

سنتز، شناسایی و کاربرد N' ، N' ، N ، N -تترامتیل اتیلن دی آمینوم - N -(سیلیکا- n) - N' (پروپیل) - N' سولفونیک اسید کلرید تری فلئورواستات به عنوان کاتالیزوری جدید و کارآمد برای تهیه بیس-کومارین ها

عبدالکریم زارع*، نسا لطفی فر

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۳۱

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۳/۲۹

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۲۷

چکیده

در این تحقیق، یک ماده جدید به نام N' ، N' ، N ، N -تترامتیل اتیلن دی آمینوم - N -(سیلیکا- n) - N' (پروپیل) - N' سولفونیک اسید کلرید تری فلئورواستات ($TEDSPSCT$) سنتز و ساختار آن با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ($FT-IR$)، پراش انرژی پرتو X (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ($FE-SEM$)، وزن سنجی حرارتی (TG)، مشتق وزن سنجی حرارتی (DTG) و پراش پرتو X (XRD) تایید شد؛ اکثر ذرات این ماده در حد نانو، و مقدار کمی از آنها در حد میکرو بودند. سپس، $TEDSPSCT$ به عنوان کاتالیزوری کارآمد و قابل بازیافت برای تهیه بیس کومارین ها از طریق واکنش ۴-هیدروکسی کومارین (۲ اکی والان) با آریل آلدهیدها (۱ اکی والان) در شرایط بدون حلال استفاده شد؛ این ترکیبات با بازده بالا در زمان کوتاه به دست آمدند. علاوه بر این، یک مکانیسم جالب و منطقی بر اساس دو-عملکرده بودن کاتالیزور ارائه شده است. این کاتالیزور هم دارای گروه اسیدی (SO_3H) و هم بازی ضعیف (تری فلئورواستات) می باشد.

کلمات کلیدی: نانوماده، N' ، N' ، N ، N -تترامتیل اتیلن دی آمینوم - N -(سیلیکا- n) - N' (پروپیل) - N' سولفونیک اسید کلرید تری فلئورواستات ($TEDSPSCT$)، کاتالیزور نشانده شده روی سیلیکا، بیس-کومارین، واکنش بدون حلال.

۱- مقدمه

کاربرد فن آوری نانو در زمینه های مختلف علمی، صنعتی، دارویی و غیره به طور فزاینده ای در حال رشد می باشد [۱-۱۴]. یکی از کاربردهای مهم این تکنولوژی در شیمی آلی، استفاده از نانومواد به عنوان کاتالیزور برای انجام واکنش ها می باشد؛ به دلایل زیر، این نوع کاتالیزورها توجه زیادی را به خود جلب کرده اند: فعالیت و کارایی بالاتر نسبت به مواد غیرنانو، آسانی عامل دار کردن آنها برای کاربردهای مختلف کاتالیزوری، چگالی کم و سازگاری با محیط زیست [۷-۱۴]. در میان کاتالیزورهای مختلف، آنهایی که روی بستر جامد (به ویژه سیلیکا) نشانده شده اند، به خاطر داشتن چندین ویژگی بی نظیر مانند ارزانی، سبز بودن، سالم بودن، عدم داشتن خاصیت خوردگی، پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب، راحتی روش ساخت و عامل دار کردن، تنظیم پذیری اندازه ذرات و جداسازی آسان از مخلوط واکنش، اهمیت زیادی دارند [۹-۱۴].

در بسیاری از سنتزها، استفاده از حلال‌های فرار و سمی آلی به عنوان محیط واکنش اجتناب‌ناپذیر است که این کار با اصول شیمی سبز سازگاری ندارد؛ یکی از بهترین تکنیک‌ها برای حل این مشکل، انجام واکنش در شرایط بدون حلال می‌باشد. انجام واکنش در محیط بدون حلال نسبت به محیط حلال، اغلب اوقات دارای مزایایی می‌باشند که عبارتند از: افزایش ایمنی هنگام کار، زمان واکنش کوتاه‌تر، بازده بالاتر، مراحل کار آسان‌تر، افزایش ناحیه‌گزینی و فضاگزینی واکنش تولید آلودگی کمتر، صرفه-جویی در زمان و انرژی، کاهش یا جلوگیری از تولید محصولات جانبی و مطابقت با اصول شیمی سبز [۲۰-۱۵].

ترکیبات دارای واحد ساختاری کومارین کاربردهای دارویی و صنعتی فراوانی دارند. تعدادی از خواص دارویی و زیستی این ترکیبات عبارتند از: ضد باکتری [۲۱]، ضد سرطان [۲۱]، ضد انعقاد خون [۲۱]، ضد میکروب [۲۲]، ضد ویروس HIV [۲۳]، آنتی‌اکسیدان [۲۴]، مهار کننده اوره [۲۵] و مهارکننده سمیت سلولی و آنزیم [۲۶، ۲۷]. مشتقات کومارین دارای فعالیت فلئوئورسانس و نشر نوری نیز هستند [۳۰-۲۸]. بیس-کومارین‌ها دسته مهمی از مشتقات کومارین هستند که از واکنش ۴-هیدروکسی کومارین (۲ اکی‌والان) با آریل‌آلدهیدها (۱ اکی‌والان) ساخته می‌شوند [۴۰-۳۱]. برای این سنتز، چندین کاتالیزور گزارش شده است؛ به عنوان مثال، تری‌تیل برمید [۳۱]، نانوکامپوزیت $CuO-CeO_2$ [۳۲]، مایع یونی نشانده شده روی پلی (۴-وینیل پیریدین) [۳۳]، اتیلن گلیکول [۳۴]، سولفوریک اسید نشانده شده روی نشاسته [۳۵]، سدیم دودسیل سولفات [۳۶]، ملامین تری‌سولفونیک اسید [۳۷]، مایع یونی نشانده شده روی Fe_3O_4 [۳۸]، تیواوره دی‌اکسید متصل شده به نانوذرات مغناطیسی [۳۹] و آهن(III) دودسیل سولفات [۴۰].

