

ساخت دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و ویژگی کاتالیستی آن در سنتز مشتق های پلی هیدروکینولین و ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین

آرش قربانی چقمارانی^{۱*}، لطفی شیری^۲، بهمن طهماسبی^۳، بانو قاسمی^۴ و الهام سعیدی پور^۴

۱- دانشیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

۲- استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

۳- دانشجوی دکترای شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

۴- کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۴، بازنگری: آبان ۱۳۹۴، پذیرش: آذر ۱۳۹۴

چکیده: پلی هیدروکینولین ها و ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین ها، ترکیباتی هستند که بعضی از آن ها دارای ویژگی زیستی و دارویی هستند و یا می توان آن ها را به ترکیباتی تبدیل کرد که این ویژگی را دارا باشند. در این مقاله از دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به عنوان یک نانوکاتالیست قابل بازیافت به صورت مغناطیسی برای سنتز مشتق های متفاوتی از پلی هیدروکینولین و ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین استفاده شده است. تمام فرآورده ها در زمان های کوتاه با بازده های عالی در حضور این نانوکاتالیست به دست آمدند. این نانوکاتالیست به راحتی با استفاده از یک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا شده و برای چند بار متوالی، بدون کاهش فعالیت کاتالیستی، استفاده مجدد می شود. این نانوکاتالیست با استفاده از روش های TEM، VSM، XRD، TGA، FT-IR و SEM شناسایی شده است. استفاده از مواد غیر سمی و ارزان، سازگار بودن این روش با محیط زیست و ساده بودن جداسازی فرآورده ها از مهم ترین مزایای این کاتالیست است.

واژه های کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، سولفامیک اسید، پلی هیدروکینولین، دی هیدروکینازولین، دوپامین

مقدمه

و استفاده مجدد داشته باشد. استفاده از نانوذرات به عنوان بسترهای ناهمگن یکی از مهم ترین و معمول ترین روش های رسیدن به این هدف به شمار می آید [۵]. زیرا از یک طرف نانوذرات به صورت ذرات جامد تهیه می شوند، پس همانند کاتالیست های ناهمگن قابل بازیافت و استفاده مجدد هستند و از طرف دیگر وقتی اندازه ذرات تا حد نانومتر کاهش یابد به دنبال آن مساحت سطح به صورت قابل توجهی افزایش می یابد و سطح در دسترس بیشتری را فراهم می کنند بنابراین، همانند کاتالیست های همگن فعالیت و گزینش پذیری

در سال های اخیر تثبیت کردن کاتالیست های همگن بر روی انواع بسترهای جامد، به منظور بازیافت کاتالیست ها از محیط واکنش، مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است [۱ و ۲]. اما به طور معمول فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست های ناهمگن نسبت به کاتالیست های همگن متناظر بسیار کمتر است [۳ و ۴]. در حالی که یک سامانه کاتالیستی مناسب بایستی فعالیت و گزینش پذیری بالایی داشته باشد و در عین حال قابلیت بازیافت آسان

فرایند سنتز نانوکاتالیزگر دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4

در یک بالن ته گرد سه دهانه، مقدار ۱۰/۸ میلی‌مول (۲/۱۵ گرم) از پودر $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۲۱/۶ میلی‌مول (۵/۸۴ گرم) از پودر $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده که از قبل با گاز نیتروژن هوا زدایی شده بود، در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حل شد. سپس تحت همزن مکانیکی و اتمسفر نیتروژن، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر آمونیاک به آن افزوده شد، که بلافاصله مخلوط واکنش سیاه‌رنگ شد. این تغییر رنگ نشان‌دهنده تشکیل شدن نانوذرات Fe_3O_4 است. پس از ۳۰ دقیقه مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد، و نانوذرات Fe_3O_4 تشکیل شده با استفاده از یک آهنربای خارجی جدا شده و چند بار با آب مقطر شست‌وشو و سپس در محیط آزمایشگاه خشک شد. مقدار ۲ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 به‌دست آمده در ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت پراکنده و پخش شد. سپس مقدار ۲ گرم از نمک دوپامین (۳ و ۴ دی‌هیدروکسی تیرامینیم کلراید) به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از ۲۴ ساعت، فراورده را به‌وسیله آهنربای خارجی جدا کرده و چند بار با آب مقطر و اتانول شست‌وشو و در محیط آزمایشگاه خشک شد. در مرحله آخر، مقدار ۱ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با دوپامین برای مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت در دی‌کلرومتان خشک، پخش شد. سپس مقدار ۱/۵ میلی‌لیتر از کلروسولفونیک اسید به‌صورت قطره‌قطره تحت همزن مغناطیسی در دمای اتاق به آن افزوده شد و مخلوط به‌دست آمده به مدت ۱۲۰ دقیقه هم زده شد. سپس دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از آهنربای خارجی جدا شد و چند بار با دی‌کلرومتان/اتانول/دی‌کلرومتان شست‌وشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد.

