

نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی: کاتالیستی سبز برای سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

علی ملکی*⁺، فرشته حسن زاده افروزی، میر سعید اسماعیلی

آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیزورها و سنتز آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران با واکنش تراکم سه جزئی دیمدون، آلدئیدهای آروماتیک و مالونونیتریل و در حضور نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی به عنوان کاتالیستی سبز، زیست سازگار و ناهمگن تهیه شدند. فرآورده‌های مورد نظر با بازده ۸۰ تا ۹۵ درصد و طی بازه زمانی ۱۰ تا ۳۰ دقیقه به دست آمدند. این نانوکامپوزیت با استفاده از روش‌های مرسوم شامل طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDX)، میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی (FESEM)، مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. این روش دارای برتری‌هایی چون شرایط ملایم، زمان کوتاه واکنش، روش کار آسان، بازده عالی فرآورده‌ها، خالص‌سازی فرآورده‌ها بدون نیاز به روش‌های کروماتوگرافی است. ویژگی مغناطیسی نانوکامپوزیت موجب جداسازی آسان آن با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی از مخلوط واکنش شد سپس کاتالیست برای دست کم پنج بار بدون کاهش چشمگیر فعالیت‌های کاتالیستی آن مورد استفاده دوباره قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست سبز، رافینوز، نانوکامپوزیت مغناطیسی، ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران، واکنش چند-جزئی.

KEYWORDS: Green catalyst, Raffinose, Magnetic nanocomposite, 2-amino-3-cyano-4H-pyran, Multicomponent reaction.

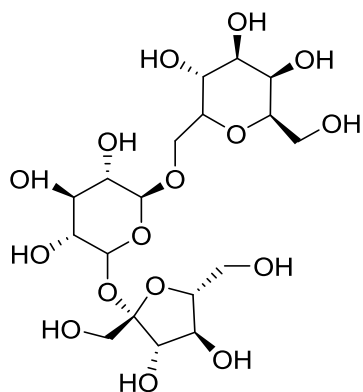
مقدمه

امروزه با توجه به افزایش آلودگی‌های زیست محیطی و اثرات زیان‌بار آن‌ها بر زندگی موجودات زنده، توسعه فرآیندهایی که باعث کاهش آلودگی در سنتز شیمیایی می‌شود از اهمیت زیادی برخوردار است. بر این اساس، توسعه روش‌های شیمیایی با استفاده از کاتالیست‌ها، مواد شیمیایی، حلال‌ها و فرآیندهای زیست سازگار به عنوان مورد‌های مهم در شیمی سبز مطرح هستند [۲]. در این زمینه، رافینوز می‌تواند رافینوز می‌تواند به عنوان یک کاتالیستی طبیعی و زیست سازگار در واکنش‌های آلی به کار گرفته شود. رافینوز (D-α-O) - گالاکتوپیرانوزیل - (۱-←۶) - D-α-O - گلوکوپیرانوزیل - (۱-←۲) - D-β-O - فراکتوفورانوزیل -

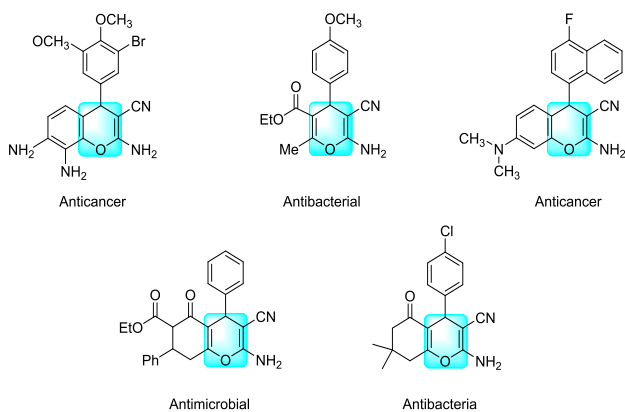
در سال‌های اخیر توجه زیادی به استفاده از نانوذره‌های مغناطیسی در زمینه علوم کاتالیستی شده است. با توجه به برتری‌های گوناگون آن‌ها مانند داشتن سطح ویژه بالا، واکنش پذیری زیاد و جداسازی آسان به علت ویژگی‌های مغناطیسی آن‌ها، مشخصه‌های هر دو کاتالیست همگن و ناهمگن دارد. امروزه، اصلاح نانوذره‌های مغناطیسی از طریق تثبیت پلیمرهای زیست سازگار بر روی نانوذره‌های مغناطیسی توسط شیمی‌دان‌های آلی بسیار مورد توجه قرار گرفت. از طرفی کامپوزیت‌های بر پایه پلی ساکاریدها به خاطر ویژگی‌هایی مانند زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱].

+E-mail: maleki@iust.ac.ir

* عهده دار مکاتبات



شکل ۱- ساختار رافینوز



شکل ۲- برخی از ۴H-پیران‌های مهم زیستی و فعالیت‌های آن‌ها

سازنده برای سنتز طیف گسترده‌ای از هتروسیکل‌ها مانند پلی‌آزانتالان‌ها، پیرانوپیرازول‌ها، پیرانوپیریدین‌ها و پیرانوپیریمیدین‌ها هستند [۱۱]. ۴H-پیران‌ها به ویژه ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران، به خاطر فعالیت‌های گسترده دارویی و زیستی آن‌ها توجه متخصصان شیمی آلی را به خود جلب کرده است [۱۰]. در سال‌های اخیر برای سنتز مشتق‌های ۴H-پیران کاتالیست‌های گوناگونی مانند PPh_3 [۱۲]، $KF \cdot Al_2O_3$ [۱۳]، $Boron\ Nitride@Fe_3O_4$ [۱۴]، سدیم آلزینات [۲]، نانوتیتانیوم دی‌اکسید [۱۵]، بتا-سیکلودکسترین [۱۶] و مونت موریلونیت [۱۷] گزارش شده است.

در پژوهش پیش‌رو، نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی برای نخستین بار طراحی، سنتز و شناسایی شد و به عنوان نانوکاتالیستی سبز و ناهمگن برای سنتز کارآمد مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران مورد استفاده قرار گرفت. مطابق شکل ۳، سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران با واکنش سه جزئی دیمدون (۱)، آلدیدهای آروماتیک (۲) و مالونونیتریل (۳) در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی رافینوز مغناطیسی با حلال اتانول در دمای اتاق صورت گرفت.