در این تحقیق، سنتز یک ماده جدید به نام N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمینوم-N- (سیلیکا-n-پروپیل)- N' -سولفونیک اسید کلرید تری‌فلئوئورواستات ([TEDSPSCT])، و شناسایی آن با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، پراش انرژی پرتو X (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، وزن‌سنجی حرارتی (TG)، مشتق وزن‌سنجی حرارتی (DTG) و پراش پرتو X (XRD) گزارش شده است. این ترکیب به عنوان کاتالیزوری کارآمد و قابل بازیافت برای تهیه بیس-کومارین‌ها از طریق واکنش بین ۴-هیدروکسی کومارین (۲ اکی‌والان) و آریل‌آلدهیدها (۱ اکی‌والان) در شرایط بدون حلال استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

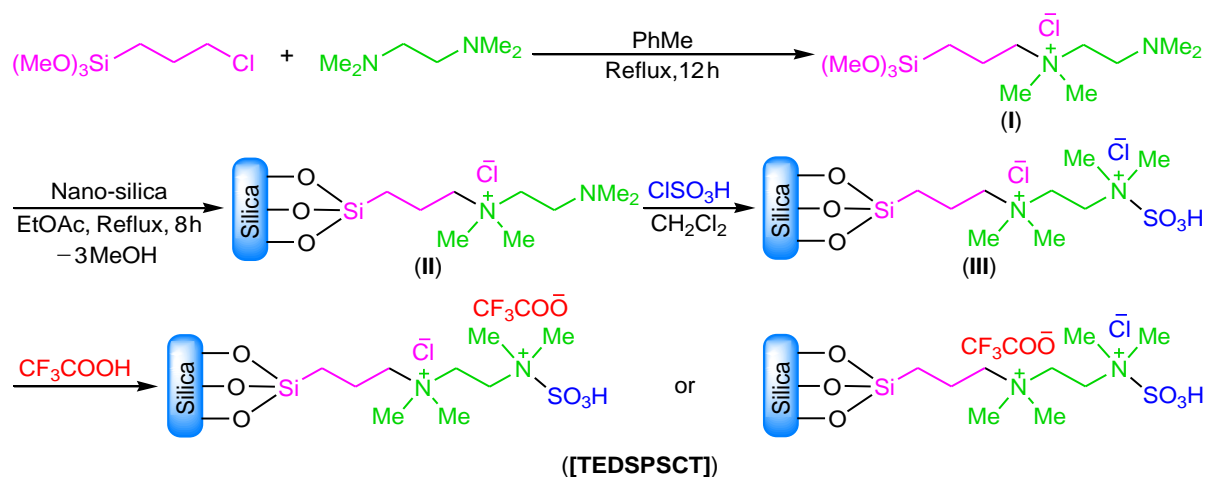
۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

مواد شیمیایی و حلال‌ها از شرکت‌های شیمیایی مرک (Merck)، فلوکا (Fluka) و شرکت‌های ایرانی خریداری شده‌اند. نانوسیلیکای استفاده شده برای سنتز [TEDSPSCT] با استفاده از روش گزارش شده در منابع شیمی ساخته شده است [۴۱]. بیس-کومارین‌های سنتز شده، از طریق مقایسه نقطه ذوب یا داده‌های طیفی آن‌ها با گزارشات موجود در منابع شیمی

شناسایی شده‌اند. نقاط ذوب توسط دستگاه Buchi B-545 اندازه‌گیری شده‌اند. پیشرفت واکنش‌ها با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و با استفاده از ورقه‌های سیلیکاژل SIL G/UV254 مشخص شده است. طیف‌های $^1\text{H NMR}$ (۵۰۰ MHz) و $^{13}\text{C NMR}$ (۱۲۵ MHz) توسط اسپکترومترهای FT-NMR مدل Bruker Avance DPX ثبت شده‌اند. طیف FT-IR با دستگاه Shimadzu IR-60 گرفته شده است. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی توسط دستگاه Bahr STA 504 در دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر آرگون با سرعت $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ انجام شد. شکل و اندازه ذرات با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل MIRA3TESCAN-XMU مشخص شدند. آنالیز XRD به وسیله دستگاه مدل X'Pert PRO MPD, PANalytical, the Netherlands انجام شد.

۲-۲- روش تهیه [TEDSPSCT]

مخلوطی از (۳-کلروپروپیل)تری‌متوکسی سیلان (۵ میلی‌مول، ۰/۹۹ گرم)، N,N',N,N' -تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین (۵ میلی‌مول، ۰/۵۸ گرم) و تولوئن (۱۵ میلی‌لیتر) در یک بالن به مدت ۱۲ ساعت در شرایط رفلکس هم‌زده شد. بعد از گذشت این زمان، حلال تولوئن تحت شرایط خلاء در دمای 100°C تقطیر شد تا ترکیب I به دست آمد. نانوسیلیکا (۵ میلی‌مول، ۰/۳۰ گرم) و اتیل استات (۱۵ میلی‌لیتر) به I اضافه، و به مدت ۸ ساعت رفلکس و هم‌زده شد تا II تولید شد. ترکیب II با سانتریفیوژ و سرریز کردن از حلال اتیل استات جدا گردید، با اتیل استات گرم (۱۰ میلی‌لیتر) شسته و در آن خلاء در دمای 80°C خشک شد. سپس، ترکیب II به دست آمده، کم‌کم به محلول کلروسولفونیک اسید (۵ میلی‌مول، ۰/۵۸ گرم) در دی‌کلرومتان خشک (۱۰ میلی‌لیتر) در حمام یخ اضافه شد؛ این مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. بعد از آن، با سانتریفیوژ و سرریز کردن، ترکیب III به دست آمد که با دی‌کلرومتان (۱۰ میلی‌لیتر) شسته و خشک شد [۴۶]. سپس، تری‌فلوئورواستیک اسید (۵ میلی‌مول، ۰/۵۷ گرم) محلول در دی‌کلرومتان خشک (۱۰ میلی‌لیتر) قطره قطره به III اضافه، و مخلوط حاصل به مدت ۱۰ ساعت در دمای اتاق و ۲ ساعت در دمای 70°C هم‌زده شد که منجر به تهیه [TEDSPSCT] شد (شکل ۱).



شکل ۱-تهیه [TEDSPSCT].

۲-۳- روش عمومی تهیه بیس-کومارین ها در حضور [TEDSPSCT]

به مخلوط ۴-هیدروکسی کومارین (۲ میلی مول، ۰/۳۲۴ گرم) و آریل آلدهید (۱ میلی مول)، [TEDSPSCT] (۰/۰۳۲ گرم) اضافه شد و مخلوط حاصل توسط یک میله شیشه‌ای در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با TLC در حلال اتیل استات به n -هگزان با نسبت ۱ به ۳ پیگیری شد. پس از کامل شدن واکنش، به رسوب حاصل، اتیل استات (۳ میلی لیتر) اضافه، و ۲ دقیقه در شرایط رفلکس هم‌زده شد. سپس کاتالیزور نامحلول از طریق سانتریفیوژ و سرریز کردن (از محصول محلول) جدا گردید (این عمل، دو بار تکرار شد). کاتالیزور جدا شده، پس از شستشو با اتیل استات گرم (۳ میلی لیتر)، خشک و برای استفاده مجدد آماده شد. در ادامه، با تقطیر اتیل استات (حاصل از سرریز کردن)، یک رسوب تولید شد که در اتانول (۹۵٪) تبلور مجدد یافت تا بیس-کومارین خالص به دست آمد.

