



سنتر تک ظرفی از برخی ترکیبات آلی هتروسیکلی توسط نانو ذرات مغناطیسی و کاربرد آن در الکتروسنتر نانو ذرات نقره

آرزو کروژدهی^۱، سید هاشم اخلاقی^{۲*}، مهدی بقایری^۳، بهروز ملکی^۴

^۱دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

^۲گروه شیمی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران

^۳گروه شیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

^۴گروه شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۲/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۵/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۶/۰۳

چکیده

ترکیبات هتروسیکلیک زیرمجموعه‌ای از ترکیبات حلقوی‌اند که در آن اتم‌های سازنده حلقه، از دو یا چندگونه مختلف از اتم‌ها تشکیل شده باشد. شیمی هتروسیکلیک بخش مهمی از شیمی آلی می‌باشد که به بررسی خواص، روش‌های تولید و واکنش‌های ترکیبات هتروسیکل می‌پردازد. در میان ترکیبات هتروسیکل، پیران‌ها جزء مهم‌ترین و با ارزش‌ترین دسته از هتروسیکل‌ها هستند که کاربرد زیادی در بحث دارویی و درمانی دارند. در این پروژه سه ترکیب از مشتقات پیران‌ها تحت شرایط دمایی و رفلکس سنتر شدند که هدف از سنتر این مشتقات این است که نانو ذره نقره را روی سطح الکتروود GCE تنها نگه داریم و بصورت پراکندگی بالا سنتر کنیم طوری که شدت جریان الکتروکاتالیزی نقره کاهش پیدا نکند.

واژه های کلیدی: ترکیبات آلی هتروسیکلی، الکتروسنتر، نانو ذرات نقره.

۱. مقدمه

تولید محصولات و فراورده های شیمیایی به روش صنعتی مشکلاتی را از طریق پخش آلاینده های سنگین و سمی، برای سلامتی انسان و آلودگی محیط زیست به همراه دارد. برای جلوگیری از این اثرات منفی، از تکنیک شیمی سبز که یک تکنیک کارآمد و

*معهده دار مکاتبات: هاشم اخلاقی

نشانی: گروه شیمی، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران

پست الکترونیک: E-mail: sh_akhlaghi@iaus.ac.ir

تلفن: ۰۵۱۴۱۴۴۲۵۲۵

مقرون به صرفه از نظر اقتصادی می‌باشد، بهره برداری می‌شود [۱]. در این تکنیک از حلال‌ها و کاتالیزورهای سبز و قابل بازیافت و ایمن در واکنش‌های شیمیایی و محصولات تولیدی استفاده می‌گردد. این عامل سبب کاهش آلودگی محیط زیست می‌گردد [۲]. واکنش‌های چند جزئی به‌عنوان یک ابزار کارآمد و قدرتمند در شیمی آلی مدرن توسعه یافته‌اند، زیرا با این روش به‌صورت بسیار سریع و کارآمد بدون جداسازی حدواسط‌ها می‌توان مولکول‌های پیچیده آلی را از مواد اولیه ساده و در دسترس سنتز نمود [۳-۵]. این روش به‌عنوان فرایندی در حال پیشرفت و توسعه برای تهیه ترکیبات دارویی است و به بسیاری از ترکیبات شیمیایی با تنوع ساختاری امکان توسعه می‌دهد. بنابراین این واکنش‌ها که باعث تغییر و تحول اساسی در سنتز همه محصولات طبیعی شده، با سرعت زیادی در طول چند دهه گذشته در حال گسترش است. تا به امروز واکنش‌های سه‌جزئی و چهار جزئی معروف شده‌اند، در صورتی که نمونه‌هایی از واکنش‌های مراتب بالاتر که در آن بیشتر از پنج جزء در ظرف واکنش باهم ترکیب می‌شوند به شکل قابل ملاحظه‌ای کمتر بررسی شده است [۶]. این واکنش‌ها برای تهیه مولکول‌های کوچک شبه دارویی در صنایع کاربرد دارد [۷]. از مزایای این روش نسبت به روش‌های دیگر، استفاده از مواد اولیه در دسترس، هزینه پایین آن، روش کار ساده و آسان، کاربرد گسترده، تنوع بالا می‌باشد [۸-۱۸]. به دلیل مزایای ذکر شده در این پژوهش از سنتز تک ظرف ۳ جزئی استفاده شده است. ترکیبات تترا هیدرو بنزو [b] پیران یکی از خانواده پیران‌ها بوده و جزء ترکیبات شش عضوی ناجور حلقه‌ها می‌باشند که به دلیل خواص بیولوژیکی و دارویی آن‌ها مورد توجه بسیار زیادی در بحث صنعت و پژوهش قرار گرفته است [۱۹]. از این ترکیب در سنتز داروهای وارفارین ماده ضد انعقاد خون [۲۰] و همچنین به عنوان داروهای ضد سرطان و ضد میکروب [۲۱] و مواد فعال نوری [۲۲] استفاده می‌شود.

هدف از این تحقیق، سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران به روش تک ظرف سه جزئی بوده که از آن به عنوان یک ماده کارآمد جهت سنتز نانوذرات نقره به روش الکتروشیمیایی استفاده گردید [۲۳].

