

سنتز کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبالت فریت - هیدروکسی آپاتیت و کاربرد آن در تهیه ترکیبات اسپيرواکسیندول ها

محمدعلی ناصری^{*}، بتول ذاکری نسب، اعظم حبیب الهی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

چکیده: در این پژوهش با توجه به اهمیت استفاده از نانوکاتالیست ها در واکنش های آلی، کمپلکس سالن مس تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی کبالت فریت- هیدروکسی آپاتیت سنتز و با استفاده از روش های مختلف از جمله FT-IR، SEM، XRD، ICP و غیره شناسایی گردید. فعالیت کاتالیزگر در واکنش چند جزئی به منظور سنتز مشتقات اسپيرواکسیندول بررسی شد و محصولات با بازده بالا تهیه گردید. عدم استفاده از حلال های سمی، سهولت بازیافت و قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزگر و عدم تشکیل محصولات جانبی، از مزایای این روش می باشد.

واژگان کلیدی: کاتالیزگر، کمپلکس سالن، نانوذرات مغناطیسی، نانو کمپلکس ها، اسپيرواکسیندول ها.

manasseri@birjand.ac.ir

۱- مقدمه

شیف باز مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۵و۶]. این نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی به دلیل خواص منحصر به فرد خود مانند سطح در دسترس بالا، پایداری حرارتی عالی و جداسازی آسان (با استفاده از آهنربای خارجی) مورد توجه هستند [۷و۸].

استفاده از هیدروکسی آپاتیت (HAP) به عنوان یک ماده کاتالیزگر سبز در شیمی آلی در واقع به دلیل خواص متنوع، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. هیدروکسی آپاتیت علاوه بر زیست فعالی، دارای ویژگی های برجسته ای چون حالیت کم در آب، زیست سازگاری، در دسترس بودن، پایداری بالا در هر دو شرایط احیا کننده و اکسید کننده، غیر سمی بودن و سهولت سنتز با مواد اولیه ارزان است [۹ و ۱۰]. این ماده دارای جایگاه های فعالی مانند گروه های هیدروکسیل کلسیم یا فسفات به عنوان محل های اسید لوئیس یا برونستد است که باعث می شود به عنوان کاتالیزگر به کار روند [۱۱-۱۴].

کمپلکس شیف باز فلزی، ترکیبی است که به علت دارا بودن ویژگی های جالب فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای وسیع در بعضی عرصه های علمی، نظر بسیاری از محققان را جلب کرده است. وجود فلزات واسطه با لیگاند شیف باز چند دندانه جهت ساخت کمپلکس فلزی بستر مساعد و مناسبی را برای ترکیب خصلت های شیمیایی، مغناطیسی، نوری، الکترونیکی و اکسایش- کاهش کمپلکس های فلزی با مولکول های آلی ارائه می دهد. کمپلکس های شیف باز مولکول های پایدارتر از شیف بازهای کمپلکس نشده هستند، این کمپلکس ها مصارف و کاربردهای بسیار زیاد، مهم و کلیدی در زمینه هایی مانند شیمی دارویی، حسگرهای زیستی، سلول های خورشیدی، بیوشیمی، علم مواد و سنتز کاتالیزگرها دارند [۱-۴]. این کاربردها اهمیت این نوع سیستم لیگاند و کمپلکس فلزی آن را نمایان می کند. در سال های اخیر، استفاده از نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی کمپلکس

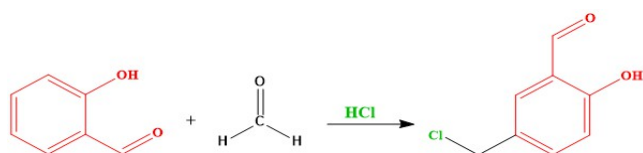
مرک تهیه شده‌اند. پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک کنترل شد.

دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PANalytical X'pert Pro MPD با تابش α -Cu و طول موج $1/5406 \text{ \AA}$ ، دستگاه طیف سنج مادون قرمز-تبدیل فوری (FT-IR) مدل PerkinELM، دستگاه TGA L001، دستگاه VSM مدل MDKB، دستگاه آنالیز کمی عناصر با استفاده از پاشندگی انرژی اشعه ایکس (FESEM-EDS) مدل TESCAN MIRA 3 LMU، دستگاه ^1H NMR و ^{13}C NMR (Avance-400) Bruker.

۲-۲- سنتز کاتالیزگر کمپلکس سالن مس تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت (CoFe₂O₄@HAP@Cu Salen)

۲-۲-۱- سنتز ۵-کلرو متیل-۲-هیدروکسی بنزالدهید

۴/۰۷۳ میلی‌مول سالیسیل آلدهید، ۱۸ میلی‌لیتر فرمالدهید (۲۴۲ میلی‌مول) و ۲۵۵ میلی‌لیتر HCl در بالن ریخته و در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا واکنش مربوطه انجام شود (طرح واره ۲). رسوب حاصل استخراج شده و در دی اتیل اتر حل شد. پس از آن سدیم سولفات بدون آب اضافه گردید و محلول با کاغذ صافی، صاف شد. در مرحله نهایی رسوب بدست آمده در پترلیوم اتر داغ حل شد تا تبلور مجدد صورت گیرد و رسوب خالص بدست آید.



