

سنتز مشتق‌های بنزیلیدین بیس (۴- هیدروکسی کومارین) با استفاده از نانو کامپوزیت پلیمری

محمد رضا نظری فر، قاسم راه‌پیما*، جلیل خضری

گروه شیمی، واحد لامرد، دانشگاه آزاد اسلامی، لامرد، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانو کامپوزیت پلیمری بر پایه ۲-آمینوفنول و تارونه نخل به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر و ارزان معرفی شد و با موفقیت برای سنتز مشتق‌های بنزیلیدین بیس (۴-هیدروکسی کومارین) استفاده شد. برای تعیین ویژگی‌های ساختاری کاتالیست از فناوری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. به تازگی مشتق‌های (بنزیلیدین) بیس (۴-هیدروکسی کومارین) که دسته‌ی مهمی از ترکیب‌های هتروسیکل را شامل می‌شوند، به دلیل ویژگی‌های زیستی و دارویی سودمند بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، روش نوین و کارآمدی برای سنتز این ترکیب‌ها بر پایه‌ی واکنش میان ۴-هیدروکسی کومارین و آلدهیدهای آروماتیک گوناگون با استفاده از نانو کامپوزیت پلیمری بر پایه ۲-آمینوفنول و تارونه نخل به‌عنوان کاتالیستی ناهمگن با بازده بسیار خوب (۸۴ تا ۹۹ درصد) و در زمان‌های بسیار کوتاه (۲ تا ۵ دقیقه) در حلال اتانول و آب (۵۰٪) به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت؛ ۲-آمینوفنول؛ تارونه نخل؛ ۴-هیدروکسی کومارین؛ آلدهیدهای آروماتیک.

KEYWORDS: Nanocomposite; 2-aminophenol, Palm date; 4-hydroxycoumarin; Aromatic Aldehydes.

مقدمه

مهم‌ترین دلیل‌های پیدایش خاصیت کاتالیستی در ذره‌های نانو است. زمانی که اندازه‌ی ذره‌ها خیلی کوچک می‌شوند، انحنا بسیار بالایی پیدا می‌کنند که در این حالت اتم‌های زیادی روی سطح خود دارند، این اتم‌های سطحی پیوند بسیار ضعیفی با اتم‌های توده شبکه دارند، از این رو انرژی سطحی این ذره‌ها بسیار زیاد است و به شدت فعال هستند، همین فعالیت شیمیایی بالا سبب می‌شود تا برای انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی مستعد باشند.

از سویی، وجود انرژی سطحی بسیار بالای ذره‌ها می‌تواند باعث شود که ذره‌ها تمایل داشته باشند به یک‌دیگر بچسبند که

تعداد زیادی از ذره‌های نانو دارای ویژگی‌های کاتالیستی یگانه‌ای هستند از این رو به طور گسترده در تهیه‌ی نانو کاتالیست‌ها استفاده می‌شود. امروزه از نانو کاتالیست‌ها در تولید مواد شیمیایی و بسیاری از صنایع استفاده‌های زیادی می‌شود. دلیل وجود ویژگی‌های کاتالیستی در ذره‌های نانو این است که وقتی مواد به مقیاس نانو برده می‌شوند، بسیاری از ویژگی‌های آن‌ها مانند ویژگی‌های الکتریکی، نوری، مغناطیسی و غیره دچار تغییر می‌شود، همچنین کوچک شدن زیاد اندازه، افزایش چشمگیر نسبت سطح به حجم و زیاد شدن تعداد اتم‌های روی سطح،

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: g.rahpaima@iaulamerd.ac.ir

این ترکیبها دارای فعالیت‌های زیستی مشترک با کومارین‌ها می‌باشد [۱۱،۱۰]. برخی از مشتق‌های کومارین به طور کلی و بیس کومارین به طور خاص، به دلیل فعالیت‌های ضد قارچ، ضد ویروس ایدز، ضد سرطان، آنتی‌اکسیدان، مهارکننده اوره و مهارکننده آنزیم‌ها شناخته شده‌اند [۱۲].

افزون بر این ویژگی‌ها، انتشار نوری و فلورسانس آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است که رنگ بسیار مؤثر لیزر از جمله آن‌هاست [۹].