۲. مواد و روش‌ها

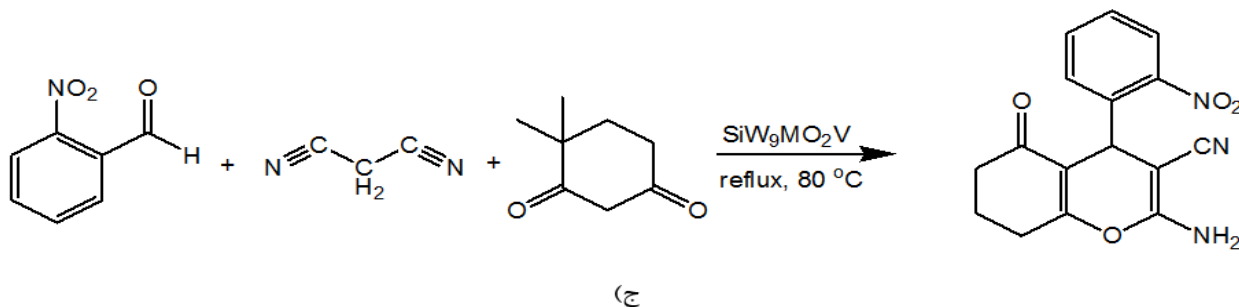
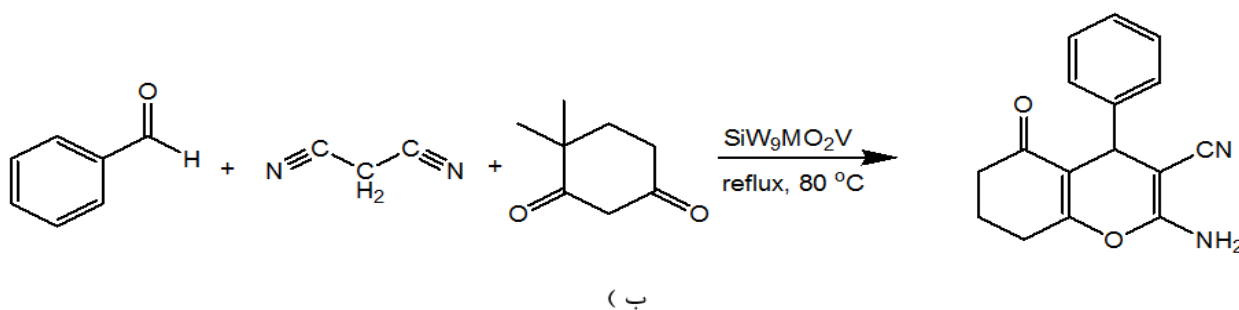
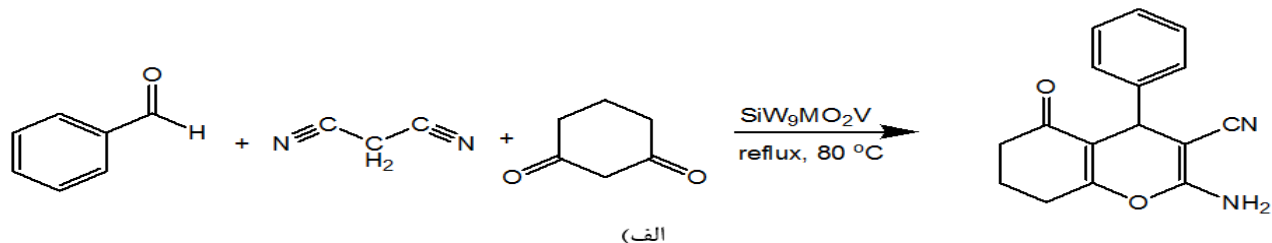
۲-۱. مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه از شرکت مرک می‌باشد. دستگاه‌های ترازوی تجزیه‌ای از شرکت سارتریوس، دستگاه پلاروگرافی، pH متر، الکتروود کربن شیشه‌ای، سل سه الکتروود و الکتروود مرجع $\text{Ag/AgCl/KCl (0.3M)}$ از شرکت متروهم سوئیس تهیه گردیده است. حمام التراسونیک از شرکت پارس نهند ایران استفاده شده است. از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای ثبت تصاویر و از دستگاه‌های FT-IR و NMR برای ثبت پیک‌ها استفاده شده است.

۲-۲. سنتز تترا هیدرو بنزو [b] پیران‌ها و مشتقات آنها با کاتالیزور هتروپولی اسید $H_9[\alpha\text{-SiW}_9V_2MoO_4]$

از تراکم سه جزئی و تک ظرفی آلدهیدهای آروماتیک (بنز آلدهید و ۲-نیترобенز آلدهید) به میزان ۱ میلی مول و مالونیتریل به میزان ۲ میلی مول و ترکیبات ۱ و ۳ سیکلو هگزادیون و دیمدون به میزان ۱ میلی مول و در حضور کاتالیزور هتروپولی اسید

($SiW_9MO_{24}V$) و تحت شرایط دمایی و رفلاکس و همزن مغناطیسی به سه شیوه متفاوت و با به کارگیری مشتقات متفاوت استفاده شد. واکنش های انجام شده بطور کلی (در شکل ۱) آورده شده است.