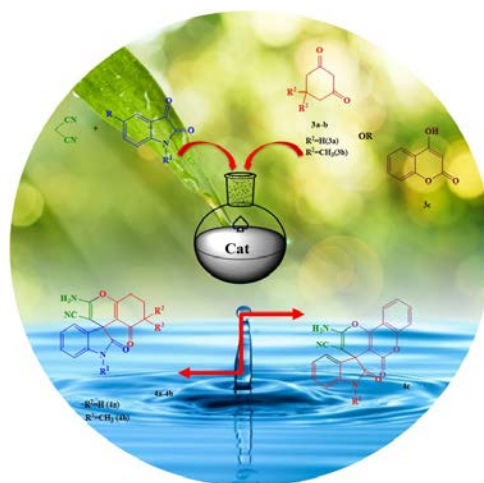
طرح واره ۲. سنتز ۵-کلرو متیل-۲-هیدروکسی بنزالدهید.

۲-۲-۲- سنتز نانو ذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت

در یک بالن ۲/۳ گرم کبات (II) نیترات ۶ آبه (۷/۸۹ میلی‌مول)، ۵ گرم آهن (III) نیترات ۹ آبه (۱۲/۳۷ میلی‌مول)، به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. ۵۵

ترکیبات هتروسیکل دسته ای از ترکیبات با خواص ویژه و با منشاء طبیعی هستند. در میان سیستم‌های حلقه هتروسیکل مختلف، ترکیبات هتروسیکل نیتروژن فراوان‌تر از دیگر ترکیبات هتروسیکل در طبیعت یافت می‌شوند. هتروسیکل‌های نیتروژن در ویتامین‌ها، آلکالوئیدها، هورمون‌ها، طیف وسیعی از آنتی‌بیوتیک‌ها مانند پنی‌سیلین، سفالوسپورین و ترکیبات طبیعی متعددی وجود دارند [۱۵ و ۱۶]. همچنین ترکیبات هتروسیکل کاربردهای قابل توجهی در علم مواد مانند حسگرها، مواد فلورسنت، مواد رنگزا و دستگاه‌های مولکولی دارند. مایعات یونی که دارای حلقه هتروسیکل نیتروژن هستند، می‌توانند هم به عنوان کاتالیزگرهای سازگار با محیط زیست و هم به عنوان حلال عمل کنند [۱۷ و ۱۸].

در ادامه فعالیت‌های تیم تحقیقاتی دکتر ناصری و همکارانش در زمینه سنتز نانو کاتالیزگرها [۱۹-۲۸]، در این پژوهش کاتالیزگر کمپلکس سالن مس تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت سنتز و شناسایی گردید. سپس برای بهبود سرعت و بازده واکنش سنتز مشتقات اسپرواکسیندول‌ها استفاده گردید (طرح واره ۱).



طرح واره ۱. سنتز مشتقات اسپرواکسیندول‌ها در حضور کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها مورد استفاده

مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده از جمله کبات (II) نیترات ۶ آبه، آهن (III) نیترات ۹ آبه، فسفریک اسید و آمونیاک از شرکت

استات مس ۴ آبه (۱ میلی مول)، اضافه گردید و این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت تحت گاز آرگون بازروانی شد. رسوب بدست آمده توسط آهنربای مغناطیسی جدا گردید و چهار مرتبه با اتانول شستشو داده شد. کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک گردید تا کمپلکس سالن مس تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت تهیه شود.

۳- بحث و نتایج

در این پژوهش کمپلکس $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Salen Cu}$ طی چند مرحله به عنوان یک سیستم نانومغناطیس سنتز گردید. ابتدا از واکنش کبات (II) نیترات ۶ آبه، آهن (III) نیترات ۹ آبه با هیدروکسید سدیم نانوذرات کبات فریت سنتز گردید. در مرحله بعد به نانوذرات کبات فریت، کلسیم نیترات ۴ آبه، آمونیاک و اسید فسفریک اضافه شد تا نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت بدست آید. سپس ۵-کلرومتیل-۲-هیدروکسی بنزالدهید و ۲،۱-دی آمینو سیکلو هگزان روی سطح نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت قرار داده شد. در مرحله بعد ۲-هیدروکسی بنزالدهید به مخلوط واکنش اضافه شد تا شیف باز مورد نظر تهیه گردد. سرانجام با افزودن استات مس ۴ آبه، کمپلکس سالن مس تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت سنتز گردید (طرح واره ۳ و ۴).

۳-۱- شناسایی کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت

کاتالیزگر سنتز شده با روش های مختلفی مانند FT-IR، ICP، FESEM-EDS و XRD شناسایی شد.

طیف های FT-IR نانوذرات CoFe_2O_4 ، $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}$ و کمپلکس $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Salen Cu}$ در شکل ۱ آورده شده است. نوار موجود در حدود $598/13 \text{ cm}^{-1}$ که در هر سه طیف دیده می شود، مربوط به ارتعاشات خمشی یون های PO_4^{3-} می باشد. همچنین نوارهای موجود در محدوده $1038/66 \text{ cm}^{-1}$ که در طیف $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}$ و کمپلکس

میلی لیتر محلول سود (۳ مولار) قطره قطره به محلول قبلی اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار داده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت تحت گاز آرگون قرار گرفت. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول کلسیم نیترات ۴ آبه ($8/35$ میلی مول) به ظرف واکنش اضافه شد. محلول NH_3 قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد تا pH محلول به ۱۱ برسد. بعد از آن ۱۰ میلی لیتر H_3PO_4 (۵/۵ مولار) قطره قطره اضافه گردید و پس از ۵۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد توسط همزن مغناطیسی هم زده شد تا رسوب $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}$ MNPs تولید شود. رسوب بدست آمده توسط آهنربا جدا شد و با آب بدون یون تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد و در نهایت به مدت ۶ ساعت در آن خلاء در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد خشک گردید تا نانوذرات کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت به دست آید.