یک تری‌ساکارید است که از قندهای گالاکتوز، گلوکز و فروکتوز تشکیل شده است (شکل ۱) و یکی از فراوان‌ترین الیگوساکاریدهای موجود در گیاهانی مانند چغندر، نیشکر، عسل، سیب زمینی، انگور، اکالیپتوس و دانه‌های بسیاری از گیاهان زراعی محسوب است [۳]. به تازگی رافینوز به عنوان یک ماده کمکی در تثبیت بیومولکول‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است که این به خاطر ویژگی تثبیت‌کنندگی آن‌ها است در مقایسه با قندهای دیگر مانند لاکتوز، مانتوز و ساکارز است [۴]. همچنین رافینوز با هیدرولیز به مونوساکاریدهای گالاکتوز، گلوکز و فروکتوز تبدیل می‌شود که به عنوان مواد اولیه شیمیایی مناسب و به صرفه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

ترکیب دو گونه‌های آلی و معدنی موادی را ایجاد می‌کند که افزون بر ویژگی‌های مجزا هر دو گونه، ویژگی‌های جدیدی را نیز بروز می‌دهند که ناشی از برهمکنش میان آن‌هاست. ترکیبات هیبریدی معدنی-آلی به خاطر داشتن تنوع ساختار، ترکیب و ویژگی‌های چشمگیری در زمینه‌های گوناگون مانند تهیه مواد با خاصیت الکتریکی، کاتالیست‌ها، مواد جاذب و دارویی کاربرد پیدا کرده‌اند [۵]. واکنش‌های چند جزئی واکنش‌هایی همگرا بین سه چند ماده اولیه در دسترس است که در بیش‌تر این واکنش‌ها، همه یا بسیاری از اتم‌های موجود در مواد آغازین فرآورده‌های پایانی را تشکیل می‌دهند [۶]. این واکنش‌ها موثرترین راهبرد در زمینه شیمی سبز و یکی از ابزارهای مهم در سنتز مدرن ترکیب‌های آلی و پزشکی است و به دلیل ویژگی‌های ارزشمندی مانند سادگی، اقتصاد اتمی، طراحی واکنش سریع، کاهش زمان، صرفه جویی در هزینه و انرژی و سنتز ساختارهای پیچیده از مواد اولیه در دسترس، قابل توجه است. واکنش‌های چندجزئی به تازگی بعد نوبی را در زمینه روش‌های طراحی برای تولید گستره وسیعی از ترکیب‌های دارای فعالیت زیستی و دارویی ایجاد کرده‌اند [۷]. یکی از ویژگی‌های جالب توجه این نوع واکنش‌ها شکستن و تشکیل هم‌زمان پیوندهاست که نتیجه آن فراهم شدن بخشی از انرژی فعال سازی واکنش از تشکیل پیوندهاست [۸].

پیران یکی از مهم‌ترین اسکلت‌های هتروسیکلی است که جزء سازنده بسیاری از فرآورده‌های طبیعی می‌باشد. ترکیب‌های دارای چارچوب پیران دارای خواص دارویی منحصر به فرد و با ارزشی هستند و نقش مهمی در فرآیند‌های زیستی دارند. از این میان ۴H-پیران و مشتق‌های آن دارای فعالیت‌های گوناگون دارویی مانند فعالیت ضد سرطان، ضد میکروبی، ضد اسپاسم، ضد انعقاد، ضد تومور، ضد التهاب، ضد ویروس HIV و ضد درد هستند (شکل ۲) [۹، ۱۰]. همچنین این ترکیب‌ها در برابر بیماری‌های آلزایمر، اسکیزوفرنی و کولونوس نقش مهمی را بازی می‌کنند. با توجه به واکنش‌پذیری ذاتی حلقه پیران، آن‌ها جزء

بخش تجربی**مواد و تجهیزات**

همه حلال‌ها، مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت‌های مرک، فلوکا یا آلد ریچ خریداری شدند و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. نقطه‌های ذوب نمونه‌ها با دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شدند و بدون تصحیح گزارش شدند. از دستگاه فراصوت مدل KQ-250 DE با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و قدرت ۲۵۰ وات برای همگن‌سازی و پخش یکنواخت ذره‌ها در مخلوط واکنش استفاده شد. طیف‌های فروسرخ (IR) با دستگاه طیف سنج Shimadzu IR-470 و با استفاده از قرص پتاسیم برمید ثبت شدند. طیف سنجی $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ با استفاده از طیف سنج Bruker DRX-500 Avance به ترتیب در ۵۰۰ و ۱۲۵ مگاهرتز ثبت شدند. تجزیه و تحلیل عنصری با استفاده از آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDX) و با دستگاه Numerix DXP-X10 صورت گرفت. الگوی XRD با دستگاه Bruker D8 Advance ثبت شده است. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به ترتیب توسط دستگاه‌های Sigma-Ziess و Tescan-Vega II Microscope و تهیه شدند. خواص مغناطیسی نانوکاتالیست بر روی VSM-AGFM (شرکت مغناطیس دقیق کویر ایران) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. همه فراورده‌ها با مقایسه داده‌های طیفی و تحلیلی آن‌ها با نمونه‌های معتبر شناسایی شدند.

تهیه رافینوز مغناطیسی

در یک بالن صد میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، آهن کلرید چهار آبه (۰/۶۵ گرم) و آهن کلراید شش آبه (۱/۷۵ گرم) در ۶۰ میلی لیتر آب حل شدند؛ سپس رافینوز (۰/۷۵ گرم) به آن افزوده شد، دمای واکنش به ۶۰ درجه سلسیوس رسانده شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت جو گاز نیتروژن هم زده شد و سپس آمونیوم هیدروکسید ۲۵٪ به صورت قطره قطره در مدت زمان یک ساعت و نیم به مخلوط واکنش که در حال هم زدن بود، افزوده شد تا pH محیط واکنش به ۱۲ رسید. واکنش به مدت یک ساعت ادامه پیدا کرد و پس از آن مخلوط واکنش در دمای اتاق سرد و ماده سنتزی با آهن‌ریا از مخلوط واکنش جدا شده، چندین بار با آب مقطر شست و شو شد تا مواد واکنش نکرده خارج شوند سرانجام رسوب به دست آمده در دمای ۶۰ درجه در آون خشک شد.

شمای کلی واکنش سنتز نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی در شکل ۴ آورده شده است.

سنتز عمومی مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

مخلوط آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، دیمدون (۱ میلی مول)، ۰/۱۴۰ گرم، مالونونیتریل (۱/۱ میلی مول، ۰/۰۷۳ گرم)، کاتالیست رافینوز مغناطیسی (۰/۰۰۵ گرم) و اتانول (۱ میلی لیتر) در یک بالن ته گرد ده میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شد و مخلوط حاصل در دمای اتاق به مدت لازم با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. پس از تشکیل فراورده و پایان یافتن واکنش، کاتالیست به سادگی با استفاده از آهن ربا جمع‌آوری و برای استفاده دوباره در واکنش‌های بعدی شست و شو و خشک شد. فراورده‌های خالص از مخلوط واکنش با تبلور دوباره در اتانول داغ با راندمان خوبی به دست آمد. نقطه ذوب فراورده‌های واکنش اندازه‌گیری شد که مطابق نمونه‌های مرجع بود.

داده‌های طیفی برخی از فرآورده‌ها

۲-آمینو-۴H-پیران-۳-نیترو-۱-فنیل (۳-نیترو-۱-فنیل-۲-آمینو-۴H-پیران) (جدول ۲، 4b)
۲-آمینو-۴H-پیران-۳-کربونیتریل (جدول ۲، 4c)

M.p. = 204-207 °C; FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} = 3433, 3334, 3199, 2958, 2187, 1662.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ 0.93 (3H, s, CH₃), 1.01 (3H, s, CH₃), 2.09-2.24, (2H, AB quarted, J= 16 Hz, CH₂), 2.48 (2H, s, CH₂), 4.40 (1H, s, CH), 7.18 (2H, s, NH₂) 7.58-8.06 (4H, m, ArH).