۲-۴- داده‌های طیفی برخی از بیس-کومارین‌های سنتز شده

محصول ۲

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 2.25 (s, 3H, CH_3), 6.38 (s, 1H, methine CH), 7.06 (m, 4H, H_{Ar}), 7.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.61 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_{Ar}), 11.05 (br., 2H, OH). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 19.9, 35.0, 103.9, 115.5, 116.8, 123.3, 123.5, 126.1, 128.3, 131.6, 134.2, 135.4, 151.6, 163.9, 164.4.

محصول ۸

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 6.30 (s, 1H, methine CH), 7.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.25-4.35 (m, 6H, H_{Ar}), 7.58 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.88 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_{Ar}).

محصول ۱۲

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 6.39 (s, 1H, methine CH), 7.20 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.31-7.38 (m, 6H, H_{Ar}), 7.59 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H_{Ar}), 11.89 (br., 2H, OH). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 35.5, 103.2, 115.5, 117.3, 121.1, 123.2, 123.4, 125.5, 128.1, 128.8, 129.7, 131.5, 132.4, 142.7, 151.7, 164.1, 164.8.

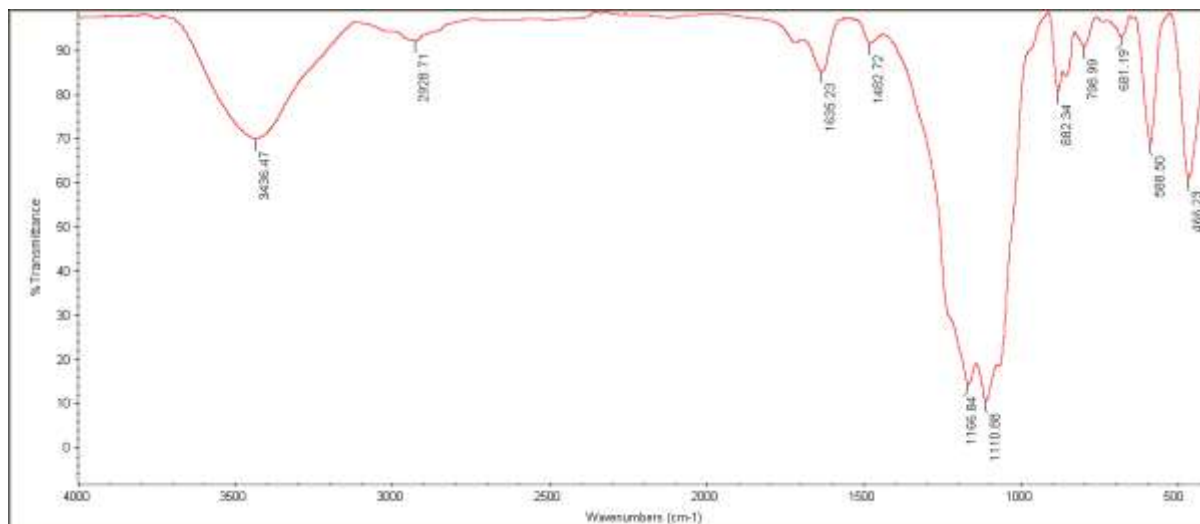
۳- بحث و نتیجه‌گیری:

۳-۱- شناسایی کاتالیزور جدید

ساختار N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمینوم- N -(سیلیکا- n -پروپیل)- N' -سولفونیک اسید کلرید تری‌فلوئورواستات ([TEDSPSCT]) با استفاده از XRD و DTG، TG، FE-SEM، EDS، FT-IR تایید شد.

۳-۱-۱- بررسی طیف FT-IR کاتالیزور

طیف FT-IR کاتالیزور [TEDSPSCT] در شکل ۲ نشان داده شده، و داده‌های به دست آمده، در جدول ۱ خلاصه شده است. همان‌طور که در شکل ۲ و جدول ۱ مشخص است، تمام پیوندها و گروه‌های عاملی مورد انتظار، در طیف دیده شدند.



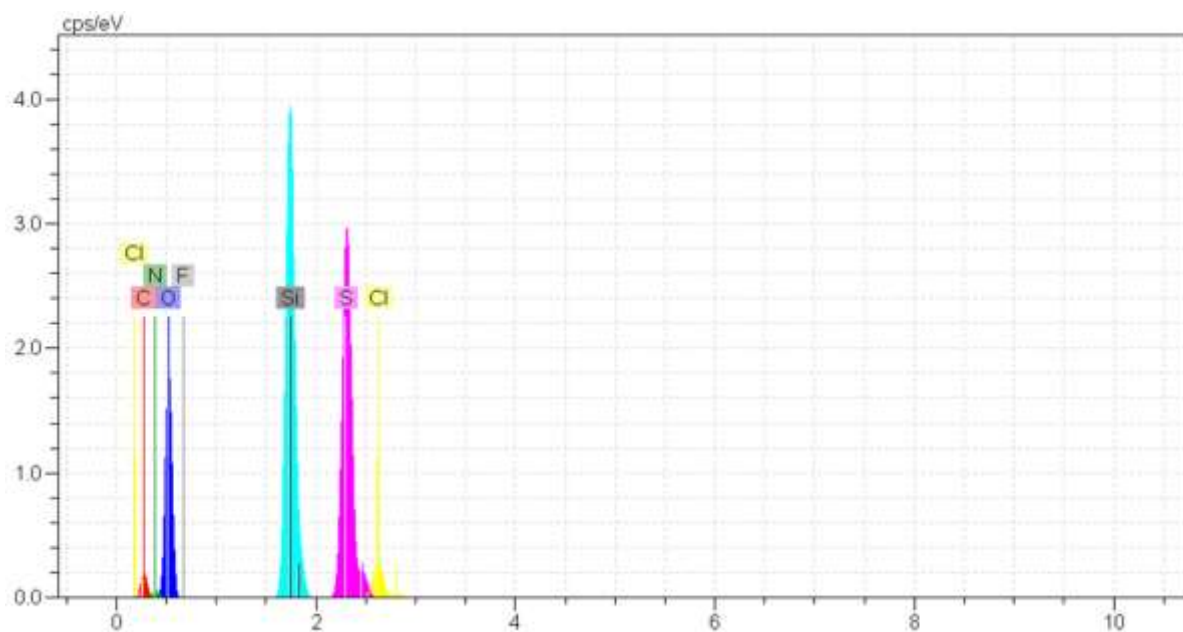
شکل ۲- طیف FT-IR کاتالیزور [TEDSPSCT]

جدول ۱. داده‌های طیف FT-IR ترکیب.