۲-۲-۳- سنتز سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت

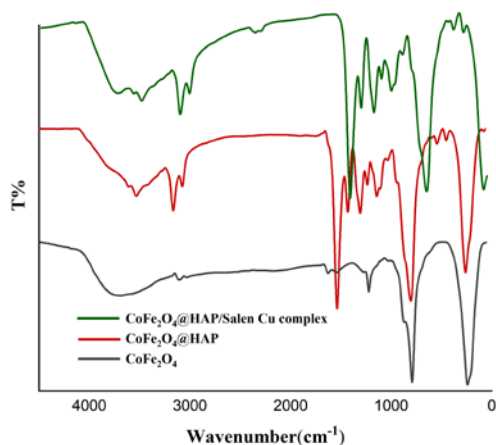
۰/۲۵ گرم HAP پوشش داده شده روی $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{MNP}$ در ۵ میلی لیتر اتانول به مدت ۱ ساعت پراکنده گردید. ۰/۴۲۵ گرم ۵-کلرومتیل-۲-هیدروکسی بنزالدهید ($2/49$ میلی مول) اضافه گشت و مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. رسوب حاصل در دمای محیط بدون هم زدن قرار گرفت تا سرد شود، سپس ۰/۰۸۷ میلی لیتر ۱ و ۲ دی آمینو سیکلو هگزان ($0/66$ میلی مول) در اتانول حل نموده و قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس ۰/۰۸۷ میلی لیتر ۲-هیدروکسی بنزالدهید ($0/84$ میلی مول) اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت بازروانی شد تا سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت به دست آید.

۲-۲-۴- سنتز کمپلکس سالن مس تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت

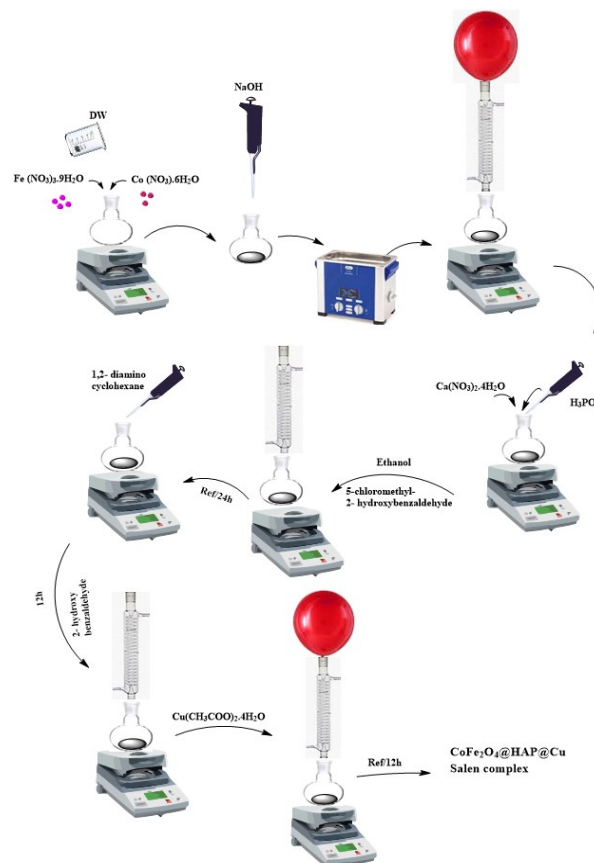
جهت سنتز کمپلکس سالن مس تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت-هیدروکسی آپاتیت، به مخلوط واکنش

CoFe₂O₄@HAP@Cu Salen
ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن یونهای PO₄³⁻ می باشد. وجود پیک ۱۳۸۳/۵۵ cm⁻¹ در این دو طیف مشخصه ارتعاشات کششی متقارن CO₃²⁻ است. از طرف دیگر، نوارهای دیده شده در محدوده ۳۳۵۴/۶۴ cm⁻¹ به ارتعاش کششی گروههای OH اختصاص داده شد. نوارهای FT-IR کمپلکس سالن CoFe₂O₄@HAP@Cu در ۱۴۵۰-۱۵۵۰ cm⁻¹ به دلیل ارتعاشات کششی پیوندهای C=C حلقه فیل است. همچنین ارتعاش گروه آزومتین (C=N) در ۱۶۲۸/۶۲ cm⁻¹ در دو طیف CoFe₂O₄@HAP@Salen Cu و CoFe₂O₄@HAP مشاهده شد. در طیف CoFe₂O₄@HAP@Salen Cu پیوند کئوردیناسیونی فلز با عناصر، پیکها به سمت راست جابجا شده‌اند.