بالایی از خود نشان می‌دهند. از این‌رو، نانوکاتالیست‌ها همانند یک پل ارتباطی بین کاتالیست‌های همگن و ناهمگن عمل می‌کنند، به‌عبارت‌دیگر، نانوکاتالیزرها مزایای کاتالیست‌های همگن و ناهمگن را به‌صورت یک‌جا فراهم می‌کنند. با وجود این، اندازه بسیار کوچک نانوذرات، جداسازی آن‌ها را با استفاده از روش‌های معمولی مانند صاف کردن دشوار می‌کند [۶ تا ۸]. برای غلبه بر این محدودیت، در سال‌های اخیر نانوذرات مغناطیسی به‌صورت گسترده به‌عنوان بسترهای کاتالیست مورد‌استفاده قرار گرفته‌اند زیرا نانوذرات مغناطیسی به‌راحتی با استفاده از یک آهنربا به‌سرعت از محیط واکنش جداسازی می‌شوند. جداسازی نانوذرات مغناطیسی با استفاده از آهنربا سریع‌ترین، آسان‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش جداسازی کاتالیست‌هاست [۹ و ۱۰]. از جمله مزایای نانوذرات مغناطیسی عبارت است از: تهیه آسان، دسترسی سریع، هزینه پایین تولید، مساحت سطح زیاد، سمیت پایین، کاربرد آسان، جداسازی سریع، آسان و کامل. افزون‌بر این جداسازی کاتالیست‌ها به روش مغناطیسی بسیار سریع‌تر، آسان‌تر و کارآمدتر از روش‌های معمول قدیمی از قبیل صاف کردن، سانتریفیوژ کردن و ... است [۱۱ تا ۱۳]. بنابراین، نانوذرات مغناطیسی بسترهای ایده‌آلی برای ناهمگن کردن کاتالیست‌های همگن به شمار می‌آیند.

پلی‌هیدروکینولین‌ها و کینازولین‌ها گروهی از ترکیب‌های هتروسیکلی شامل اتم نیتروژن هستند که ویژگی دارویی و زیستی زیادی دارند که می‌توان به ویژگی‌های ضدتومور، گشادکننده عروق، ضد باروری، ضد باکتری، ضد حساسیت، ضد سرطان، ضد قارچ و ضد فشارخون اشاره کرد [۱۴ تا ۲۳]. به همین منظور در این مقاله از دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 برای سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین و ۲ و ۳-دی‌هیدروکینازولین استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها:

همه مواد و حلال‌های به‌کار رفته در این پروژه پژوهشی از شرکت‌های فلوکا، مرک و آلدریچ خریداری شده‌اند.

روش کلی برای سنتز پلی‌هیدروکینولین‌ها در حضور دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 :

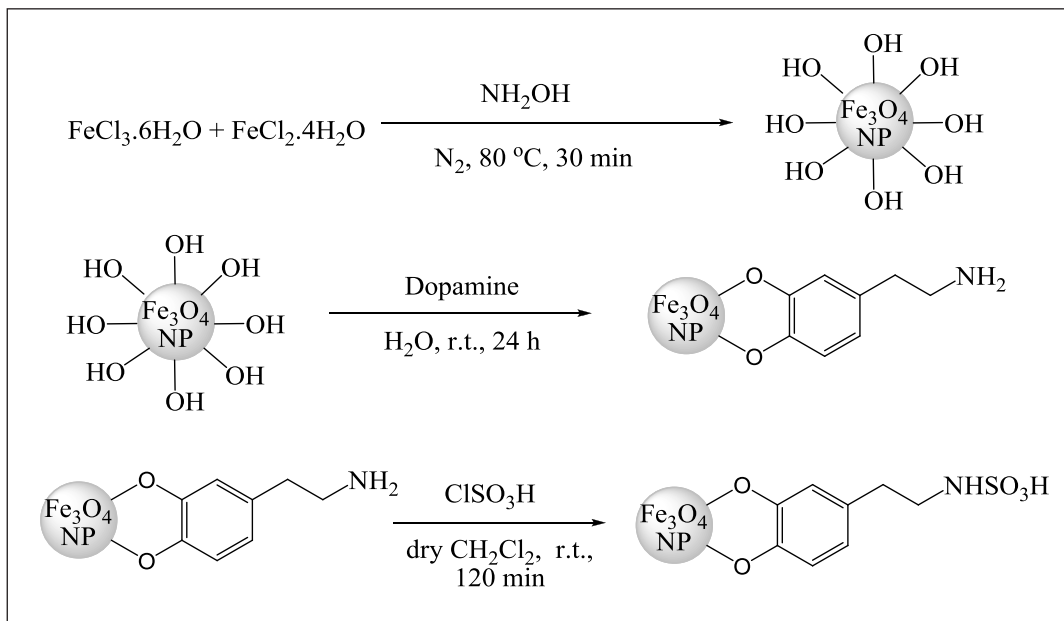
به مخلوطی از آلدهید (۱ میلی‌مول)، دیمدون (۱ میلی‌مول)،

نتیجه‌ها و بحث

در ادامه مطالعه قبلی ما بر روی نانوذرات مغناطیسی [۲۴ تا ۲۶]، اکنون یک روش جدید و کارآمد برای سنتز مشتق‌های پلی هیدروکینولین و ۲ و ۳-دی‌هیدروکینازولین در حضور نانو کاتالیست مغناطیسی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 گزارش می‌شود. برای این منظور ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش هم رسوبی یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در حلال آب تهیه و سپس سطح این نانوذرات با استفاده از دوپامین عامل‌دار شد در نهایت از واکنش گروه‌های آمینی انتهایی واقع در مولکول‌های دوپامین با کلروسولفونیک اسید، نانو کاتالیست مغناطیسی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شد (طرح‌واره ۱). این نانو کاتالیست با استفاده از روش‌های FT-IR، TEM، VSM، XRD، TGA و SEM شناسایی شده است. برای ریخت‌شناسی و تعیین اندازه نانوذرات کاتالیست از روش‌های SEM و TEM استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، این کاتالیست در شکل‌های کروی با اندازه یکنواخت بین ۱۰ تا ۱۵ نانومتر سنتز شده است.

