...
Journal of Nano chemistry and Electrochemistry
Spring 2025.Vol 3. Issue 4
ISSN (Print): 2008-9228- ISSN (Online): 2423-7264

Research Paper

Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles functionalized by a copper (II) tartrate complex and its application in the synthesis of benzimidazole derivatives

Hoda Tawfiq Abdul Hossein Musa[1], Soheila Ghassamipour [2*], Nima Karachi[2], Masoomeh Emadi[2]
1. Isfahan (Khorasgan), Is.C., Islamic Azad University, Isfahan, Iran
2. Department of Chemistry, Marv. C., Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

Use your device to scan and read the article online

DOI:

Keywords:
Fe_3O_4 nanoparticles, copper tartrate complex, benzimidazole

Abstract
The aim of this study is to investigate and evaluate Fe_3O_4 nanoparticles functionalized with a copper tartrate complex as a catalyst for the synthesis of benzimidazole derivatives. The Fe_3O_4 nanoparticles functionalized with the copper tartrate complex were synthesized. The physical and chemical properties, including particle shape and size, structure, surface characteristics, and catalytic activity, were investigated using infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometry, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results confirmed the spherical morphology of the catalyst, nanoscale particle size, magnetic properties, and presence of the desired elements in the synthesized catalyst. Next, the reaction conditions used in the synthesis of benzimidazole derivatives using the synthesized catalyst were examined. The results showed that the catalyst plays a crucial role in activating the reaction materials and forming benzimidazole derivatives. Under the optimal conditions obtained in the study, various types of benzimidazole derivatives were synthesized with high yields. The magnetic nature of the catalyst, easy separation from the reaction mixture, and reusability are among the advantages of using this catalyst. Based on the results of this study, it was determined that the magnetic nanoparticle copper tartrate complex functionalized with Fe_3O_4 can be used as an economical, safe, and reusable catalyst in the synthesis of benzimidazole derivatives.

Corresponding author: Soheila Ghassamipour
Email: soheilaghassamipour@iau.ac.ir

فصلنامه نانو شیمی و الکتروشیمی

بهار ۱۴۰۴، دوره ۴،شماره ۴

شاپا چاپی: ۹۲۲۸-۲۰۰۸ شاپا الکترونیکی: ۷۲۶۴-۲۴۲۳

مقاله پژوهشی

سنتز و شناسایی نانوذرات Fe_3O_4 عامل دار شده به وسیله کمپلکس مس (II)تارتارات و کاربرد آن در سنتز مشتقات بنزیمیدازول

هدی توفیق عبدالحسین موسی، [۱] سهیلا قسامی پور، [۲*] نیما کراچی، [۲]معصومه عمادی[۲]

۱. دانش آموخته گروه شیمی، واحد خوراسگان (اصفهان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۲. استادیار گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید

DOI:

واژه‌های کلیدی:

نانوذرات Fe3O4 ، کمپلکس مس (II) تارتارات، بنزیمیدازول

چکیده

استفاده از نانوکاتالیست‌های مغناطیسی فعال شده با کمپلکس فلزات سنگین به دلیل ساختار نانومتری خود، سطح فعال بالا، افزایش سرعت واکنش و قابلیت جداسازی مغناطیسی، در سنتز انواع ترکیبات آلی اهمیت بسیاری دارد. هدف از مطالعه حاضر بررسی و ارزیابی نانوذرات Fe_3O_4 عامل دار شده با کمپلکس مس (II) تارتارات به عنوان کاتالیست برای سنتز مشتقات بنزیمیدازول است. نانوذرات Fe_3O_4 عامل دار شده با کمپلکس مس (II) تارتارات سنتز شده و مشخصات فیزیکی وشیمیایی آن از جمله شکل و اندازه ذرات، ساختار، ویژگی‌های سطحی و فعالیت کاتالیستی آن با استفاده از روش های طیف‌سنجی مادون قرمز، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بررسی شد. نتایج، مورفولوژی کروی، اندازه مقیاس نانو، خواص مغناطیسی و وجود عناصر مورد نظر در کاتالیست سنتز شده را تایید کرد. شرایط واکنش مورد استفاده در سنتز مشتقات بنزیمیدازول با استفاده از کاتالیست سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. مخلوطی از آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول) و ارتو-فنیلن دی آمین (۱ میلی مول) در حضور ۰/۰۴ گرم نانوکاتالیست Fe_3O_4@Tar-Cu و تحت شرایط بدون حلال در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد و واکنش برای سنتز سایر مشتقات بنزیمیدازول تحت شرایط بهینه انجام گرفت. نتایج نشان داد در سنتز بنزیمیدازول ها، کاتالیست نقش مهمی در فعال‌سازی مواد واکنش و تشکیل مشتقات بنزیمیدازول ایفا می کند. انواع مختلفی از مشتقات بنزیمیدازول با بازده بین ۸۳ تا ۹۴ درصد و زمان واکنش بین ۱۰ تا ۴۰ دقیقه سنتز شدند. ماهیت مغناطیسی، جداسازی آسان از مخلوط واکنش و قابلیت استفاده مجدد از جمله مزایای استفاده از این کاتالیست می باشد..

مقدمه و هدف: سنتز و شناسایی نانوکاتالیست عامل دارشده جدید و استفاده از آن به عنوان کاتالیست اسیدی در سنتز بنزیمیدازول ها

مواد و روش‌ها: مواد مورد استفاده محصول شرکت مرک می باشد و نانوکاتالیست مورد نظر در آزمایشگاه تحقیقاتی سنتز وشناسایی شده و در سنتز مشتقات مختلف بنزیویدازول مورد استفاده قرار گرفته است.

یافته‌ها: نانوکاتالیست سنتز شده کارایی لازم برای سنتز مشتقات مختلف بنزیمیدازول را دارد.

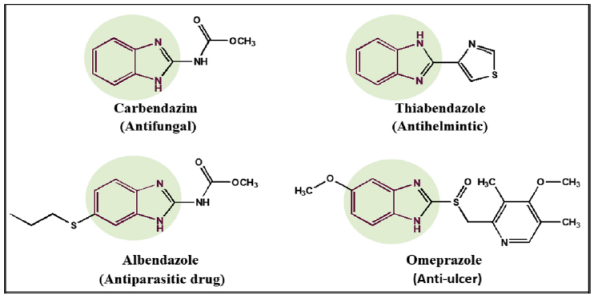
بحث و نتیجه‌گیری: مطالعه حاضر سنتز نانوکاتالیست Fe3O4@TAR-Cu را با استفاده از داده های طیف نگاری تایید کرد و نشان داد که نانوکاتالیست Fe_3O_4 عامل دار شده با کمپلکس مس (II) تارتارات، به عنوان کاتالیست در سنتز مشتقات بنزیمیدازول عملکرد بالایی دارد. این کاتالیست توانایی قابل قبولی در کاتالیز واکنش سنتز مشتقات بنزیمیدازول را از خود نشان می دهد. بازدهی بالا و زمان کوتاه انجام واکنش، قابلیت جداسازی آسان از محیط واکنش، ایمن و دوست دار محیط زیست بودن و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از مزایای استفاده از این نانوکاتالیست است.