پیوند یا گروه عاملی مربوطه	جذب (cm^{-1})
نوسان پیوند Si-O	۴۶۶
خمشی پیوند SO_2 -	۵۸۸
کششی پیوند S-O	۶۸۱
خمشی پیوند Si-O-Si	۸۵۷
کششی پیوند N-S	۸۸۲
کششی پیوند Si-O-Si	۱۰۶۹
کششی متقارن پیوند SO_2 -	۱۱۱۱
کششی نامتقارن پیوند SO_2 -	۱۱۶۷
خمشی پیوند C-H	۱۴۸۳
خمشی گروه O-H مولکول‌های آب جذب شده روی سیلیکا	۱۶۳۵
کششی متقارن پیوند C-H	۲۹۲۹
کششی گروه O-H مربوط به SO_3H و سطح سیلیکا	۳۶۵۰-۳۱۰۰

۳-۱-۲- بررسی طیف EDS ماده جدید

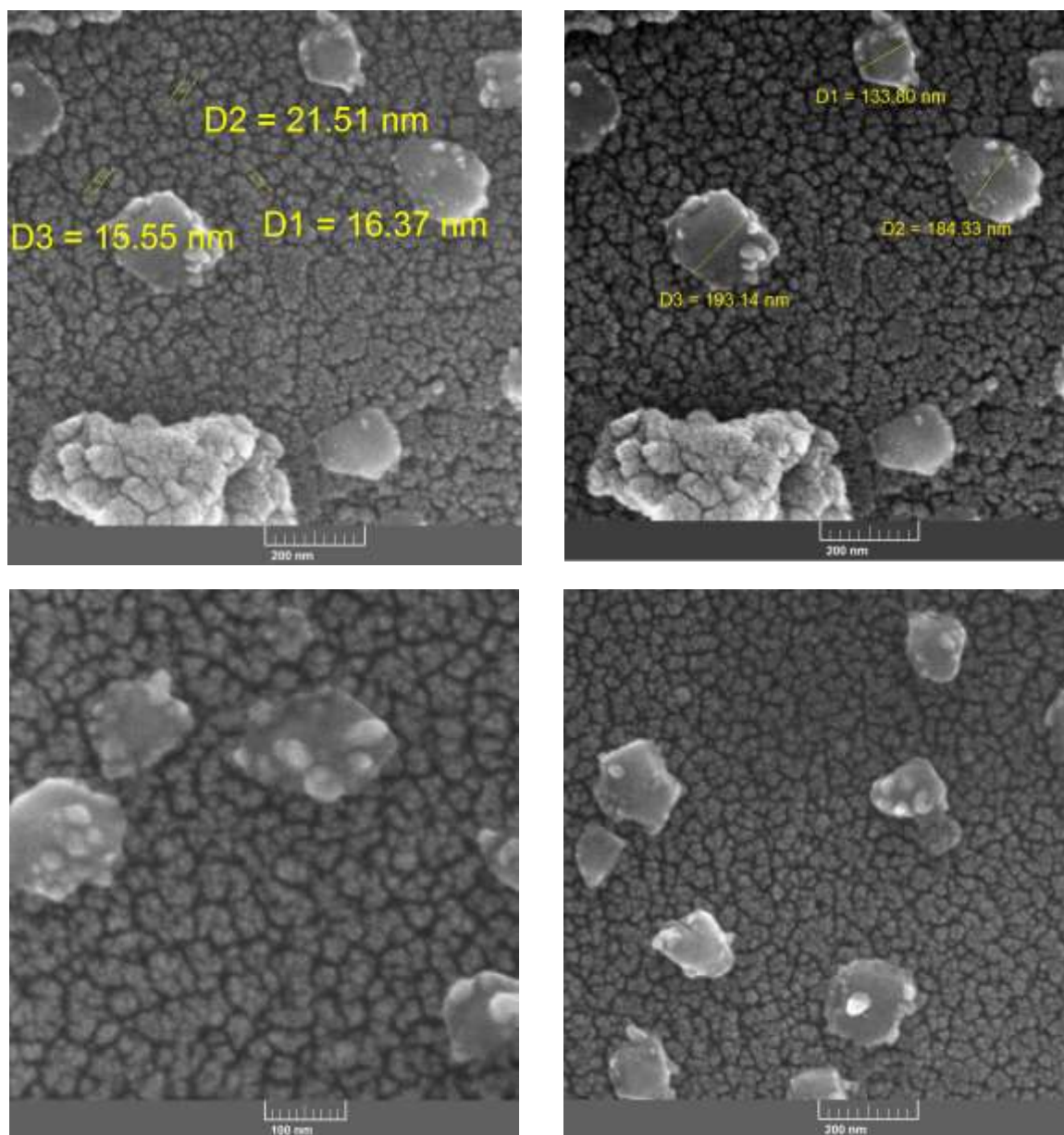
ترکیب‌بندی عنصری [TEDSPSCT] به وسیله طیف EDS مشخص شد (شکل ۳). این طیف نشان داد که عناصر سیلیسیم، اکسیژن، کربن، نیتروژن، کلر، گوگرد و فلورین در کاتالیزور وجود دارند (چنان‌چه انتظار می‌رفت).



شکل ۳-طیف EDS ماده [TEDSPSCT]

۳-۱-۳- بررسی عکس های FE-SEM ترکیب

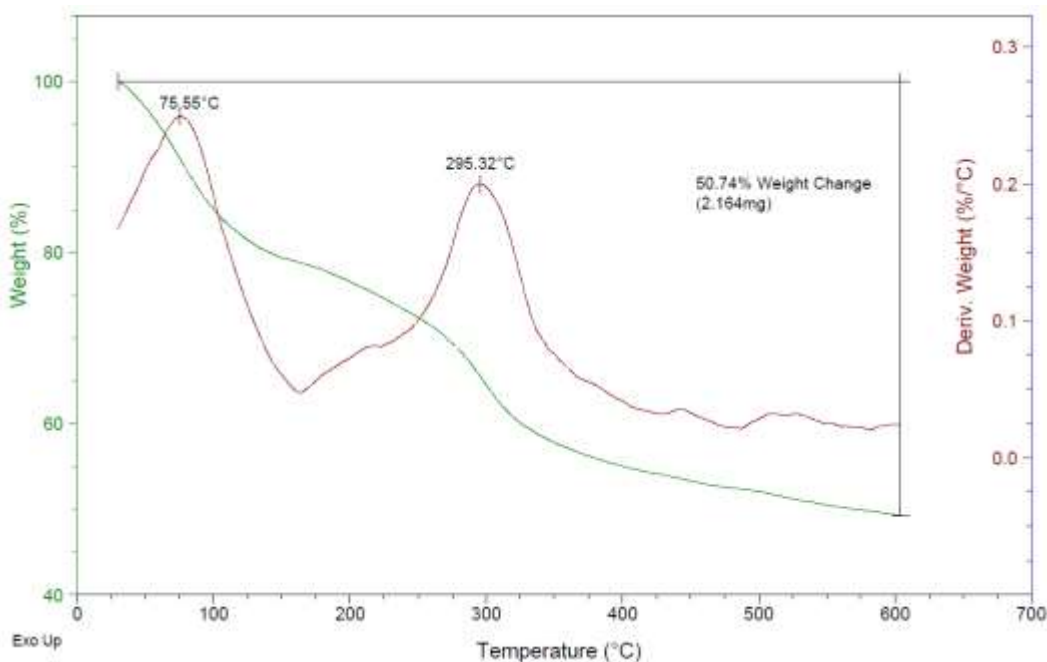
عکس های FE-SEM کاتالیزور با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که این عکس‌ها نشان می‌دهند اندازه اکثر ذرات در حد نانو (زیر ۱۰۰ نانومتر) بوده، و تعداد کمی از ذرات بزرگ‌تر از نانو و در حد میکرو (۱۳۴ تا ۱۹۳ نانومتر) هستند.