ترکیب‌های بیس کومارین به دلیل دارا بودن طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های زیستی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۱۳]. در نتیجه روش‌های گوناگونی برای سنتز این ترکیب‌ها به وسیله واکنش بین ۴- هیدروکسی کومارین و آلدهیدهای آروماتیک گزارش شده است. بورن سولفونیک اسید [۱۴]، سدیم دو سولفات (SDS) [۱۳]، رزین ایندینون ۱۹۰ [۱۵]، تترابوتیل آمونیوم برمید (TBAB) [۱۶]، $[P_4VPy-BuSO_3H]Cl-$ ، $X(AlCl_3)$ [۱۷]، تالیپ (III) اکسید [۱۸]، تری کلرو استیک اسید و سربک سولفات [۱۹] تعدادی از کاتالیست‌هایی هستند که برای سنتز بیس کومارین‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

بخش تجربی

ابزار و مواد مورد استفاده

همه مواد مورد استفاده در واکنش از شرکت‌های مرک و سیگما آلدریج تهیه شد. برای هم زدن یکنواخت مواد و برای یکدست کردن مونومر و تارونه نخل، دستگاه فراصوت مدل S30H ساخت کشور آلمان مورد استفاده قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل KYKY-3200 ساخت کشور آمریکا و ژاپن در مجتمع آزمایشگاهی میکروسکوپ الکترونی رضایی واقع در تهران برای مطالعه و تخمین اندازه‌ی نانوذره‌ها استفاده شد. از دستگاه Bruker Avance 400 MHz و Bruker Avance 250 MHz FT-IR برای گرفتن طیف‌های HNMR استفاده شد و دستگاه Bruker Tensor 27 برای گرفتن طیف های IR مورد استفاده قرار گرفت.

روش ساخت پلیمر ۲ - آمینوفنول

برای ساخت ۱ گرم پلیمر ۱ گرم مونومر در ۱۰۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱ مولار به خوبی حل شده و محلول درون بالن ریخته شد. (مقدار ۱/۲۵ مول آغازگر به ازای هر یک مول مونومر

در این صورت ذره‌ها تجمع پیدا کرده و به اصطلاح کلوخه‌ای شده و از اندازه نانو خارج شوند. در بیش‌تر موارد برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن نانو ذره‌ها، بر روی یک بستر به روش‌های گوناگون نشاندن شده و سپس مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ به این ترتیب بستر با برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و فضایی، نانوذره‌ها را بر روی سطح خود گیر می‌اندازد و از تجمع پیدا کردن نانوذره‌ها جلوگیری می‌کند [۱].

در این پژوهش تارونه نخل به عنوان یک هسته و بستر برای شکل‌گیری نانو کامپوزیت پلیمری ۲- آمینوفنول برای سنتز مشتق‌های بنزبیلیدین بیس (۴- هیدروکسی کومارین) استفاده شد. تعداد زیاد گروه‌های OH و هیدروژن‌های متصل به نیتروژن در سطحی بسیار گسترده عملکرد کاتالیستی بسیار خوبی را در واکنش میان ۴- هیدروکسی کومارین و آلدهیدهای آروماتیک فراهم می‌کند.

کومارین‌ها قلمرو گسترده‌ای در گیاهان دارند و عامل اصلی بو در گیاهان هستند ولی به دلیل استفاده تجاری، سال‌های زیادی است که به طور مصنوعی تولید می‌شوند. افزون بر این، کومارین‌ها به طور گسترده در فعالیت‌های زیستی مانند کشتن کرم معده، حشره‌کش‌ها، به عنوان چاشنی در صنایع غذایی، عطرسازی، کرم‌های دست و صورت، رنگ‌های لیزری و سایر موارد کاربرد دارند [۲-۵].

۴- هیدروکسی کومارین جزو دسته‌ی بسیار مهمی از مواد فعال زیستی در طبیعت و پزشکی است [۶]. ۴- هیدروکسی کومارین یک ترکیب جالب در بسیاری از گیاهان و به ویژه به عنوان پیش ماده طبیعی شناخته شده که به وسیله‌ی یک داروی ضد انعقاد قوی به عنوان یک ضد ویتامین K عمل می‌کند [۷]. مشتق‌های ۴- هیدروکسی کومارین به دلیل فعالیت‌های ضد انعقاد و ضد اسپاسم مورد توجه قرار گرفته‌اند. برخی از مشتق‌های کومارین شناخته شده نیز دارای فعالیت ضد قارچی و ضد ایدز می‌باشند [۸].

در خانواده‌های سرشناس از مشتق‌های کومارین، دی مرکو کومارین (که بیس کومارین نیز نامیده می‌شود) جایگاه مهمی را به خود اختصاص داده است. این ترکیب‌ها به طور طبیعی در تعداد زیادی از گیاهان و میکروارگانیسم‌ها وجود دارند. بیش‌تر این ترکیب‌ها، فعال زیستی هستند که در بسیاری از آزمایش‌ها، کاربردهای درمانی به عنوان ضد میکروب و ضد انعقاد، ضد التهاب و عامل ضد تکثیر دیده می‌شوند [۹].