شکل ۱. شمای کلی واکنش بنز آلدهید با الف) مالونیتریل+سیکلوهگزادئون ب) مالونیتریل+دیمدون ج) ۲-نیتروبنز آلدهید+مالونیتریل+دیمدون

۳-۲. نشانندن $AgNO_3$ روی سطح الکتروود کربن شیشه ای (GCE)

در این مرحله ۵ میکرولیتر محلول اصلاحگر سنتز شده روی سطح الکتروود پولیش داده شده قطره گذاری شد و پس از خشک شدن آن الکتروود را در محلول ۲ میلی مولار نقره نیترات ($AgNO_3$) به مدت ۱۸۰ ثانیه و پتانسیل ۱- ولت قرار داده تا نقره نیترات روی سطح الکتروود بنشیند.

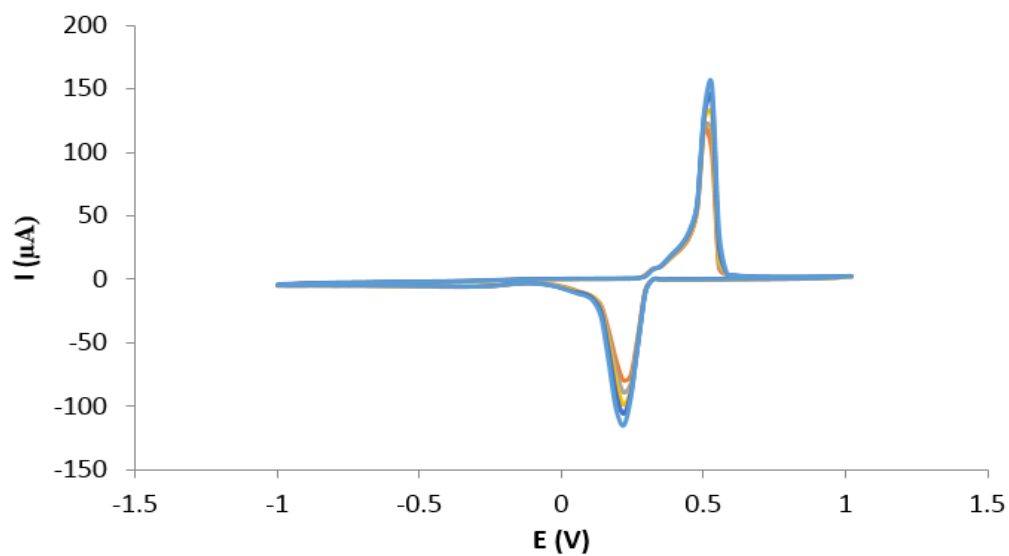
۴-۲. نشانندن الکتروود GC-M-D Ag در محلول بافر استات

پس از نشست نقره روی سطح الکتروود حاوی اصلاحگر، الکتروود را در سل حاوی محلول بافر فسفات pH=7 قرار داده و سپس در پتانسیل $-1 \leq V \leq +1$ میک الکتروشیمیایی آن بررسی شد.

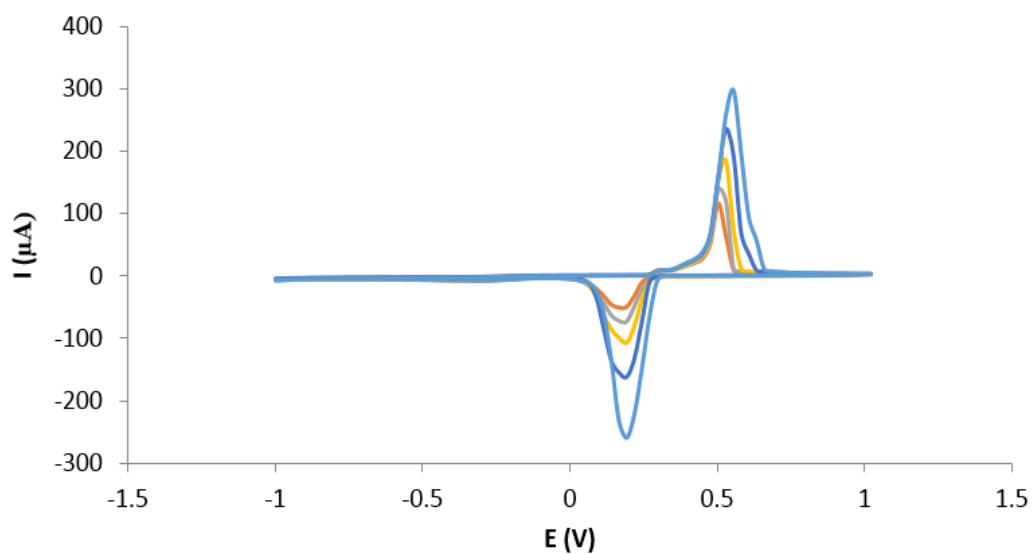
۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی رفتار الکتروشیمیایی سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[*b*]پیران ها با کاتالیزور هتروپلی اسید