شکل ۴-عکس‌های FE-SEM کاتالیزور

۳-۱-۴- منحنی TG و DTG کاتالیزور

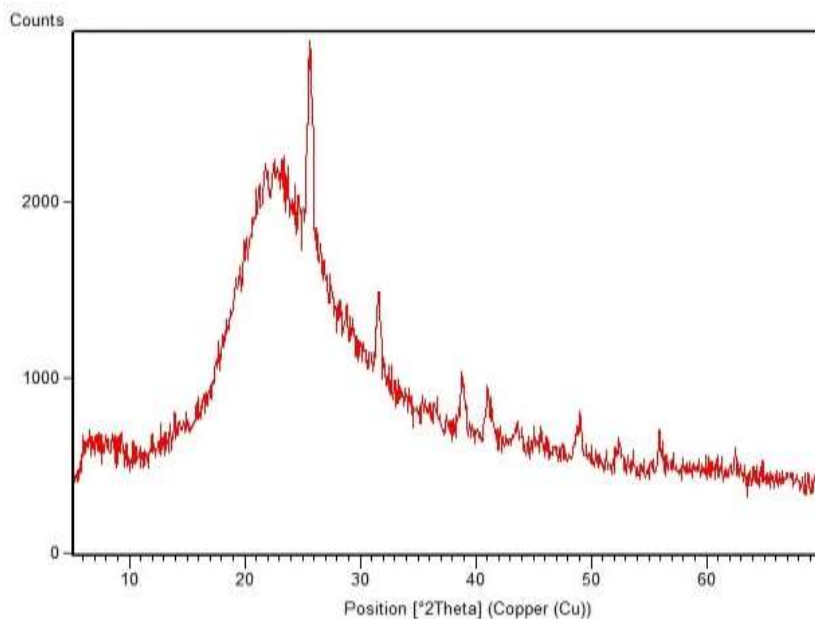
منحنی‌های TG و DTG کاتالیزور در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که شکل ۵ نشان می‌دهد، تجزیه وزنی حرارتی [TEDSPSCT] در دو مرحله رخ داده است: الف) زیر ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، که به نظر می‌رسد مربوط به تبخیر حلال‌ها و آب جذب شده روی سطح سیلیکا باشد، و ب) ۱۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، که می‌تواند به علت تجزیه گروه‌های آلی تثبیت شده روی سطح سیلیکا، و همچنین تراکم گروه‌های سیلانول باشد. این توضیحات مطابق با منابع شیمی می‌باشد [۴۲-۴۴].



شکل ۵- منحنی‌های TG و DTG کاتالیزور

۳-۱-۵- طیف XRD ترکیب

طیف کاتالیزور [TEDSPSCT] در گستره 5° - $70^{\circ} \approx 2\theta$ در شکل ۶ آورده شده است. طیف دو پیک پهن را نشان می‌دهد، اولین پیک در 10° - $5/2 \approx 2\theta$ ، و دومین پیک در 38° - $10 \approx 2\theta$. چند پیک تیز در 2θ برابر با تقریباً $25/7$ ، $31/6$ ، $38/9$ ، $41/1$ ، $43/8$ ، $45/6$ ، $48/9$ ، $52/2$ ، $55/9$ و $62/3$ درجه مشاهده شد. این نتایج مشخص کننده این است که [TEDSPSCT] به هر دو صورت بی‌شکل و کریستالی می‌باشد. منابع شیمی این توضیحات را تایید می‌کنند [۴۵].

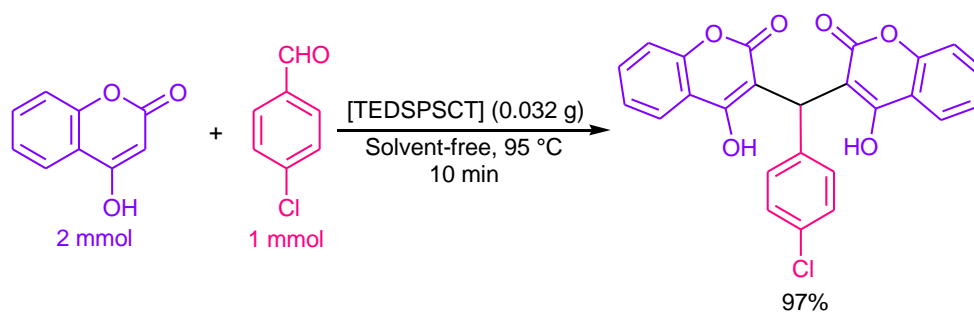


شکل ۶- طیف XRD کاتالیزور

۳-۲- تست فعالیت کاتالیزوری [TEDSPSCT] برای سنتز بیس-کومارین‌ها

۳-۲-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش

پس از سنتز و شناسایی کامل [TEDSPSCT]، فعالیت کاتالیزوری آن برای تهیه گروه مهم و پرکاربردی از ترکیبات آلی به نام بیس-کومارین‌ها آزمایش شد. بدین منظور، واکنش بین ۴-هیدروکسی کومارین (۲ میلی‌مول) و ۴-کلروبنزالدهید (۱ میلی‌مول) به عنوان واکنش مدل انتخاب شد (شکل ۷) و در حضور مقادیر مختلف این کاتالیزور در گستره دمایی ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار گرفت؛ نتایج مربوطه در جدول ۲ خلاصه شده است. همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است بهترین نتایج واکنش وقتی به دست آمد که از مقدار ۰/۰۳۲ گرم [TEDSPSCT] در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد استفاده شد (جدول ۱، ردیف ۲). کاهش مقدار کاتالیزور (تا ۰/۰۲۴ گرم) یا دما (تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد)، بازده واکنش را کم و زمان را افزایش داد (جدول ۱، ردیف‌های ۱، ۴ و ۵). با افزایش مقدار کاتالیزور (تا ۰/۰۴۰ گرم) یا دما (تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) بازده واکنش تغییری نکرد، ولی زمان واکنش به طور جزئی کاهش یافت (جدول ۱، ردیف‌های ۳ و ۶). با توجه با این که مصرف مقدار کمتر کاتالیزور و انجام واکنش در دمای کمتر مطابقت بیشتری با اصول شیمی سبز دارد، همان مقدار ۰/۰۳۲ گرم کاتالیزور و دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد.