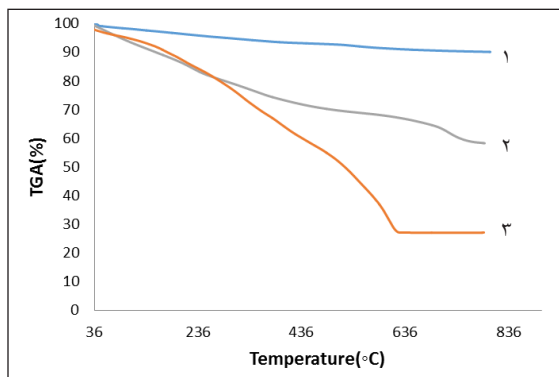
اتیل استواسنات (۱ میلی‌مول) و آمونیم استات (۱،۲ میلی‌مول)، ۱۰ میلی‌گرم کاتالیست افزوده شد و مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در مدت‌زمان معینی (جدول ۲) در حلال اتانول هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه‌نازک بررسی شد. پس از پایان واکنش کاتالیست با آهنربای خارجی از مخلوط واکنش جدا و با اتانول شست‌وشو شد. سپس حلال آن تبخیر و فرآورده خالص با بازده خوبی به دست آمدند.

روش کلی برای سنتز ۲ و ۳-دی‌هیدروکینازولین‌ها در حضور دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 :
به مخلوطی از آلدهید (۱ میلی‌مول) و آنترانیل آمید (۱ میلی‌مول)، ۱۰ میلی‌گرم کاتالیست افزوده شد و مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت‌زمان معینی (جدول ۴) در حلال اتانول هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه‌نازک پیگیری شد. پس از اتمام واکنش کاتالیست با آهنربای خارجی از مخلوط واکنش جدا و با اتانول شست‌وشو شد. پس از تبخیر حلال و فرآورده‌های خالص با بازده خوبی به دست آمدند.



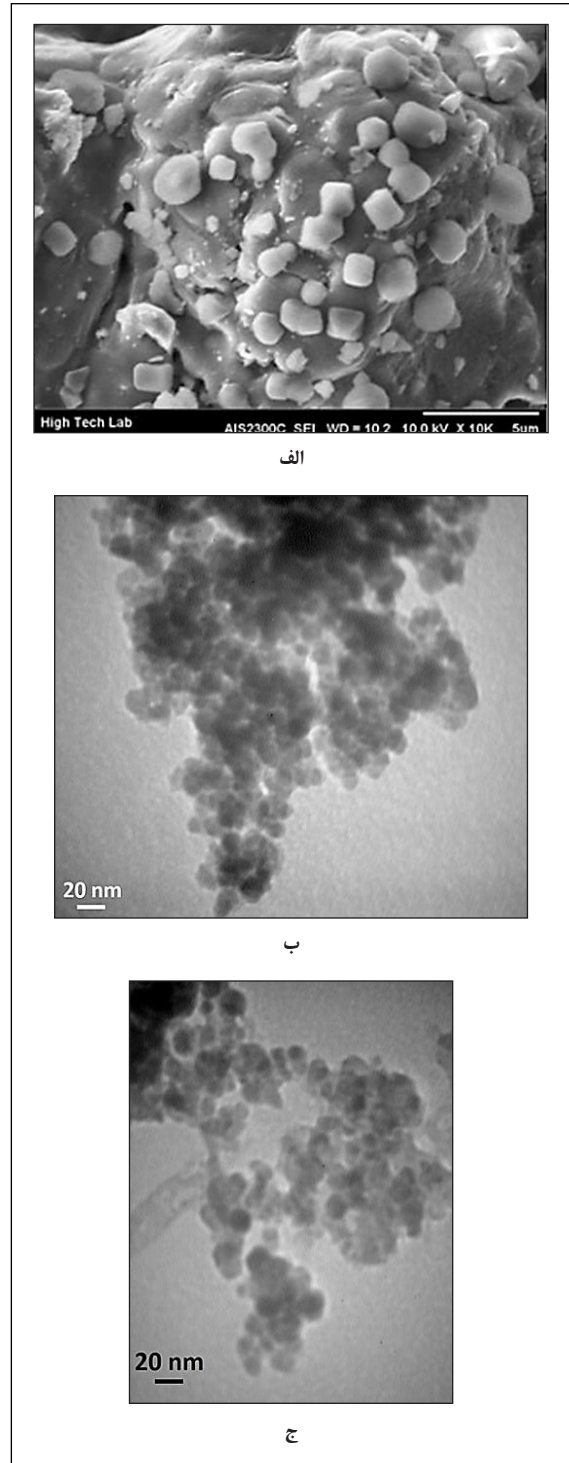
طرح‌واره ۱ سنتز نانو کاتالیست مغناطیسی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4

حضور لایه‌های آلی و کاتالیست بر سطح نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با استفاده از تجزیه TGA اثبات شد. شکل ۲ نمودار TGA را برای نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، نانوذرات عامل دار شده با دوپامین و کاتالیست را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش دما تا حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن ناچیزی (حدود ۲٪) در نمودار TGA اتفاق افتاده است که مربوط به حذف حلال‌های جذب شده سطحی و حذف گروه‌های هیدروکسی متصل به سطح نانوذرات است [۱۷]. در نمودار دوم که مربوط به نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل دار شده با دوپامین است، حدود ۴۰٪ کاهش وزن از دمای ۲۰۰ تا ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که این روند کاهش وزن، نشان می‌دهد مولکول‌های دوپامین به خوبی بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده‌اند. این درحالی‌ست که در همین گستره‌ی دمایی، کاهش وزن مشاهده شده برای کاتالیست نهایی نزدیک به ۷۰٪ است که نشان می‌دهد کاتالیست با موفقیت سنتز شده است و گروه‌های دوپامین سولفامیک اسید به خوبی بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده‌اند.



شکل ۲ نمودار TGA برای (۱) نانوذرات Fe_3O_4 ، (۲) نانوذرات عامل دار شده با دوپامین و (۳) کاتالیست

الگوهای XRD گرفته شده از نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکاتالیست مغناطیسی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در الگوی XRD به خوبی سنتز نانوذرات Fe_3O_4 را اثبات می‌کنند [۸]. افزون بر این، موقعیت پیک‌های XRD نشان می‌دهند که فاز بلوری نانوذرات Fe_3O_4 پس از عامل دار شدن و تثبیت کاتالیست تغییر نکرده است.

