



سنتز، خواص، و کاربرد نانولوله های کربنی چند جداره آمینه شده به عنوان یک کاتالیزگر کارآمد در سنتز چند جزئی تک ظرفی مشتقات ۲- آمینو ۴H- کرومن

اعظم مؤذنی بیستگانی^۱، عبدالحمید دهقانی^۲، لیلا مرادی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، گروه آموزشی شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

۲- دانشجوی دکتری شیمی آلی، گروه آموزشی شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

۳- دانشیار گروه شیمی آلی، گروه آموزشی شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده

در این پژوهش در راستای توسعه شیمی سبز، نانولوله های کربنی چند جداره عامل دار سنتز شد، و در ادامه با تکنیک هایی چون اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و آنالیز توزین حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. نانولوله های کربنی چند جداره عامل دار شده به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن کارآمد در سنتز چند جزئی تک ظرفی مشتقات ۲- آمینو ۴H- کرومن استفاده شد. طیف گسترده ای از ترکیبات کرومن با موفقیت از طریق فرآیند کاتالیزگری توسعه یافته سنتز شدند. استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره عامل دار شده به عنوان کاتالیزگر در سنتز مشتقات کرومن چندین مزیت از جمله شرایط واکنش ملایم و زمان سنتز کوتاه، بازده قابل توجه، و جداسازی آسان کاتالیزگر را نشان داد. علاوه بر این، نانوله های کربنی چند جداره عامل دار شده به راحتی توسط صاف کردن بازیابی شد و می توان آن را برای شش چرخه بدون از دست دادن یکپارچگی ساختاری و فعالیت کاتالیزگری مورد استفاده ی مجدد قرار داد.

واژگان کلیدی: نانولوله های کربنی چند جداره، آمیناسیون، واکنش های چند جزئی، تک-ظرفی، کرومن



مقدمه

واکنش‌های چند جزئی به طور گسترده به عنوان واکنش‌هایی تعریف می‌شوند که در آن سه یا چند جزء به طور همزمان به یک تک ظرف اضافه می‌شوند تا به محصول نهایی منجر شود که حاوی بیشتر اتم‌های معرف‌های آغازین است. بنابراین، این واکنش‌ها شامل یک توالی بیش از یک تبدیل شیمیایی بدون نیاز به تغییر محیط واکنش پس از هر تبدیل است. بنابراین جای تعجب نیست که واکنش‌های چند جزئی به تنوع مولکولی زیادی منجر می‌شوند و امکان ایجاد کتابخانه‌هایی از مولکول‌های آلی کوچک را فراهم می‌کنند در حالی که در مقایسه با روش‌های گام به گام به زمان و تلاش کمتری نیاز دارند. این امر به ویژه برای صنعت داروسازی جذاب است، زیرا ایجاد آسان کتابخانه‌های بزرگ از ترکیبات با فعالیت بیولوژیکی احتمالی در اولویت است (Zhu, 2003, Chen et al, 2019). اهمیت این فرآیندها را می‌توان در تعداد زیادی از نشریاتی که در دهه گذشته در این زمینه منتشر شده است مشاهده کرد. همچنین، کاربرد بیولوژیکی ترکیبات سنتز شده با واکنش‌های چند جزئی با کشف بسیاری از مولکول‌ها با فعالیت بیولوژیکی قابل توجه تأیید شده است. در طول دهه گذشته، علاقه به انجام شیمی پایدار به شدت افزایش یافته است. استفاده از استراتژی‌های مبتکرانه برای سنتز داربست‌های پیچیده و مولکول‌های حاوی چند استخلاف یا هترو اتم و تنوع ترکیب‌های دارای سازگاری با محیط زیست، تمرکز اصلی بسیاری از گروه‌های علمی بوده است (Rotstein et al, 2014, Domling et al, 2012).

در واقع، طراحی منطقی واکنش‌هایی که بسترهای ساده و در دسترس را به ساختارهای پیچیده در یک واکنش تبدیل می‌کنند، یکی از چالش‌های اصلی کنونی در سنتز آلی است. در این زمینه، واکنش‌های چند جزئی به یکی از بهترین رویکردهای تثبیت شده برای دستیابی به این هدف تبدیل شده‌اند، زیرا این استراتژی‌ها بر اقتصاد اتمی و کارایی تشکیل پیوند دلالت دارند. واکنش‌های چند جزئی با مفاهیم اولیه شیمی سبز مطابقت دارند و محصولات پیچیده نهایی را در یک مرحله از طریق استراتژی‌های سنتزی جدید که سازگار با محیط زیست هستند ارائه می‌دهند. با این حال، واکنش‌های چند جزئی ممکن است برای تحقق فرآیندهای تولید سبز داروها نیز حیاتی باشند. پیچیدگی فزاینده محصولات تولید شده توسط صنعت داروسازی، انتخاب تا حد ممکن نسبت پایین ضایعات/محصول را به چالشی واقعی تبدیل می‌کند. واکنش‌های چند جزئی اغلب توسط شیمی‌دانان سنتزی به عنوان یک مسیر آسان برای تولید تنوع مولکولی از بسترهایی که به طور متوالی به روش درون مولکولی واکنش نشان می‌دهند استفاده شده است (Ganem, 2009, Graebin et al, 2019, Biggs-Houck et al, 2010, Ramón and Yus, 2005).

نمونه‌ای از سنتز تک ظرفی، سنتز مشتقات بنزوپیران است. بنزوپیران یک ترکیب آلی چند حلقه‌ای است که از همجوشی یک حلقه بنزن به یک حلقه پیران هتروسیکلیک حاصل می‌شود. بر اساس نامگذاری IUPAC، کرومن نامیده می‌شود. مشتقات کرومن یک دسته مهم از هتروسیکل‌ها هستند که اجزای اصلی بسیاری از محصولات طبیعی را تشکیل می‌دهند.