شکل ۷-واکنش مدل.

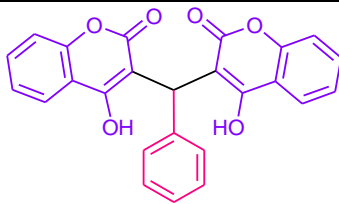
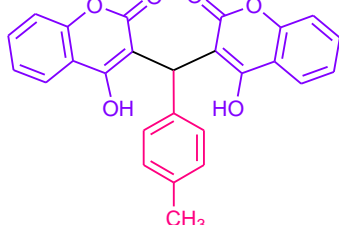
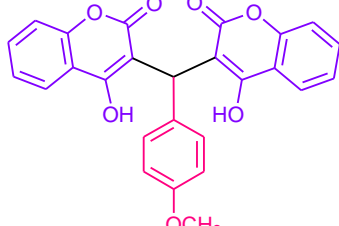
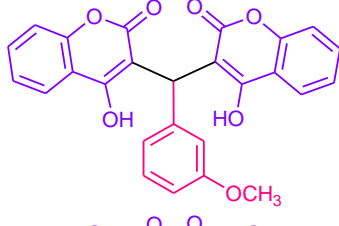
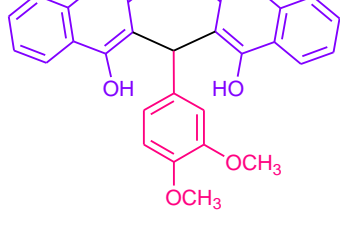
جدول ۲. اثر مقدار کاتالیزور [TEDSPSCT] و دما روی واکنش مدل.

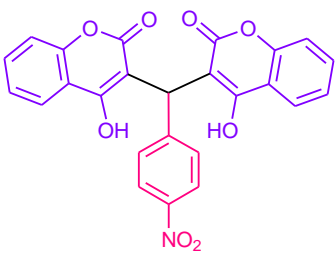
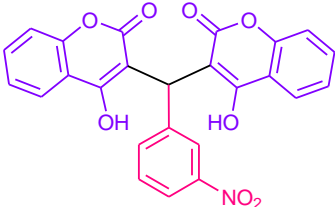
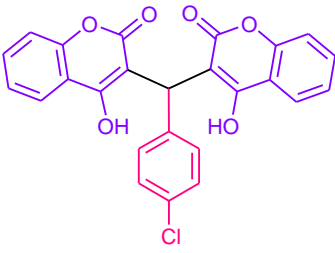
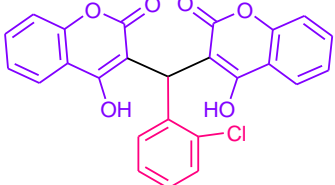
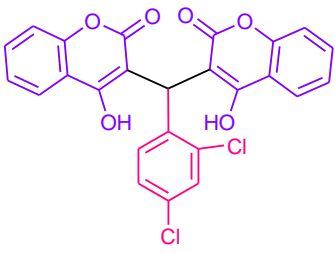
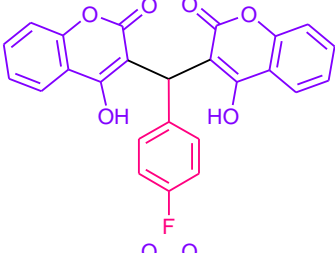
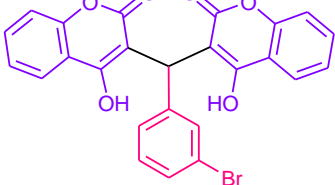
ردیف	مقدار کاتالیزور (g)	دما (°C)	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)
۱	۰/۰۲۴	۹۵	۲۰	۸۷
۲	۰/۰۳۲	۹۵	۱۰	۹۷
۳	۰/۰۴۰	۹۵	۸	۹۷
۴	۰/۰۳۲	۸۰	۲۰	۸۳
۵	۰/۰۳۲	۹۰	۲۰	۹۵
۶	۰/۰۳۲	۱۰۰	۸	۹۷

۳-۲-۲- سنتز مشتقات مختلف بیس-کومارین

برای ارزیابی عمومیت و کارایی این کاتالیزور جدید، ۴-هیدروکسی کومارین با آریل آلدهیدهای مختلف (بنزآلدهید و آلدهیدهای آروماتیک دارای گروه‌های الکترون-دهنده، الکترون-کشنده و هالوژن در موقعیت‌های ارتو، متا و پارا) در شرایط بهینه واکنش داده شد؛ نتایج حاصله در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که این جدول نشان می‌دهد همه واکنش‌ها به خوبی پیشرفت کرده و بیس-کومارین‌ها با بازده بالا در زمان کوتاه تولید شده‌اند. همچنین، نوع و موقعیت استخلاف تاثیر قابل توجهی روی زمان‌ها و بازده‌ها و واکنش نداشت. بنابراین، [TEDSPSCT] کاتالیزوری بسیار کارآمد و عمومی برای انجام این واکنش می‌باشد.

جدول ۳. سنتز بیس-کومارین‌های مختلف در حضور [TEDSPSCT]