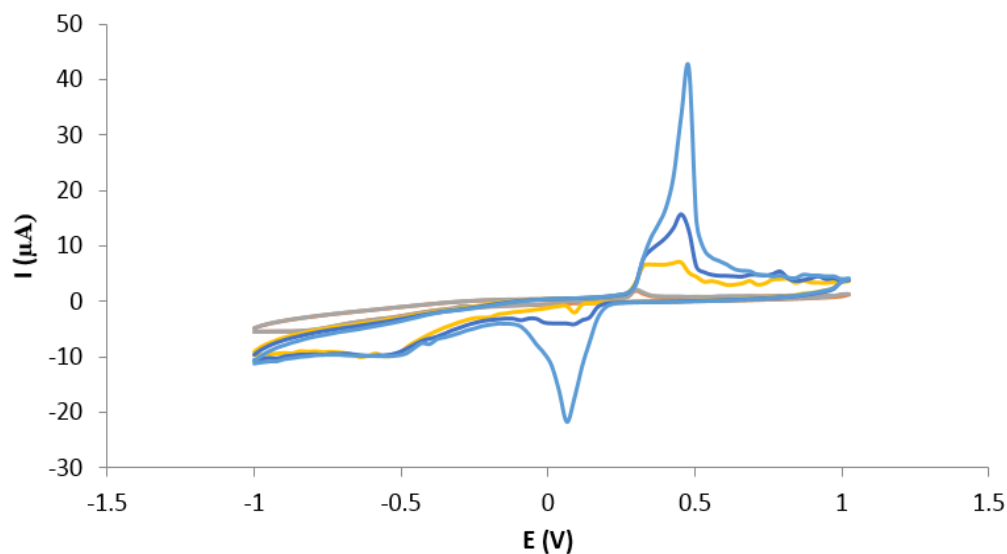
رفتار الکتروشیمیایی سه مشتق هتروپلی اسید تهیه شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل شده در شکل ۲ آورده شده است.



(الف)



(ب)

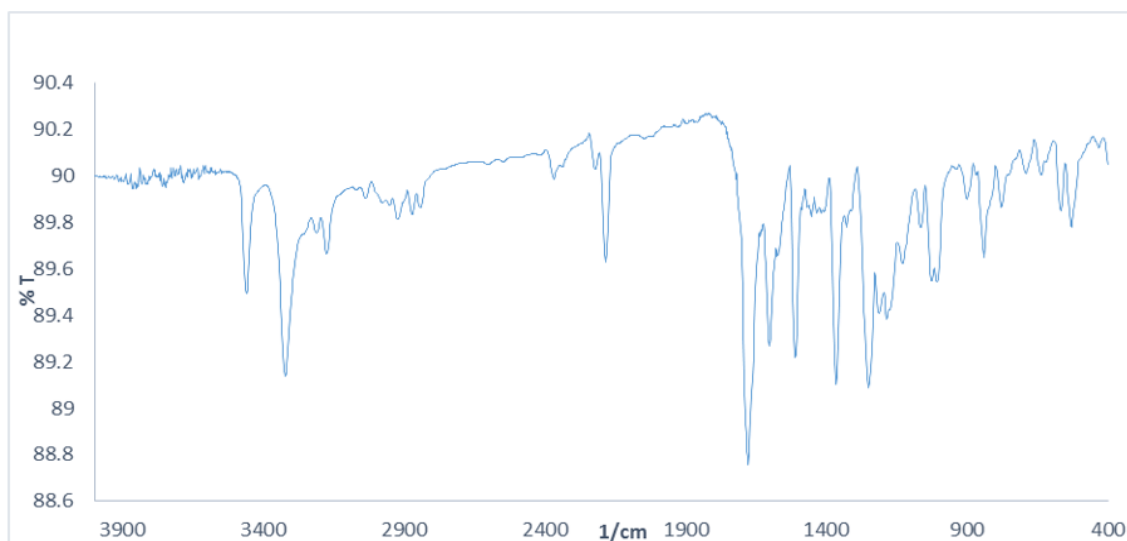


(ج)

شکل ۲. الف) بررسی پیک های ولتامتری چرخه ای واکنش ۱ (بنز آلدهید + سیکلوهگزامادین + مالونیتریل) ب) بررسی پیک های ولتامتری چرخه ای واکنش ۲ (بنز آلدهید + مالونیتریل + دیمدون) ج) بررسی پیک های ولتامتری چرخه ای واکنش ۳ (۲-نیتروبنز آلدهید + مالونیتریل + دیمدون)

همانگونه که در (شکل ۲ الف) بررسی پیک های ولتامتری چرخه ای مواد آلی سنتز شده را مشاهده می کنید واکنش سنتز اول که حاوی مواد اولیه ی سیکلوهگزامادین + مالونیتریل + بنز آلدهید است رفتار الکتروشیمیایی تکرار پذیری و پیک های کاملاً واضحی را نشان می دهد بنابراین واکنش اول را بعنوان واکنش اصلی انتخاب کرده و سایر بررسی های الکتروشیمیایی را بر روی آن انجام می دهیم. نمودار (ب) و (ج) بدلیل افت شدت جریان یکباره آن و عدم نشست نانو ذره نقره به اندازه کافی رد می شود.