در متون شیمی نفتوپیران را با نام سیستماتیک کرومن می شناسند، اما هنوز هم در برخی مقالات شیمی از نام نفتوپیران استفاده می شود. به طور کلی، کرومن ها به عنوان عوامل آرایشی، افزودنی های غذایی، و مواد شیمیایی زراعی زیست تخریب پذیر بالقوه استفاده می شوند. کومارین یک ترکیب شیمیایی است که در بسیاری از گیاهان یافت می شود. اولین بار هوبن در سال ۱۹۰۴ از واکنش کومارین ها با آلکیل منیزیم هالیدها اولین سری مشتقات کرومن را سنتز کرد (Moradi and Zare, 2015, Kidwai et al, 2005, Kiyani and Ghorbani, 2014). در سال های اخیر، نانوذرات مهندسی شده به دلیل خواص استثنایی فیزیکی، شیمیایی، نوری، مغناطیسی و الکتریکی در مقایسه با مواد حجیم، سنتز و تولید انبوه شده اند.

نانولوله های کربنی چند جداره که یکی از انواع نانو مواد است، به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی عالی، اکنون در حال تولید انبوه است (Yeswanth et al, 2022, Wang, 2005, Li and Cao, 2018). به دلیل بسیاری از عملکردهای برجسته، نانولوله های کربنی برای کاربردهای بالقوه در بسیاری از زمینه های فناوری مانند ذخیره سازی هیدروژن، پشتیبانی از کاتالیزگر، حسگرهای شیمیایی و دستگاه های نانو الکترونیکی، نوید زیادی را از خود نشان می دهند. نانولوله های کربنی چند جداره شکل خاصی از نانولوله های کربنی هستند که در آن چندین نانولوله کربنی تک جداره در داخل یکدیگر قرار گرفته اند. یکی از قدرتمندترین رویکردها برای بهبود کارایی نانولوله های کربنی، عامل دار کردن کووالانسی دیواره های جانبی و راس آنها است. در سال های اخیر، طیف گسترده ای از واکنش ها برای عامل دار کردن نانولوله های کربنی گزارش شده است. از آنجا که گروه های آمین متنوع هستند و تحت واکنش های مختلفی قرار می گیرند، علاقه مندی خاصی به فرایندهای عامل دار کردن، اتصال گروه های آمین (NHR- یا گروه های NH_2) بر روی سطوح نانولوله های کربن ایجاد شده است (Moradi, 2014, Moradi and Zare, 2018, Moradi et al, 2015). نانولوله های کربنی با خواص فیزیکی استثنایی مانند سطح ویژه بالا، رسانایی الکترونی عالی همراه با بی اثری شیمیایی خوب و پایداری نسبتاً بالا در اکسیداسیون، یک ماده پشتیبان (بستر) امیدوارکننده برای یک کاتالیزگر ناهمگن است، که در این تحقیق با توجه به افزایش اخیر در استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن، مایلم یک روش ساده، راحت و کارآمد را برای سنتز چند جزئی تک ظرفی مشتقات ۲- آمینو ۴H- کرومن در حلال آب و شرایط حرارتی گزارش دهیم.

بخش تجربی

مواد و دستگاه های مورد استفاده

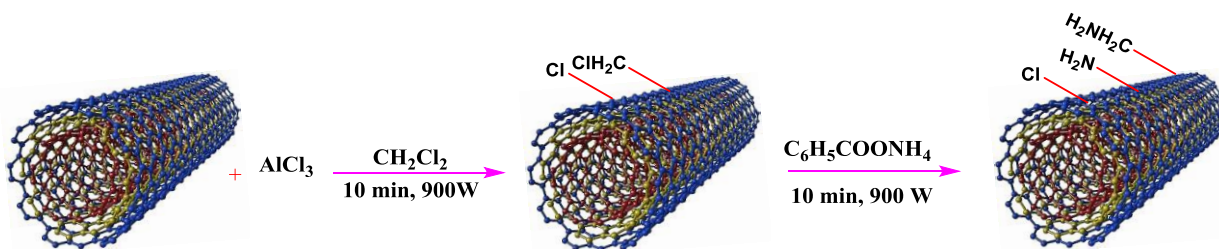
حلال ها و معرف های شیمیایی از شرکت های مرک و سیگما-آلدریچ خریداری شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار کریستالی ذرات توسط تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه طیف سنج پراش پرتو ایکس بروکر AXS D8-advance با تابش $CuK\alpha$ درولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)



ارزیابی شد. موقعیت و شدت پیک بین ۱۰ تا ۸۰ درجه ثبت شده است. میکروگراف ذرات از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه Cambridge 360 تهیه شد. تعیین خلوص مواد آلی سنتز شده و پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک بر روی صفحات پلی گرام سیلیکاژل 254 SILG/UV انجام شد. نقاط ذوب بر روی دستگاه بوچی ۵۱۰ با استفاده از لوله مویینه، تعیین و بدون اصلاح ثبت شد. طیف‌های مغناطیس هسته هیدروژن توسط دستگاه طیف‌سنج Bruker Avance DPX با قدرت دستگاه ۴۰۰ مگاهرتز با استفاده از حلال دوتره دی متیل سولفو کسید با شاهد داخلی ترا متیل سیلان بررسی شد. طیف FT-IR ترکیبات به صورت فیلم نازک یا قرص پتاسیم برمید با دستگاه اسپکتروفوتومتر ISS-88 (ساخت کمپانی Bruker آلمان) تهیه شد.