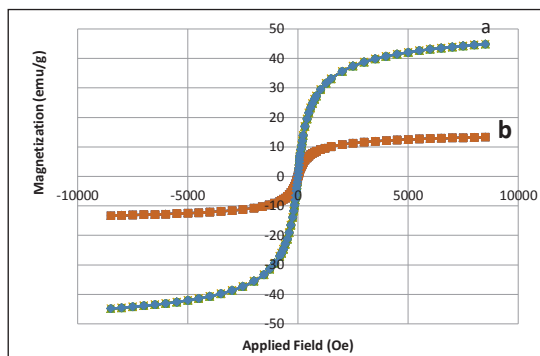


شکل ۱ تصویرهای (الف) SEM، (ب) و (ج) TEM از نانوکاتالیست مغناطیسی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4

پیک مذکور در طیف FT-IR گرفته شده از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و نانوذرات عامل دار شده با دوپامین دیده نمی شود. تمام این شواهد نشان می دهند که دوپامین سولفامیک اسید به خوبی بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 تشکیل شده است [۲۴]. هم چنین پیک بسیار پهن نمایان شده در ناحیه 2600 تا 3200 cm^{-1} مربوط به حضور گروه های اسیدی SO_3H تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 است. این پیک پهن حضور گروه های اسیدی SO_3H را به خوبی اثبات می کند.

به منظور تأیید حضور گروه های اسیدی SO_3H و هم چنین تعیین مقدار اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 ، تیتراسیون برگشتی انجام شد. به این ترتیب که نخست 10 میلی گرم از کاتالیست در 10 میلی لیتر محلول 1 مولار $NaCl$ با pH برابر با 7.9 به مدت 30 دقیقه به وسیله ی امواج فراصوت پراکنده شد که pH مخلوط به دست آمده تا 4.1 کاهش یافت. این کاهش pH به جابه جایی پروتون های اسیدی موجود در ساختارهای SO_3H با کاتیون های سدیم نسبت داده می شود. مقدار pH کاهش یافته، معادل 0.7 میلی مول از گروه های SO_3H به ازای هر گرم از کاتالیست است.

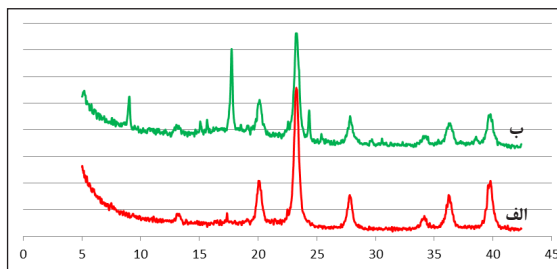
برای تعیین قدرت مغناطیسی کاتالیست و مقایسه آن با نانوذرات Fe_3O_4 از تجزیه VSM استفاده شد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود کاهش قدرت مغناطیسی کاتالیست نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 مربوط به پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با لایه های آلی (دوپامین سولفامیک اسید) است این بررسی نشان می دهد دوپامین سولفامیک اسید به خوبی بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده است.



شکل ۵. منحنی VSE برای (a) نانوذرات Fe_3O_4 و (b) نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4

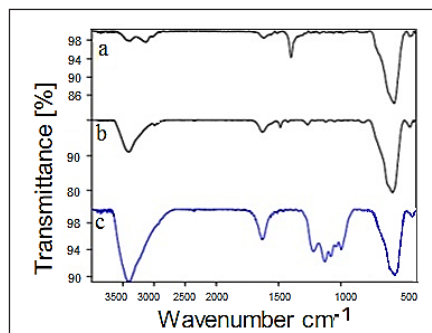
1. Vibrating sample magnetometer

موقعیت تمام پیک ها با نمونه استاندارد Fe_3O_4 هم خوانی دارند [۱۷].



شکل ۳. الگوی XRD (الف) برای نانوذرات Fe_3O_4 و (ب) نانوکاتالیست مغناطیسی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4

طیف های FT-IR نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، نانوذرات عامل دار شده با دوپامین و کاتالیست در شکل ۴ نشان داده شده اند. پیک های 3100 و 3300 cm^{-1} نمایان شده در طیف FT-IR مربوط به ارتعاش پیوندهای O-H سطحی هستند که بر سطح نانوذرات پیوند دارند [۳۸]. پیک ظاهر شده در همه طیف های FT-IR در ناحیه 580 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O ساختار نانوذرات Fe_3O_4 است [۱۷].



شکل ۴. طیف FT-IR برای (a) نانوذرات Fe_3O_4 ، (b) نانوذرات عامل دار شده با دوپامین و (c) کاتالیست

در طیف FT-IR نانوذرات عامل دار شده با دوپامین، پیوندهای N-H و C-H به ترتیب با پیک های ظاهر شده در 2930 و 3090 تا 3420 cm^{-1} شناسایی شدند. هم چنین در طیف FT-IR گرفته شده از نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 ، ارتعاش های مربوط به $O=S=O$ در ناحیه 1090 و 1150 cm^{-1} ظاهر شده است که

بعد از به دست آوردن شرایط بهینه واکنش، انواع متفاوتی از آلدئیدها تحت شرایط بهینه به دست آمده در حضور نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 به فراورده‌های متناظر تبدیل شدند. تمام فراورده‌ها با بازده‌های خوب تا عالی به دست آمدند (جدول ۲). همان طور که مشاهده می‌شود طیف گسترده‌ای از آلدئیدها شامل استخلاف‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده به فراورده‌های مورد نظر تبدیل شدند.