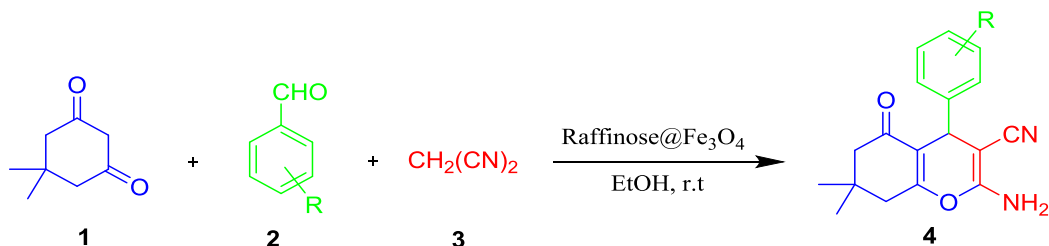
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ 27.3, 28.9, 32.4, 36.0, 40.6, 50.4, 57.7, 112.3, 120.0, 122.3, 122.4, 130.6, 134.8, 147.6, 148.3, 159.251, 163.79, 196.2.

۲-آمینو-۴H-پیران-۳-کلرو-۱-فنیل (۳-کلرو-۱-فنیل-۲-آمینو-۴H-پیران) (جدول ۲، 4e)
۲-آمینو-۴H-پیران-۳-کربونیتریل (جدول ۲، 4c)

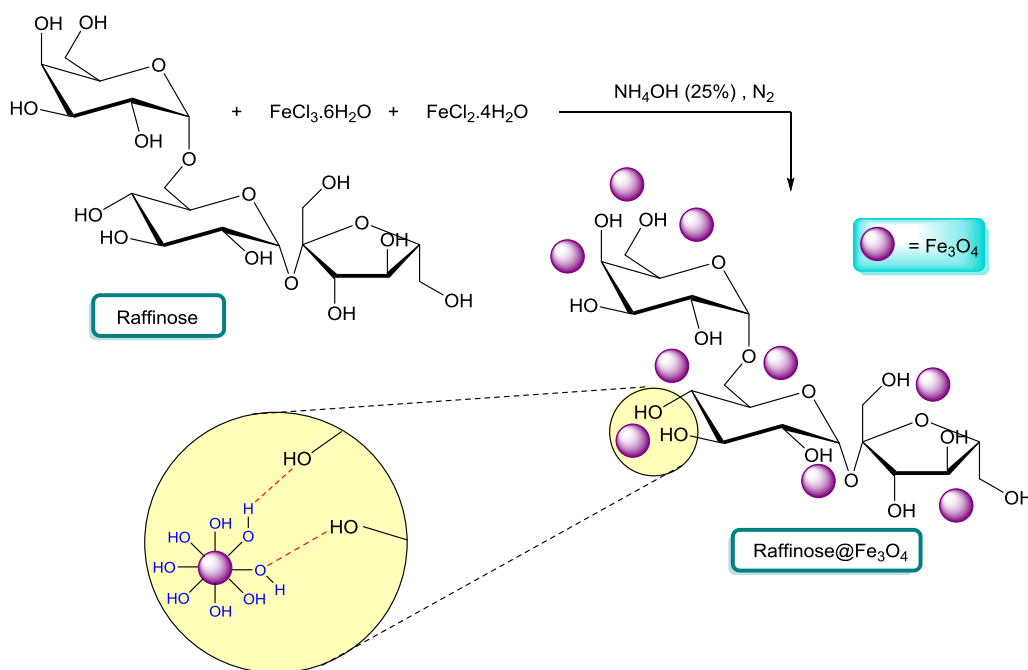
M.p. = 214-217 °C; FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} = 3384, 3323, 3186, 2960, 2190, 1652.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ 0.92 (3H, s, CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃), 2.08-2.22, (2H, AB quarted, J= 16 Hz, CH₂), 2.48 (2H, s, CH₂), 4.18 (1H, s, CH), 7.06 (2H, s, NH₂), 7.15-7.33 (4H, m, ArH).

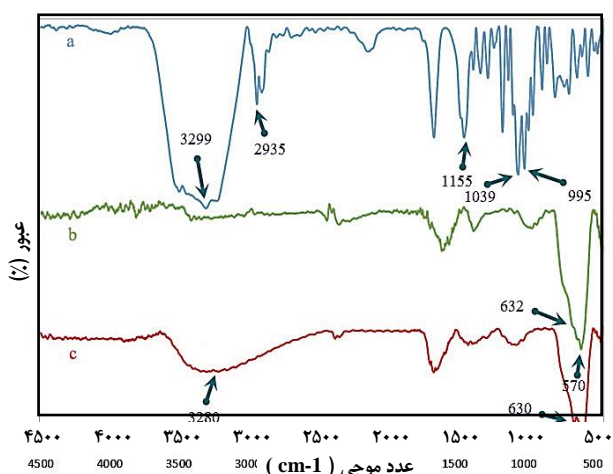
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ 27.4, 28.9, 32.4, 35.7, 50.5, 58.3, 60.3, 112.9, 120.2, 128.9, 129.7, 131.7, 144.3, 159.1, 163.2, 170.9, 196.2.



شکل ۳- واکنش کلی سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران



شکل ۴- واکنش تهیه نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی

شکل ۵- طیف FT-IR مربوط به (a) رافینوز (b) Fe₃O₄ (c) رافینوز مغناطیسی

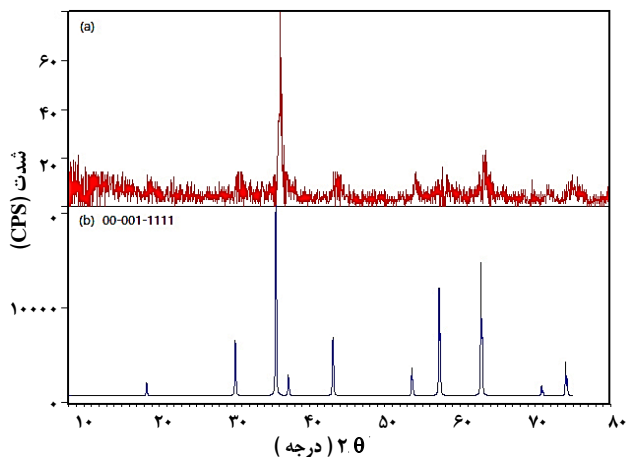
در ناحیه 557 cm^{-1} و 630 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی پیوند

