

## سنتز تک ظرفی، سه جزئی مشتقات ۲-آمینو-4H-کرومن تحت تابش مایکروویو در

حضور نانو کاتالیست  $Sr_2As_2O_7$ لیلا کافی احمدی<sup>۱\*</sup>، شاهین خادمی نیا<sup>۲</sup>، رزین اسمعیلی<sup>۱</sup>

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۰/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۵/۰۸

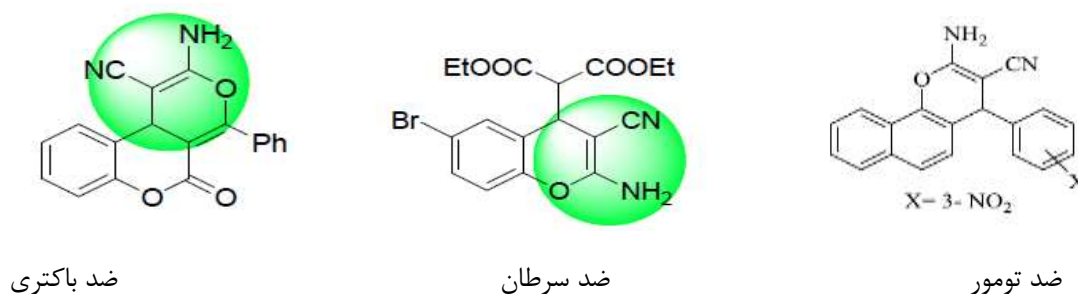
## چکیده

۲-آمینو-4H-کرومن ها دسته مهمی از ترکیب های هتروسیکل می باشند که در شیمی آلی و پزشکی از اهمیت فراوانی برخوردارند. این ترکیبات دارای خواصی همچون خواص ضد سرطانی، ضد باکتری، ضد انعقادی و ضد توموری بوده و در تهیه مواد آرایشی، بهداشتی و مواد رنگی کاربرد دارند. تاکنون روش های متنوعی برای سنتز این ترکیبات ارائه شده است که اکثر این روش ها معایبی نظیر استفاده از حلال های سمی و فرار، راندمان پایین، زمان واکنشی طولانی و عدم بازیافت کاتالیست را به همراه دارند. در این کار پژوهشی پیروکلر  $Sr_2As_2O_7$  به عنوان یک کاتالیست موثر در سنتز ۲-آمینو-4H-کرومن ها از طریق واکنش سه جزئی و تک ظرفی آلدیهای آروماتیک، مالونونیتریل و بتا نفتول با استفاده از تابش مایکروویو به کار گرفته شده است. ابتدا این کاتالیست با استفاده از روش سولوترمال در حلال آب و اتانول به نسبت ۱:۱ همراه با اولتراسونیک، به آسانی تهیه شده و توسط تکنیک های  $FTIR$ ،  $FESEM$  و  $PXRD$  مورد شناسایی قرار گرفت. سپس قابلیت کاتالیستی این ترکیب در سنتز مشتقات ۲-آمینو-4H-کرومن مورد مطالعه قرار گرفت. برای انجام واکنش ابتدا شرایط واکنش نظیر، زمان انجام واکنش، نوع حلال و مقدار کاتالیست بهینه گردیده و واکنش ها تحت شرایط بهینه انجام شدند. مشخص گردید که شرایط بهینه ۱۵ میلی گرم کاتالیست، حلال آب و ۹-۶ دقیقه زمان انجام واکنش می باشد.

کلمات کلیدی: ۲-آمینو-4H-کرومن ها، استرانسیوم پیرو آرسنات، مایکروویو.

## ۱- مقدمه

واکنش چند جزئی واکنشی است که در آن سه یا چند جزء با یکدیگر واکنش داده و محصولی ایجاد می کنند که تمام ویژگی های مواد اولیه را دارد. سنتز ترکیبات هتروسیکل مختلف از طریق واکنش های چند جزئی در شیمی آلی و پزشکی از اهمیت فراوانی برخوردار است. ترکیبات هتروسیکلی که دارای حلقه های 4H-کرومن می باشند دسته مهمی از ترکیبات هستند که از خود فعالیت های بیولوژیکی (شکل ۱) مانند ضد باکتریایی [۱ و ۲]، ضد سرطانی [۳ و ۴]، ضد انعقادی [۵]، ضد توموری [۶] و ضد التهابی [۷] نشان می دهند.



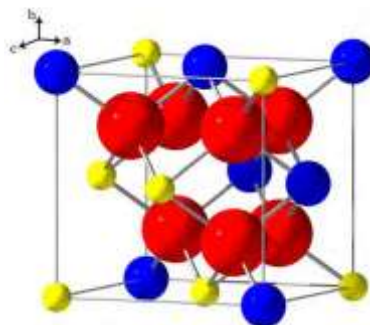
ضد باکتری

ضد سرطان

ضد تومور

شکل ۱: نمونه ای از کرومن های دارای فعالیت بیولوژیکی.