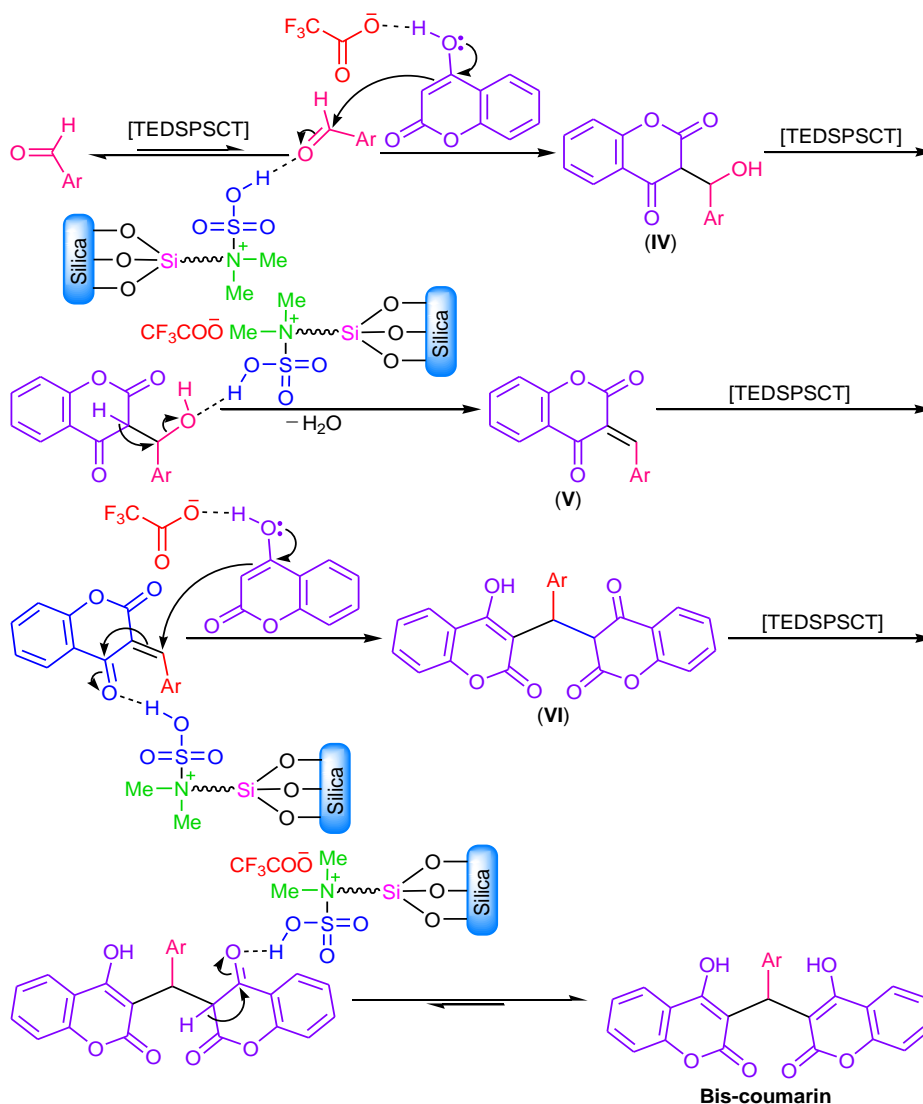
شماره محصول	محصول	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C) [منبع]
۱		۱۰	۹۵	۲۲۸-۲۲۶ [۳۷] (۲۳۰-۲۲۷)
۲		۳۰	۹۷	۲۷۱-۲۶۹ [۳۲] (۲۶۹-۲۶۷)
۳		۲۰	۹۱	۲۴۷-۲۴۵ [۳۶] (۲۴۸-۲۴۶)
۴		۲۰	۹۶	۲۵۹-۲۵۷ [۳۸] (۲۵۸-۲۵۶)
۵		۱۰	۸۷	۲۷۰-۲۶۸ [۳۷] (۲۶۸-۲۶۶)

۲۳۳-۲۳۱ [۳۱] (۲۳۴-۲۳۲)	۹۵	۱۵		۶
۲۳۸-۲۳۶ [۳۶] (۲۳۶-۲۳۴)	۹۱	۴۰		۷
۲۵۹-۲۵۷ [۳۶] (۲۵۸-۲۵۶)	۹۷	۱۰		۸
۲۱۸-۲۱۶ [۳۵] (۲۲۰-۲۱۸)	۹۳	۲۰		۹
۲۶۷-۲۶۵ [۳۷] (۲۶۴-۲۶۲)	۹۱	۱۰		۱۰
۲۱۴-۲۱۱ [۳۶] (۲۱۵-۲۱۳)	۹۳	۱۰		۱۱
۲۷۸-۲۷۶ [۳۵] (۲۸۲-۲۸۰)	۹۴	۱۰		۱۲

الفباژده جداسازی شده

۳-۲-۳- مکانیسم سنتز بیس-کومارین ها

مکانیسم پیشنهادی تهیه بیس-کومارین ها در حضور N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمینیوم- N -(سیلیکا- n -پروپیل)-سولفونیک اسید کلرید تری فلئورواستات در شکل ۸ نشان داده شده است؛ این مکانیسم توسط منابع شیمی تایید شده است [۳۲، ۳۳]. ابتدا آلدهید با استفاده از هیدروژن اسیدی کاتالیزور فعال شده، سپس، ۴-هیدروکسی کومارین با آلدهید فعال شده حمله هسته دوستی انجام می دهد تا حد واسط **IV** ایجاد شود (آنیون تری فلئورواستات کاتالیزور که خصلت بازی ضعیفی دارد به ۴-هیدروکسی کومارین برای حمله هسته دوستی کمک می کند). حد واسط **V** با حذف یک مولکول آب از **IV** با کمک کاتالیزور تولید می گردد؛ گروه اسیدی [TEDSPSCT] حد واسط **V** را فعال می کند و مورد حمله هسته دوستی مولکول دوم ۴-هیدروکسی کومارین قرار می گیرد تا **VI** به دست آید. توتومری شدن حد واسط **VI** با کمک کاتالیزور، بیس-کومارین را تولید می کند.

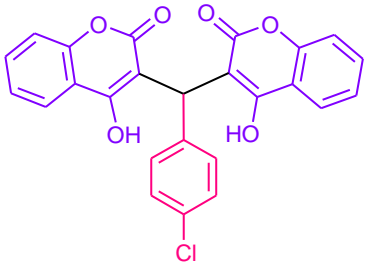


شکل ۸- مکانیسم پیشنهادی تهیه بیس-کومارین ها.

۳-۲-۴- تست بازیافت کاتالیزور

[TEDSPSCT] طبق روش ذکر شده در قسمت فعالیت‌های تجربی (قسمت ۲-۳) برای واکنش بین ۴-هیدروکسی کومارین و ۴-کلروبنزالدهید (و تولید محصول ۸) بازیافت شد. این کاتالیزور برای چهار بار قابل استفاده مجدد بود؛ نتایج حاصل در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. نتایج بازیافت [TEDSPSCT]

مرحله استفاده	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)	محصول
کاتالیزور تازه	۱۰	۹۷	
بازیافت اول	۱۰	۹۶	
بازیافت دوم	۱۲	۹۶	
بازیافت سوم	۱۵	۹۴	
بازیافت چهارم	۲۰	۸۹	

الف بازده جداسازی شده.

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه، ما یک کاتالیزور جدید دارای دو عملکرد اسیدی-بازی (با ساختار نانو و میکرو) به نام N',N',N,N' -تترامتیل اتیلن-دی آمینیوم- N -(سیلیکا- n -پروپیل)- N' -سولفونیک اسید کلرید تری فلئورواستات برای سنتز آلی معرفی، و ساختار آن را با تکنیک‌های مختلف تایید کردیم. در این پژوهش، این کاتالیزور نشاندهنده روی سیلیکا را برای انجام واکنش ۴-هیدروکسی-کومارین (۲ اکی‌والان) با آریل آلدهیدها (۱ اکی‌والان) به منظور تهیه مشتقات بیس-کومارین استفاده کردیم؛ مزایای این روش عبارتند از: کارایی بالا و عمومیت کاتالیزور، زمان‌های کوتاه واکنش، بازده‌های بالا، استفاده از فن آوری نانو، کاربرد شرایط بدون حلال، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور، روش تهیه نسبتاً آسان کاتالیزور، استفاده از مقدار کم کاتالیزور و مطابقت مناسب با اصول شیمی سبز.

۵- تقدیر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه پیام نور به خاطر حمایت مالی و فراهم‌سازی امکانات و تجهیزات لازم برای انجام این کار پژوهشی سپاسگزاری می‌کنند.