روش کلی برای آمیناسیون نانولوله‌های کربنی چند جداره

در ابتدا ۱۸۰ میلی گرم آلومینیوم کلرید را با ۱۰ میلی گرم نانولوله‌های کربنی چند جداره مخلوط کرده و به مدت ۵ دقیقه ساییده شد و سپس ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان به آن اضافه گردید. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه حمام فرا صوت قرار گرفت. پس از آن، مخلوط هموژن به دست آمده از مرحله قبل به مدت ۱۰ دقیقه تحت اشعه ریز موج با قدرت ۹۰۰ وات قرار گرفت. پس از این مدت، ۲۰۰ میلی گرم بنزوات آمونیوم (به عنوان منبع آمونیاک) به مخلوط اضافه شد و واکنش به مدت ۱۰ دقیقه دیگر تحت تابش اشعه ریز موج با توان ۹۰۰ وات قرار گرفت. پس از آن مخلوط حاصل فیلتر شد و ۵۰ میلی لیتر اتانول گرم به آن اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فرا صوت قرار گرفت. محصول به دست آمده به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آن خلا قرار گرفت تا کاملاً خشک شود (طرح ۱). کاتالیزگر به دست آمده در سنتز تک ظرفی ۲- آمینو ۴H- کرومن مورد استفاده قرار گرفت.



طرح ۱. روش استفاده شده برای عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی چند جداره.



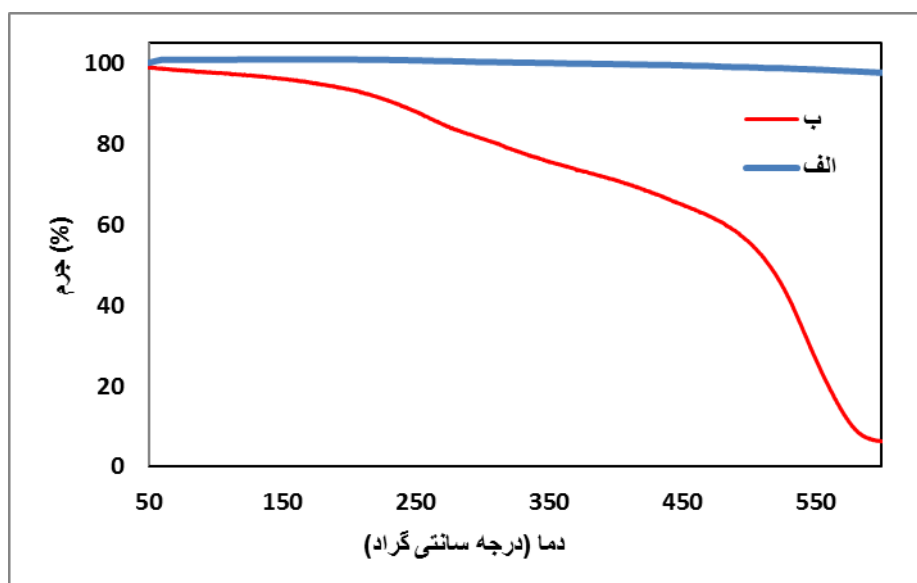
روش کلی برای سنتز تک ظرفی ۲- آمینو ۴H- کرومن

در یک لوله پیرکس مشتقات بنزآلدئید (۱ میلی مول)، رزورسینول (فلوروگلوکوسینول) (۱ میلی مول)، مالونونتریل (۱ میلی مول) و نانولوله‌های کربنی چند جداره آمینه شده به عنوان کاتالیزگر (۰.۰۰۳ گرم) در ۲ میلی لیتر آب در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. روند پیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک بررسی شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش صاف شد و در نهایت توسط نوبلور کردن در اتانول محصول مورد نظر خالص سازی شد.

بحث و نتیجه گیری

شناسایی نانولوله‌های کربنی چند جداره آمینه شده

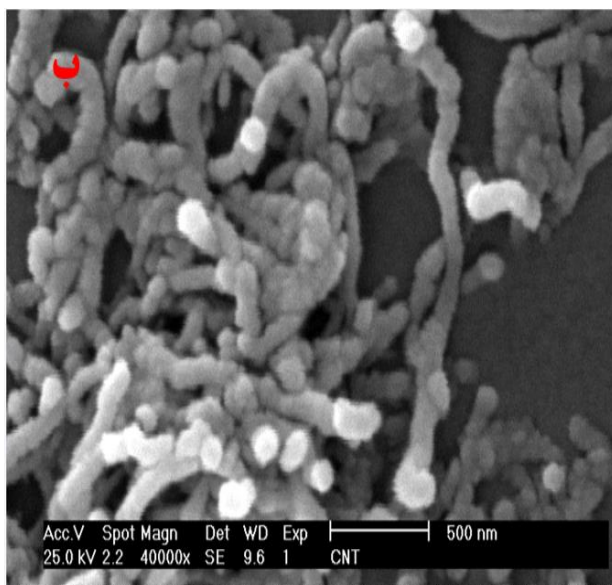
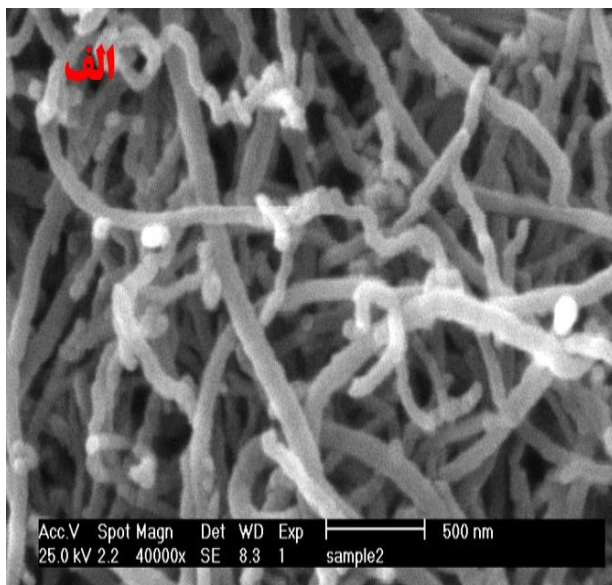
کاتالیزگر نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل دار شده طبق روش شرح داده شده در قسمت تجربی تهیه شد و به منظور بررسی و اثبات ساختار توسط اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و آنالیز توزین حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا پایداری حرارتی نانولوله‌های کربنی چند جداره و نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل دار شده به کمک آنالیز توزین حرارتی مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱). منحنی توزین حرارتی برای نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل دار شده کاهش جرم را در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد به دلیل تجزیه گروه‌های آمینه روی سطح نانولوله‌های کربنی چند جداره نشان می‌دهند، که نشان می‌دهد گروه‌های آمینه به طور کووالانسی به نانولوله‌ها متصل هستند.