* **نویسنده مسوول:** سهیلا قسامی پور

پست الکترونیکی: soheilaghassamipour@iau.ac.ir

مقدمه

ترکیبات هتروسیکلی حاوی نیتروژن به عنوان اجزای مهمی در ترکیبات طبیعی، آفت‌کش‌ها، داروها و مواد پیشرفته عامل دار محسوب می‌شوند. در این بین، بنزیمیدازول به عنوان یک دسته برجسته از هتروسیکل‌های نیتروژن دار با کاربردهای وسیع درصنعت داروسازی ظهورکرده اند. آن‌ها فعالیت‌های بیولوژیکی فراوانی از جمله فعالیت ضدمیکروبی [۱]، ضدالتهابی [۲]، ضدزخم معده [۳]، ضدسرطانی [۴]، ضدفشارخون [۵]، و ضد ویروسی [۶] را از خود نشان می‌دهند. برخی از داروهای بالینی موفق حاوی چارچوب بنزیمیدازول شامل کاربندازیم، تیابندازول، امپرازول وغیره هستند. حلقه ایمیدازول موجود در داربست بنزیمیدازول نیز بخشی متمایز از محصولات طبیعی متعددی مانند هیستیدین، پروتئین ها، هیستامین، پورین ها و بیوتین است. در کنار این موارد، آنالوگ های بنزیمیدازول در صنایع رنگ و رنگدانه، فیلترهای شیمیایی فرابنفش B، سنسورهای شیمیایی و غشاهای مقاوم در برابر حرارت مورد استفاده برای سلول های سوختی کاربرد دارند (شکل۱) [۷].



شکل ۱- داروهای حاوی هسته بنزیمیدازول

به دلیل اهمیت حلقه های بنزیمیدازول، راهبردهای متعددی برای سنتز آن‌ها ارائه شده است. برخی از روش‌های متداول شامل استفاده از ۲-نیتروآمین‌های آروماتیک و هتروآروماتیک، فنیلن‌دی آمین، اسیدهای کربوکسیلیک یا مشتقات آن (کربونیتریل‌ها، ارتواسترها)، اکسیم‌های آریل آمینو و حلقوی شدن مشتقات ارتو-بروموآریل می‌باشد. با این حال، متداول‌ترین و کارآمدترین روش، ترکیب ارتو-فنیلن‌دی‌آمین با آلدهید است [۸]. به منظور تسریع فرایند سنتز بنزیمیدازول، از کاتالیست های مختلفی استفاده شده است از جمله جدیدترین این کاتالیست ها شامل؛ H2SO4@HTC [۹]، اسیدهای لوئیس Mg(ClO4)2, Bi(NO3)5, 5H2O, CuCl2, 2H2O, CoCl2, 6H2O, ZnCl2, Zn(ClO4)2, NiCl2.6H2O, LiCl, LiBr.H2O, CdCl2, 2.5H2O, Ti(SO4)2, NH4Ce(NO3)2, SiCl4 BF3.Et2O و BCl3 [۱۰]، تریفلات فلزی [۱۱]، [BMIM]HSO4 [۱۲] می باشد. با وجود معرفی روش‌های متعدد برای سنتز مشتقات بنزیمیدازول، اغلب این روش ها با محدودیت‌های مختلفی، مانند اقتصاد اتمی پایین، تشکیل محصول جانبی، شرایط سخت و طولانی واکنش، استفاده از کاتالیست‌های گران قیمت، بهره‌وری ناقص از فراورده ها و استفاده از حلال‌های سمی همراه هستند [۱۳]. با در نظر گرفتن این محدودیت‌ها، نیاز مبرم به طراحی یک کاتالیست جدید، ساده، کارآمد، ارزان و قابل استفاده مجدد که به راحتی از محیط واکنش بازیابی شود و سنتز بنزیمیدازول‌ها رابه طور کارآمدی تحت شرایط ملایم انجام دهد وجود دارد.

