically separable nanocatalyst for the synthesis of novel spiro [benzoxanthene-indoline] diones" *Dyes Pigm.* 125, 309-315, 2016.
- [14] H. Kefayati, M. Golshekan, S. Shariati, M. Bagheri, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-48- SO_3H : An efficient magnetically separable nanocatalyst for the synthesis of benzo [*f*] chromeno [2,3-*d*] pyrimidinones" *Chin. J. Catal.* 36, 572-578, 2015.
- [15] F. Tajali Rad, H. Kefayati, S. Shariati, "Synthesis of propyl aminopyridine modified magnetite nanoparticles for cadmium (II) adsorption in aqueous solutions" *Appl. Organometal. Chem.* 33, 4732, 2019.
- [16] S.M. Mousavifar, H. Kefayati, S. Shariati, "Ultrasound-assisted synthesis of novel spiro[indoline-3,5'-pyrido[2,3-*d*]pyrimidine] derivatives using $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Propylsilane @Histidine[HSO_4] as an effective magnetic nanocatalyst" *J. Heterocyclic Chem.* 57, 157-162, 2019.
- [1] V. Polshettiwar, R.S. Varma, "Green chemistry by nano-catalysis" *Green Chem.* 12, 743-754, 2010.
- [2] M.Z. Kassaei, H. Masrouri, F. Movahedi, "Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe_3O_4 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α -amino nitriles in water" *Appl. Catal. A.* 395, 28-33, 2011.
- [3] M.F. Shao, F.Y. Ning, J.W. Zhao, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, "Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2@$ layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins" *J. Am. Chem. Soc.* 134, 1071-1077, 2012.
- [4] X. Wang, H. Ji, X. Zhang, H. Zhang, X. Yang, "Hollow polymer microspheres containing a gold nanocolloid core adsorbed on the inner surface as a catalytic microreactor" *J. Mater. Sci.* 45, 3981-3989, 2010.
- [5] F. Ge, H. Ye, M.M. Li, X. Zhao, "Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution" *Appl. Surf. Sci.* 333, 68-77, 2015.
- [6] J. Mondal, T. Sen, A. Bhaumik, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ mesoporous SBA-15: a robust and magnetically recoverable catalyst for one-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones via the Biginelli reaction" *Dalton Trans.* 41, 6173-6181, 2012.
- [7] M.B. Gawande,; A. Velhinho,; I.D. Nogueira,; C.A.A. Ghumman; M.N.D. Teodoro; P.S. Branco, "A facile synthesis of cysteine-ferrite magnetic nanoparticles for application in multicomponent reactions: a sustainable protocol" *RSC Adv.* 2, 6144-6149, 2012.
- [8] M. Ashouri, H. Kefayati, S. Shariati, "Synthesis, characterization, and catalytic application of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Si-}[\text{CH}_2]_3\text{-N=CH-aryl}$ for the efficient synthesis of novel poly-substituted pyridines" *J. Chin. Chem. Soc.* 66, 355-362, 2019.
- [9] S.M. Mousavifar, H. Kefayati, S. Shariati, " $\text{Fe}_3\text{O}_4 @$ Propylsilane@ Histidine [HSO_4] magnetic nanocatalysts: synthesis,



Synthesis, characterization and catalytic application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Propylsilane-Pyridine[HSO_4] for efficient synthesis of dihydropyrido[3,2-*d*:5,6-*d'*]dipyrimidine derivatives

Mojtaba Ashouri, Hassan Kefayati,* Shahab Shariati

Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Rasht Branch, Rasht, Iran

Abstract: In this research, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Propylsilane-Pyridine[HSO_4] magnetic nanoparticles were synthesized via functionalization of Fe_3O_4 by tri-methoxy silyl propyl amine, pyridine-2-carbaldehyde and sulfuric acid. The structures of the synthesized nanoparticles at different stages were confirmed by FT-IR spectroscopy. Also, the crystal structure, morphology and thermal stability of the nanoparticles were investigated using XRD, SEM, TEM and TGA analyzes. Finally, dihydropyrido[3,2-*d*: 5,6-*d'*]dipyrimidine derivatives were synthesized by using of these nanoparticles as an effective catalysts. Comparison of the performance of this catalyst with other catalysts showed that the nano-catalysts made in this research, significantly increase the yield and reaction rate compared to other catalysts.

Keywords: Magnetic Nanoparticles, Magnetite, Pyridine, pyrimidine, tri-Methoxy silane