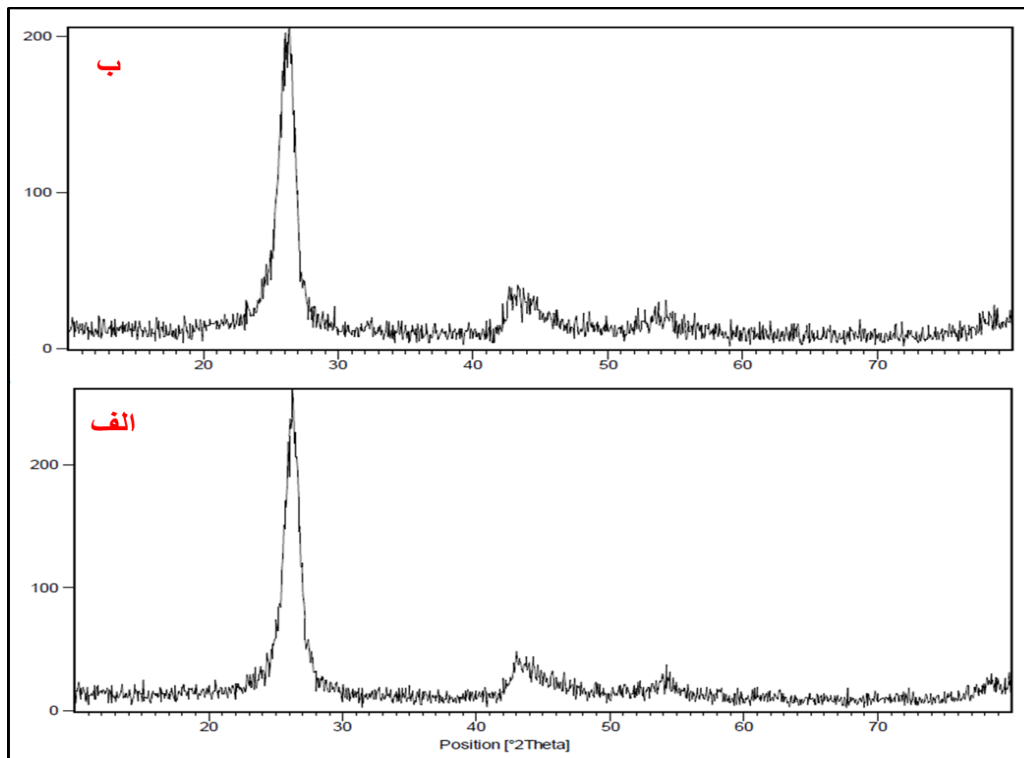
شکل ۱. آنالیز توزین حرارتی نانولوله های کربنی چند جداره (الف) و نانولوله های کربنی چند جداره عامل دار شده (ب).

شکل ۲ مقایسه ای از تصاویر SEM از نانولوله های کربنی چند جداره خام و عامل دار شده را نشان می دهد. مهمتر از همه، نانولوله های کربنی چند جداره به طول خود باقی مانده اند. در واقع، برش نانولوله ها در طول فرآیند واکنش رخ نداده است. این تصاویر همچنین نشان می دهد که قطر نانولوله ها پس از عامل دار شدن ضخیم تر می شوند و همچنین کلاهک های انتهایی نانولوله ها باز می شوند.



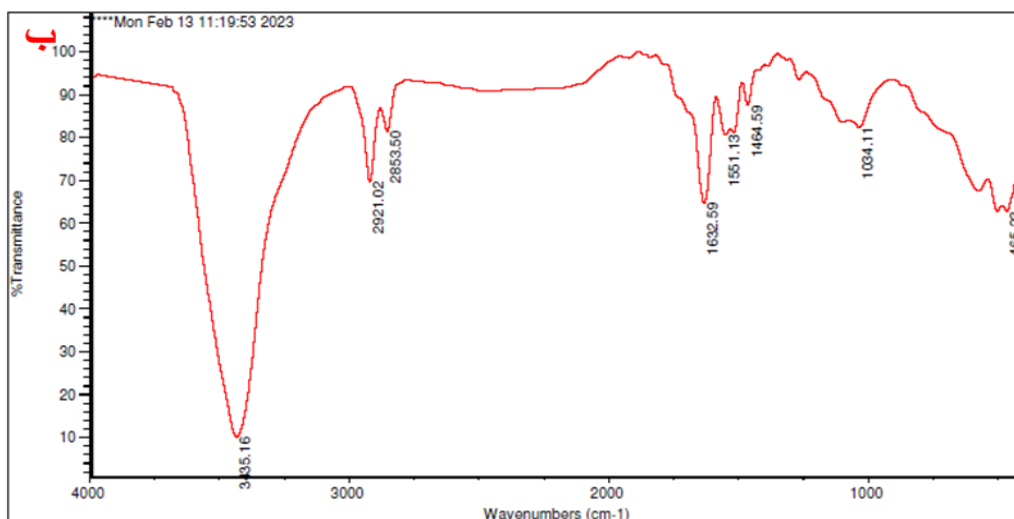
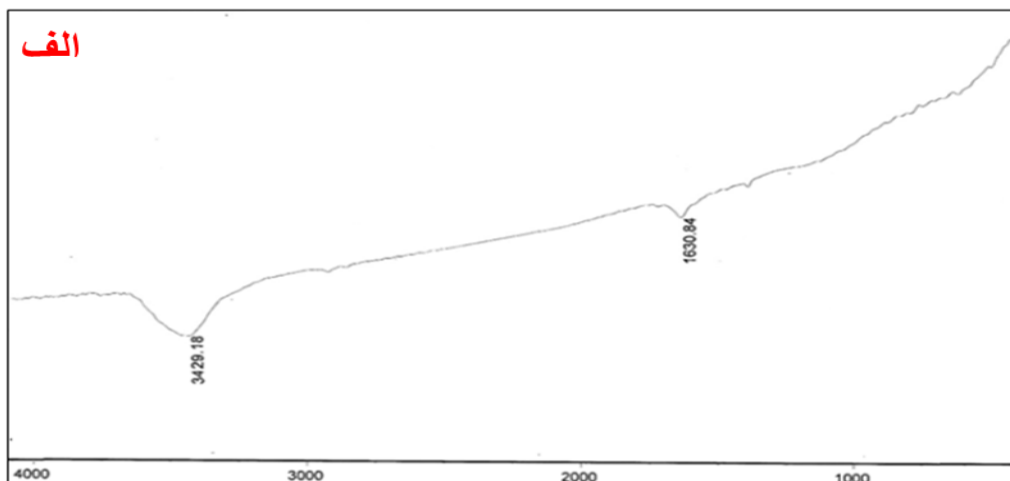
شکل ۲. میکروگراف های الکترونی روبشی (الف) نانولوله های کربنی چند جداره (ب) نانولوله های کربنی چند جداره عامل دار شده.