نتیجه‌ها و بحث

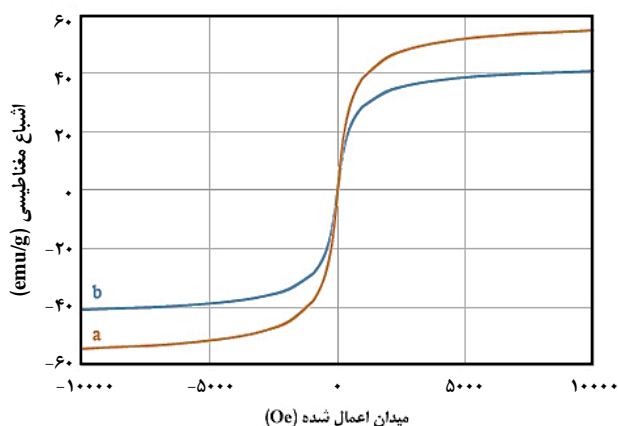
شناسایی نانوکاتالیست رافینوز مغناطیسی

آنالیز FT-IR

در شکل ۵ طیف فروسرخ رافینوز (a)، نانوذرات Fe₃O₄ (b) و نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی (c) ارائه شده است. در طیف رافینوز (a)، جذب ناحیه $1000-1155 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-O-C و جذب ناحیه 2935 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه C-H آلیفاتیک است. همچنین باند جذبی پهن ظاهر شده در ناحیه 3299 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های O-H است که به وفور در ساختار رافینوز وجود دارد. در طیف نانوذره‌ها (b) Fe₃O₄ دو جذب شدید در 570 cm^{-1} و 632 cm^{-1} دیده شده متعلق به ارتعاش‌های کششی پیوند Fe-O-Fe در شبکه بلوری مغناطیسی (c) با طیف‌های (a) و (b) باندهای جذبی تازه ظاهر شده است [۱۸]. در مقایسه طیف مربوط به نانوکامپوزیت رافینوز



شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس
(a) کاتالیست رافینوز مغناطیسی (b) نانوذره آهن اکسید



شکل ۷- تصویر مغناطیس سنجی (VSM)
(a) نانوذره های آهن اکسید (b) رافینوز مغناطیسی

اشباع مغناطیسی برای نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی ۴۰/۷۶ emu/g می‌باشد. با وجود کاهش دیده شده در میزان اشباع مغناطیسی، این کاتالیست همچنان به راحتی توسط آهنربا از ظرف واکنش قابل جداسازی است.

بررسی تصویرهای SEM و FESEM

تصویرهای SEM و FESEM از فناوری‌های مورد استفاده برای نشان دادن مورفولوژی و اندازه ذره‌ها هستند. همان‌گونه که در شکل ۸- الف تصویر FESEM متعلق به نانوذره‌های آهن اکسید است که ذره‌ها در این تصویر دارای شکل کروی بوده و دارای توزیعی به‌طور کامل همگن در اندازه هستند و میانگین قطر ذره‌های آن‌ها با استفاده از نرم افزار دیجی مایزر ۳۷ نانومتر تعیین شد. شکل ۸- ب تصویر FESEM نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی را نشان می‌دهد،

Fe-O است که نشان دهنده حضور نانوذره‌های Fe_3O_4 در ساختار کاتالیست سنتزی و گواهی بر تشکیل رافینوز مغناطیسی است. با دقت در شکل ۵ می‌توان دریافت که فرکانس‌های جذب نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی در مقایسه با رافینوز تنها به عددی کمی کمتر جابجا شده است که آن را می‌توان به ایجاد پیوند هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل از رافینوز و گروه‌های هیدروکسیل از سطح ذره‌های آهن اکسید نسبت داد.

آنالیز XRD

از تصویرهای پراش پرتو ایکس برای بررسی ساختار کریستالی کاتالیست سنتزی استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۶ دیده می‌شود نانوکامپوزیت سنتزی دارای پیک‌های شاخص در 2θ (۸/۹۰، ۳۱/۱۱، ۳۶/۱۴، ۴۳/۱۲، ۵۷/۰۷، ۵۸/۲۲، ۶۳/۲۸، ۷۱/۸۲) است. مقایسه الگوی XRD کاتالیست سنتزی با پیک‌های شاخص آهن اکسید در 2θ (۰/۰۶، ۳۰/۴۵، ۳۷/۱۲، ۴۳/۰۳، ۵۷/۱۶، ۶۲/۷۲) با شماره کارت (JCPDS#00-001-1111) به خوبی تأیید کننده وجود نانوذره‌های آهن اکسید در نانوکامپوزیت است. از آنجایی که رافینوز ماهیت بی‌شکل دارد، پیک‌های اصلی دیده شده برای نانوکامپوزیت مربوط به Fe_3O_4 با ساختار بلوری مکعبی است. اندازه دانه‌های بلوری در نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی با استفاده از معادله دبای شرر (رابطه شماره (۱))، ۳۶ نانومتر محاسبه شد.

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

$$K : \text{ثابت } 0.94$$

$$\lambda : 1/54 \text{ انگسترم}$$

$$B : \text{پهنای پیک در نصف ماکزیمم خطوط طیفی پراش پرتو ایکس}$$

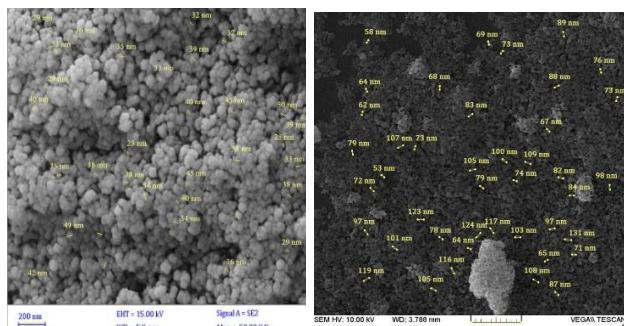
$$\Theta : \text{زاویه براگ}$$

ویژگی مغناطیسی

برای اندازه‌گیری ویژگی مغناطیسی ماده سنتز شده از آنالیز ارتعاش مغناطیسی نمونه (VSM) استفاده شد. با دقت در شکل ۷ می‌توان دید که ویژگی وادارندگی مغناطیسی و پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی صفر است بنابراین کاتالیست سنتزی دارای ویژگی سوپرپارامغناطیسی است. ولی با توجه به وجود الیگوساکارید رافینوز به عنوان یک ماده آلی غیرمغناطیسی در ساختار نانوکامپوزیت، اشباع مغناطیسی این ماده در مقایسه با نانوذره‌های آهن اکسید تنها کاهش پیدا کرده است. مقدار اشباع مغناطیسی Fe_3O_4 پیش‌تر اندازه‌گیری شده است و برابر با ۵۶ emu/g است [۱۹] و میزان

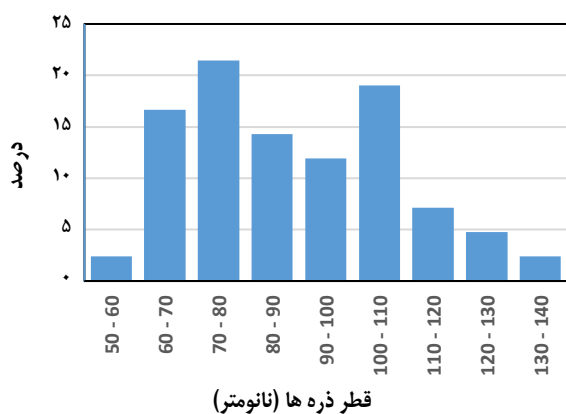
جدول ۱- مقادیر کمی عناصر در نانوکاتالیست رافینوز مغناطیسی

عناصر	درصد وزنی	درصد اتمی
C	۱۱/۷۷	۲۱/۲۸
O	۴۵/۸۱	۶۲/۲۱
Fe	۴۲/۴۲	۱۶/۵۰
مجموع	۱۰۰	۱۰۰