۲-۳. بررسی طیف FT-IR تتراهیدروبنزو[*b*]پیران با پیش ماده سیکلوهگزامادین + بنز آلدهید + مالونیتریل برای اطمینان کامل از درستی فرآورده تولیدی، طیف FT-IR آن را بررسی شده است.



شکل ۳. طیف FT-IR تتراهیدروبنزو[*b*]پیران با پیش ماده سیکلوهگزامادین + بنز آلدهید + مالونیتریل

همانطور که در طیف فوق مشاهده می شود در ناحیه ۱۷۰۰ ارتعاشات کششی C=O و در ناحیه ۳۳۰۰ پیوند NH₂ دیده شده است. در ناحیه ۲۳۰۰ پیوند C=N مشاهده شد.

در ناحیه ۱۴۰۰-۱۵۰۰ پیوند C=C داخل حلقه بنزن دیده می شود.

در ناحیه ۱۱۰۰ پیوند کششی C-O درون حلقه پیران و در ناحیه ۱۳۰۰ پیوند C-N نشان داده شده است.

۳-۳. بررسی داده های NMR ترکیب آلی سنتز شده

2-Amino-3-cyano-4-(phenyl)-7,7-dimethyl-5-oxo-4H-5,6,7,8-

tetrahydrobenzo[b]pyran (5a). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm)

d 1.04 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 2.11–2.21 (m, 2H), 2.42 (s, 2H), 4.67

(s, 1H), 6.52 (brs, 2H, D₂O exchangeable), 7.14–7.42 (m, 5H); ¹³C

NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm) d 26.32, 27.65, 31.24, 35.09, 39.08,

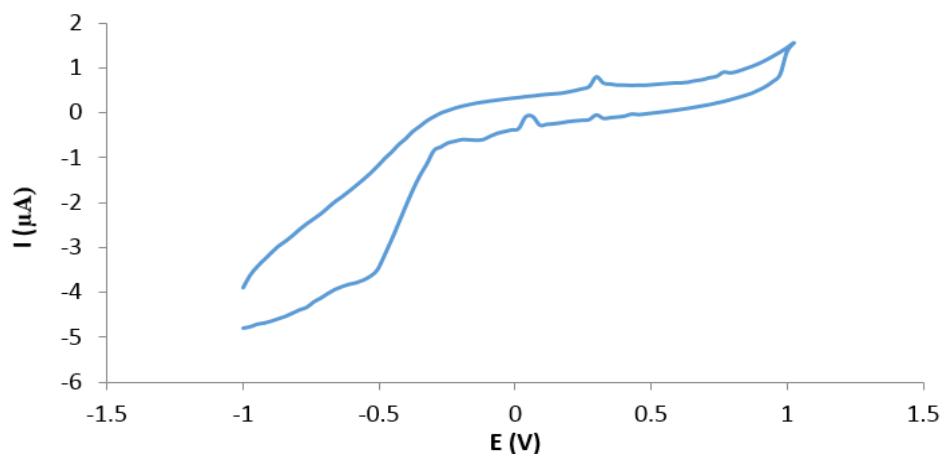
49.98, 59.74, 113.09, 118.42, 125.86, 126.63, 127.54, 142.68,

158.54, 162.32, 194.24; IR (KBr disc, cm⁻¹): 3314, 3202, 2214, 1688, 1624, 1507, 1482, 1370.

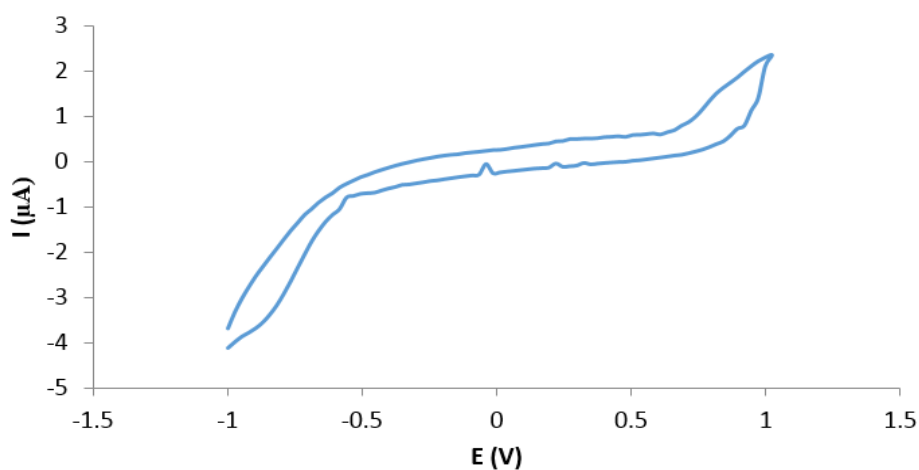
۳-۴. بررسی ته نشست الکتروشیمیایی Ag بر روی ساختار آلی سنتز شده

بطور خلاصه پس از پولیش الکتروود کربن شیشه ای و نشان دادن اصلاحگر در سطح الکتروود و اعمال پتانسیل به مدت ۱۸۰ ثانیه در محلول نیترات نقره، انتظار داریم تا نانوذرات نقره در سطح الکتروود تشکیل شود. شکل ۴ (ج) و لتاموگرام چرخه ای الکتروود اصلاح شده با نانوذرات نقره را در محلول بافر فسفات نشان می دهد.