در ادامه، ساختار کریستالی نانولوله های چند جداره و نانولوله های کربنی چند جداره عامل دار شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین شد (شکل ۳). الگوهای XRD نشان می دهد که نانولوله های کربنی چند جداره قبل و بعد از عامل دار شدن ساختار مشابهی دارند که شامل پیک های ظاهر شده در زوایای ۲۶.۹ و ۴۳.۲ درجه می باشند که بترتیب مربوط به وجوه (۰۰۲) و (۱۰۰) هستند. این نتایج نشان می دهد که عامل سازی؛ ساختار نانولوله های کربنی چند جداره را تغییر نمی دهد.



شکل ۳. طیف پراش پرتو ایکس (XRD) از نانوله های کربنی چند جداره خام (الف) و نانوله های کربنی چند جداره عامل دار شده (ب).

در طیف FT-IR از نانوله های کربنی چند جداره عامل دار شده (شکل ۴)، چندین پیک وجود دارد. پیک مربوط به پیوند C=C در حدود 1632 cm^{-1} مربوط به ساختار پلی آروماتیک نانوله های کربنی است. نوارهای جذبی در cm^{-1} ۳۴۳۵ و ۲۹۲۱ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی مشخصه پیوندهای N-H و C-H هستند. همچنین، باند جذبی در cm^{-1} ۱۰۳۴^۱ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N است که نشان دهنده اتصال گروه های NH_2 به دلیل اصلاح سطح است.



شکل ۴. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) الف) نانولوله های کربنی خام ب) نانولوله های کربنی چند جداره عامل داره شده.

۳-۲- سنتز مشتقات ۲- آمینو ۴H- کرومن در حضور نانولوله های چند جداره آمینه شده

پس از سنتز کاتالیزگر برای یافتن شرایط واکنش بهینه که در سنتز مشتقات ۲- آمینو ۴H- کرومن مورد استفاده قرار گیرد. در ابتدا یک واکنش معیار در نظر گرفته شد؛ برای این منظور واکنش ۴-نیترو بنز آلدئید، رزورسینول، مالونیتریل در حضور مقدار ۰/۰۰۳ گرم کاتالیزور به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. بنابراین، تأثیر پارامترهای متعدد شامل انواع حلال، دمای واکنش، و مقدار کاتالیزگر برای واکنش نمونه مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که آب یک حلال سبز است، در ابتدا



واکنش در حلال آب به تنهایی انجام شد و اثر دما بر روند پیشرفت واکنش بررسی گردید (جدول ۱). ابتدا واکنش در دمای اتاق انجام شد بازده واکنش مورد بررسی قرار گرفت، مشاهده گردید که انجام واکنش در دمای اتاق، منجر به تشکیل محصول با راندمان متوسط می شود (ردیف ۱). برای مطالعه تأثیر دما، واکنش مدل در دماهای مختلف انجام شد (جدول ۱). با توجه به جدول ۱، افزایش دما منجر به افزایش بازده واکنش شد. بهترین نتیجه زمانی بدست می آید که واکنش مدل در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ دقیقه انجام شد (جدول ۱، ردیف ۳). همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، نوع حلال نقش قابل توجهی در پیشرفت واکنش دارد. با توجه به نتایج جدول ۱، بهترین نتیجه در حلال آب در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد است (ردیف ۳). همچنین، مخلوط آب با اتانول منجر به بازده ۸۵-۸۸ درصد از محصول می شود (ردیف ۷ و ۸). علاوه بر این، هنگامی که حلال متانول و اتانول به تنهایی مورد استفاده قرار گرفتند، محصول با راندمان ۸۲ و ۸۵ درصد به ترتیب تشکیل شد (ردیف ۵ و ۶). کمترین بازده برای تشکیل محصول زمانی بود که از شرایط بدون حلال برای واکنش استفاده شده است (ردیف ۹). بنابراین، آب به عنوان بهترین حلال برای تمام واکنش ها انتخاب گردید. برای مطالعه تأثیر کاتالیزگر، واکنش مدل با مقادیر متفاوت از کاتالیزگر انجام شد (جدول ۱). با توجه به جدول ۱، بهترین نتیجه زمانی بدست می آید که واکنش مدل با مقدار ۰/۰۰۳ گرم کاتالیزگر به مدت ۵ دقیقه انجام شد (جدول ۱، ردیف ۳).