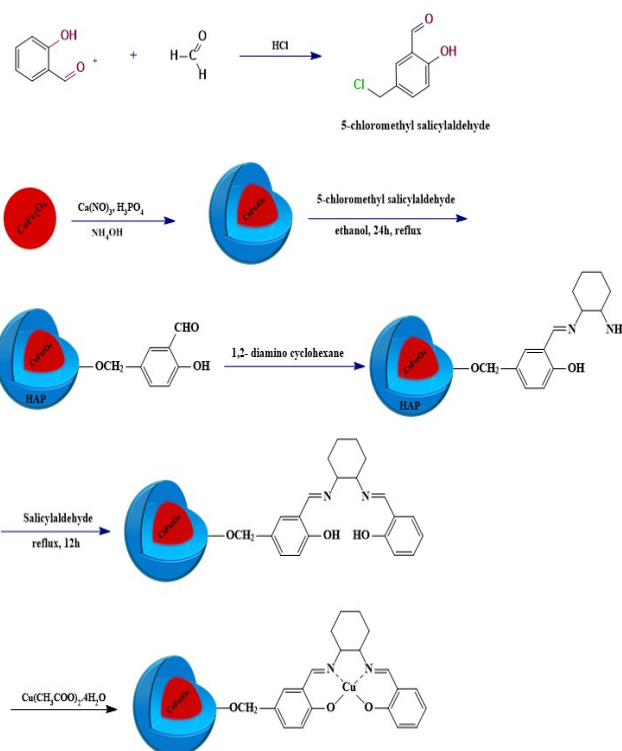
الگوی پرتو ایکس پودری ثبت شده برای نمونه نانوذرات مغناطیسی کمپلکس سالن CoFe₂O₄@HAP@Cu در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوهای XRD نانوذرات کمپلکس سالن CoFe₂O₄@HAP@Cu سنتز شده، چندین پیک نسبتاً قوی را در ناحیه ۲۰ تا ۸۰ درجه نشان می‌دهند که کاملاً مشابه الگوهای نانوذرات کمپلکس سالن CoFe₂O₄@HAP@Cu گزارش شده توسط گروههای دیگر است. پیکهای اصلی واضح و مشخص در دو تتای ۰°/۳۲، ۰°/۳۹، ۰°/۴۹، ۰°/۵۳، ۰°/۹۷۷، ۰°/۴۹/۴۵۷، ۰°/۳۵/۶۶۱، ۰°/۳۵/۶۶۱، ۰°/۳۰/۳۵۷ HAP (JCPDS No.073-0293) می باشد [۲۹]. علاوه بر این، پیکهای موجود در دو تتاهای ۰°/۴۳/۴۵۷، ۰°/۵۷/۵۱۷ و ۰°/۶۳/۱۵۷ مربوط به حضور CoFe₂O₄



شکل ۱. طیفهای FT-IR مربوط به CoFe₂O₄، CoFe₂O₄@HAP و کمپلکس CoFe₂O₄@HAP@Salen Cu



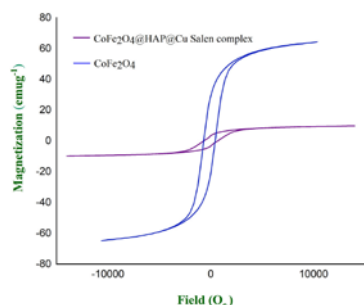
طرح واره ۳. مراحل آزمایشگاهی سنتز کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبالت فریت- هیدروکسی آپاتیت.



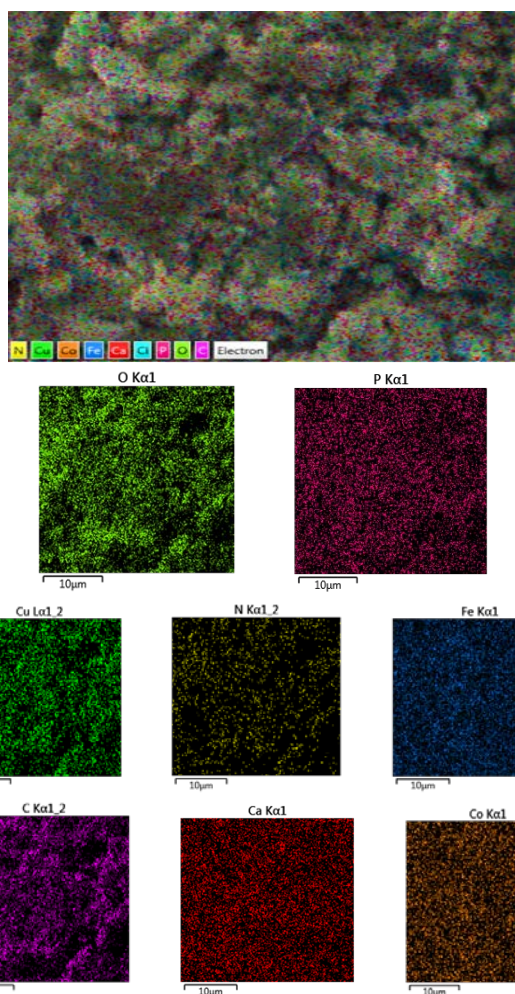
طرح واره ۴. واکنش سنتز کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبالت فریت- هیدروکسی آپاتیت.

تصویر FESEM از کاتالیزگر به وضوح شکل کروی آن را اثبات می کند (شکل ۵). علاوه بر این، اندازه ذرات کاتالیزگر در مقیاس نانو به طور میانگین طبق نرم افزار اندازه گیری، ۳۸/۶۶ نانومتر تشخیص داده شد.

برای یافتن مقدار حضور مس در نانوذرات از روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) استفاده شد. آنالیز ICP کاتالیزگر نشان داد که



شکل ۳. طیف های VSM نانوذرات CoFe_2O_4 و کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP@Cu$.