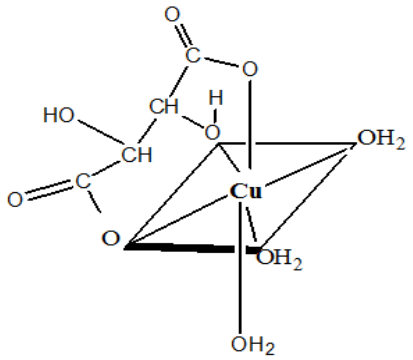
در چند سال گذشته، نانومواد به عنوان ماده پشتیبان جامد برای طراحی کاتالیست‌های ناهمگن به منظور مقابله با مشکلات اقتصادی و زیست‌محیطی سنتز بنزیمیدازول ها به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوذرات به عنوان پشتیبان نیمه-همگن در نظر گرفته می‌شوند زیرا می‌توانند به آسانی پخش شوند و سطح مؤثر بالایی داشته باشند. نانوکاتالیست‌ها به عنوان ماده پایدار، مقاوم و با قیمت مناسب، نیاز به شرایط سخت واکنش را برطرف کرده، به بهره‌وری انرژی بیشتر کمک می‌کنند و همچنین انتخابگری بالا و استفاده حداقل از مواد اولیه را ممکن می‌سازند [۱۴]. در میان این نانومواد، نانوکاتالیست‌های دارای قابلیت بازیابی مغناطیسی به دلیل مزایای منحصر به فردی که ارائه می‌دهند، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. این مزایا شامل جداسازی آسان و سریع از محیط واکنش با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی وکارآیی بالا در فرایندهای شیمیایی است [۱۵].

عامل دار کردن نانوذرات تا حد زیادی به کاربردهای نهایی آنها بستگی دارد که در زمینه های مختلف ازجمله زیست شناسی سلولی، بیوتکنولوژی، علم تشخیص و بیشتر از همه در داروسازی به دلیل وجود ذرات ریز با قدرت مغناطیسی بالا کاربرد دارند. این ترکیبات مواد جامد آلی فلزی دوگانه ای هستند که از ترکیب یون فلز و لیگاند آلی تشکیل می شوند. ترکیبات بسیاری در قالب موادی که می توانند به عنوان پوشش برای نانوذرات مغناطیسی به کار روند شناخته شده اند که ازجمله آن می توان به پلیمرها، گروه های کربنی و سیلیکات‌ها اشاره کرد. عامل دار کردن سطح نانوذرات مغناطیسی باعث افزایش فعالیت کاتالیستی می‌شود، امکان استفاده از کاتالیست را در چندین واکنش

فراهم می کند، باعث افزایش پایداری شیمیایی می‌شود و از تراکم ذرات مغناطیسی و توده ای شدن آنها در حلال های آلی جلوگیری می کند [۱۶].

کمپلکس فلزات سنگین می‌توانند در فعال‌سازی کاتالیستی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نقش مهمی داشته باشد. فعال‌سازی کاتالیستی به معنای بهبود خواص کاتالیست و افزایش فعالیت و انتخاب‌پذیری آن است. استفاده از کمپلکس فلزات سنگین به عنوان عامل فعال‌سازی می‌تواند خواص کاتالیستی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 را بهبود بخشد. در این روش، کمپلکس فلزات سنگین می‌توانند به عنوان عوامل اکسیدکننده، جاذب یا فعال‌کننده سطح عمل کنند. [۱۷]

کمپلکس مس (II) تارتارات، یک ترکیب شیمیایی است که شامل یک یون فلزی مس (Cu^{2+}) و یک یون تارتارات است (شکل ۲). فرمول شیمیایی این کمپلکس به صورت $[Cu(C_4H_4O_6)]_2$ نشان داده می‌شود. در ساختار شیمیایی این ترکیب، یون مس در مرکز قرار گرفته است و با چهار اتم اکسیژن از طریق پیوند کووالانسی به مولکول تارتارات متصل شده است. این کمپلکس به عنوان یک ترکیب آلی فلزی مهم در شیمی تجزیه و شیمی معدنی کاربردهای متعددی دارد. ازاین ماده در تهیه معرف فلینگ جهت شناسایی قندهای آلدوزی استفاده می شود. همچنین، به عنوان یک کاتالیست در برخی واکنش‌های شیمیایی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۸].