جدول ۱. بهینه سازی شرایط سنتز مشتقات ۲- آمینو ۴-NO₂- کرومن با کاتالیزگر نانولوله های چند جداره آمینه شده

بازده	زمان	دما (سانتیگراد)	مقدار کاتالیزگر	حلال	ردیف
۵۵	۱۵	دمای اتاق	۰.۰۰۳	آب	۱
۸۶	۱۵	۶۰	۰.۰۰۳	آب	۲
۹۸	۵	۸۰	۰.۰۰۳	آب	۳
۹۸	۵	۹۰	۰.۰۰۳	آب	۴
۸۲	۲۰	۸۰	۰.۰۰۳	متانول	۵



۸۵	۲۰	۸۰	۰.۰۰۳	اتانول	۶
۸۵	۲۵	۸۰	۰.۰۰۳	آب / اتانول (۱:۱)	۷
۸۸	۲۰	۸۰	۰.۰۰۳	آب / اتانول (۱:۲)	۸
۷۵	۵	۸۰	۰.۰۰۳	بدون حلال	۹
۸۰	۴۰	۸۰	۰.۰۰۱	آب	۱۰
۹۵	۱۵	۸۰	۰.۰۰۲	آب	۱۱
۹۸	۵	۸۰	۰.۰۰۵	آب	۱۲

شرایط واکنش: ۴-نیتر و بنز آلدهید (۱.۰ میلی مول)، رزورسینول (۱.۰ میلی مول)، مالونیتریل (۱.۰ میلی مول)، نانولوله های چند جداره آمینه شده، حلال (۲ میلی لیتر)، تحت شرایط حرارتی.

جدول ۲ ساختار، زمان، و بازده محصولات واکنش را در شرایط حرارتی نشان می دهد. در اینجا مشاهده شد که تمامی محصولات با بازدهی بالا و عالی و در زمان مناسب به صورت خالص و بدون محصولات جانبی سنتز شدند. بررسی بنز آلدهیدها از لحاظ الکترونی و فضایی در این واکنش نشان می دهد بنز آلدهیدهای دارای استخلاف الکترون کشنده بازده بهتری را نسبت گروه های الکترون دهنده از خود نشان می دهند.

جدول ۲- سنتز مشتقات ۲- آمینو ۴H- کرومن تحت شرایط حرارتی در حضور کاتالیز گر نانولوله های چند جداره آمینه شده

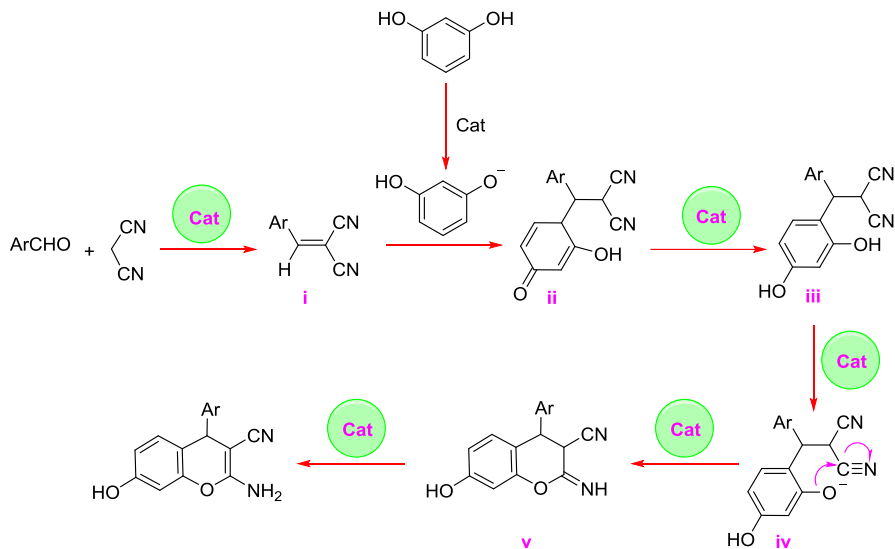
<p style="text-align: center;">$R_2 = H, OH$</p>					
نقطه ذوب (درجه سانتی گراد)	بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	R2	R1	ردیف
۲۳۴-۲۳۶	۹۸	۳۰	H	ph	۱



۲۱۵-۲۱۸	۹۸	۵	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	۲
۱۸۸-۱۹۰	۹۸	۱۰	H	3-NO ₂ C ₆ H ₄	۳
۱۱۰-۱۱۲	۸۸	۶۰	H	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	۴
۲۱۶-۲۱۸	۸۳	۵۵	H	4-OHC ₆ H ₄	۵
۲۱۶-۲۱۸	۷۸	۷۰	H	3-OHC ₆ H ₄	۶
۱۹۹-۲۰۰	۹۲	۳۰	H	3-CH ₃ C ₆ H ₄	۷
۱۸۳-۱۸۵	۹۲	۵۰	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	۸
۲۲۱-۲۲۳	۸۷	۷۰	H	2,3(OCH ₃) ₂ C ₆ H ₄	۹
۹۶-۹۸	۹۲	۳۰	H	2-ClC ₆ H ₄	۱۰
۱۶۳-۱۶۵	۹۵	۵	H	4-ClC ₆ H ₄	۱۱
۲۵۶-۲۵۸	۹۷	۱۵	H	2,4-(Cl) ₂ C ₆ H ₃	۱۲
۲۳۸-۲۴۰	۸۵	۱۰	OH	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	۱۳
۳۰۴-۳۰۷	۹۴	۱۰	OH	4-NO ₂ C ₆ H ₄	۱۴

شرایط واکنش: بنزآلدئید (۱.۰ میلی مول)، رزورسینول، فلوروگلوکوسینول (۱.۰ میلی مول)، مالونیتریل (۱.۰ میلی مول)، نانولوله های چند جداره آمینه شده (۰.۰۰۳ گرم)، آب (۲ میلی لیتر)، تحت شرایط حرارتی (۸۰ درجه سانتی گراد).