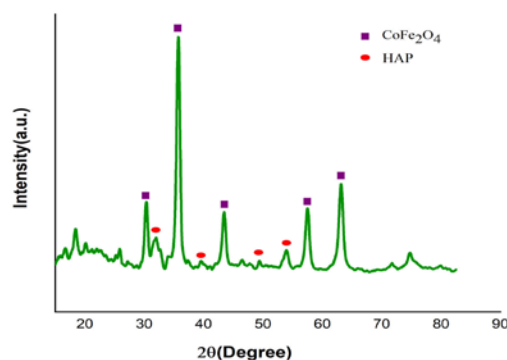


شکل ۴. نقشه برداری عنصری EDS از کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP@Cu$.

این نتایج تشکیل کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP$ را تأیید می کند. بازتاب های اضافی در الگوی پراش اشعه ایکس مشاهده نمی شود. اندازه متوسط ساختار بلوری با استفاده از معادله شرر $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ محاسبه شده است که در آن D اندازه بلورینگی، $k = 0.9$ ضریب تصحیح برای در نظر گرفتن شکل ذرات، β پهنای کامل در نصف حداکثر (FWHM) پیک های تمام صفحات در الگوی XRD، λ طول موج هدف یعنی $1/\lambda = 40.6^\circ$ آنگسترم و θ زاویه براگ است. طبق نتیجه محاسبه شده توسط معادله شرر، مشخص شد که قطر نانوذرات کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP@Cu$ ، ۲۸/۸۵۱ نانومتر می باشد.

در مرحله بعد، خواص مغناطیسی نمونه حاوی جزء مگنتیت توسط یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای ۳۰۰ کلوین بررسی شد (شکل ۳). مقادیر مغناطیس اشباع برای نانوذرات مغناطیسی کبالت فریت و کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP@Cu$ به ترتیب 68 و 11 emu g^{-1} بدست آمده است. مقدار بدست آمده برای کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP@Cu$ پایین تر از مقدار بدست آمده برای نانوذرات کبالت - فریت است که این کاهش به دلیل وجود لایه هیدروکسی آپاتیت و کمپلکس سالن در سطح نانوذرات می باشد. آنالیز نقشه برداری عنصری با استفاده از طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS) از کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP@Cu$ (شکل ۴) نشان می دهد که نانوذرات مس تقریباً به طور یکنواخت و بدون تجمع توزیع شده اند.

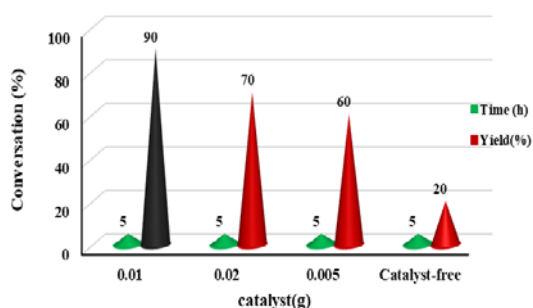
شکل ذرات، ریخت شناسی سطح و توزیع اندازه کمپلکس سنتز شده $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP@Cu$ Salen توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) تخمین زده شد.



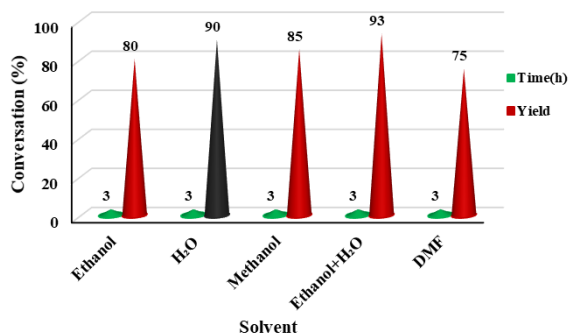
شکل ۵. آنالیز XRD کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@HAP@Cu$.

برای تعیین مقدار بهینه حلال، واکنش در مقادیر مختلف آب (۱)، ۲ و ۳ میلی لیتر و بدون حلال) به عنوان حلال و در حضور ۰/۰۱ گرم کاتالیزگر $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$ Salen در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد انجام شد. نتایج نشان داد مقدار ۲ میلی لیتر حلال آب بهترین بازده را برای سنتز اسپیرواکسیندول ایجاد می کند (شکل ۸).

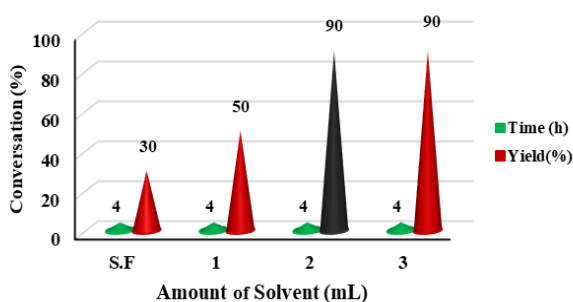
در مرحله بعد برای بهینه سازی دما، دماهای مختلف (۲۵، ۵۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد) در واکنش دیمدون (۱ میلی مول)، مالونیتریل (۱ میلی مول) و ایزاتین (۱ میلی مول) در حلال آب (۲ میلی لیتر) و در حضور ۰/۰۱ گرم مقدار کاتالیزگر $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$ Salen مورد بررسی قرار گرفت. نتایج



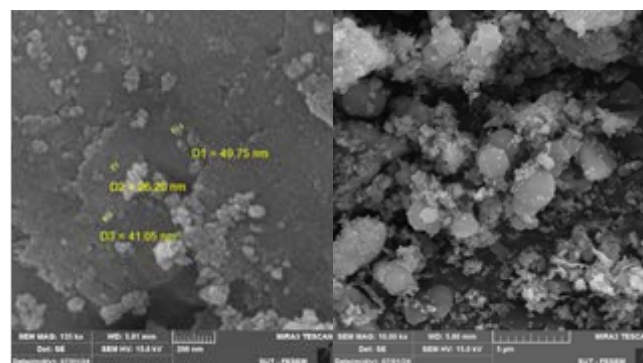
شکل ۶ تأثیر مقدار نانوکاتالیزگر بر سنتز اسپیرواکسیندول ها توسط کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$.