خشک شده در یک آسیاب خانگی خرد و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شدند تا ناخالصی‌های باقی‌مانده نیز حذف شوند و پس از صاف کردن، پوسته‌های خرد شده توسط الک‌های مش ۲۰۰-۶ (۷۵ میکرون-۲/۳۶ میلی متر)، دانه‌بندی شدند. سپس پودر به دست آمده تا زمان استفاده در ظرفی بدون منفذ نگهداری شد.

سنتز مشتق‌های ۳ و ۳' بنزیلیدین بیس ۴- هیدروکسی کومارین در حضور نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪)

در یک بالن واکنش مخلوط ۲ میلی مول ۴- هیدروکسی- کومارین (۰/۳۲۴ گرم)، ۱ میلی مول آلدهیدهای آروماتیک، ۰/۰۳ گرم نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪)، ۵ میلی لیتر اتانول و آب به نسبت یک به یک افزوده شد. سپس بالن در حمام روغن با دمای ۷۰°C قرار داده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و با حلال n-هگزان و اتیل استات با نسبت ۱:۴ مورد بررسی قرار گرفت. پس از طی مدت زمان ۲ تا ۵ دقیقه برای مشتق‌های گوناگون آلدهید، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و رسوب به دست آمده پس از صاف شدن با n-هگزان شستشو داده شد. پس از وزن کردن محصول، بازده واکنش برای مشتق‌های گوناگون آلدهید بین ۸۴٪ تا ۹۹٪ به دست آمد.

نتیجه‌ها و بحث

در اینجا به بررسی ساختار کاتالیست (نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل) پرداخته و عامل‌های مؤثر بر سنتز مشتق‌های بیس کومارین بررسی شده است. در این راستا آزمایش‌هایی به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش سنتز ترکیب‌های ۳ و ۳'-(بنزیلیدین) بیس (۴-هیدروکسی کومارین) با واکنش ۴- هیدروکسی کومارین و آلدهیدهای آروماتیک گوناگون انجام شد و برای این کار از مشتق ۳-نیترو بنزالدهید به عنوان مدل استفاده شد.

ساختار پلیمر ۲- آمینوفنول

ساختار پلی ۲- آمینوفنول شامل گروه‌های تکرار شونده کینوئیدی، هیدروکسی دی ایمین و هیدروکسی فنیل دی آمین است (شمای ۱). تعداد زیاد گروه‌های OH و هیدروژن‌های متصل به نیترژن باعث به وجود آمدن ویژگی‌های کاتالیستی مناسبی برای پیشبرد واکنش سنتز مشتق‌های بیس کومارین می‌شود.

در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. در این پژوهش برای ساخت پلیمر و کامپوزیت از آغازگر KIO_3 استفاده شد.

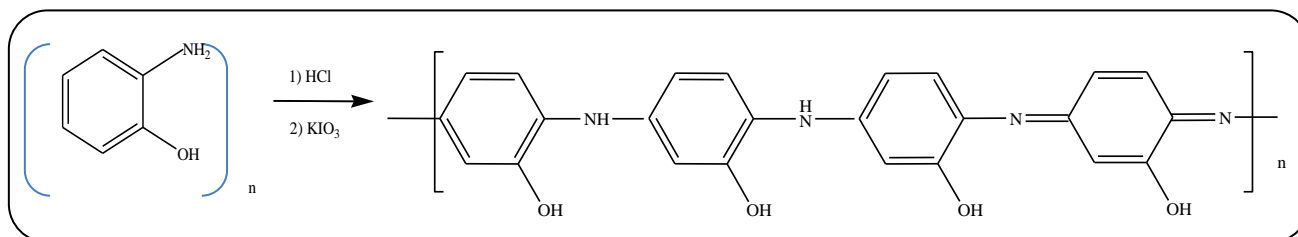
۲/۴۵ گرم آغازگر KIO_3 نیز در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و در بورت ریخته می‌شود، سپس محلول طی مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط به محلول مونومر افزوده شد و در این مدت محلول به خوبی توسط همزن هم زده شد. پس از افزوده شدن کامل آغازگر به محتویات بالن، مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت روی همزن قرار داده شد تا واکنش کامل شود، پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش با استفاده از کاغذ صافی صاف و با متانول شسته شد تا مونومر واکنش نکرده از رسوب خارج شود و پلیمر به دست آمده روی کاغذ صافی، درون آون در دمای ۶۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا آب باقی‌مانده درون آن جدا شود سرانجام فرآورده‌ای با بازده ۹۵٪ به دست آمد.