علاوه بر این، مشتقات کرومن در درمان بیماری های مختلفی مانند هانتینگتون، پارکینسون، شیزوفرنی، سندرم داون، آلزایمر و ..... به کار برده می شوند. بنابراین با توجه به قابلیت این ترکیبات، روش های بسیاری برای سنتز کرومن ها گزارش شده که در بیشتر این روش ها زمان واکنش طولانی، دمای بالا، راندمان پایین، استفاده از حلال های آلی و کاتالیست های گران قیمت و عدم بازیافت کاتالیست دیده می شود. از جمله روش های سنتز مشتقات کرومن استفاده از مالونونیتریل،  $\beta$ -نفتول و آلدییدها در حضور کاتالیست می باشد. در کنار پارامترهایی که واکنش را تحت تاثیر قرار می دهند، ماهیت کاتالیست نقش مهمی در راندمان واکنش و انتخابگری ایفا می کند. مخصوصاً در سال های اخیر استفاده از نانو کاتالیستها بسیار مورد توجه بوده است [۱۰-۱۸]. کاتالیست های مختلفی مانند تترامتیل گوانیدین [۱۱]، نانوذرات  $Fe_3O_4$  [۱۲]،  $TiCl_4$  [۱۳]،  $InCl_3$  [۱۴]،  $Mg/Al$ -HT [۱۵]، پتاسیم فتالیمید-N-اکسیل [۱۶]، متان سولفونیک اسید [۱۷]، نانو  $SnO_2$  [۱۸] و غیره برای واکنش مذکور گزارش شده اند اما تا کنون گزارشی در مورد استفاده از اکسیدهای فلزی مختلط مانند  $Sr_2As_2O_7$  مشاهده نشده است. امروزه استفاده از ابزارهای سبز مانند مایکروویو و یا اولتراسونیک که تکنیکهای جدیدی برای فعال سازی واکنش دهنده ها محسوب می شوند در سنتز ترکیبات آلی بسیار مورد استفاده قرار گرفته اند. در این روش ها راندمان واکنش بالا، زمان واکنش کوتاهتر، شرایط ملایمتر، مزیت های محیطی و اقتصادی و همچنین ساده بودن مراحل انجام کار دیده می شود. اکسیدهای فلزی مختلط به دلیل کاربردشان بعنوان کاتالیست [۱۹ و ۲۰]، الکترولیت های جامد [۲۱] و تخریب رنگ های آلی [۲۲] از اهمیت ویژه ای برخوردارند. ترکیب  $A_2B_2O_7$  که پیروکلر نیز نامیده می شود یک اکسید فلزی مختلط است که در آن A کاتیون با اندازه متوسط تا بزرگ و B کاتیون به صورت هشت وجهی کنوردینه شده و بار زیاد می باشد. [۲۳-۲۵]. این ترکیبات ویژگیهای فیزیکی جالبی شامل رفتار الکتریکی، مغناطیسی، نوری، دی الکتریکی و کاتالیزوری نیز دارند. همچنین آنها رفتار پیزوالکتریکی، فرو و فری مغناطیسی نیز از خود نشان می دهند. ساختار پیروکلرها در شکل ۲ نشان داده شده است. این ترکیب در سیستم کریستالی تتراگونال با گروه فضایی  $P4_3$  و  $P4_1$  کریستالیزه می شود [۲۶-۲۹]. اما اخیراً سیستم کریستالی منوکلینیک با گروه فضایی  $P2_1$  نیز گزارش شده است [۲۲].



شکل ۲: ساختار پیروکلر با فرمول عمومی  $A_2B_2O_7$ . کره‌های قرمز رنگ و بزرگ یونهای اکسیژن می‌باشند.

این ترکیب با روش های مختلفی همچون حالت جامد [۳۰]، هیدروترمال [۳۱] و سولوترمال [۳۲] سنتز شده است. در این کار پژوهشی سنتز مشتقات ۲-آمینو-۴H- کرومن با استفاده از واکنش تک ظرفی و سه جزئی آلدهیدهای مختلف، مالونونیتریل و  $\beta$ - نفتول در حضور نانوذرات  $Sr_2As_2O_7$  (سنتز شده به روش سولوترمال در حلال آب و اتانول به نسبت ۱:۱) برای اولین بار به عنوان یک کاتالیست موثر و قابل بازیافت با استفاده از تابش مایکروویو به عنوان روش سبز گزارش شده است (شمای ۱).



شمای ۱: مسیر سنتز مشتقات ۲-آمینو-۴H- کرومن با استفاده از کاتالیست  $Sr_2As_2O_7$

## ۲- بخش تجربی

تمامی واکنشگرها و حلال ها از مرک خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. الگوهای پراش اشعه ایکس (PXRD) نمونه ها با دستگاه دیفراکتومتر اشعه ایکس پودری D5000 (Siemens AG, Munich, Germany) با استفاده از تابش  $CuK\alpha$  ثبت شدند. آنالیز ریتولد توسط نرم افزار *Fullprof* انجام شد. پارامتر شبکه، فاکتور باقیمانده ( $R_f$ )، فاکتور باقیمانده براگ ( $R_{Bragg}$ )، خوب بودن برازش ریتولد ( $\chi^2$ )، نوع فاز کریستالی و مقدار خلوص از طریق آنالیز ریتولد مشخص گردید. مورفولوژی نمونه سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی Hitachi FE-SEM model S-4160 تعیین شد. نقاط ذوب نمونه های پودری در لوله موبین با استفاده از دستگاه نقطه ذوب Philip Harris C4954718 گرفته شد. تمامی محصولات حاصل از واکنش کاتالیستی با مقایسه نقاط ذوبشان با نقاط ذوب گزارش شده در مقالات شناسایی شدند. طیف FTIR با استفاده از قرص KBr توسط دستگاه Thermo Nicolet Nexus 670 ثبت گردید. واکنش های تابش مایکروویو در آون مایکروویو Milestone با قدرت ۱۶۰۰ وات انجام گرفت.