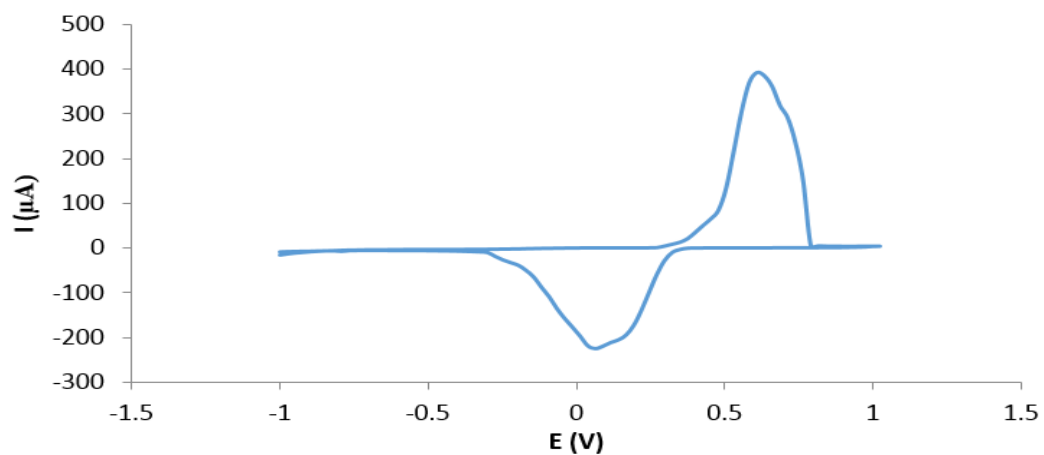
شکل ۴ (الف) و (ب) به ترتیب و لتاموگرام چرخه ای الکتروود کربن شیشه ای برهنه و الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با ترکیب آلی سنتز شده را نشان می دهد. پس از الکتروسنتز نانوذرات نقره در سطح الکتروود، پیک های نقره به خوبی در سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با این نانوذرات قابل مشاهده هستند که نشان از سنتز موفق این نانوذره در سطح ترکیب تراهایدروبنزو[b]پیرانها می باشد. پیک شماره (۱) اکسایش الکتروشیمیایی $Ag \longrightarrow Ag^+ + e$ را نشان داده و پیک شماره (۲) واکنش احیای $Ag^+ + e \longrightarrow Ag$ را نشان می دهد که با مراجع گزارش شده در این باره در تطابق کامل است [۲۳].



(الف)