روش ساخت نانو کامپوزیت ۵ تا ۵۰ درصد

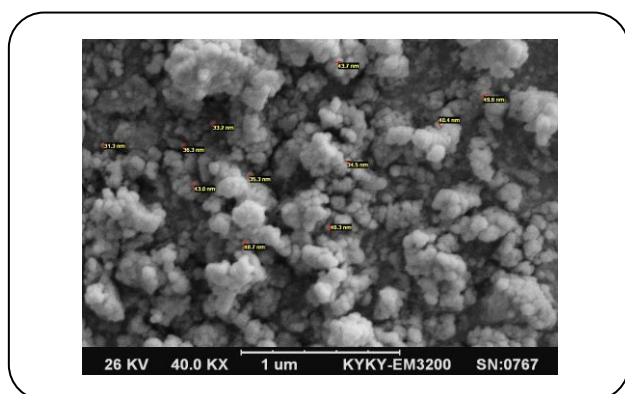
در مرحله‌ی اول، برای ساخت ۱ گرم نانو کامپوزیت ۵ درصد، نخست ۰/۰۵ گرم تارونه نخل و ۰/۹۵ گرم مونومر (۲- آمینوفنول) به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار HCl افزوده شد و درون حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. در مرحله‌ی دوم، ۲/۳۳ گرم آغازگر KIO_3 در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به وسیله بورت در مدت زمان ۳۰ دقیقه به محلول مونومر، تارونه و هیدروکلریک اسید افزوده شد و در این مدت محلول به خوبی توسط همزن هم زده شد. با استفاده از ۱۰۰ میلی لیتر متانول، کامپوزیت تشکیل شده بر روی کاغذ صافی شسته شد و کامپوزیت جدا شده‌ی باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ الی ۶۰ درجه سلسیوس درون آون قرار داده شد تا خشک شود. این روش برای ساخت درصد‌های دیگر نانو کامپوزیت نیز استفاده شده است.

آماده‌سازی تارونه نخل

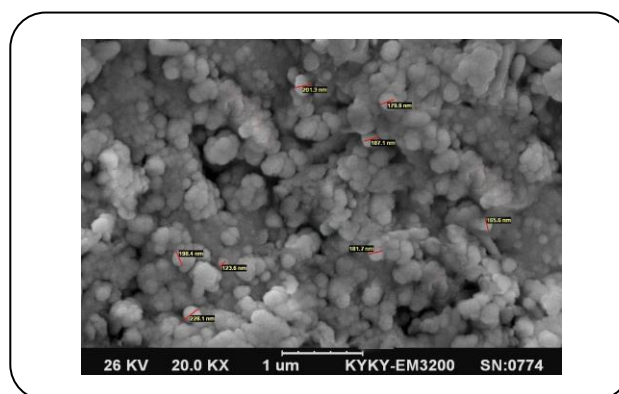
تارونه نخل که به عنوان مواد دورریز کشاورزی شناخته می‌شود، همان قسمت از درخت نخل است که در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. تارونه نخل نخست با آب مقطر شستشو داده شد تا ناخالصی‌هایی مانند شن، ماسه و برگ ترکیب‌های رنگی از آن جدا شود و پس از آن به مدت ۲ ساعت در یک آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا خشک شد. سپس مواد



شماي ۱- ساختار ۲- آمینوفنول.



شکل ۲- تصویر نانو کامپوزیت (۲- آمینوفنول / تارونه نخل).



شکل ۱- تصویر پلی ۲- آمینو فنول.

بررسی تأثیر درصد نانو کامپوزیت

برای مشخص کردن درصد بهینه پلی ۲- آمینوفنول و تارونه نخل، درصد‌های گوناگون کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفت و نتیجه‌های جدول ۱ نشان داد که نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪) بهترین بازده را با توجه به دارا بودن بیشترین مقدار بستر زیست تخریب پذیر و ارزان قیمت، به همراه دارد.

بررسی تأثیر مقدار کاتالیست

برای مشخص کردن مقدار بهینه کاتالیست؛ میزان کاتالیست مورد استفاده در سنتز ۳ و ۳^۱ و ۳^۲ (۳- نیترو بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین) مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که افزایش میزان کاتالیست تا ۰/۳۰ گرم باعث افزایش سرعت و بهره‌ی واکنش می‌شود، ولی افزایش مقدارهای بیش‌تر تأثیر چندانی بر سرعت و بهره‌ی واکنش ندارد (جدول ۲).