۱-۲ سنتز سولوترمال  $Sr_2As_2O_7$ 

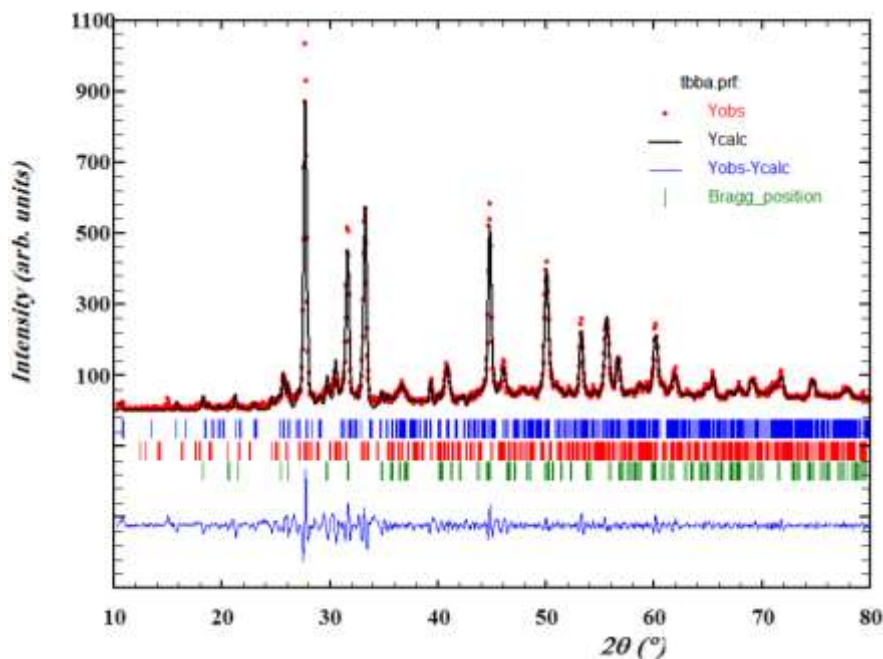
برای سنتز این ترکیب، ۰/۲۱۲ گرم (۱ میلی مول)  $Sr(NO_3)_2$  ( $211/62 \text{ g/mol}$  جرم مولکولی) و ۰/۱۹۸ گرم (۱ میلی مول)  $As_2O_3$  ( $197/87 \text{ g/mol}$  جرم مولکولی) به ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر اتانول مطلق اضافه گردید (pH محلول ۵ می باشد). محلول به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به هم زده شد. سپس حجم مشخصی از 4M KOH به محلول در حال هم زدن اضافه شده و مقدار pH در ۱۲ تثبیت گردید. محلول حاصل دوباره ۱۵ دقیقه هم زده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق تحت اولتراسونیک قرار گرفت. محلول نهایی به اتوکلاو منتقل شده و در آون در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت تحت حرارت دهی قرار گرفت. وقتی که زمان واکنش کامل گردید توسط آب تا دمای اتاق فوراً سرد گردید. پودر سفید رنگ به دست آمده با آب مقطر شستشو داده شده و در ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه خشک شد (بهره واکنش ۹۱ درصد می باشد).

## ۲-۲ روش عمومی برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-4H-کرومن تحت تابش مایکروویو

مخلوطی از آلدهیدها (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) و  $\beta$ -فتول (۱ میلی مول) و ۱۵ میلی گرم از نانوذرات  $Sr_2As_2O_7$  در یک بشر ریخته شده و ۱۰ میلی لیتر آب به آنها اضافه گردید. روی بشر با شیشه ساعت پوشانده شده و سپس تحت تابش مایکروویو با قدرت ۱۶۰۰ وات به مدت زمان مناسب قرار گرفت. پیشرفت واکنش با کمک کروماتوگرافی لایه نازک (۴:۶ از اتیل استات: هگزان) کنترل گردید. سپس مخلوط واکنش سرد شده و صاف گردید و نهایتاً پس از تبخیر حلال محلول زیر صافی، محصولات جامد بدست آمده در اتانول نوبلور شدند (بهره واکنش ۷۸-۹۸٪).

## ۳- بحث و نتیجه گیری

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه  $Sr_2As_2O_7$  سنتز شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت در شکل ۲ نشان داده شده است. آنالیز ساختاری توسط برنامه *Fullprof* و با به کارگیری فاکتور مقیاس ثابت انجام شده است. این شکل نشان می دهد که نمونه ساختار کریستالی منوکلینیک با گروه فضایی  $P2_1$  دارد [۳۱].



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس و آنالیز ریتولد نمونه.

جدول ۱ داده های برازش ریتولد ( $R_F$ ,  $R_{Bragg}$ ,  $\chi^2$ )، پارامتر سلولی و آنالیز کمی فاز را نشان می دهد. آنالیز کمی فاز به روش مقایسه مستقیم انجام گرفت [۳۳]. برای این منظور شدت دو پیک در الگوی XRD با بیشترین شدت مربوط به فاز ناخالصی و فاز اصلی (سیستم کریستالی مونوکلینیک) با هم مقایسه شد. بنابراین پیک هایی در حدود  $29/7$ ،  $27/5$  و  $30/9$  درجه به ترتیب برای استرانسیوم کربنات، فازهای کریستالی مونوکلینیک و تتراگونال استرانسیوم پیروآرسنات، به کار گرفته شد. داده ها نشان می دهند که نسبت سیستم کریستالی مونوکلینیک بیشتر از تتراگونال می باشد.

جدول ۱: داده های آنالیز ریتولد و پارامترهای سلولی نمونه  $Sr_2As_2O_7$  سنتز شده.

نمونه	a	b	c	V	$\beta$	$R_F$	$R_B$	$\chi^2$	شمار بلور	(%) تتراگونال	مونوکلینیک %
$Sr_2As_2O_7$	۵/۳۲	۱۱/۲۴	۸/۱۸	۴۸۹/۲۲	۹۱/۳۰	۱/۰۶	۲/۱۵	۲/۵۸	۱۰۴۵	۶	۸۸

حجم سلول واحد (V) توسط فرمول های زیر به ترتیب برای سیستم کریستالی مونوکلینیک محاسبه شده است.

$$V = a.b.c.\sin(\beta)$$

داده های اندازه ذرات (D) نمونه سنتز شده توسط معادله زیر با استفاده از پارامترهای به دست آمده از آنالیز ریتولد محاسبه و در جدول ۲ گزارش شده است :

$$D = K\lambda/B_{1/2}\cos\theta$$

دانسیته جابجایی ( $\delta$ ) نیز از رابطه زیر محاسبه شده که به تعداد نقص های بلور مربوط می شود.

$$\delta = 1/D^2$$

برای محاسبه مقدار کرنش ( $\epsilon$ ) نیز از فرمول زیر استفاده شده است :

$$\epsilon = \beta_{hkl} \cos\theta / 4$$

داده های فاصله بین صفحه ای نمونه به دست آمده توسط معادله براگ محاسبه و با داده های محاسبه شده برای سیستم های