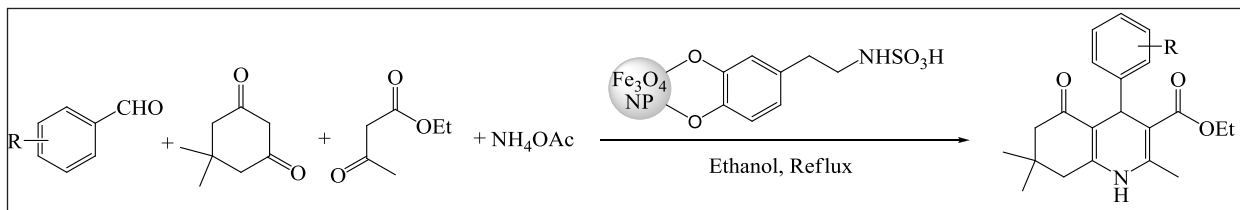
در بخش دوم این پروژه، فعالیت کاتالیستی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 در واکنش تراکمی ۲-آمینوبنزامید (آنترانیل آمید) با انواع متفاوتی از آلدئیدها برای سنتز مشتق‌های ۲ و ۳-دی‌هیدروکینازولین بررسی شد (طرح‌واره ۳).

برای به دست آوردن شرایط بهینه، واکنش تراکمی ۴-کلرو بنزالدهید با آنترانیل آمید به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. این واکنش در حضور مقدارهای متفاوتی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 در دماهای متفاوت بررسی شد که نتیجه‌های آن در جدول ۳ خلاصه شده است. همان طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، واکنش نمونه در غیاب کاتالیست، حتی با زمان‌های طولانی هم انجام نشده است. درحالی که بهترین نتیجه‌ها در حضور ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیست در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد.

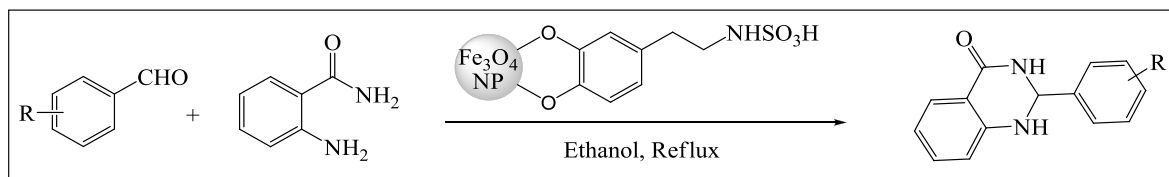
پس از شناسایی کاتالیست، فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 برای سنتز مشتق‌های پلی‌هیدروکینولین بررسی شد (طرح‌واره ۲). به منظور پیدا کردن شرایط بهینه واکنش، ۴-کلرو بنزالدهید به عنوان ترکیب نمونه انتخاب شد و واکنش مربوط در حضور مقدارهای متفاوت کاتالیست و در دماهای متفاوتی بررسی شد که نتیجه‌های آن در جدول ۱ ارایه شده است. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، بهترین نتیجه‌ها در حلال اتانول و در حضور ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیست تحت شرایط بازروانی به دست آمد.

جدول ۱ شرایط بهینه برای سنتز مشتق‌های پلی‌هیدروکینولین در حضور نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4

ردیف	بازده (%)	دما (°C)	مقدار کاتالیست (میلی‌گرم)
۱	۵۰	۸۰	-
۲	۵۷	۸۰	۲
۳	۶۷	۸۰	۵
۴	۷۱	۸۰	۸
۵	۹۸	۸۰	۱۰
۶	۷۰	۸۰	۱۰
۷	۴۵	۸۰	۱۰
۸	-	-	۱۰

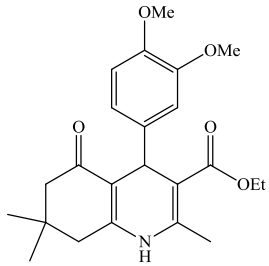
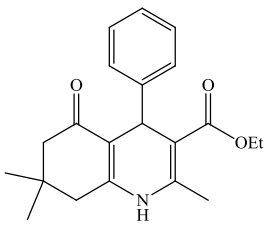
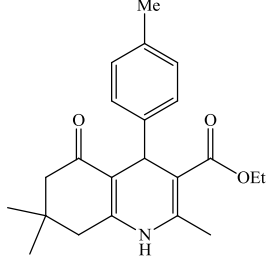
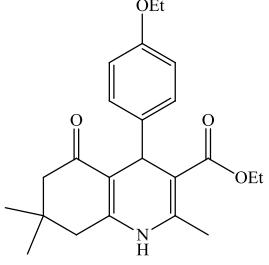
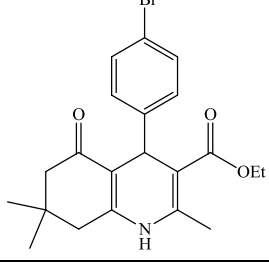
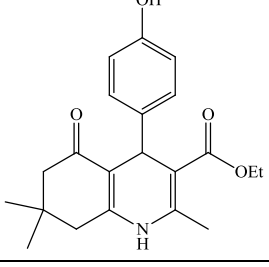
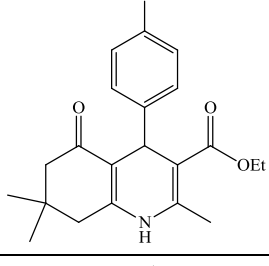
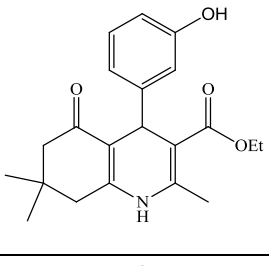
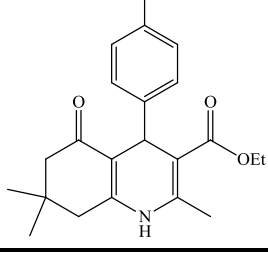
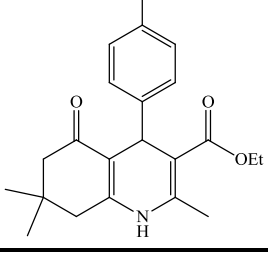