در مرحله اول واکنش کاتالیزگر از طریق جذب هیدروژن اسیدی مالونونیتریل و همچنین فعال کردن آریل آلدئید، نقش عمده ای در تراکم مالونونیتریل و آریل آلدئید دارد. در مرحله دوم مکانیسم واکنش، کاتالیزگر از طریق واکنش افزایش مایکل، رزورسینول را برای اتصال به ایلیدن مالونونیتریل فعال کرد. در ادامه، پس از آروماتیزاسیون II به III، و حلقه زایی درون مولکولی، حد واسط (IV) ایجاد شد که با اضافه شدن نوکلئوفیلی آنیون فنولات به گروه نیتریل، ترکیب V تولید شد. در مرحله آخر، با توتومریزاسیون، کرومن مربوطه سنتز شد.

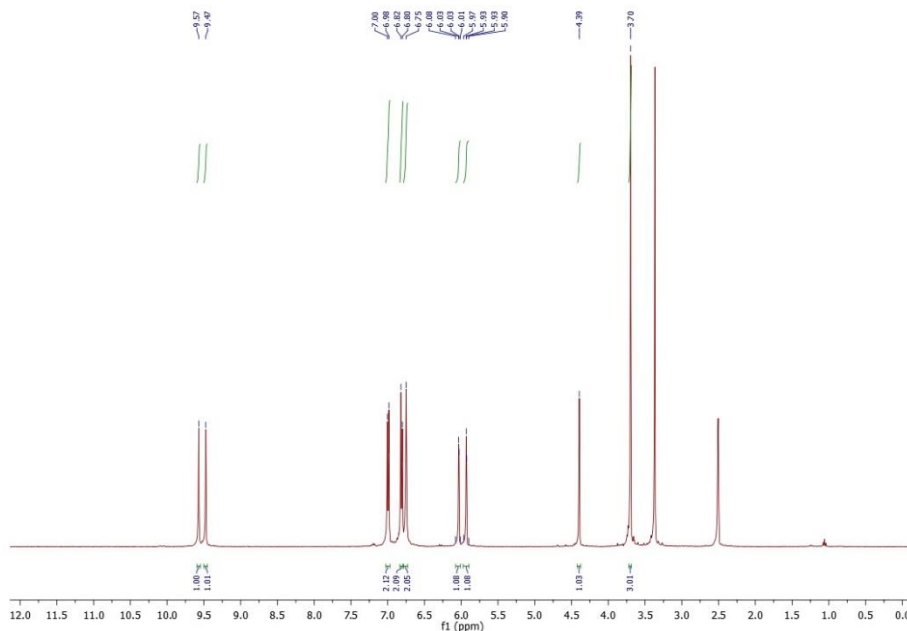


طرح ۲. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ۲-آمینو H-۴-کرومن.

داده انتخاب شده:

2-amino-5,7-dihydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-4H-chromene-3-carbonitrile:

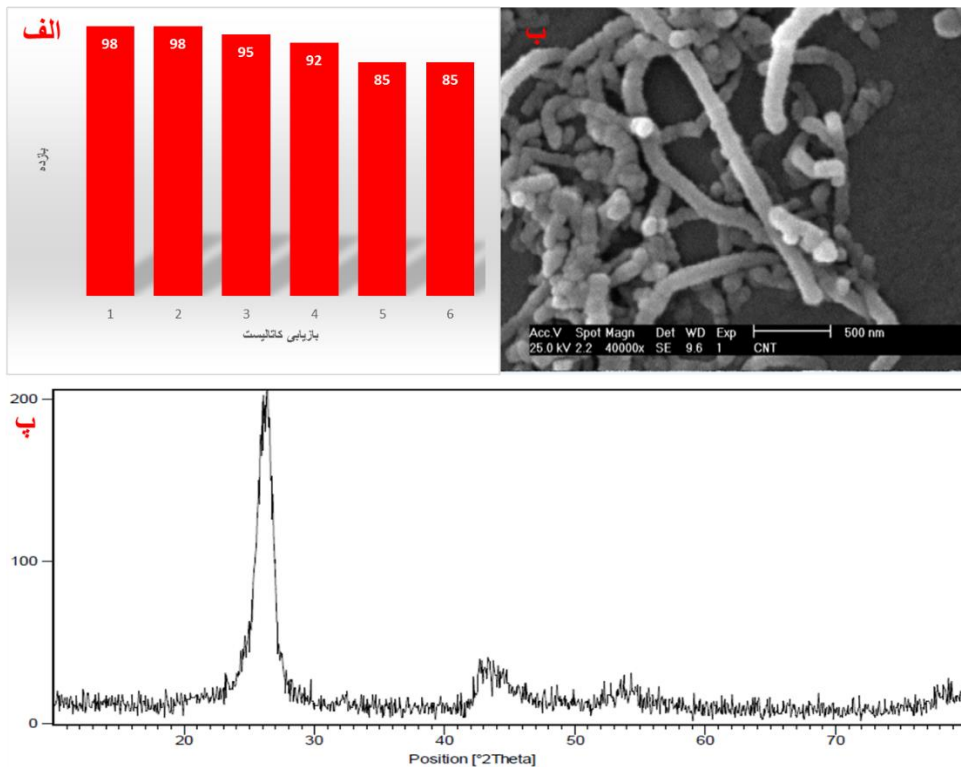
Yellow solid, 238-240 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) = 9.57 (s, 1H), 9.47 (s, 1H), 6.99 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.81 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.75 (s, 2H), 6.11 – 5.99 (m, 1H), 5.97 – 5.89 (m, 1H), 4.39 (s, 1H), 3.70 (s, 3H).



^1H NMR spectrum (400 MHz) of **2-amino-5,7-dihydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-4H-chromene-3-carbonitrile** in DMSO.