کریستالی مونوکلینیک که از فرمول زیر به دست می آید مقایسه گردید :

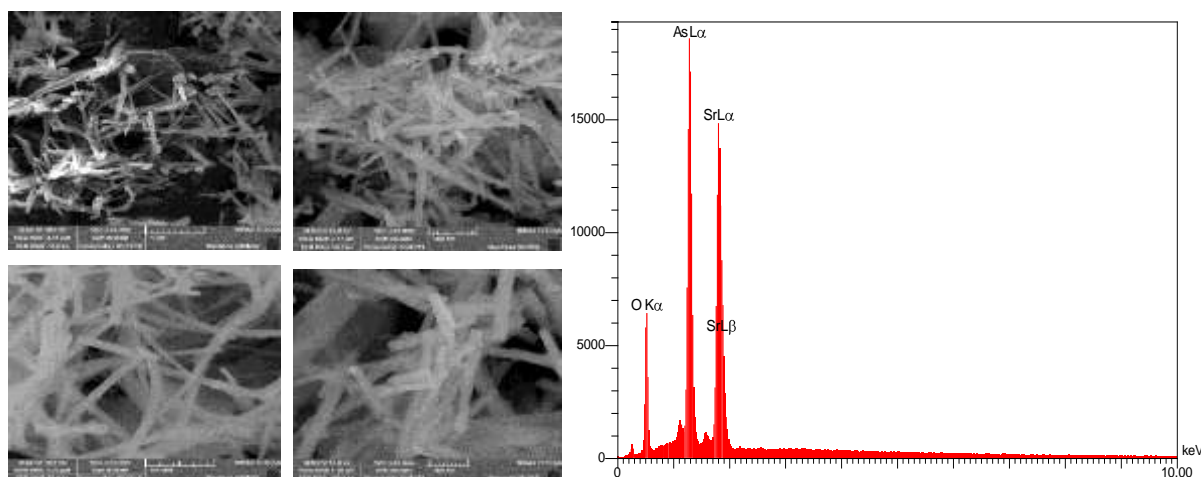
$$= \left( \frac{1}{a^2} + \frac{4}{c^2} + \frac{0.184}{ac} \right) \frac{1}{d^2}$$

جدول ۲: داده های اندازه کریستالی، فواصل بین صفحه ای، دانسیته جابجایی و تنش نمونه سنتز شده

نمونه	$2\theta$	$\theta$	B(°)	B(rad)	cos $\theta$	sin $\theta$	D (nm)	$\delta$ (lines/m <sup>2</sup> )	$\epsilon$	$d_{Bragg}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)
Sr <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	۲۷/۸۰	۱۳/۹۰	۰/۲۸	۰/۰۰۵	۰/۹۷	۰/۲۴	۲۹	۰/۰۰۱۲	۱/۱۹	۳/۲۱	۲/۲۸

شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه سنتز شده را با بزرگنمایی های مختلف نشان می دهد. همانطور که از تصاویر دیده می شود

محصول از میله های با طول زیاد تشکیل شده است .



شکل ۳: تصاویر FESEM و طیف EDS نمونه سنتز شده با بزرگنمایی های مختلف.

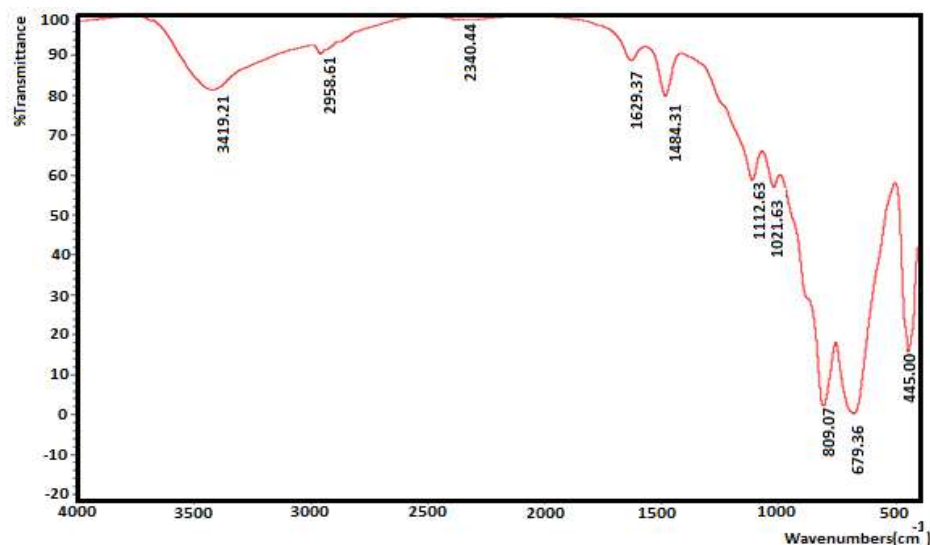
شکل ۴ طیف FTIR نمونه سنتز شده را نشان می دهد. تعدادی پیک در نواحی  $1112$ ،  $1021$ ،  $809$ ،  $679$ ،  $445$   $\text{cm}^{-1}$ ،

$1484$  و  $3400$  در طیف مشاهده شده است. باند قوی در  $445$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی As-O پل شده مربوط است [۳۰].

همچنین باند موجود در  $679$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی Sr-O نسبت داده می شود [۳۴]. باندهای موجود در نواحی  $809$   $\text{cm}^{-1}$

و  $1021$  مربوط به مدهای ارتعاشی As-O است [۳۵]. همچنین پیک های موجود در  $1484$   $\text{cm}^{-1}$  و  $3400$  به مدهای ارتعاشی

O-H، H<sub>2</sub>O جذب سطحی شده ارتباط دارد [۲۵].



شکل ۴: طیف FTIR نمونه استرانسیوم پیروارسنت سنتز شده.