طرح‌واره ۲ سنتز مشتق‌های پلی‌هیدروکینولین در حضور نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4



طرح‌واره ۳ سنتز مشتق‌های ۲ و ۳-دی‌هیدروکینازولین در حضور نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4

جدول ۲ سنتز مشتق‌های پلی‌هیدروکینولین در حضور نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4

مرجع	فراورده‌ها	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	ردیف	مرجع	فراورده‌ها	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	ردیف
[۲۵]		۱۲۰	۹۳	۲۰۲-۲۰۵	۶	[۱۷]		۱۳۵	۹۷	۲۱۴-۲۱۶	۱
[۱۷]		۱۳۵	۹۸	۲۵۵-۲۵۸	۷	[۲۵]		۹۵	۹۷	۱۷۹-۱۸۰	۲
[۲۵]		۷۰	۹۸	۲۴۵-۲۴۸	۸	[۲۵]		۱۲۰	۹۵	۲۳۰-۲۳۳	۳
[۲۵]		۱۶۰	۹۵	۱۷۹-۱۸۲	۹	[۱۷]		۳۰	۹۸	۲۱۷-۲۲۰	۴
[۱۷]		۱۱۰	۹۸	۲۲۰-۲۲۵	۱۰	[۲۵]		۸۰	۸۲	۲۴۴-۲۴۶	۵

جدول ۳ تعیین شرایط بهینه برای سنتز مشتق های ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین در حضور نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe₃O₄

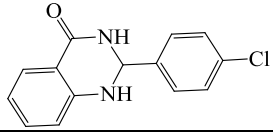
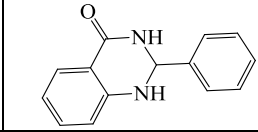
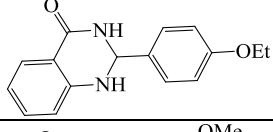
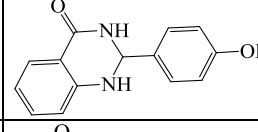
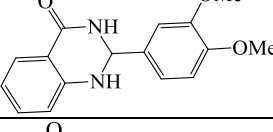
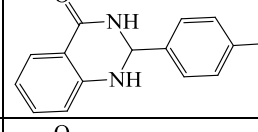
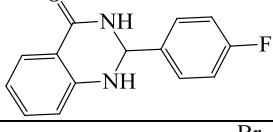
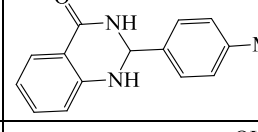
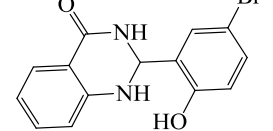
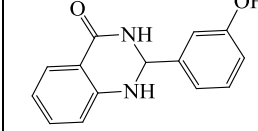
ردیف	بازده (%)	دما (°C)	مقدار کاتالیست (میلی گرم)
۱	-	۸۰	-
۲	-	۸۰	۲
۳	۱۰	۸۰	۴
۴	۱۵	۸۰	۶
۵	۷۰	۸۰	۸
۶	۹۴	۸۰	۱۰
۷	-	۲۰	۱۰
۸	۱۵	۴۰	۱۰
۹	۴۵	۶۰	۱۰
۱۰	۹۴	۱۰۰	۱۰

با آنترانیل آمید در حضور دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe₃O₄ واکنش دادیم و تمام فراورده ها با بازده های بالا به دست آمدند (جدول ۴). با توجه به نتیجه های جدول ۴، این روش برای طیف گسترده ای از آلدیدها مناسب است.

به منظور بازیافت و استفاده مجدد این کاتالیست، واکنش تراکمی ۴-کلرو بنزالدهید با آنترانیل آمید به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. برای این منظور بعد از کامل شدن واکنش، با استفاده از یک آهنربای خارجی کاتالیست از محیط واکنش جدا و به وسیله اتانول شست و شو داده شد. کاتالیست بازیافت شده در دوره بعد مورد استفاده مجدد قرار گرفت و این کار ۵ بار تکرار شد که نتیجه های به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. این نتیجه ها به خوبی نشان می دهند که این نانوکاتالیست مغناطیسی به راحتی از محیط واکنش بازیافت و برای چندین بار متوالی بدون کاهش فعالیت کاتالیستی استفاده مجدد می شود.

پس از به دست آوردن شرایط بهینه، انواع متفاوتی از آلدیدها

جدول ۴ سنتز مشتق های ۲ و ۳-دی هیدروکینازولین در حضور نانوکاتالیست دوپامین سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe₃O₄

مرجع	فراورده ها	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	ردیف	مرجع	فراورده ها	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	ردیف
[۲۶]		۱۵۰	۹۴	۲۰۱-۲۰۳	۶	[۱۸]		۶۰	۹۵	۲۱۴-۲۱۵	۱
[۲۶]		۴۵	۹۲	۱۶۳-۱۶۵	۷	[۲۵]		۳۰	۹۵	۱۹۶-۱۹۷	۲
[۲۶]		۱۵	۹۶	۲۲۱-۲۲۳	۸	[۲۶]		۱۵۰	۹۴	۱۹۶-۱۹۷	۳
[۱۸]		۵۰	۹۵	۱۹۵-۱۹۷	۹	[۲۵]		۲۰	۹۵	۲۲۸-۲۳۰	۴
-		۶۰	۹۸	۲۴۱-۲۴۵	۱۰	-		۱۲۰	۸۴	۱۸۴-۱۸۵	۵