شکل ۷ تأثیر حلال بر سنتز اسپیرواکسیندول ها توسط کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$.



شکل ۸ تأثیر مقدار حلال بر سنتز اسپیرواکسیندول ها توسط کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$.



شکل ۵ تصویر FESEM نانوذرات کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$.

۰/۱۰۵ میلی مول مس روی ۱ گرم کاتالیزگر بارگذاری شده است.

۲-۳- سنتز اسپیرواکسیندول ها در حضور کاتالیزگر کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$

جهت بررسی خواص کاتالیزگری نانوذرات سنتز شده، تهیه اسپیرواکسیندول ها مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا جهت بهینه سازی، واکنش ایزاتین (۱ میلی مول)، مالونیتریل (۱ میلی مول) و دیمدون (۱ میلی مول) به عنوان واکنش مینا در نظر گرفته شد و تأثیر مقدار کاتالیزگر مورد استفاده، دما، حلال و مقدار حلال برای این واکنش بررسی گردید.

به منظور بهینه کردن مقدار کاتالیزگر در سنتز اسپیرواکسیندول، واکنش مینا در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و در حضور مقادیر مختلف کاتالیزگر بررسی شد. نتایج نشان می دهد که ۰/۰۱ گرم کاتالیزگر بیشترین بازده را ایجاد می کند. کاربرد مقادیر کمتر کاتالیزگر بازده را به شدت کاهش می دهد. همچنین استفاده از مقادیر بالاتر کاتالیزگر تغییر چشمگیری را در بازده واکنش ایجاد نمی کند. به منظور بررسی نقش نانوذرات مغناطیسی کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$ ، واکنش مینا در غیاب کاتالیزگر نیز انجام شد و تنها ۲۰٪ بازده به دست آمد (شکل ۶).

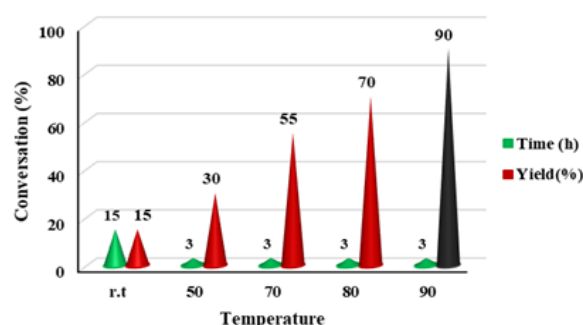
برای تعیین مناسب ترین حلال، واکنش مینا در حضور ۰/۰۱ گرم کاتالیزگر در حلال های مختلف انجام شد. نتایج واکنش نشان داد بیشترین بازده در حلال آب بدست می آید. علاوه بر بازده بالا، حلال آب به دلیل قیمت پایین، غیر سمی بودن (اصول شیمی سبز) و دسترس پذیری بالا به عنوان حلال مناسب برای این واکنش انتخاب می گردد (شکل ۷).

نشان داد واکنش در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد بیشترین بازده را دارد (شکل ۹).

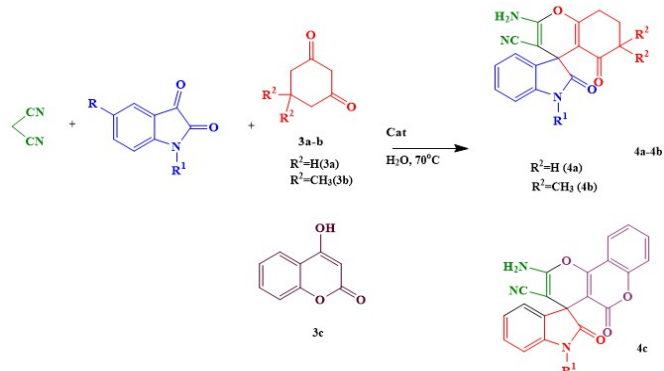
در مرحله بعد، سنتز مشتقات اکسیندول در حضور کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت- هیدروکسی آپاتیت، در شرایط بهینه ۰/۰۱ گرم کاتالیزگر، ۹۰ درجه سانتی گراد و حلال آب مورد بررسی قرار گرفت.

برای تهیه مشتقات اکسیندول مخلوطی از مالونونیتریل (۱ میلی مول)، مشتق ایزاتین (۱ میلی مول) و مشتق دی کربونیل (۱ میلی مول) در حضور کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت- هیدروکسی آپاتیت (۰/۰۱ گرم)، در حلال آب و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد استفاده شد (شماتیک ۵) (جدول ۲). در ابتدای واکنش یک مخلوط نارنجی رنگ به وجود می آید. پس از چند دقیقه تغییر رنگ به قرمز مشاهده می شود. با گذشت زمان و کامل شدن واکنش، مخلوط بی رنگ ایجاد می شود (شکل ۱۰). بعد از کامل شدن واکنش، محصول با خلوص بالا به دست می آید. برای خالص سازی بیشتر از تبلور مجدد در اتانول استفاده می شود. در نهایت، محصولات جداسازی و توسط روش هایی مانند ^1H NMR، FT-IR، ^{13}C NMR شناسایی می گردند. همان طور که مشاهده می شود وجود گروه های الکترون کشنده بر روی ایزاتین باعث کاهش زمان واکنش و افزایش بازده واکنش نسبت به گروه های الکترون دهنده می گردد.