بررسی تأثیر دما

به منظور بهینه‌سازی دما، پیشرفت واکنش در دمای اتاق و دماهای ۵۰، ۷۰ درجه‌ی سلسیوس و شرایط بازروانی بررسی شد

برای بررسی سطح پلی ۲- آمینوفنول و نانو کامپوزیت (۲- آمینوفنول / تارونه نخل)، تصاویر SEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر برای هر نمونه تهیه شد که به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، چگونگی توزیع ذره‌های تارونه در بین شبکه پلیمری ۲- آمینوفنول و پوشیده شدن تارونه با پلی ۲- آمینوفنول نشان داده شده است. در مورد نانو کامپوزیت ۴۰٪ (۲- آمینوفنول / تارونه نخل) وجود ذره‌ها با میانگین اندازه‌ی ۴۰/۲ نانومتر پلیمر (۲- آمینوفنول) با میانگین اندازه‌ی ۱۸۳/۲ نانومتر مشهود است. وجود این میزان از تغییرها در نانو کامپوزیت و پلیمر به خاطر این است که در نانو کامپوزیت، تارونه نقش هسته را بازی کرده و ذره‌های پلیمر اطراف تارونه قرار گرفته‌اند اما در پلیمر چون هسته‌ای وجود ندارد، به دلیل داشتن ویژگی‌های پلیمری و به هم چسبیدن ذرات، باعث به وجود آمدن ذره‌ها با اندازه‌های بزرگ شده است. برای اطمینان آزمایشی انجام شد و از دو ترکیب؛ پلی ۲- آمینوفنول و تارونه نخل با پوشش پلی ۲- آمینوفنول در شرایط یکسان به عنوان کاتالیست استفاده شد و بازده‌های متفاوتی به دست آمد که می‌تواند دلیلی بر قرار گرفتن ذره‌های تارونه نخل در شبکه پلی ۲- آمینوفنول و متفاوت بودن توانایی کاتالیستی آن باشد.

جدول ۱- اثر درصد بهینه‌ی پلی ۲- آمینوفنول و تارونه نخل برای سنتز ترکیب ۳ و ۳' - (۳- نیترو بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین) در حلال آب- اتانول (نسبت یک به یک) مقدار ۰/۰۳ گرم کاتالیست در دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس.

ردیف	کاتالیست	زمان	بازده (درصد)
۱	پلی ۲- آمینوفنول	۱ ساعت	۵۰
۲	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل ۵٪	۱ ساعت	۵۰
۳	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل ۱۰٪	۳ دقیقه	۸۰
۴	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل ۲۰٪	۲ دقیقه	۹۶
۵	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل ۳۰٪	۲ دقیقه	۹۹
۶	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل ۳۵٪	۲ دقیقه	۹۹
۷	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل ۴۰٪	۲ دقیقه	۹۹
۸	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل ۴۵٪	۲ دقیقه	۹۵

جدول ۲- اثر مقدار کاتالیست برای سنتز ترکیب ۳ و ۳' - (۳- نیترو بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین) در حلال آب- اتانول (نسبت یک به یک) در دمای ۷۰ درجه سلسیوس.

ردیف	کاتالیست	زمان	مقدار کاتالیست (گرم)	بازده (درصد)
۱	بدون کاتالیست	۲ ساعت	۰	ناچیز
۲	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪)	۳ دقیقه	۰/۰۲۰	۸۹
۳	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪)	۲ دقیقه	۰/۰۲۵	۹۶
۴	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪)	۲ دقیقه	۰/۰۳۰	۹۹
۵	نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪)	۲ دقیقه	۰/۰۳۵	۹۹

جدول ۳- سنتز ترکیب ۳ و ۳' - (۳- نیترو بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین) در حضور ۰/۰۳ گرم نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪) در حلال آب- اتانول (۱:۱) در دماهای گوناگون.

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)
۱	دمای اتاق	۱۵	۵۰
۲	۵۰	۷	۸۷
۳	۷۰	۲	۹۹
۴	رفلاکس	۲	۹۹

حلال آب- اتانول با نسبت یک به یک دیده شد. نتیجه‌ها در جدول ۴ گزارش شده است.