جدول ۵ مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از سنتز ۲- (۴-متوکسی‌فنیل)-۳-دی‌هیدروکینازولین-۴(۱H)-ان در حضور دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 با سایر کاتالیست‌های گزارش شده

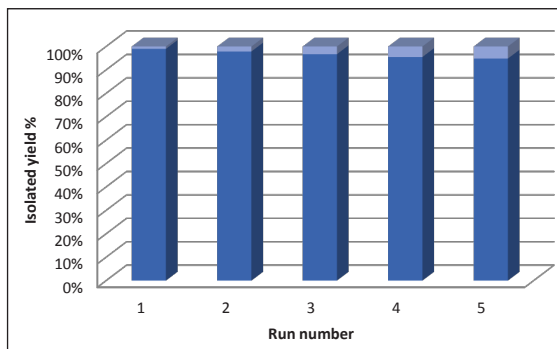
ردیف	کاتالیست	زمان (دقیقه)	بازده (%)	مرجع
۱	GSA@MNPs	۷۵	۹۴	[۱۷]
۲	Fe_3O_4 -SA-PPC	۳۵	۹۵	[۲۵]
۳	Boehmite-SSA	۱۰۰	۸۹	[۲۷]
۴	Boehmite-Si-DSA	۴۵	۹۸	[۲۸]
۵	۲-مورفولینو اتان سولفونیک اسید	۱۲۰	۹۳	[۲۹]
۶	TBAB	۴۵	۸۴	[۳۰]
۷	SiO_2 - $FeCl_3$	۱۸۰	۷۷	[۳۱]
۸	دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4	۳۰	۹۵	همین پروژه

جدول ۶ مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از سنتز اتیل ۴- (۴-برموفنیل)-۲- و ۷-تری‌متیل-۵-اکسو-۱- و ۴ و ۵ و ۶ و ۷ و ۸-هگزا‌هیدروکینولین-۳-کربوکسیلات در حضور دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 با سایر کاتالیست‌های گزارش شده

ردیف	کاتالیست	زمان (دقیقه)	بازده (%)	مرجع
۱	GSA@MNPs	۲۸۰	۹۱	[۱۷]
۲	Fe_3O_4 -SA-PPC	۹۰	۹۷	[۲۵]
۳	Boehmite-SSA	۲۷۰	۹۴	[۲۷]
۴	TritonX-100	۹۰	۹۴	[۳۲]
۵	$Sc(OTf)_3$	۲۴۰	۸۹	[۳۳]
۶	$Hf(NPF_6)_4$	۱۲۰	۹۱	[۳۴]
۷	$Gd(OTf)_3$	۳۳۰	۸۵	[۳۵]
۸	دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4	۷۰	۹۸	همین پروژه

مراجع

- [1] Atashkar, B.; Rostami, A.; Gholami, H.; Tahmasbi, B.; Res. Chem. Intermed., 41, 3675-3681, 2015.
- [2] Rostami, A.; Tahmasbi, B.; Yari, A.; Bull. Korean Chem. Soc., 34, 1521-1524, 2013.



شکل ۶ استفاده مجدد دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 در واکنش تراکمی ۴-کلروبنزآلدهید و اترانیل آمید

مقایسه کارایی دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 با کاتالیست‌های گزارش شده قبلی

به‌منظور مقایسه مزایای دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 با سایر کاتالیست‌های گزارش شده، سنتز پلی‌هیدروکینولین و ۲ و ۳-دی‌هیدروکینازولین در حضور این نانوکاتالیست جدید با سایر روش‌های قدیمی مقایسه شد. نتیجه‌های این مقایسه در جدول‌های ۵ و ۶ خلاصه شده است. همان‌طور که در جدول‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، استفاده از دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 منجر به تولید فراورده در زمان‌های کوتاه‌تر و بازده‌های بهتر نسبت به سایر روش‌ها شده است. هم‌چنین، این نانوکاتالیست جدید از لحاظ قیمت و صرفه اقتصادی، سازگاری با محیط‌زیست، کاربرد آسان و میزان پایداری نسبت به سایر کاتالیست‌ها مناسب‌تر است.

نتیجه‌گیری

در این پروژه سنتز چندجزئی ترکیب‌های پلی‌هیدروکینولین‌ها و ۲ و ۳-دی‌هیدروکینازولین‌ها با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی سبز و سازگار با محیط‌زیست (دوپامین سولفامیک اسید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4) انجام شده است. از مهم‌ترین مزایای این کار که آن را جالب‌توجه کرده است می‌توان به سازگار بودن آن با محیط‌زیست، ارزان و مقرون‌به‌صرفه بودن و روش جداسازی بسیار آسان و سریع اشاره کرد.