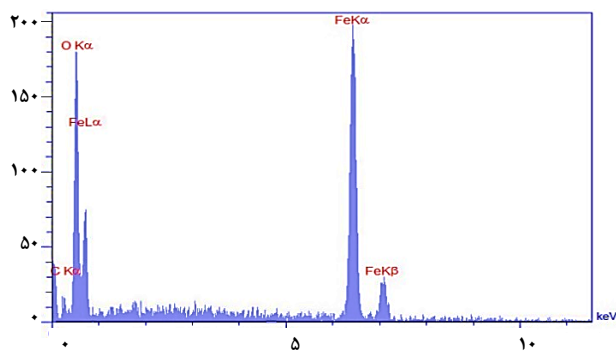
(ب)

(الف)



(ج)

شکل ۸- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذره‌های Fe_3O_4 (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) رافینوز مغناطیسی (ج) نمودار توزیع اندازه ذره‌های رافینوز مغناطیسی



شکل ۹- آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDX) نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی

کاتالیست سنتز شده دارای تجمعی از اجسام کروی شکل است که دارای توزیع اندازه ذره‌ها تقریباً یکنواخت هست. به منظور تعیین دقیق متوسط اندازه ذره‌ها بر اساس تصویر SEM، با استفاده از نرم افزار دیجی مایزر اندازه تعداد زیادی از ذره‌ها تعیین و بر اساس آن دیاگرام توزیع اندازه ذره‌ها (شکل ۸ - ج) رسم شد همان گونه که قابل دیدن است میانگین اندازه ذره‌ها حدود ۹۰ نانومتر است. افزایش دیده شده در اندازه ذره‌های مربوط به قرار گرفتن رافینوز به عنوان بخش آلی روی سطح نانوذره‌های آهن اکسید طی سنتز کاتالیست است.

آنالیز عنصری

آنالیز تفرق پرتو ایکس (EDX) برای بررسی ترکیب درصد عنصرها در سطح نمونه‌ی جامد استفاده می‌شود شکل ۹ نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت سنتز شده دارای عنصرهای کربن، اکسیژن و آهن است. نتیجه‌های به دست آمده تأیید کننده حضور آهن اکسید در کاتالیست رافینوز مغناطیسی است. همچنین درصد اتمی و درصد وزنی عناصر کاتالیست در جدول ۱ ارایه شده است.

بررسی کاربرد کاتالیستی رافینوز مغناطیسی در سنتز مشتق‌های

۲- آمینو-۳- سیانو-۴H- پیران

پس از بررسی ساختار نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی ویژگی‌های کاتالیستی این ماده سنتز شده برای تهیه مشتق‌های ۲- آمینو-۳- سیانو-۴H- پیران مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور واکنش تراکم سه جزئی از ۳- نیتروبنزالدهید (۲)، دیمدون (۱) و مالونونیتریل (۳) به عنوان واکنش مدل انتخاب شد و چندین آزمایش به منظور رسیدن به شرایط بهینه روی آن انجام گرفت. نخست اثر مقدار کاتالیست روی بازده واکنش مطالعه شد دیده شد که استفاده از ۵ میلی گرم از کاتالیست رافینوز مغناطیسی پس از ۱۰ دقیقه در دو میلی لیتر حلال اتانول در دمای اتاق کافی است و مقدارهای بیش از ۵ میلی گرم کاتالیست موجب بهبود بازده واکنش نشد. نتیجه‌ها در جدول ۲ خلاصه شده است. در قدم بعدی اثر حلال روی واکنش مورد آزمایش قرار گرفت و واکنش در حلال‌های اتانول، آب و همچنین شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتیجه‌های جدول (۲)، نتیجه‌های بهینه برای واکنش در حضور اتانول به عنوان یک حلال سبز در دمای اتاق به دست می‌آید.

جدول ۲- بهینه سازی شرایط واکنش در سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

داده	کاتالیست	مقدار کاتالیست (میلی گرم)	حلال	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)	مرجع
۱	رافینوز مغناطیسی	-	-	دمای اتاق	۱۵	ناچیز	[۲۰]
۲	رافینوز مغناطیسی	-	-	۱۰۰	۱۵	ناچیز	[۲۰]
۳	رافینوز مغناطیسی	-	آب	دمای اتاق	۱۵	۲۰	[۲۰]
۴	رافینوز مغناطیسی	-	آب	رفلاکس	۱۵	۳۵	[۲۰]
۵	رافینوز مغناطیسی	-	اتانول	دمای اتاق	۱۰	۳۰	کار حاضر
۶	رافینوز مغناطیسی	۲/۵	اتانول	دمای اتاق	۱۰	۶۶	کار حاضر
۷	رافینوز مغناطیسی	۵	اتانول	دمای اتاق	۱۰	۹۳	کار حاضر
۸	رافینوز مغناطیسی	۷/۵	اتانول	دمای اتاق	۱۰	۸۵	کار حاضر
۹	رافینوز مغناطیسی	۵	آب	دمای اتاق	۱۰	۷۷	کار حاضر
۱۰	رافینوز مغناطیسی	۵	-	دمای اتاق	۱۰	۶۵	کار حاضر
۱۱	نانوذره‌های اکسید آهن	۵	اتانول	دمای اتاق	۴۰	۴۵	کار حاضر

بر سرعت واکنش هستند، بنابراین تأثیر وجود این نوع استخلاف (هالوژن) در سرعت واکنش به‌طور کامل مشخص نیست.

سرانجام، همان‌گونه که در جدول ۴ دیده می‌شود، مقایسه‌ای میان کار حاضر و سایر کارهای همانند پیشین برای سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران انجام شد. اگرچه هر یک از این کارها از برتری‌هایی برخوردار است ولی کار حاضر از نظر صرفه جویی در زمان و انرژی، بازده بالای فراورده‌ها و همچنین استفاده از کاتالیست سبز، برتری دارد.

بررسی قابلیت بازیافت کاتالیست

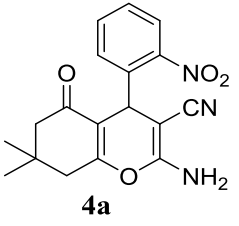
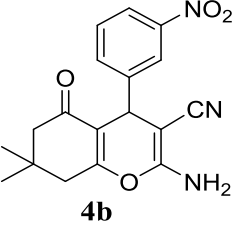
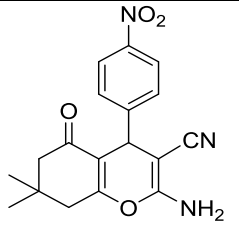
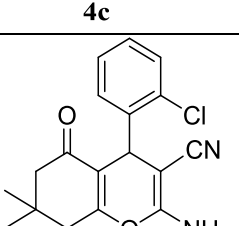
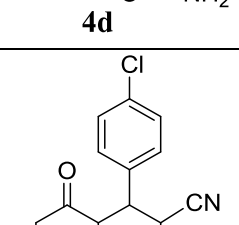
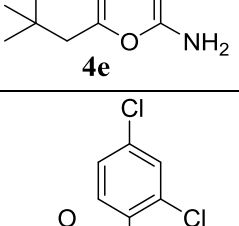
یکی از برتری‌های کاتالیست ناهمگن امکان جداسازی آن‌ها از مخلوط واکنش و استفاده دوباره آن‌ها در سایر واکنش‌ها می‌باشد. برای بررسی امکان بازیافت و استفاده دوباره کاتالیست رافینوز مغناطیسی، کاتالیست مربوطه پس از پایان واکنش با استفاده از آهنربا جمع‌آوری شد و پس از شست و شو با آب و خشک شدن در آون، دوباره مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیست رافینوز مغناطیسی در سنتز ۲-آمینو-۴- (۴-کلرو فنیل) -۷،۷-دی متیل-۵-اکسو-۸،۷،۶-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل (جدول ۳، 4e) حداقل پنج بار مورد استفاده دوباره قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، کاهش چشمگیری در بازده فراورده دیده نشده است.