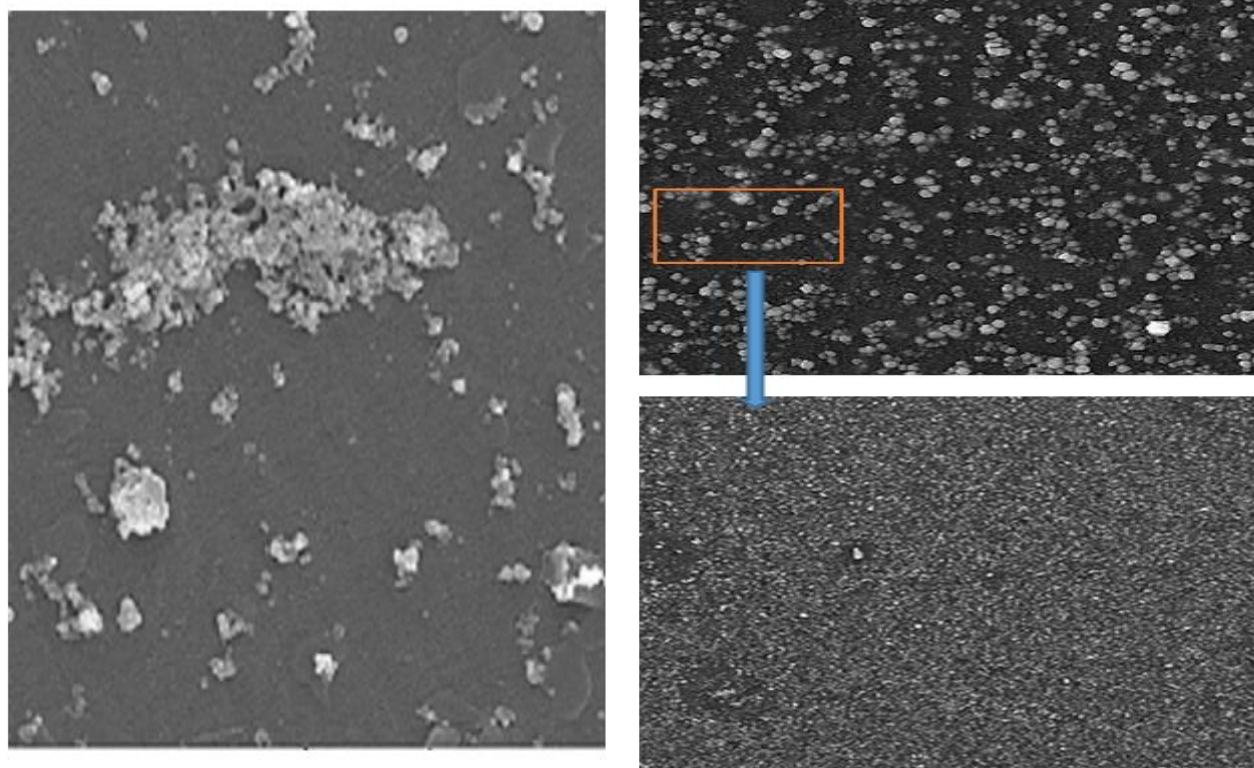


(ب)



(ج)

شکل ۴. الف) پیک الکتروشیمیایی کترود کربن شیشه ای در محلول بافر فسفات (ب) پیک الکتروشیمیایی کترود و اصلاحگر ج) پیک الکتروشیمیایی کترود کربن شیشه ای اصلاح شده با تتراهیدروبنزوا**b**پیرانهاو نانوذرات نقره



(الف)

(ب)

شکل ۶. الف): تصویر اصلاحگر روی سطح الکتروود به همراه نانوذره نقره. تصویر با بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر گرفته شده به منظور تشخیص حضور اصلاحگر روی سطح الکتروود (ب) تصویر با بزرگنمایی ۱ میکرومتر که پراکندگی نانوذره نقره در سطح الکتروود را به خوبی نشان می دهد.

۴. نتیجه گیری

تتراهیدروبنزوپیران ها تحت شرایط رفلاکس و دما با واکنش سنتز سه جزئی تک ظرف و در حضور کاتالیزور مغناطیسی هتروپلی اسید سنتز شد. هدف از سنتز این ماده این بود که توانایی آن را در الکتروسنتز تثبیت نانوذرات نقره در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای مورد ارزیابی قرار دهیم. مقایسه رفتار الکتروشیمیایی این سه ماده سنتز شده از مشتقات تتراهیدروبنزوپیران ها نشان داد در سنتز نانوذرات نقره از واکنش سه جزئی تک ظرفی اول با مواد اولیه بنزالدهید، سیکلوهگزادیون و مالونیتریل بهترین رفتار را نشان داده است.

۵. مراجع

- [1] Zhong, H., Xue, Y., Liu, B., Chen, Z., Li, K., Zuo, X. (2022). Construction of colorimetric sensor array based on coupling reaction to identify phenols. *Analytical Methods*, 28, 235-242.
- [2] Sajid, M., Plotka-Wasyłka, J. (2022). Green analytical chemistry metrics: A review. *Talanta*, 238, 123046.

- [3] Nadaf, A. N., Shivashankar, K. (2018). CFL light promoted one-pot synthesis of pyrano [3, 2-c] chromen-5 (4 H)-ones. *Synthetic communications*, 48(7), 809-815.
- [4] Fathima, N. (2021). Nano NiO-an efficient and a reusable catalyst for the one-pot synthesis of novel tetrahydropyridine-3-carboxylates under sonication. *Materials Today: Proceedings*, 45, 4063-4066.
- [5] Bi, H., Ni, Z., Tian, J., Wang, C., Jiang, C., Zhou, W., Lin, Q. (2022). Influence of biomass on multi-component reaction model and combustion products of coal gangue. *Combustion and Flame*, 240, 111999.
- [6] Shanker, G., Srinatha, M. K., Kumari, D. S., Ranjitha, B. S., Alaasar, M. (2022). Novel green synthetic approach for liquid crystalline materials using multi-component reactions. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 118244.
- [7] Hojati, S. F., Amiri, A., Fardi, E., Mahamed, M. (2022). The copolymer coating effect on the catalytic activity of magnetic carbon nanotube (CNT-Fe₃O₄) in the multi-component reactions. *Research on Chemical Intermediates*, 48(4), 1347-1363.
- [8] Zhang, M., Xu, X., Hu, W. (2022). Multi-Component Reaction via gem-Difunctionalization of Metal Carbene. *Transition Metal-Catalyzed Carbene Transformations*, 325-369..
- [9] Singh, A., Kaur, B., Sharma, A., Priya, A., Kaur, M., Shamim, M., Banerjee, B. (2022). One-pot multi-component synthesis of diverse bioactive heterocyclic scaffolds involving 6-aminouracil or its N-methyl derivatives as a versatile reagent. *Physical Sciences Reviews*.
- [10] Cai, N., Xue, R., Cui, X. (2022). Parallel Numerical Simulation of Complex Unsteady Multi-Component Three-Dimensional Flow Field of Nonequilibrium Chemical Reaction. *Tehnički vjesnik*, 29(2), 600-610.
- [11] Li, C., Yang, X., Zhang, F., Qi, C., Shen, Z. (2021). Simple and efficient one-pot multi-step strategy for the synthesis of 2-substituted (1, 2, 5-triarylpyrrolo [3, 2-c] pyridin-3-yl)-N-arylacetamide derivatives in water. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 19(11), 2526-2532..
- [12] Huang, J., Ding, F., Chen, Z., Yang, G., Wu, J. (2021). A multi-component reaction of electron-rich arenes, potassium metabisulfite, aldehydes and aryldiazonium tetrafluoroborates. *Organic Chemistry Frontiers*, 8(7), 1461-1465.
- [13] Shanker, G., Srinatha, M. K., Kumari, D. S., Ranjitha, B. S., Alaasar, M. (2022). Novel green synthetic approach for liquid crystalline materials using multi-component reactions. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 118244.
- [14] John, S. E., Gulati, S., Shankaraiah, N. (2021). Recent advances in multi-component reactions and their mechanistic insights: A triennium review. *Organic Chemistry Frontiers*, 8(15), 4237-4287.
- [15] Vachan, B. S., Karuppasamy, M., Vinoth, P., Vivek Kumar, S., Perumal, S., Sridharan, V., Menéndez, J. C. (2020). Proline and its Derivatives as Organocatalysts for Multi-Component Reactions in Aqueous Media: Synergic Pathways to the Green Synthesis of Heterocycles. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 362(1), 87-110..
- [16] Nikoofar, K., Yielzoleh, F. M. (2018). A concise study on dimedone: A versatile molecule in multi-component reactions, an outlook to the green reaction media. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(6), 715-741.