شرایط بهینه واکنش

واکنش در شرایط گوناگون مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد ۱ میلی مول آلدهید آروماتیک و ۲ میلی مول ۴- هیدروکسی کومارین در حضور ۰/۰۳ گرم نانو کامپوزیت

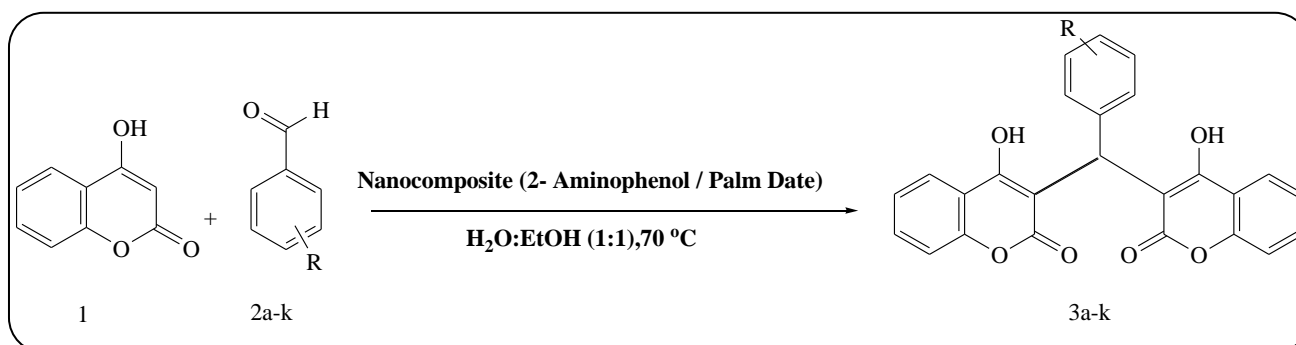
که دیده شد مناسب‌ترین دما، دمای ۷۰ درجه سلسیوس است و افزایش دما به میزان بیش‌تر، تأثیر چشمگیری بر سرعت و بازده واکنش ندارد (جدول ۳).

بررسی تأثیر حلال

برای انتخاب حلال مناسب، پیشرفت واکنش مدل در حضور حلال‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت و بهترین حالت استفاده از

جدول ۴- تأثیر حلال‌های گوناگون برای سنتز ترکیب ۳ و ۳'- (۳- نیترو بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین) در حضور ۰/۰۳ گرم نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪) در دمای ۷۰ درجه ی سلسیوس.

ردیف	حلال	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)
۱	آب	۳	۸۰
۲	اتانول	۲	۹۱
۳	آب-اتانول ۱:۱	۲	۹۹
۴	آب-اتانول (۱:۲)	۲	۸۶
۵	آب-اتانول (۲:۱)	۲	۹۵



شما ی ۲- واکنش سنتز ترکیب‌های ۳ و ۳'- (بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین).

IR(KBr): 3424, 2925, 1655, 1616, 1564, 1494, 1450, 1347, 762 cm⁻¹, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): (δ = 6.39 (1H, s, CH), 7.28-8.04 (12H, m, ArH), 8.04-9.52 (2H, m, OH).

۳ و ۳'- (۴- کلرو بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین)

IR(KBr): 3420, 2923, 1668, 1606, 1563, 1490, 1451, 1351, 765 cm⁻¹, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): (δ = 6.63 (1H, s, CH), 7.16-7.90 (12H, m, ArH), 7.90-9 (2H, m, OH).

۳ و ۳'- (۴- متوکسی بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین)

IR(KBr): 3443, 2926, 1668, 1606, 1563, 1510, 1452, 1352, 767 cm⁻¹, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): (δ = 3.71 (3H, s, CH₃O), 6.31 (1H, s, CH), 6.80-7.93 (12H, m, ArH), 8.16-8.78 (2H, m, OH).

نتیجه گیری

در این مطالعه، نانو کامپوزیت پلیمری بر پایه ۲-آمینوفنول و تارونه نخل با نسبت سطح به حجم بسیار زیاد و دارا بودن تعداد زیاد هیدروژن‌های متصل به اکسیژن و نیتروژن (در ساختار

۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪) در حلال آب و اتانول به میزان یک به یک در دمای ۷۰ درجه سلسیوس ترکیب‌های ۳ و ۳'- (بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین) مربوطه را با بازده مناسب تولید می‌کند (شکل ۴).

به منظور نشان دادن کارایی واکنش، این شرایط در حضور سایر آلدئیدهای آروماتیک، دارای استخلاف‌های الکترون دهنده و استخلاف‌های الکترون کشنده مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌های آن در جدول ۵ آورده شده است.