مقایسه طیف FT-IR نانوکامپوزیت پیش و پس از پنج بار استفاده در واکنش، تأیید کننده این است که تغییر خاصی در ساختار آن ایجاد نشد و بنابراین این ماده می‌تواند به عنوان کاتالیست پایدار و قابل بازیافت در واکنش‌ها مورد استفاده قرار بگیرد (شکل ۱۱).

به منظور بررسی دامنه قابلیت‌ها و محدودیت‌های این واکنش روش یاد شده برای انواع مشتق‌های آلدهیدهای آروماتیک تعمیم داده شد. همان‌گونه که در جدول ۳ نشان داده شده است، همه آلدهیدهای آروماتیک دارای استخلاف‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده منجر به تولید فراورده‌هایی با بهره بالا شده‌اند و هیچ‌گونه واکنش و فرآورده‌های جانبی مشاهده نشده است. ماهیت استخلاف‌های روی حلقه فنیلی بنزآلدهیدها، روی سرعت واکنش تأثیر گذار است در واقع استخلاف‌های الکترون کشنده نسبت به استخلاف‌های الکترون دهنده روی حلقه آریلی منجر به مثبت شدن پایه کربونیلی شده و شرایط را برای حمله نوکلئوفیل فراهم کرده و در نتیجه موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود.

وجود استخلاف الکترون کشنده مانند نیترو روی بنزآلدهید (داده‌های ۱ تا ۳) با اثر الکترون کشندگی رزونانسی قوی خود موجب کاهش ابر الکترونی حلقه آریلی شده و به این ترتیب پایه کربونیلی این دسته از بنزآلدهیدها کمبود الکترونی بیش‌تری را احساس می‌کنند و برای حمله نوکلئوفیلی مستعدتر می‌شوند و به این ترتیب سرعت واکنش افزایش می‌یابد. اما وجود استخلاف‌های الکترون دهنده مانند آلکوکسی (داده ۷) با اثرات القایی و گروه هیدروکسی (داده ۸) با اثرهای رزونانسی در بنزآلدهید موجب افزایش دانسیته الکترونی حلقه آریلی شده که در نتیجه فعالیت گروه کربونیلی این دسته از بنزآلدهیدها را کاهش داده و موجب کاهش سرعت واکنش می‌شوند. ولی هالوژن‌ها همزمان از نظر القایی الکترون کشنده و از نظر رزونانسی الکترون دهنده هستند و عواملی مانند موقعیت استخلاف روی حلقه آریلی، تعداد و اندازه هالوژن و الکترونگاتیوی آن از فاکتورهای تأثیر گذار

جدول ۳- تهیه مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران با استفاده از نانوکاتالیست رافینوز مغناطیسی

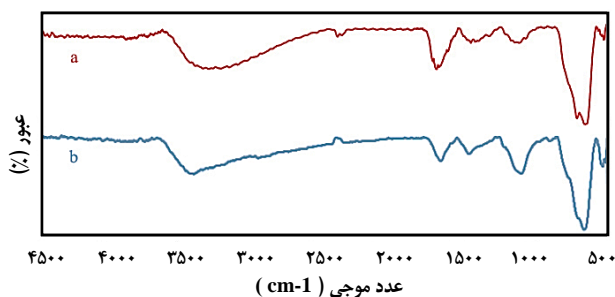
داده	آلدهید آروماتیک	فرآورده	زمان (دقیقه)	بازده ^۱ (%)	TON ^۲	نقطه ذوب (°C)	
						به دست آمده	مرجع
۱	۲-نیتروبنزآلدهید		۱۰	۹۰	۱۸۰	۲۲۹-۲۳۱	[۲۱] ۲۲۸-۲۳۰
۲	۳-نیتروبنزآلدهید		۱۰	۹۳	۱۸۶	۲۱۱-۲۱۴	[۲۲] ۲۱۳-۲۱۴
۳	۴-نیتروبنزآلدهید		۱۲	۹۰	۱۸۰	۱۸۲-۱۸۵	[۲۳] ۱۸۲-۱۸۵
۴	۲-کلروبنزآلدهید		۱۲	۹۳	۱۸۶	۲۱۲-۲۱۴	[۲۴] ۲۱۳-۲۱۵
۵	۴-کلروبنزآلدهید		۱۰	۹۵	۱۹۰	۲۱۵-۲۱۷	[۲۴] ۲۱۴-۲۱۶
۶	۲،۴-دی کلروبنزآلدهید		۳۰	۹۰	۱۸۰	۱۸۲-۱۸۴	[۲۵] ۱۸۲-۱۸۰

۷	۲- متوکسی بنزآلدئید		۲۰	۸۰	۱۶۰	۲۰۲-۲۰۴	[۲۰۳-۲۰۷]
۸	۴-هیدروکسی بنزآلدئید		۱۵	۹۰	۱۸۰	۲۰۸-۲۱۰	[۲۰۸-۲۱۰]

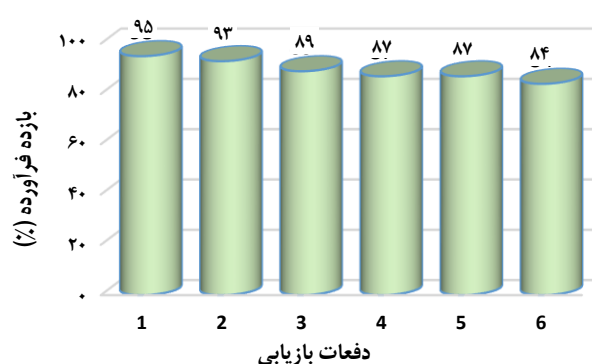
^۱ بازده بر اساس فرآورده جداسازی شده^۲ turnover number

جدول ۴- مقایسه روش حاضر با برخی روش‌های گزارش شده جهت سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران

داده	کاتالیست	مقدار کاتالیست	حلال	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)	مرجع
۱	Nano-Fe ₃ O ₄	۵ مول %	آب	اتاق	۶۰	۵۱	[۲۷]
۲	Bulk-Fe ₃ O ₄	۵ مول %	آب	اتاق	۶۰	۳۰	[۲۷]
۳	D,L-proline	۲۰ مول %	آب/ اتانول (۱:۱)	اتاق	> ۳۰	۹۲	[۲۸]
۴	-	-	-	اتاق	۱۵	ناچیز	[۲۹]
۵	-	-	-	اتاق	۱۰۰	ناچیز	[۲۹]
۶	-	-	آب	اتاق	۱۵	۲۰	[۲۹]
۷	رافینوز مغناطیسی	۵ میلی گرم	اتانول	اتاق	۱۲	۹۰	کار حاضر