- [17] Aronica, L. A. (2022). Metal Promoted Cyclocarbonylation Reactions in the Synthesis of Heterocycles. *Catalysts*, 12(4), 353.
- [18] Kalhor, M., Orouji, Z., Khalaj, M. (2022). 4-Methylpyridinium chloride ionic liquid grafted on Mn@ zeolite-Y: Design, fabrication and performance as a novel multi-functional nanocatalyst in the four-component synthesis of pyrazolophthalazine-diones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 329, 111498.
- [19] Parhami, A., Esmaeilpoor, M., Keshavarz, M., Irvani, N. (2020). Green Three-component One-pot Synthesis of Benzo [b] pyran and Pyrano [c] chromene Derivatives Using Nanosilica-supported Dendritic Polymer Encapsulated Phosphotungstic acid (Dendrimer-PWAn) Nanoparticles in Aqueous Media under Ultrasound Irradiation. *Applied Chemistry*, 15(56), 357-374.
- [20] Shibata, K., Takegawa, S., Koizumi, N., Yamakoshi, N., Shimazawa, E. (1992). Antiandrogen. I. 2-azapregnane and 2-oxapregnane steroids. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 40(4), 935-941.
- [21] Salama, S. K., Darweesh, A. F., Abdelhamid, I. A., Elwahy, A. H. (2021). p-TSA Catalyzed One-Pot Synthesis of Some Novel Bis (Hexahydroacridine-1, 8-Diones) and Bis (Tetrahydrodipyrzolo [3, 4-b: 4', 3'-e] Pyridines) Derivatives. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 41(7), 1392-1405.
- [22] Tamilselvi, V., Ramesh, R., Lalitha, A. (2021). p-TSA Catalyzed One-Pot Synthesis of 2-(1 H-Indol-3-yl)-3-Phenylquinazolin-4 (3 H)-Ones. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-10.
- [23] Baghayeri, M., Alinezhad, H., Fayazi, M., Tarahomi, M., Ghanei-Motlagh, R., Maleki, B. (2019). A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb (II) and Cd (II). *Electrochimica Acta*, 312, 80-88.

One-pot synthesis of some heterocyclic organic compounds by magnetic nanoparticles and its application in electrosynthesis of silver nanoparticles

Arezo Korojdehi¹, Hashem Akhlaghi*², Mehdi Baghayeri³, Behrooz Maleki⁴

¹Graduated student of Analytical Chemistry, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

²Department of Chemistry, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran

³Department of Chemistry, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

⁴Department of Chemistry, Mazandaran University, Babolsar, Iran

Submitted: 25 April 2022, Revised: 08 August 2022, Accepted: 25 August 2022

Abstract

Heterocyclic compounds are a subset of cyclic compounds in which the forming atoms of the ring are composed of two or more different types of atoms. Heterocyclic chemistry is an important part of organic chemistry that investigates the properties, production methods and reactions of heterocyclic compounds. Among the heterocyclic compounds, pyrans are among the most important and valuable heterocycles that are widely used in medicinal and therapeutic applications. In this project, three derivatives of pyrans were synthesized under temperature and reflux conditions. The purpose of the synthesis of these derivatives is to keep the silver nanoparticle on the surface of the glassy electrode and synthesize it in a high dispersion, so that the intensity of the silver electrocatalytic current not decrease.

Keywords: *Heterocyclic compounds, Electrosynthesis, silver nanoparticles.*

*Corresponding author : Hashem Akhlaghi

Address: Department of Chemistry, Sabzevar Branch, Islamic Azad University, Sabzevar, Iran

Tel: 05141442525

E-mail: sh_akhlaghi@iaus.ac.ir