در کار پژوهشی حاضر نانوذرات  $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$  سنتز شده، به عنوان کاتالیست در سنتز مشتقات ۲- آمینو- ۴H - کرومن با استفاده از تابش مایکروویو به کار گرفته شد. به این منظور شرایط واکنش مانند مقدار کاتالیست، زمان انجام واکنش و نوع حلال بهینه سازی شدند. ابتدا تاثیر حلال های مختلف مانند  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}(1:1)$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}(1:2)$ ,  $\text{DMF}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  بر روی واکنش مدل تحت تابش مایکروویو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که واکنش در حضور حلال آب بیشترین راندمان را داراست. بنابراین آب به عنوان حلال واکنش انتخاب گردید.

جدول ۳: تاثیر نوع حلال بر روی واکنش مدل تحت تابش مایکروویو

شماره	حلال	زمان(دقیقه)	راندمان واکنش(%)
۱	-	۱۵	۸
۲	$\text{H}_2\text{O}$	۶	۹۶
۳	$\text{EtOH}$	۱۰	۷۸
۴	$\text{DMF}$	۱۲	۶۹
۵	$\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}(1:1)$	۸	۸۵
۶	$\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}(1:2)$	۸	۸۸

واکنش مدل: بنزالدئید (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) و  $\beta$ - نفتول (۱ میلی مول).

در مرحله بعد واکنش مدل در مقادیر مختلف کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۴). همانطور که داده های جدول نشان می دهد بالاترین راندمان واکنش زمانی حاصل می شود که مقدار کاتالیست ۱۵ میلی گرم باشد (شماره ۴). مشخص شد که افزایش مقدار کاتالیست بیشتر از ۱۵ میلی گرم تاثیر آنچنانی بر روی راندمان واکنش ندارد.

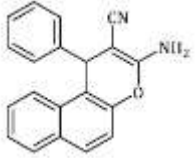
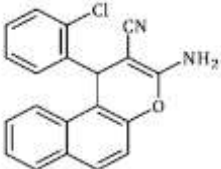
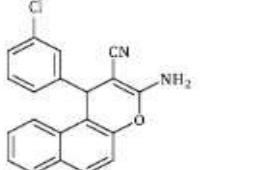
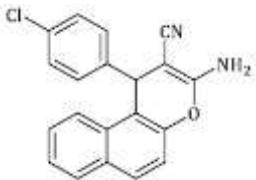
جدول ۴: بهینه سازی مقدار کاتالیست در واکنش مدل تحت تابش مایکروویو.

شماره	مقدار کاتالیست (میلی گرم)	زمان تابش مایکروویو راندمان/(دقیقه)
۱	-	۶/۴۳
۲	۵	۶/۷۶
۳	۱۰	۶/۸۴
۴	۱۵	۶/۹۶
۵	۲۰	۶/۹۵
۶	۲۵	۶/۹۵

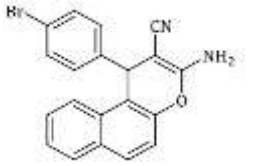
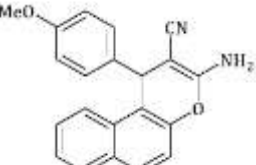
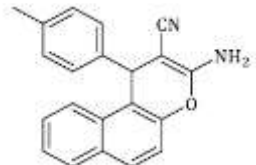
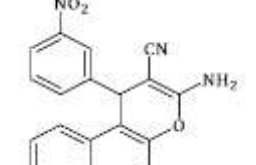
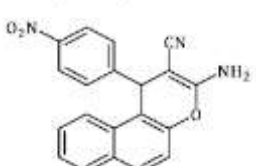
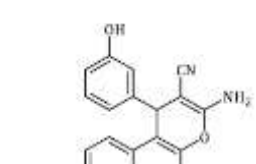
واکنش مدل: بنزآلدئید (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) و  $\beta$ -نفتول (۱ میلی مول).

با استفاده از شرایط بهینه، واکنش برای آلدئیدهای مختلف با مالونونیتریل و  $\beta$ -نفتول مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۵). سپس آلدئیدهای آروماتیک که دارای گروه های الکترون دهنده و الکترون گیرنده روی حلقه آروماتیک در موقعیت های ارتو، متا و پارا هستند مورد ارزیابی قرار گرفتند. مشخص شد که در آلدئیدهای آروماتیک دارای گروه های الکترون دهنده بهره واکنش پایین است اما حضور گروه های الکترون کشنده باعث می شود که بهره واکنش بیشتر شود. علاوه بر این آلدئیدهایی که دارای گروه های آروماتیک در موقعیت ارتو هستند بهره واکنش کمتر است که این می تواند به دلیل ممانعت فضایی باشد.

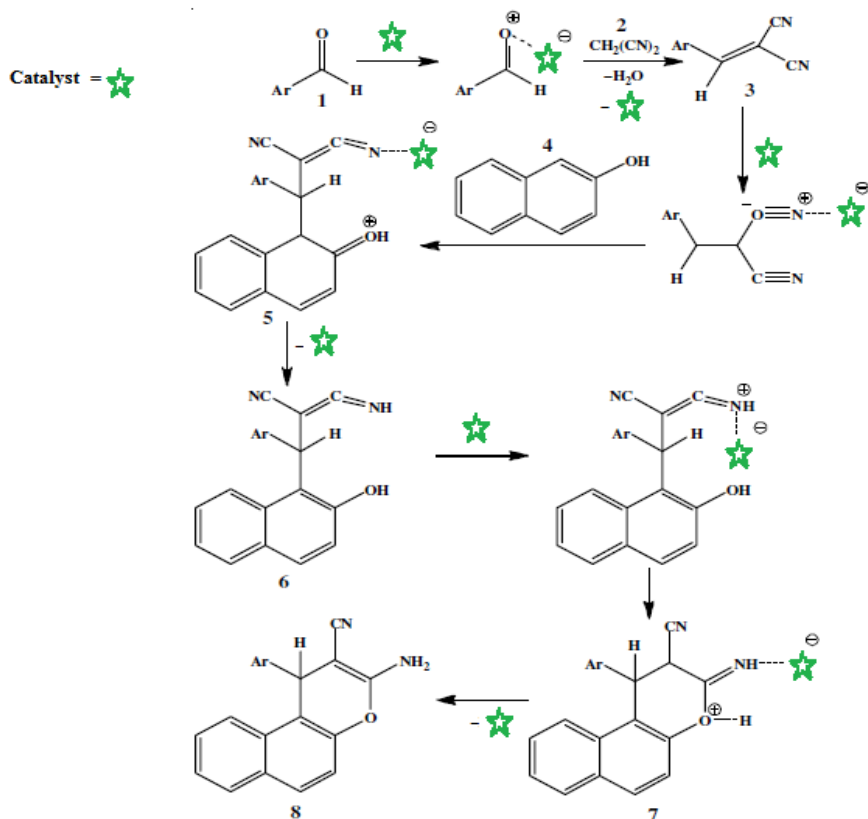
جدول ۵. سنتز مشتقات ۲-آمینو-4H-کرومن با استفاده از استرانسیوم پیروآرسنات به عنوان کاتالیست.