شکل ۱۱- طیف FT-IR مربوط به کاتالیست رافینوز مغناطیسی (a) پیش از استفاده (b) پس از ۵ بار بازیافت

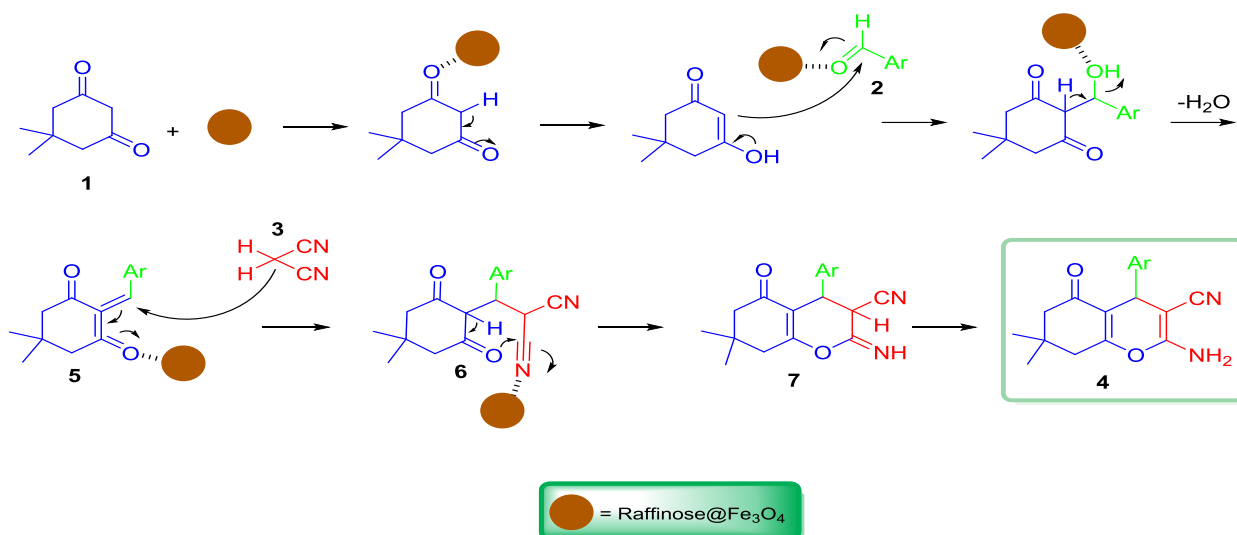


شکل ۱۰- بازیافت نانوکاتالیست رافینوز مغناطیسی در سنتز 4e

مکانیسم واکنش

و از این رو آن‌ها را مستعد حمله نوکلئوفیلی می‌کند. مولکول (۵) محصول تراکم نووناگل بین آلدئید و دیمدون است در ادامه این مولکول به عنوان پذیرنده مایکل، مورد حمله مالونونیتریل قرار می‌گیرد. یک حلقه‌زایی درون مولکولی انجام می‌شود که باعث تشکیل حدواسط (۷) می‌شود و سپس طی یک توتومری فرآورده (۴) تشکیل می‌شود.

مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران در شکل ۱۲ آورده شده است. ابتدا نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی با ایجاد پیوند هیدروژنی با اکسیژن گروه‌های کربونیل موجود در دیمدون (۱) و آلدئید (۲) منجر به مثبت‌تر شدن پایه کربونیل می‌شود



شکل ۱۲- مکانیزم پیشنهادی برای واکنش سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران با استفاده از نانوکاتالیست رافینوز مغناطیسی

نتیجه‌گیری

بازده عالی فرآورده‌ها، خالص‌سازی فرآورده‌ها بدون نیاز به روش‌های کروماتوگرافی می‌باشد. نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی به سادگی با استفاده از یک میدان مغناطیسی بیرونی از محیط واکنش جدا شده و دست کم پنج بار در واکنش‌های متوالی بدون کاهش چشمگیر در فعالیت کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت.

نانوکامپوزیت رافینوز مغناطیسی برای نخستین بار و با روشی ساده تهیه شد و تشکیل آن با استفاده از روش‌های مرسوم شامل SEM، EDX، FTIR، VSM و XRD تایید شد. آنالیز SEM نشان داد که کاتالیست سنتزی دارای اندازه نانو است. سپس این نانوکامپوزیت به عنوان کاتالیستی سبز، زیست سازگار و ناهمگن برای سنتز تک ظرف مشتق‌های ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-پیران با تراکم دیدموند، آلدهیدهای آروماتیک و مالونونیتریل در حلال اتانول و در دمای اتاق مورد استفاده قرار گرفت. فرآورده‌های متناظر را بازده ۸۰ تا ۹۵ درصد و طی بازه زمانی ۱۰ تا ۳۰ دقیقه به دست آمدند. روش گزارش شده دارای برتری‌های چون شرایط ملایم، زمان کوتاه واکنش، روش کار آسان،

قدردانی

از حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه علم و صنعت تهران در این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴/۰۹/۱۳۹۷؛ تاریخ پذیرش: ۲۹/۱۱/۱۳۹۷

مراجع

- [1] Maleki A., Firouzi-Haji R., Hajizadeh Z., **Magnetic Guanidinylated Chitosan Nanobiocomposite: A Green Catalyst for the Synthesis of 1,4-Dihydropyridines**, *Int. J. Biol. Macromol.*, **116**: 320-326 (2018).
- [2] Dekamin M.G., Peyman S.Z., Karimi Z., Javanshir S., Naimi-Jamal M.R., Barikani M., **Sodium Alginate: An Efficient Biopolymeric Catalyst for Green Synthesis of 2-Amino-4H-Pyran Derivatives**, *Int. J. Biol. Macromol.*, **87**: 172-179 (2016).
- [3] Dabral S., Nishimura S., Ebitani K., **One-Pot Conversions of Raffinose into Furfural Derivatives and Sugar Alcohols by Using Heterogeneous Catalysts**, *Chem. Sus. Chem.*, **7**(1): 260-267 (2014).