- [3] Polshettiwar, V.; Luque, R.; Fihri, A.; Zhu, H.; Bouhrara, M.; Basset, J. M.; *Chem. Rev.*, 111, 3036-3075, 2011.
- [4] Guo, W.; Wang, G.; Wang, Q.; Dong, W.; Yang, M.; Huang, X.; Yu, J.; Shi, Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 378, 344-349, 2013.
- [5] Shylesh, S.; Schunemann, V.; Thiel, W. R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 3428-3459, 2010.
- [6] Lim, C. W.; Lee, I. S.; *Nano Today*, 5, 412-434, 2010.
- [7] Gholinejad, M.; Karimi, B.; Mansouri, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 386, 20-27, 2014.
- [8] Ghorbani-Choghamarani, A.; Darvishnejad, Z.; Tahmasbi, B.; *Inorg. Chim. Acta.*, 435, 223-231, 2015.
- [9] Li, J.; Zhang, Y.; Han, D.; Gao, Q.; Li, C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 298, 31-35, 2009.
- [10] Rostami, A.; Tahmasbi, B.; Abedi, F.; Shokri, Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 378, 200-205, 2013.
- [11] Rostami, A.; Tahmasbi, B.; Gholami, H.; Taymorian, H.; *Chin. Chem. Lett.*, 24, 211-214, 2013.
- [12] Atashkar, B.; Rostami, A.; Tahmasbi, B.; *Catal. Sci. Technol.*, 3, 2140-2146, 2013.
- [13] Sheykhani, M.; Ma'mani, L.; Ebrahimi, A.; Heydari, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 335, 253-261, 2011.
- [14] Rostamnia, S.; Xin, H.; Liu, X.; Lamei, K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 374-375, 85-93, 2013.
- [15] Heravi, M. M.; Bakhtiari, K.; Javadi, N. M.; Bamoharram, F. F.; Saeedi, M.; Oskooie, H. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 264, 50-52, 2007.
- [16] Kalaria, P. N.; Satasia, S. P.; Raval, D. K.; *Eur. J. Med. Chem.*, 78, 207-216, 2014.
- [17] Hajjami, M.; Tahmasbi, B.; *RSC Adv.*, 5, 59194-59203, 2015.
- [18] Ghorbani-Choghamarani, A.; Norouzi, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 395, 172-179, 2014.
- [19] Chen, B. H.; Li, J. T.; Chen, G. F.; *Ultrason. Sonochem.*, 23, 59-65, 2015.
- [20] Mohammadi, A. A.; Dabiri, M.; Qaraat, H.; *Tetrahedron*, 65, 3804-3808, 2009.
- [21] Narasimhulu, M.; Rok Lee, Y.; *Tetrahedron*, 67, 9627-9634, 2011.
- [22] Revathy, K.; Lalitha, A.; *J. Iran. Chem. Soc.*, 12, 2045-2049, 2015.
- [23] Song, Z.; Liu, L.; Wang, Y.; Sun, X.; *Res. Chem. Intermed.*, 38, 1091-1099, 2012.
- [24] Ghorbani-Choghamarani, A.; Rabiei, H.; Tahmasbi, B.; Ghasemi, B.; Mardi, F.; *Res. Chem. Intermed.*; In Press, DOI: 10.1007/s11164-015-2399-1, 2016.
- [25] Ghorbani-Choghamarani, A.; Azadi, G.; *RSC Adv.*, 5, 9752-9758, 2015.
- [26] Havasi, F.; Ghorbani-Choghamarani, A.; Nikpour, F.; *Microporous Mesoporous Mater.*, 224, 26-35, 2016.
- [27] Ghorbani-Choghamarani, A.; Tahmasbi, B.; *New J. Chem.*, 40, 1205-1212, 2016.
- [28] Hajjami, M.; Ghorbani-Choghamarani, A.; Ghafouri-Nejad, R.; Tahmasbi, B.; *New J. Chem.*, In Press, DOI 10.1039/C5NJ03546E, 2016.
- [29] Labade, V. B.; Shinde, P. V.; Shingare, M. S.; *Tetrahedron Lett.*, 54, 5778-5780, 2013.
- [30] Davoodnia, A.; Allameh, S.; Fakhari, A. R.; Tavakoli-Hoseini, N.; *Chin. Chem. Lett.*, 21, 550-553, 2010.
- [31] Ghashang, M.; Azizi, K.; Moulavi-Pordanjani, H.; Shaterian, H. R.; *Chin. J. Chem.*, 29, 1617-1623, 2011.
- [32] Poor Heravi, M. R.; Mehranfar, S.; Shabani, N.; *C.R.Chimie*, 17, 141-145, 2014.
- [33] Donelson, J. L.; Gibbs, R. A.; De, S. K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 256, 309-311, 2006.
- [34] Hong, M.; Cai, C.; Yi, W. B.; *J. Fluorine Chem.*, 131, 111-114, 2010.
- [35] Sheik Mansoor, S.; Aswin, K.; Logaiya, K.; Sudhan, S.P.N.; *Arabian J. Chem.*, In Press, doi:10.1016/j.arabjc.2012.10.017, 2012.

Synthesis of dopamine sulfamic acid immobilized on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and its application as recoverable nanocatalyst for the synthesis of polyhydroquinoline and 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one derivatives

A. Ghorbani-Choghamarani^{1,*}, L. Shiri², B. Tahmasebi³, B. Ghasemi⁴ and E. Saeidipour⁴

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Ilam, Ilam, Iran
2. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Ilam, Ilam, Iran
3. PhD Student of Organic Chemistry, Faculty of Science, University of Ilam, Ilam, Iran
4. Masters of Organic Chemistry, Faculty of Science, University of Ilam, Ilam, Iran

Received: September 2015, Revised: November 2015, Accepted: December 2015

Abstract: 2,3-Dihydroquinazolinone and polyhydroquinoline derivatives have been reported to possess a wide range of pharmaceutical activities or can be converted to some compounds with similar properties. Dopamine sulfamic acid immobilized on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles (DSA@MNPs) as an efficient and magnetically reusable nanocatalyst has been reported for the clean synthesis of polyhydroquinoline and 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones derivatives, with short reaction times in good to excellent yields in ethanol. After completing reaction the catalyst was easily separated with the assistance of an external magnetic field from the reaction mixture and reused for several consecutive runs without significant loss of their catalytic efficiency. The nanomagnetic catalyst was characterized by FT-IR spectroscopy, TGA, XRD, VSM, TEM, and SEM. The most important advantages of this article are use of non-toxic materials, environmentally benign procedure, and simplicity in the work up of products.

Keywords: Magnetic nanoparticle, Sulfamic acid, Polyhydroquinoline, 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones, Dopamine