شماره	آلدئید	محصول	راندمان/زمان تابش (دقیقه)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب گزارش شده در مراجع (°C)
۱	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۶/۹۶	۲۸۶	۲۸۸-۲۸۹ [۳۶]
۲	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۸/۸۶	۲۷۲	۲۷۲-۲۷۳ [۳۷]
۳	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۸/۹۰	۲۱۰	۲۱۱-۲۱۳ [۳۶]
۴	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۸/۹۲	۲۰۸	۲۰۹-۲۱۰ [۳۸]



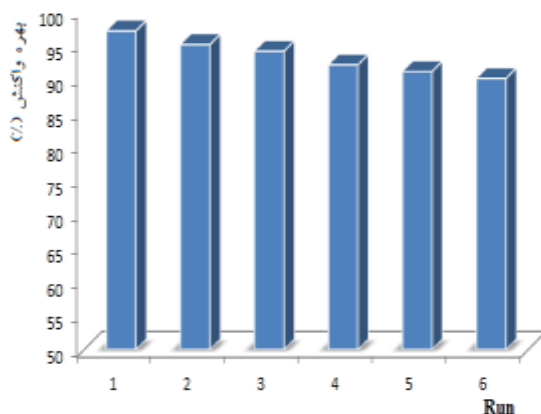
۵	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۷/۹۰	۲۲۹	]۳۹[۲۳۱-۲۲۸
۶	4-OMeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۶/۷۸	۱۸۹	]۳۷[۱۹۱-۱۹۰
۷	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۷/۷۹	۲۷۳	]۴۰[۲۷۲-۲۷۰
۸	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۷/۹۴	۲۳۲	]۴۱[۲۳۵-۲۳۳
۹	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۷/۹۸	۱۸۸	]۴۰[۱۸۷-۱۸۶
۱۰	3-OHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		۹/۸۱	۲۷۹	]۴۲ [۲۸۲-۲۸۰

مکانیزم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۴H-کرومن در حضور Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> به عنوان کاتالیست در شمای ۲ نشان داده شده است. ابتدا آلدئید (۱) توسط کاتالیست فعال شده و در نتیجه تراکم نووناژل با مالونونیتریل (۲) ، ۲-آریلیدن مالونونیتریل (۳) را ایجاد می کند . ۲-آریلیدن مالونونیتریل بعد از فعال شدن با کاتالیست توسط β-نفتول (۴) تحت حمله نوکلئوفیلی قرار گرفته و حدواسط فعال (۵) را ایجاد می کند که به طور خودبخود به صورت آروماتیکی (۶) در می آید ، فعال می شود و حلقه زایی مایکل را انجام داده (۷) و کاتالیست برای ایجاد محصول ، بازیافت می شود (۸) .



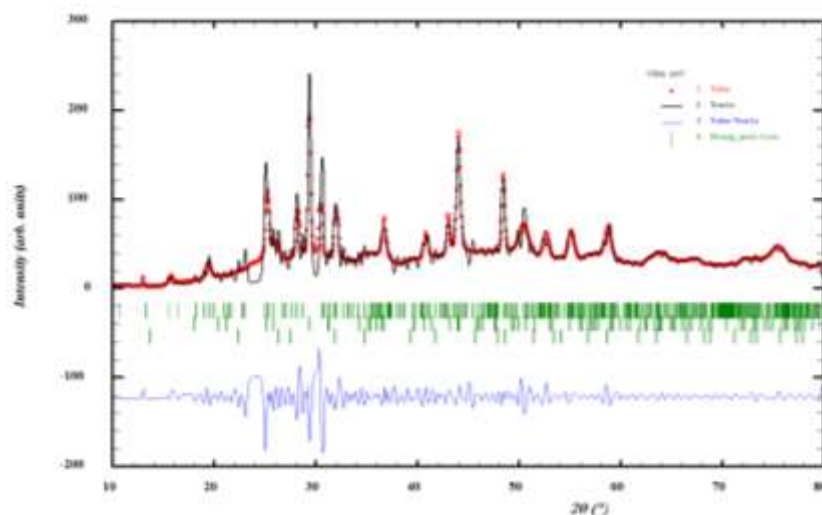
شماي ۲: مکانیزم پیشنهادی برای سنتز مشتقات ۲-آمینو-۴H-کرومن با استفاده از  $Sr_2As_2O_7$  به عنوان کاتالیست.

قابلیت بازیافت  $Sr_2As_2O_7$  به عنوان کاتالیست هتروژن با استفاده از واکنش مدل تحت شرایط واکنشی بهینه بر اثر تابش مایکروویو مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). بعد از کامل شدن واکنش کاتالیست به آسانی از محیط واکنش جداسازی شد. سپس چندین بار با اتانول و آب شستشو داده شده و در خلا خشک گردید و دوباره مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که شکل نشان می دهد کاتالیست  $Sr_2As_2O_7$  می تواند ۶ بار بدون کاهش عملکرد کاتالیستی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۵: قابلیت بازیافت کاتالیست استرانسیوم پیروآرسنات سنتز شده.