مکانیسم سنتز اسپرواکسیندول در حضور کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبات فریت- هیدروکسی آپاتیت در طرح واره ۶ پیشنهاد گردیده است. در ابتدا برهم کنش بین مس (II) در کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات



شکل ۹. تاثیر دما بر سنتز اسپرواکسیندول ها توسط نانوکمپلکس.



طرح واره ۵. سنتز مشتقات اسپرواکسیندول ها در حضور نانوکمپلکس.

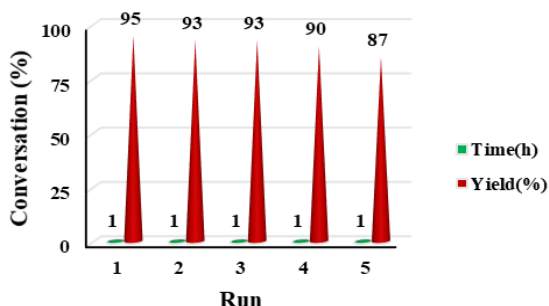
جدول ۲. سنتز مشتقات اسپرواکسیندول ها در حضور کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$

بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	محصول	دی کتون حلقوی	ایزاتین	ردیف
$\text{R}^1 \quad \text{R}$					
۷۵	۱۰	a۴	a۳	H H	۱
۹۸	۱۰	a۴	a۳	NO ₂ H	۲
۹۵	۱۰	a۴	a۳	Br H	۳
۸۵	۱۵	b۴	b۳	H H	۴
۹۰	۱۵	b۴	b۳	NO ₂ H	۵
۹۵	۱۵	b۴	b۳	Br H	۶
۹۸	۳۰	c۴	c۳	H H	۷
۹۵	۳۰	c۴	c۳	NO ₂ H	۸
۹۵	۳۰	c۴	c۳	Br H	۹

شرایط واکنش: کاتالیزگر (۰/۰۱ گرم)، حلال آب (۲ میلی لیتر)، دمای ۹۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۱۰. تغییر رنگ واکنش سنتز اسپرواکسیندول در حضور کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$



شکل ۱۱. بازیافت کمپلکس کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$ در واکنش سنتز اسپيرواکسیندول ها.

گرفته شد. زمان کوتاه، شرایط ملایم واکنش، جداسازی آسان و بازده عالی از مزایای این نانوکاتالیزگر هستند. این کاتالیزگر به راحتی توسط میدان مغناطیسی خارجی بازیابی می شود و بدون کاهش قابل توجه در فعالیت، دوباره مورد استفاده قرار می گیرد.

تشکر و قدردانی

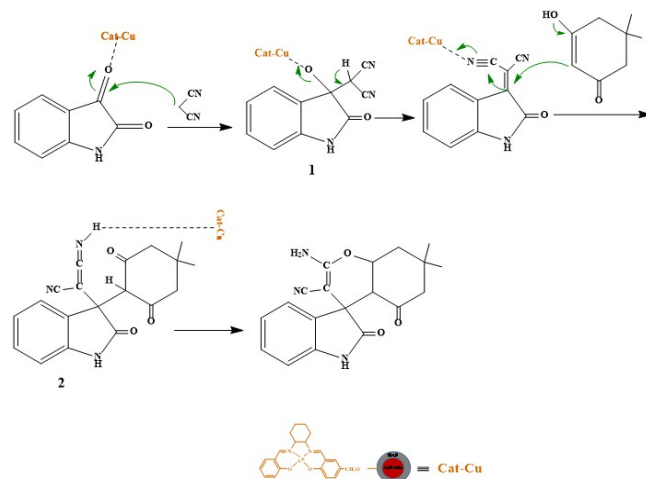
از دانشگاه بیرجند به دلیل حمایت های مالی و فراهم کردن زمینه پژوهشی تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. A. Prakash and D. Adhikari, Int. J. Chem. Tech. Res 3, 1891 (2011).
2. N. Turan, H. Seymen, B. Gündüz, K. Buldurun, and N. Çolak, Opt. Mater. (Amst). 148, 114802 (2024).
3. B. M. L. Dioso and P. A. Jacobs, J. Catal. 235, 428 (2005).
4. A. Soroceanu and A. Bargan, Crystals 12, 1436 (2022).
5. I. R. Pathan and M. K. Patel, Inorg. Chem. Commun. 158, 111464 (2023).
6. F. Nworie, F. Nwabue, N. Elom, and S. Eluu, J. Basic Appl. Res. Biomed. 2, 295 (2025).
7. M. A. Nasser, M. Shahabi, and A. Allahresani,

مغناطیسی با گروه کربونیل ایزاتین، باعث مثبت تر شدن گروه کربونیل ایزاتین و فعال سازی سایت الکتروفیلی می شود. گروه فعال شده توسط مالونونیتیل مورد حمله نوکلئوفیلی قرار گرفته و حدواسط (۱) به دست می آید. در مرحله بعد با نوکلئوفیل دوم (دیمدون) وارد واکنش می شود و حدواسط ایمنی (۲) ایجاد می گردد. گروه ایمنی حدواسط ایجاد شده توسط کاتالیزگر فعال می شود و مورد حمله اکسیژن قرار گرفته و با انجام واکنش درون مولکولی حلقه اسپيرواکسیندول ایجاد می شود.