همه فراورده‌ها توسط نقطه ذوب و برخی از آن‌ها توسط طیف‌های IR و ¹H NMR مورد بررسی قرار گرفتند و نتیجه‌ها با منابع موجود به طور کامل مطابقت دارد [۱۹-۱۴].

نتیجه‌های طیف‌ها

۳ و ۳'- (بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین)

IR(KBr): 3426, 3023, 1673, 1609, 1562, 1493, 1448, 1351, 759 cm⁻¹, ¹H NMR (250 MHz, DMSO-d₆): (δ = 6.10 (1H, s, CH), 7.06-8.05 (13H, m, ArH), 11.32-11.54 (2H, m, OH).

۳ و ۳'- (۳- نیترو بنزیلیدین) بیس (۴- هیدروکسی کومارین)

جدول ۵ - نتیجه‌های به دست آمده از سنتز ترکیب‌های ۳ و ۳' - (بنزیلیدین) بیس (۴-هیدروکسی کومارین) در حضور ۰/۰۳ گرم نانو کامپوزیت ۲ - آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪) در حلال آب-اتانول (۱:۱) در دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس.

ردیف	آلدهید	محصول	نقطه ذوب (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	بنز آلدهید	3a	۲۳۰-۲۳۲	۴	۸۹
۲	۴- نیترو بنز آلدهید	3b	۲۳۲-۲۳۴	۳	۹۸
۳	۳- نیترو بنز آلدهید	3c	۲۲۹-۲۳۱	۲	۹۹
۴	۴- سیانو بنز آلدهید	3d	۲۴۲-۲۴۴	۳	۸۸
۵	۴- فلورو بنز آلدهید	3e	۲۱۱-۲۱۲	۲	۹۰
۶	۴- کلرو بنز آلدهید	3f	۲۵۶-۲۵۸	۳	۹۳
۷	۳- متیل بنز آلدهید	3g	۲۳۸-۲۴۰	۵	۸۶
۸	۳- متوکسی بنز آلدهید	3h	۲۳۸-۲۴۰	۵	۸۴
۹	۴- متوکسی بنز آلدهید	3i	۲۴۶-۲۴۸	۴	۸۶
۱۰	۴- برم بنز آلدهید	3j	۲۶۴-۲۶۶	۳	۹۷
۱۱	۴- متیل بنز آلدهید	3k	۲۶۶-۲۶۸	۴	۹۰

بنزیلیدین بیس (۴-هیدروکسی کومارین) بر اساس موازین شیمی سبز می‌باشد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد لامرد صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۵/۷

۲- آمینوفنول) سنتز شد. این عامل موجب شد در مقدرهای بسیار کم، کاتالیست بیش‌ترین کارایی را برای واکنش آلدهیدهای آروماتیک با ۴- هیدروکسی کومارین داشته باشد. انجام این واکنش در شرایط گوناگون نشان داد که مقدار ۰/۰۳ گرم نانو کامپوزیت ۲- آمینوفنول / تارونه نخل (۴۰٪) در حلال آب و اتانول به میزان یک به یک و دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس بهترین شرایط برای انجام این واکنش است. بنابراین با توجه به حلال، دمای واکنش و زیست‌تخریب‌پذیر بودن و کارایی بسیار خوب کاتالیست در مقدرهای بسیار کم، روش ارائه شده یک روش مناسب برای تهیه مشتق‌های

مراجع

- [1] Astruc D., "Nanoparticles and Catalysis". WILEY-VCH, (2008).
- [2] Prey V., Kerres B., Berbalk H., Zur Kenntnis der Thiolactone, *Monatsh. Chem.*, **91(5)**: 774-793 (1960).
- [3] Chilpa R.R., Muniz E.E., Avhla E., Abe V.F., Kinjo J., Ortega S.H., *Trypanocidal Constituents in Plants. 7. Mameea-Type Coumarins*, *Mem. Inst. Oswaldo. Cruz.*, **103(5)**: 431-436 (2008).
- [4] Rajitha B., Kumar V.N., Someshwar P., Madhav J.V., Reddy P.N., Reddy Y.T., *Dipyridine Copper Chloride Catalyzed Coumarin Synthesis via Pechmann Condensation under Conventional Heating and Microwave Irradiation*, *ARKIVOC.*, **12**: 23-27 (2006).