شکل ۲- ساختار کمپلکس مس (II) تارتارات

در تحقیق حاضر، کمپلکس مس (II) تارتارات به عنوان عامل فعال کننده و پایدار کننده نانوذرات Fe_3O_4 سنتز، شناسایی و مورد استفاده قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و حلال های به کار رفته، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. به منظو بالا بردن دمای واکنش ها از حمام روغن (پارافین) استفاده شد. نقطه ذوب محصولات با دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ اندازه گیری شد. پیشرفت واکنش ها با کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از صفحات آلومینیومی یا پوشیده از سیلیکاژل دنبال شد. طیف‌های مادون قرمز توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل ۸۹۰۰ شیمادزو و طیف های رزونانس هسته ای با دستگاه طیف سنج مدل VARIAN Inova در فرکانس های ۲۵۰ و ۴۰۰ مگاهرتز، در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره (DMSO-*d*6) و در حضور استاندارد داخلی ترامتیل سیلان (TMS) گزارش شده‌اند. تصاویر نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN-Vega 3 تهیه شد. طیف XRD نیز توسط دستگاه PHILIPS PW1730 گرفته شده است. به منظور خالص سازی ترکیبات از صفحات سیلیکاژل به نسبت ۲:۱ اتیل استات : هگزان نرمال استفاده شد.

سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

مخلوطی از ۱۰ میلی مول معادل ۲/۷۰۳ گرم آهن (III) کلرید آبدار ($FeCl_3.6H_2O$) و ۵ میلی مول معادل ۰/۹۹۴ گرم آهن (II) کلرید آبدار ($FeCl_2.4H_2O$) به یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری وارد شد و ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به آن اضافه شد. مخلوط در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۲۵ درصد به محتویات فلاسک اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در همان دما بهم زده شد. تشکیل رسوب سیاه رنگ تایید کننده انجام واکنش و تولید نانوذرات آهن اکسید می باشد. رسوب تشکیل شده به کمک آهن ربا از مخلوط واکنش جدا گردید. نانوذرات به‌دست‌آمده با آب دوبار تقطیر شسته شدند. pH محیط باید در حالت خنثی باشد. سپس شستشوی اضافی با اتانول انجام شد. نانوذرات در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون خلاء خشک شدند [۱۹].

سنتز نانوذرات مگنتیت عامل دار شده با کمپلکس مس(II) تارتارات

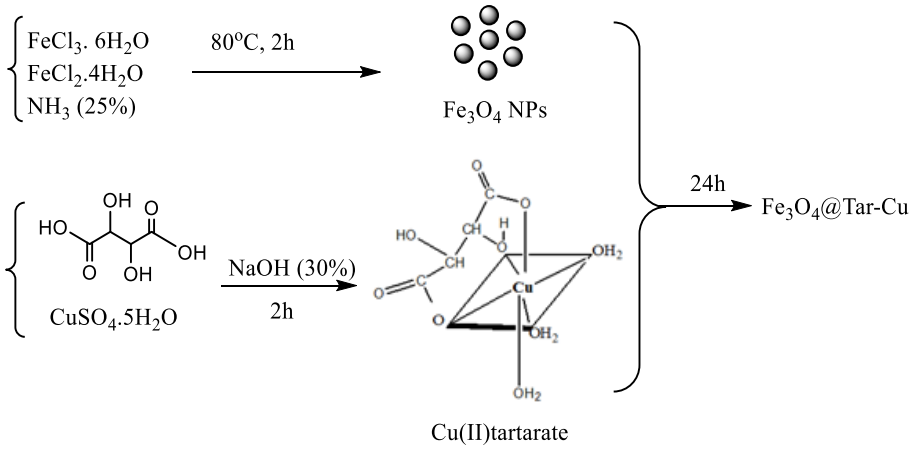
به یک گرم از نانو مگنتیت سنتز شده در مرحله ی قبل ۱۰ میلی لیتر اتانول اضافه کرده و مخلوط درحمام فراصوت قرار داده شد تا به صورت سوسپانسیون درآید. در ظرفی جداگانه مقدار ۲ میلی مول معادل ۰/۳ گرم تارتاریک اسید در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به منظور پروتون زدایی ۰/۳۳ میلی لیتر سدیم هیدروکسید۳۰ ٪ به آن اضافه شد. ا میلی مول معادل ۰/۲۴۵ گرم مس سولفات پنج آبه $CuSO_4.5H_2O$ در ۲ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به محلول تارتاریک اسید اضافه شد و به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی بهم زده شد. سپس این محلول به بالون حاوی نانوذرات مغناطیسیFe_3O_4 اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت بازروانی انجام گرفت. نانوذرات به دست آمده با حلال اتانول شسته شده و در دمای محیط خشک گردید.