۶- مراجع

- [1] K. Kakaei and G. Ghadimi, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 51, in Persian.
 [2] S. Khostavan, M. Fazli, A. Omrani, M. Ghorbanzadeh Ahangari and Y. Rostamian, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 35, in Persian.
 [3] N. S. Powar, V. J. Patel, P. K. Pagar and R. S. Pandav, *Chem. Methodol.* **3** (2019) 457.

- [4] I. Sheikhshoae and Z. Tohidian, *Chem. Methodol.* **3** (2019) 30.
- [5] A. Hameed, G. R. Fatima, K. Malik, A. Muqadas and M. Fazal-ur-Rehman, *J. Med. Chem. Sci.* **2** (2019) 9.
- [6] M. Fani, F. Ghandehari and M. Rezayi, *J. Med. Chem. Sci.* **1** (2018) 28.
- [7] M. Balali, H. Keypour, M. Bagherzadeh, N. Alsadat Mousavi, *J. Of Applied Chemistry*, **50** (1398) 181, in Persian.
- [8] S. Behrouz, *J. Of Applied Chemistry*, **50** (1398) 125, in Persian.
- [9] R. Shojaei, M. Zahedifar, P. Mohammadi, K. Saidi and H. Sheibani, *J. Mol. Struct.* **1178** (2019) 401.
- [10] M. Zarei, E. Noroozizadeh, O. Khaledian, A. R. Moosavi-Zare and M. A. Zolfigol, *J. Mol. Struct.* **1175** (2019) 428.
- [11] A. Zare, A. Kohzadian, Z. Abshirini, S. S. Sajadikhah, J. Phipps, M. Benamara and M. H. Beyzavi, *New J. Chem.* **43** (2019) 2247.
- [12] S. Sajjadifar, S. Rezayati, Z. Arzehgar, S. Abbaspour and M. Torabi Jafroudi, *J. Chin. Chem. Soc.* **65** (2018) 960.
- [13] A. Khazaei, N. Sarmasti and J. Yousefi Seyf, *J. Mol. Liq.* **262** (2018) 484.
- [14] M. M. Khakzad Siuki and M. Bakavoli, *Appl. Organomet. Chem.* **32** (2018) e4290.
- [15] M. Nikpassand and L. Zare Fekri, *J. Of Applied Chemistry*, **51** (1398) 325, in Persian.
- [16] F. Tamaddon and D. Azadi, *J. Mol. Liq.* **255** (2018) 406.
- [17] A. Bezaatpour, N. Bozari and S. Khatami, *J. Of Applied Chemistry*, **50** (1398) 55, in Persian.
- [18] S. J. Alavi, H. Sadeghian, S. M. Seyedi, H. Eshghi and A. Salimi, *Appl. Organomet. Chem.* **32** (2018) e4167.
- [19] S. H. Bani Taba, M. A. Daeizade, M. Taghdiri, *J. Of Applied Chemistry*, **54** (1399) 167, in Persian.
- [20] M. Robati, R. Maleki, E. Kolvari, *J. Of Applied Chemistry*, **54** (1399) 205, in Persian.
- [21] J. H. Lee, H. B. Bang, S. Y. Han and J. G. Jun, *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 2889.
- [22] N. Hamdi, M. C. Puerta and P. Valerga, *Eur. J. Med. Chem.* **43** (2008) 2541.
- [23] H. Zhao, N. Neamati, H. Hong, H. A. Mazumder, S. Wang, S. Sunder, G. W. A. Milne, Y. Pommier and T. R. Burke, *J. Med. Chem.* **40** (1997) 242.
- [24] N. Hamdi, M. C. Puerta and P. Valerga, *Eur. J. Med. Chem.* **43** (2008) 2541.
- [25] K. M. Khan, S. Iqbal, M. A. Lodhi, G. M. Maharvi, Zia-Ullah, M. I. Choudhary, Atta-ur-Rahman and S. Perveen, *Bioorg. Med. Chem.* **12** (2004) 1963.
- [26] M. Choudhary, N. Fatima, K. M. Khan, S. Jalil, S. Iqbal and Atta-ur-Rahman, *Bioorg. Med. Chem.* **14** (2006) 8066.
- [27] I. Kostova, G. Momekov, M. Zaharieva and M. Karaivanova, *Eur. J. Med. Chem.* **40** (2005) 542.
- [28] H. Ammar, S. Abid and S. Fery-Forgues, *Dyes Pigm.* **78** (2008) 1.

- [29] A. Chandrasekhar, S. Padmanabhan and S. Seshadri, *Dyes Pigm.* **7** (1986) 13.
- [30] B. D. Wagner, *Molecules* **14**, 2009, 210.
- [31] M. Zarei, M. A. Zolfigol, A. R. Moosavi-Zare and E. Noroozizadeh, *J. Iran. Chem. Soc.* **14** (2017) 2187.
- [32] J. Albadi, A. Mansournezhad and S. Salehnasab, *Res. Chem. Intermed.* **41** (2015) 5713.
- [33] K. Parvanak Boroujeni, P. Ghasemi and Z. Rafienia, *Monatsh. Chem.* **145** (2014) 1023.
- [34] S. S. Kauthale, S. U. Tekale, K. M. Jadhav and R. P. Pawar, *Mol. Divers.* **20** (2016) 763.
- [35] R. Rezaei and M. R. Sheikhi, *Res. Chem. Intermed.* **41** (2015) 1283.
- [36] H. Mehrabi and H. Abusaidi, *J. Iran. Chem. Soc.* **7** (2010) 890.
- [37] N. Irvania, M. Keshavarz, M. Mousavi and M. Baghernejad, *Iran. J. Catal.* **5** (2015) 65.
- [38] N. Azizi, F. Abbasi and M. Abdoli-Senejani, *ChemistrySelect* **3** (2018) 3797.
- [39] A. R. Momeni, J. Albadi and S. Bakhtiar, *Jordan J. Chem.* **13** (2018) 123.
- [40] N. O. Mahmoodi, Z. Jalalifard and G. Pirbasti Fathanbari, *J. Chin. Chem. Soc.* **67** (2020) 172.
- [41] K. Suzuki, K. Ikari and H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 462.
- [42] A. Biabani-Ravandi and M. Rezaei, *Chem. Eng. J.* **184** (2012) 141.
- [43] M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani and M. Khanmoradi, *Appl. Organomet. Chem.* **30** (2016) 705.
- [44] M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, N. Noori and B. Tahmasbi, *Appl. Organomet. Chem.* **30** (2016) 843.
- [45] R. E. Morsi and R. S. Mohamed, *R. Soc. Open Sci.* **5** (2018) 172021.
- [46] A. Zare, M. Sadeghi-Takallo, M. Karami and A. Kohzadian, *Res. Chem. Intermed.* **45** (2019) 2999.