در مرحله بعد بازیابی نانوکمپلکس معرفی شده مطالعه شد. به این ترتیب که پس از کامل شدن واکنش، نانوذرات کمپلکس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی کبالت فریت-هیدروکسی آپاتیت به وسیله آهن ربا از مخلوط واکنش جدا شده و توسط اتیل استات شسته و تحت خلا خشک گردید. کاتالیزگر بازیافتی را می توان چندین مرتبه در سنتز اسپيرواکسیندول استفاده نمود. نتایج نشان می دهد که بازده محصول پس از پنج بار استفاده متوالی، کاهش چندانی نیافته است. کاتالیزگر سنتز شده قابل بازیافت است و امکان استفاده مجدد از آن بدون کاهش محسوسی در فعالیت کاتالیزگر وجود دارد (شکل ۱۱).



طرحواره ۶ مکانیسم پیشنهادی برای سنتز اسپيرواکسیندول در حضور کمپلکس سالن $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$.

۴- نتیجه گیری

کمپلکس مس سالن تثبیت شده بر روی نانوذرات فریت کبالت-هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک نانوکاتالیزگر کارآمد جدید برای سنتز سازگار با محیط زیست اسپيرواکسیندول ها در آب به کار

22. M. A. Nasser, F. Kamali, and B. Zakerinasab, RSC Adv. 5, 26517 (2015).
23. M. A. Nasser and B. Zakerinasab, Res. Chem. Intermed. 41, 5261 (2015).
24. M. A. Nasser, B. Zakerinasab, and S. Kamayestani, J. Appl. Chem. 2015, 743094 (2015).
25. S. Sheikh, M. A. Nasser, A. Allahresani, and R. S. Varma, Sci. Rep. 12, 17986 (2022).
26. S. Sheikh, M. A. Nasser, M. Chahkandi, A. Allahresani, and O. Reiser, J. Hazard. Mater. 400, 122985 (2020).
27. K. Hemmat, M. A. Nasser, A. Allahresani, and S. Ghiami, J. Organomet. Chem. 903, 120996 (2019).
28. M. A. Nasser, B. Zakerinasab, and S. Kamayestani, J. Iran. Chem. Soc. 12, 1457 (2015).
29. C. García, C. García, and C. Paucar, Inorg. Chem. Commun. 20, 90 (2012).
30. F. Foroughi, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, J. Amighian, and A. Saffar-Teluri, Ceram. Int. 41, 6844 (2015).
- RSC Adv. 13, 22158 (2023).
8. M. Kazemnejadi, M. A. Nasser, S. Sheikh, Z. Rezazadeh, and S. A. A. Gol, RSC Adv. 11, 15989 (2021).
9. K. Sangeetha, M. Ashok, and E. K. Girija, Ceram. Int. 45, 12860 (2019).
10. M. Rastgordani and J. Zolgharnein, Mater. Sci. Eng. B 290, 116290 (2023).
11. X. Xiao, L. Yang, D. Zhou, J. Zhou, Y. Tian, C. Song, and C. Liu, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 555, 548 (2018).
12. A. Saffar-Teluri, RSC Adv. 5, 70577 (2015).
13. N. Razavi and B. Akhlaghinia, New J. Chem. 40, 447 (2016).
14. F. Mohandes and M. Salavati-Niasari, Mater. Sci. Eng. C 40, 288 (2014).
15. E. Kabir and M. Uzzaman, Results Chem. 4, 100606 (2022).
16. A. M. Escobar, G. Blustein, R. Luque, and G. P. Romanelli, Catalysts 11, 291 (2021).
17. F. M. Alshareef, J. S. Algethami, M. A. M. Alhamami, E. H. Alosaimi, H. M. Al-Saidi, and S. Khan, J. Environ. Chem. Eng. 11, 114110 (2024).
18. A. Kumar and A. Mishra, J. Exp. Zool. India 26, (2023).
19. M. A. Nasser, B. Zakerinasab, and M. M. Samieadel, RSC Adv. 4, 41753 (2014).
20. H. Hassani, M. A. Nasser, B. Zakerinasab, and F. Rafiee, Appl. Organomet. Chem. 30, 408 (2016).
21. H. Hassani, B. Zakerinasab, M. A. Nasser, and M. Shavakandi, RSC Adv. 6, 17560 (2016).



Synthesis of a salen complex supported on cobalt ferrite-hydroxyapatite magnetic nanoparticles and its application in the preparation of spirooxindole compounds

Mohammad Ali Nasseri*, Batol Zakerinasab, Azam Habibollahi

Department of Chemistry, College of Sciences, University of Birjand, Birjand, Iran.

Abstract: In this study, considering the importance of nanocatalysts in organic reactions, a copper salen complex supported on cobalt ferrite-hydroxyapatite magnetic nanoparticles ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HAP}@\text{Cu}$ Salen Complex) was synthesized and characterized using various techniques including FT-IR, SEM, ICP, XRD, etc. The activity of the catalyst in a multicomponent reaction was investigated for the synthesis of spirooxindole derivatives, and high-yield products were prepared. The absence of toxic solvents, easy recycling and reusability of the catalyst, and no formation of by-products are the advantages of this method.

Keywords: Catalyst, Salen complex, Magnetic nanoparticles, Nanocomplexes, Spirooxindoles.