شکل ۶ تصویر الگوی پراش اشعه X نمونه کاتالیست بعد از بازیافت در مرتبه ششم را نشان می دهد. داده ها نشان می دهند که میزان بلورینگی کاتالیست کاهش یافته است و مقداری از کاتالیست تخریب شده و به فازهای کریستالی آرسنیک تری اکسید و استرانسیوم کربنات تبدیل شده است. میزان درصد خلوص کاتالیست برابر با ۶۲ درصد می باشد.



شکل ۶ تصویر الگوی اشعه X نمونه کاتالیست بعد از بازیافت در مرتبه ششم.

مقایسه ای از فعالیت کاتالیستی کاتالیست های هتروژن مختلف که در مقالات مختلف گزارش شده اند با کاتالیست استرانسیوم پیرو آرسنات برای سنتز واکنش مدل در جدول ۶ ارائه شده است. استفاده از کاتالیست  $Sr_2As_2O_7$  مزیت هایی نسبت به دیگر روش های گزارش شده در مقالات دارد که از آنها می توان به قابلیت بازیافت بالای کاتالیست، زمان واکنش کوتاهتر و بهره زیاد واکنش اشاره کرد [۴۳-۵۰].

جدول ۶: مقایسه  $Sr_2As_2O_7$  با دیگر کاتالیست ها در انجام واکنش مدل.

شماره	کاتالیست (میلی گرم)	شرایط واکنش	بهره واکنش	زمان	مرجع
۱	$Sr_2As_2O_7$	۱۵ میلی گرم، آب، تابش مایکروویو	۹۶	۶ دقیقه	کار پژوهشی حاضر
۲	Mg/Al-HT	۱۵ درصد وزنی، آب، ۶۰ درجه سانتیگراد	۹۵	۲ ساعت	[۴۳]
۳	MNPs-NH <sub>2</sub>	۰/۰۴ گرم، اتانول: آب (۲:۵)، ۳۰ درجه سانتیگراد	۹۵	۱۰ دقیقه	[۱۲]
۴	Tungstic Acid-SBA-15	۳۰ میلی گرم، آب، ۱۰۰ درجه سانتیگراد	۸۶	۱۲ ساعت	[۴۴]
۵	Pd@GO	۱۰ میلی گرم، اتانول، ۸۰ درجه سانتیگراد	۹۲	۱۵ دقیقه	[۴۵]
۶	Fe(HSO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	۰/۱ میلی مول، بازروانی	۸۳	۴ ساعت	[۴۶]
۷	TPOP-2	۴۰ میلی گرم، بدون حلال، ۸۰ درجه سانتیگراد	۸۷	۵ ساعت	[۴۷]
۸	Nano-cellulose-OTiCl <sub>3</sub>	۰/۰۳ گرم، رفلکس در اتانول	۹۴	۲۰ دقیقه	[۴۸]
۹	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Chitosan	۰/۱۵ گرم، آب، اولتراسونیک	۹۹	۲۰ دقیقه	[۴۹]
۱۰	FeTiO <sub>3</sub>	۱۵٪ مولی، بدون حلال، مایکروویو	۹۰	۹ دقیقه	[۵۰]

## ۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی یک روش ساده و سبز برای سنتز یک سری مشتقات کرومن به توسط واکنش سه جزئی و تک ظرفی آلدهیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و بتا نفتول در حلال آب تحت تابش مایکروویو در حضور کاتالیست استرانسیوم پیروآرسنات ( $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ) گزارش شده است. برای این هدف، برای اولین بار از این ترکیب به عنوان کاتالیست در سنتز مشتقات کرومن بهره گرفته شده است. ابتدا کاتالیست مورد استفاده به توسط روش سولوترمال در حلال آب واتانول به طور موفقیت آمیزی سنتز شده و توسط تکنیک های FTIR, PXRD, FESEM مورد شناسایی قرار گرفت. زمان واکنش کوتاهتر، شرایط واکنشی ملایم، آسان بودن روش کار، راندمان واکنش بالا و استفاده از حلال غیر سمی از مزایای واکنش کاتالیستی حاضر می باشد. محصولات حاصل از این واکنش از اهمیت دارویی و بیولوژیکی برخوردارند.

## ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این کار پژوهشی از معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه به خاطر حمایت های مالی نهایت تشکر و قدردانی را دارند.

## ۶- منابع

- [1] D. Kumar, V. B. Reddy, S. Sharad, S. Kapur, *Eur. J. Med. Chem.* **44** (2009) 3805.
- [2] A. M. M. El-Saghier, M. B. Naili, B. K. Rammash, N. A. Saleh, K. M. Kredan, *ARKIVOC.* **16** (2007) 83.
- [3] H. Gourdeau, L. Leblond, B. Hamelin, C. Desputeau, K. Dong, I. Kianicka, D. Custeau, C. Bourdeau, L. Geerts, S. X. Cai, J. Drewe, D. Labrecque, S. Kasibhatla, B. Tseng, *Mol. Cancer Ther.* **3** (2004) 1365.
- [4] A. E. F. G. Hammam, O. I. Abd El-Salam, A. M. Mohamed, N. A. Hafez, *Indian J. Chem. Sect. B Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **44** (2005) 1887.
- [5] K. Rehse, W. Schinkel, *Arch. Pharm.* **316** (1983) 988.
- [6] J. L. Wang, D. Liu, Z. J. Zhang, S. Shan, X. Han, S. M. Srinivasula, C. M. Croce, E. S. Alnemri, Z. Huang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **97** (2000) 7124.
- [7] M. S. Al-Thebeiti, *Boll. Chim. Farm.* **140** (2001) 221.
- [8] V. B. Vangala, H. Pati, *Chem. Method.* **2** (2018) 333.
- [9] F. K. Behbahani, R. Shahbazi, *Chem. Method.* **2** (2018) 270.
- [10] A.R. Momeni, H. Samimi, H. Vaezzadeh, *Chem. Method.* **2** (2018) 260.
- [11] R. M. N. Kalla, S. J. Byeon, M. S. Heo, I. Kim, *Tetrahedron.* **69** (2013) 10544.
- [12] J. Safari, Z. Zarnegar, *J. Mol. Struct.* **1072** (2014) 53.
- [13] B. S. Kumar, N. Srinivasulu, R. H. Udupi, B. Rajitha, Y. T. Reddy, P. N. Reddy, P. S. Kumar, *J. Heterocyclic Chem.* **43** (2006) 1691.
- [14] N. V. Lakshmi, S. E. Kiruthika, P. T. Perumal, *Synlett.* **10** (2011) 1389.