مطالعه بازیافت کاتالیزگر

یکی از مواردی که کارایی کاتالیزگر را نشان می دهد امکان بازیافت کاتالیزگر پس از واکنش و امکان استفاده مجدد از آن می باشد، کاتالیزگر مورد استفاده در این پژوهش که به منظور سنتز مشتقات ۲-آمینو ۴H-کرومن استفاده گردید، پس از شستشو با حلال اتانول و آب در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در آون خشک گردید. این کاتالیزگر مجدد، در واکنش مدل استفاده شد و هیچ کاتالیزگر تازه ای به ظرف واکنش اضافه نگردید. فعالیت کاتالیزگر مجدد مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده بدون اینکه فعالیت کاتالیزگر به طور چشمگیری کاهش یابد، کاتالیزگر ۶ مرتبه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور اطمینان از عدم تخریب ساختار کاتالیزگر، پراش پرتو ایکس، و میکروگراف الکترونی روبشی از کاتالیزگر، بعد از بازیابی به دست آمد. با توجه به گراف پرتو ایکس که در شکل ۵ (پ) نشان داده شده است، عدم ساختار تخریب به وضوح مشخص است.



شکل ۵. الف) بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر در انجام واکنش مدل (ب) میکروگراف الکترونی روبشی (پ) گراف پرتو ایکس از کاتالیزگر پس از شش چرخه بازیابی.



نتیجه گیری

به طور خلاصه در این پژوهش، به طور موفقیت آمیزی، ۱۴ مشتق از ۲- آمینو ۴H- کرومن با بازده بالا، طراحی و سنتز شد. برای این منظور نانولوله های چند جداره آمینه شده به عنوان کاتالیزگر تهیه شد. ساختار واقعی کاتالیست آماده شده با تکنیک های XRD، FT-IR، SEM، و TGA مورد بررسی قرار گرفت و سپس با موفقیت برای سنتز ترکیبات ۲- آمینو ۴H- کرومن استفاده شد. طیف گسترده ای از ترکیبات ۲- آمینو ۴H- کرومن با موفقیت از طریق فرآیند کاتالیزگری توسعه یافته در حلال آب سنتز شدند و همه ترکیبات ۲- آمینو ۴H- کرومن مورد نظر پس از یک زمان واکنش نسبتاً کوتاه با بازدهی خوب تا عالی به دست آمدند. علاوه بر این، کاتالیزگر را می توان به سادگی از مخلوط واکنش استخراج کرد و یک روش کارآمد برای سنتز ۲- آمینو ۴H- کرومن ارائه داد. کاتالیزگر نانولوله های چند جداره آمینه شده را می توان شش بار با کارایی کاتالیزگری تقریباً ثابت بازیافت کرد. بازده بالای محصولات، زمان کوتاه واکنش و هزینه پایین آزمایشی این روش می باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه کاشان برای حمایت از این پژوهش قدردانی می کنند.



مراجع

- Biggs-Houck, J.E. Younai, A. and Shaw, J.T. (2010). Recent advances in multicomponent reactions for diversity-oriented synthesis. *Current Opinion in Chemical Biology*. 14(3). 371-382
- Chen, M.N. Mo, L.P. Cui, Z.S. and Zhang, Z. H. (2019). Magnetic nanocatalysts: synthesis and application in multicomponent reactions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 15. 27-37
- Domling, A. Wang, W. and Wang, K. (2012). Chemistry and biology of multicomponent reactions. *Chemical reviews*. 112(6). 3083-3135
- Ganem, B. (2009). Strategies for innovation in multicomponent reaction design. *Accounts of chemical research*. 42(3). 463-472
- Graebin, C.S. Ribeiro, F.V. Rogério, K.R. and Kümmerle, A.E. (2019). Multicomponent reactions for the synthesis of bioactive compounds: A review. *Current Organic Synthesis*. 16(6). 855-899
- Kidwai, M. Saxena, S. Khan, M.K. R. and Thukral, S.S. (2005). Aqua mediated synthesis of substituted 2-amino-4H-chromenes and in vitro study as antibacterial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 15(19). 4295-4298
- Kiyani, H. and Ghorbani, F. (2014). Potassium phthalimide promoted green multicomponent tandem synthesis of 2-amino-4H-chromenes and 6-amino-4H-pyran-3-carboxylates. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18(5), 689-701.
- Li, Y. and Cao, J. (2018). The impact of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on macrophages: contribution of MWCNT characteristics. *Science China Life Sciences*. 61. 1333-1351
- Moradi, L. Bina, M. and Partovi, T. (2014). New strategy for chemically attachment of Schiff base complexes on Multiwalled Carbon Nanotubes surfaces. *Current Chemistry Letters*. 3(3). 147-156
- Moradi, L. Najafi, G.R. and Saeidiroshan, H. (2015). New method for preparation of MWCNT-SO₃H as an efficient and reusable catalyst for the solvent-free synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1*H*)-ones/thiones. *Iranian Journal of Catalysis*. 5(4). 357-364
- Moradi, L. and Zare, M. (2015). One-pot three component synthesis of 2-amino-4H-chromenes under green and high efficient conditions. *Iranian Journal of Catalysis*. 5(4). 297-303
- Moradi, L. and Zare, M. (2018). Ultrasound-promoted green synthesis of 1, 4-dihydropyridines using functionalized MWCNTs as a highly efficient heterogeneous catalyst. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 11(3). 197-208
- Naeimi, H. Mohajeri, A. Moradi, L. and Rashidi, A. (2011). Solubilization of multi walled carbon nanotubes under a facile and mild condition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 11(10). 8903-8906
- Ramón, D.J. and Yus, M. (2005). Asymmetric multicomponent reactions (AMCRs): the new frontier. *Angewandte Chemie International Edition*. 44(11). 1602-1634
- Rotstein, B.H. Zaretsky, S. Rai, V. and Yudin, A.K. (2014). Small heterocycles in multicomponent reactions. *Chemical reviews*. 114(16). 8323-8359
- Wang, J. (2005). Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. 17(1). 7-14
- Yeswanth, I.V.S. Jha, K. Bhowmik, S. Kumar, R. Sharma, S. Rushdan, A.I. (2022). Recent developments in RAM based MWCNT composite materials: A short review. *Functional Composites and Structures*.
- Zhu, J. (2003). Recent developments in the isonitrile-based multicomponent synthesis of heterocycles. *European Journal of Organic Chemistry*. 2003(7). 1133-1144