- [4] Cheng W.-T., Lin S.-Y., Processes of Dehydration and Rehydration of Raffinose Pentahydrate Investigated by Thermal Analysis and FT-IR/DSC Microscopic System, *Carbohydr. Polym.*, **64**(2): 212-217 (2006).
- [۵] طالقانی، سمیه؛ میرزایی، مسعود؛ اشتیاق حسینی، حسین، سنتز و شناسایی ترکیب هیبریدی معدنی - آلی نوین بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات نوع کگینی $H_3[(PO_4)Mo_{12}O_{36}]$ ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶**(۱): ۱۱۷ تا ۱۲۷ (۱۳۹۶).
- [۶] سلیمانی، ابراهیم؛ اکبریور، طاهره؛ جعفرزاده، محمد، سنتز ۴H-بنزو- $[1,4]$ [b] اکسازین-۲-آمین‌ها طی واکنش چند جزیی بنزیل الکل، ۲-آمینو فنول و ایزوسیانیید با استفاده از اوره هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست منیزیم برمید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶**(۴): ۶۵ تا ۷۰ (۱۳۹۶).
- [7] Maleki A., Ghalavand R., Firouzi Haji R., Synthesis and Characterization of the Novel Diamine-Functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ Nanocatalyst and Its Application for One-Pot Three-Component Synthesis of Chromenes, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**(1): e3916 (2018).
- [۸] مکتایی، ملیحه؛ شیخ حسینی، عنایت اله، گندله آهن: یک کاتالیست طبیعی و قابل بازیافت برای تهیه دی‌هیدروپیریمیدین‌ها در محیط آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶**(۱): ۸۲ تا ۹۳ (۱۳۹۶).
- [9] Tabassum S., Govindaraju S., Khan R.-u.-R., Pasha M.A., Ultrasound Mediated, Iodine Catalyzed Green Synthesis of Novel 2-Amino-3-Cyano-4H-Pyran Derivatives, *Ultrason. Sonochem.*, **24**: 1-7 (2015).
- [10] Tiwari J., Singh S., Saquib M., Tufail F., Sharma A.K., Singh S., Singh J., Singh J., Organocatalytic Mediated Green Approach: A Versatile New L-Valine Promoted Synthesis of Diverse and Densely Functionalized 2-Amino-3-Cyano-4H-Pyrans, *Synth. Commun.*, **48**(2): 188-196 (2018).
- [11] Kumar D., Reddy V.B., Sharad S., Dube U., Kapur S., A Facile One-Pot Green Synthesis and Antibacterial Activity of 2-Amino-4H-Pyrans and 2-Amino-5-Oxo-5,6,7,8-Tetrahydro-4H-Chromenes, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**(9): 3805-3809 (2009).
- [12] Ramadoss H., Kiyani H., Mansoor S.S., Triphenylphosphine Catalysed Facile Multicomponent Synthesis of 2-Amino-3-Cyano-6-Methyl-4-Aryl-4H-Pyrans, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36**(1): 19-26 (2017).
- [13] Kharbanger I., Rohman M.R., Mecadon H., Myrboh B., $KF-Al_2O_3$ as an Efficient and Recyclable Basic Catalyst for the Synthesis of 4H-Pyran-3-Carboxylates and 5-Acetyl-4H-Pyrans, *Int. J. Org. Chem.*, **2**(3): 5 (2012).
- [14] Molla A., Hussain S., Base Free Synthesis of Iron Oxide Supported on Boron Nitride for the Construction of Highly Functionalized Pyrans and Spirooxindoles, *RSC Adv.*, **6**(7): 5491-5502 (2016).
- [15] شمسی، طیبه؛ عموزاده، علی؛ تبریزیان، الهام، هیدروکلریک اسید تثبیت شده بر روی نانوتیتانیوم دی‌اکسید نانوکاتالیستی جدید و کارآمد در سنتز ترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها، شیمی کاربردی، **۱۲**(۴۳): ۲۴۱ تا ۲۵۶ (۱۳۹۶).
- [16] Lu J., Fu X.-w., Zhang G., Wang C., β -Cyclodextrin as an Efficient Catalyst for the One-Pot Synthesis of Tetrahydrobenzo[b]Pyran Derivatives in Water, *Res. Chem. Intermed.* **42**(2): 417-424 (2016).

- [17] Pham D.D., Vo-Thanh G., Le T.N., Efficient and Green Synthesis of 4H-Pyran Derivatives Under Ultrasound Irradiation in the Presence of K_2CO_3 Supported on Acidic Montmorillonite, *Synth. Commun.*, **47**(18): 1684-1691 (2017).
- [18] Nalbandian L., Patrikiadou E., Zaspalis V., Patrikidou A., Hatzidaki E., N. Papandreou C., Magnetic Nanoparticles in Medical Diagnostic Applications: Synthesis, Characterization and Proteins Conjugation, *Curr. Nanosci.*, **12**(4): 455-468 (2016).
- [19] Maleki A., Zand P., Mohseni Z., $Fe_3O_4@PEG-SO_3H$ Rod-Like Morphology Along with the Spherical Nanoparticles: Novel Green Nanocomposite Design, Preparation, Characterization and Catalytic Application, *RSC Adv.*, **6**(112): 110928-110934 (2016).
- [20] Dekamin M.G., Eslami M., Highly Efficient Organocatalytic Synthesis of Diverse and Densely Functionalized 2-Amino-3-Cyano-4H-Pyrans Under Mechanochemical Ball Milling, *Green Chem.*, **16**(12): 4914-4921 (2014).
- [21] Ramesh R., Lalitha A., Synthesis of Pyran Annulated Heterocyclic Scaffolds: A Highly Convenient Protocol Using Dimethylamine, *Chem. Intermed.*, **41**(10): 8009-8017 (2015).
- [22] Sharma P., Gupta M., Kant R., Gupta V.K., One-Pot Synthesis of Various 2-Amino-4H-Chromene Derivatives Using a Highly Active Supported Ionic Liquid Catalyst, *RSC Adv.*, **6**(38): 32052-32059 (2016).
- [23] Azarifar D., Abbasi Y., Sulfonic Acid-Functionalized Magnetic $Fe_3-xTi_xO_4$ Nanoparticles: New Recyclable Heterogeneous Catalyst for One-Pot Synthesis of Tetrahydrobenzo[b]Pyrans and Dihydropyrano[2,3-c]Pyrazole Derivatives, *Synth. Commun.*, **46**(9): 745-758 (2016).
- [24] Hojati S.F., Amiri A., MoeiniEghbali N., Mohamadi S., Polypyrrole/ Fe_3O_4 /CNT as a Recyclable and Highly Efficient Catalyst for One-Pot Three-Component Synthesis of Pyran Derivatives, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**(4): e4235 (2018).
- [25] Heydari R., Shahraki R., Hossaini M., Mansouri A., K_2CO_3 /Cyanuric Acid Catalyzed Synthesis of 2-Amino-4H-Chromene Derivatives in Water, *Res. Chem. Intermed.*, **43**(8): 4611-4622 (2017).
- [26] Pourhasan-Kisomi R., Shirini F., Golshekan M., Introduction of Organic/Inorganic $Fe_3O_4@MCM-41@Zr$ -Piperazine Magnetite Nanocatalyst for the Promotion of the Synthesis of Tetrahydro-4H-Chromene and Pyrano[2,3-d]Pyrimidinone Derivatives, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**(7): e4371 (2018).
- [27] Rostamnia S., Nuri A., Xin H., Pourjavadi A., Hosseini S.H., Water Dispersed Magnetic Nanoparticles (H_2O -DMNPs) of $\gamma-Fe_2O_3$ for Multicomponent Coupling Reactions: A Green, Single-Pot Technique for the Synthesis of Tetrahydro-4H-Chromenes and Hexahydroquinoline Carboxylates, *Tetrahedron Lett.*, **54**(26): 3344-3347 (2013).
- [28] Balalaie S., Bararjanian M., Amani A.M., Movassagh B., (S)-Proline as a Neutral and Efficient Catalyst for the One-Pot Synthesis of Tetrahydrobenzo[b]pyran Derivatives in Aqueous Media, *Synlett*, **2006**(02): 263-266 (2006).
- [29] Dekamin M.G., Eslami M., Maleki A., Potassium Phthalimide-N-Oxyl: A Novel, Efficient, and Simple Organocatalyst for the One-Pot Three-Component Synthesis of Various 2-Amino-4H-Chromene Derivatives in Water, *Tetrahedron*, **69**(3): 1074-1085 (2013).