- [15] S. R. Kale, S. S. Kahandal, A. S. Burange, M. B. Gawandeb, R. V. Jayaram, *Catal. Sci. Technol.* **3** (2013) 2050.
- [16] M. G. Dekamin, M. Eslami, A. Maleki, *Tetrahedron.* **69** (2013) 1074.
- [17] M. M. Heravi, B. Baghernejad, H. A. Oskooie, *J. Chin. Chem. Soc.* **55** (2008) 659.
- [18] S. M. Vahdat, M. Khavarpour, F. Mohanazadeh, *Journal of Applied Chemistry*, **9**(2015)41.
- [19] J. Cheng, J. Li, C. Ma, Z. Hao, *Catalysis Communications.* **10** (2009) 1170.
- [20] D. J. Haynes, D. A. Berry, D. Shekhawat, J. J. Spivey, *Catal. Today.* **145** (2009) 121.
- [21] B. J. Wuensch, K. W. Eberman, C. Heremans, E. M. Ku, P. Onnerud, E. M. E. Yeo, S. M. Haile, J. K. Stalick, J.D. Jorgensen, *Solid State Ionics.* **129** (2000) 111.
- [22] S. Khademinia, M. Behzad, L. Kafi-Ahmadi, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* **644** (2018) 221.
- [23] M. Hasanzadeh Esfahani, M. Behzad, *Journal of Applied Chemistry.* **15** (2021) 11.
- [24] S. Khademinia, M. Behzad, *RSC Adv.* **5** (2015) 24313.
- [25] S. Khademinia, M. Behzad, *Adv. Powder Technol.* **26** (2015) 644.
- [26] M. Weil, *Acta Cryst. E.* **57** (2001) 28.
- [27] C. F. Harvey, K. N. Ashfaq, W. Yu, A. B. M. Badruzzaman, M. A. Ali, P. M. Oates, H. A. Michael, R. B. Neumann, R. Beckie, S. Islam, M. F. Ahmed, *Chem. Geol.* **228** (2006) 112.
- [28] S. Raicevic, V. Stanic, T. Kaludjerovic-Radoicic, *Mater. Sci. Forum.* **555** (2007) 131.
- [29] M. Weil, U. Kolitsch, *Poster, Annual Meeting of the DGK, Köln, Germany, February 28 - March 4, Abstract in Z. Kristallogr. Suppl.* **22** (2005) 183.
- [30] M. Weil, T. drdevic, C. L. Lengauer, U. Kolitsch, *Solid State Sci.* **11** (2009) 2111.
- [31] A. Mbarek, F. Edhokkar, *Acta Cryst. E.* **69** (2013) 84.
- [32] R. Esmaili, L. Kafi-Ahmadi, S. Khademinia, *J. Molecul. Struct.* (2020) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc>
- [33] F. Yousefzadeh, L. Kafi-Ahmadi, S. Khademinia, *Catal. Lett.* (2019) DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02733-7>.
- [34] J. Angel, M. Greena, K. Karuppasamy, R. Antony, X. S. Shajan, S. Kumaresan, *Chem. Sci. Trans.* **2** (2013) 141.
- [35] A. Bishay, C. Maghrabi, *Phys. Chem. glasses.* **10** (1969) 1.
- [36] A. Q. Zhang, M. Zhang, H. H. Chen, J. Chen, H. Y. Chen *Synth. Commun.* **37** (2007) 231.
- [37] K. Gong, H. L. Wang, D. Fang, Z. L. Liu, *Catal. Commun.* **9** (2008) 650.
- [38] H. Mehrabi, N. Kamali, *J. Iran. Chemi. Soc.* **9** (2012) 599.
- [39] A. Mobinikhaledi, H. Moghanian, F. Sasani, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **41** (2011) 262.
- [40] T. S. Jin, J. C. Xiao, S. J. Wang, T. S. Li, *Ultrason. Sonochem.* **11** (2004) 393-397.
- [41] M. S. Rao, B. S. Chhikara, R. Tiwari, A. N. Shirazi, K. Parang, A. Kumar, *Chem. Biol. Interfaces.* **2** (2012) 362.

- [42] S. Balalaie, S. Ramezanpour, M. Bararjanian, J. H. Gross, *Synth. Commun.* **38** (2008) 1078.
- [43] D. Kumar, V. B. Reddy, B. G. Mishra, R. K. Rana, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *Tetrahedron*. **63** (2007) 3093.
- [44] S. K. Kundu, J. Mondal, A. Bhaumi, *Dalton Trans.* **42** (2013) 10515.
- [45] S. Akocak, B. Sen, N. Lolak, A. Savak, M. Koca, S. Kuzu, F. Sen, *Nano-Struct. Nano-Object.* **11** (2017) 25.
- [46] H. Eshghi, S. Damavandi, G. H. Zohuri, *Synth. React.Inorg.Met.* **41** (2011) 1067.
- [47] S. K. Kundu, A. Bhaumik, *Rsc.Adv.* **5** (2015) 32730.
- [48] B. Sadeghi, E. Arabian, E. Akbarzadeh, *Inorg. Nano-Metal Chem.* (2020)  
DOI:10.1080/24701556.2020.1739076.
- [49] J. Safari, L. Javadian, *Ultrason. Sonochem.* **22** (2015) 341.
- [50] S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, P. Azimzadeh Asiabi, Y. Bigdeli Fard, B. Ebadzadeh, *Asian J. Green Chem.* **1** (2017) 34.