.سنتز مشتقات بنزیمیدازول

مخلوطی از آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول) و ارتو-فنیلن دی آمین (۱ میلی مول) در حضور مقدار بهینه شده نانوکاتالیست Fe_3O_4@Tar-Cu و تحت شرایط بدون حلال در دمای بهینه سازی شده در مدت زمان مناسب به هم زده شد. پس از تکمیل واکنش، مخلوط جامد حاصل با ۵ میلی لیتر اتانول داغ رقیق شد. کاتالیست با استفاده از یک آهنربای خارجی از مخلوط جدا شد. سپس حلال تبخیر شده و محصول جامد باقی مانده متعاقباً با اتانول شسته شده و جمع آوری گردید. برای شناسایی محصول خالص سازی بیشتر توسط کروماتوگرافی لایه نازک صورت گرفت. سپس با استفاده از تکنیک‌هایی مانند نقطه ذوب، طیف سنجی مادون قرمز و طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته شناسایی محصولات انجام شد.

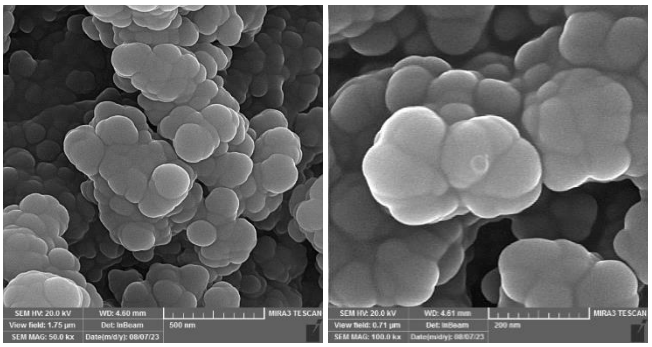
نتایج و بحث:

نانوکاتالیست مورد نظر طبق طرح واره (۱) سنتز و به روش های مختلف تایید ساختار شد.



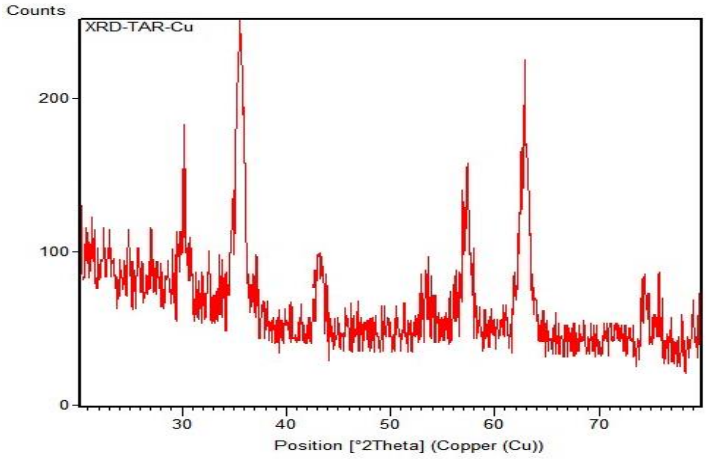
طرح واره ۱- مسیر سنتزی نانوکاتالیست

بر اساس تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، نانوذرات تشکیل شده دارای ساختار کروی با قطر ۳۰ تا ۵۰ نانومتر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تایید و اندازه گیری شد.