- [5] Sharghi H., Jokar M., $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeSO}_3\text{H}$ (AMA) as a Novel Heterogeneous System for Synthesis of Coumarins under Mild Conditions, *Heterocycles.*, **71(12)**: 2721-2733 (2007).
- [6] Stanchev S., Hadjimitova V., Traykov T., Boyanov T., Manolov I., Investigation of the Antioxidant Properties of Some New 4-Hydroxycoumarin Derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, **44(7)**: 3077-3082 (2009).
- [7] Palmisano G., Tibiletti F., Penoni A., Colombo F., Tollari S., Garella D., Tagliapietra S., Cravotto G., Ultrasound-enhanced One-Pot Synthesis of 3-(Het)arylmethyl-4-hydroxycoumarins in Water, *Ultrasonics Sonochemistry.*, **18(2)**: 652-660 (2011).
- [8] Manolov I., Maichle-Moessmer C., Danchev N., Synthesis, Structure, Toxicological And Pharmacological Investigations of 4-Hydroxycoumarin Derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, **41(7)**: 882-890 (2006).
- [9] Ammar H., Abid S., Fery-Forgues S., Synthesis And Spectroscopic Study of New Biscoumarin Dyes Based on 7-(4-Methylcoumarinyl) Diesters, *Dyes and Pigments.*, **78(1)**: 1-7 (2008).
- [10] Tavakoli-Hoseini N., Heravi M.M., Bamoharram F.F., Davoodnia A., Ghassemzadeh M., An Unexpected Tetracyclic Product Isolated During the Synthesis of Biscoumarins Catalyzed by $[\text{MIM}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$: Characterization and X-Ray Crystal Structure of 7-(2-hydroxy-4-oxo-4H-chromen-3-yl)-6H,7H-chromeno[4,3-b]chromen-6-one, *J. Mol. Liq.*, **163(3)**: 122-127 (2011).
- [11] Khan Kh. M., Iqbal S., Lodhi M.A., Maharvi Gh.M., Ullah Z., Choudhary M.I., Rahman A.U., Perveen Sh., Biscoumarin: New Class of Urease Inhibitors; Economical Synthesis and Activity Bioorg, *Med. Chem.*, **12(8)**: 1963-1968 (2004).
- [12] Tabatabaeian Kh., Heidari H., Khorshidi A.R., Mamaghani M., Mahmoodi N.O., Synthesis of Biscoumarin Derivatives by the Reaction of Aldehydes and 4-Hydroxycoumarin Using Ruthenium(III) Chloride Hydrate as a Versatile Homogeneous Catalyst, *J. Serb. Chem. Soc.*, **77(4)**: 407-413 (2012).
- [13] Mehrabi H., Abusaidi H., Synthesis of Biscoumarin and 3,4-dihydropyrano[c]chromene Derivatives Catalysed by Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in Neat Water, *J. Iran. Chem. Soc.*, **7(4)**: 890-894 (2010).
- [14] Karimi-Jaberi Z., Nazarifar M.R., Pooladian B., Tris(hydrogensulfato) Boron as a Solid Heterogeneous Catalyst for the Rapid Synthesis of α,α' -benzylidene bis(4-hydroxycoumarin) Derivatives, *Chin. Chem. Lett.*, **23(7)**: 781-784 (2012).
- [15] Padalkar V., Phatangare K., Takale S., Pisal R., Chaskar A., Silica Supported Sodium Hydrogen Sulfate and Indion 190 Resin: An Efficient and Heterogeneous Catalysts for Facile Synthesis of bis-(4-hydroxycoumarin-3-yl) Methanes, *J.S. Chem. Soc.*, **19(1)**: 42-45 (2015).
- [16] Khurana J.M., Kumar S., Tetrabutylammonium Bromide (TBAB): A Neutral and Efficient Catalyst for the Synthesis of Biscoumarin and 3,4-Dihydropyrano[C]Chromene Derivatives in Water and Solvent-Free Conditions, *Tetrahedron Lett.*, **50(28)**: 4125-4127 (2009).

- [17] Boroujeni K.P., Ghasemi P., [Synthesis and Application of a Novel Strong and Stable Supported Ionic Liquid Catalyst with Both Lewis and Brønsted Acid Sites](#), *Catal. Commun.*, **37**: 50-54 (2013).
- [18] Nazarifar M.R., [An Efficient Synthesis of \$\alpha,\alpha'\$ -benzylidene bis\(4-hydroxycoumarin\) Derivatives Catalyzed by \$Tl_2O_3\$ Nanoparticles](#), *Iran. J. Catal.*, **5(4)**: 351-355 (2015).
- [19] Karimi-Jaberi Z., Nazarifar M.R., [Efficient Catalysts for the Rapid Synthesis of Benzylidene Bis\(4-Hydroxycoumarin\) Derivatives in Aqueous Media](#), *Eur. Chem. Bull.*, **3(6)**: 512-514 (2014).