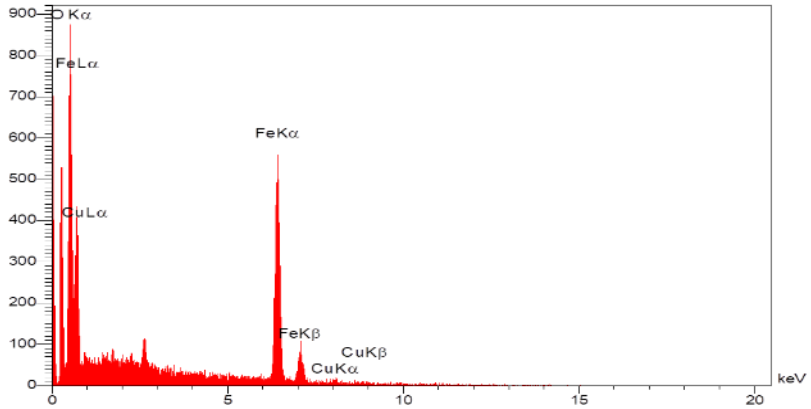
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکاتالیست سنتزی

بلورینگی ساختار نانوذره با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس مشخص شد (شکل ۴).

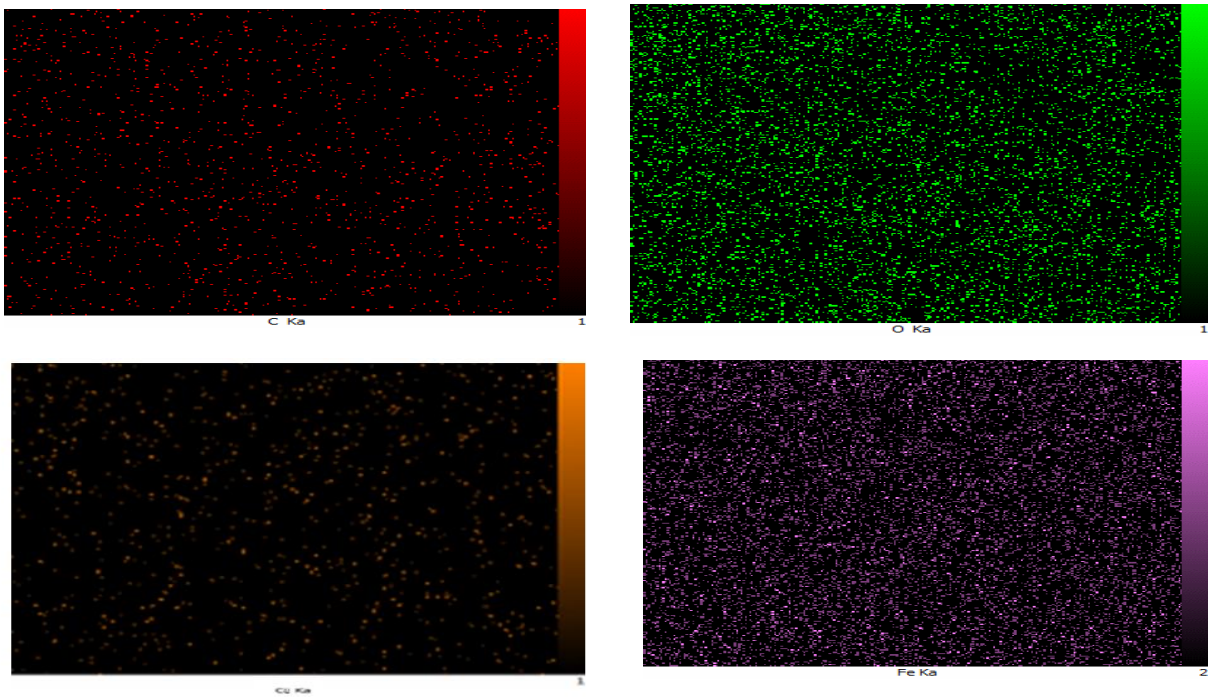


شکل ٤- طیف پراش اشعه ایکس نانوکاتالیست سنتزی

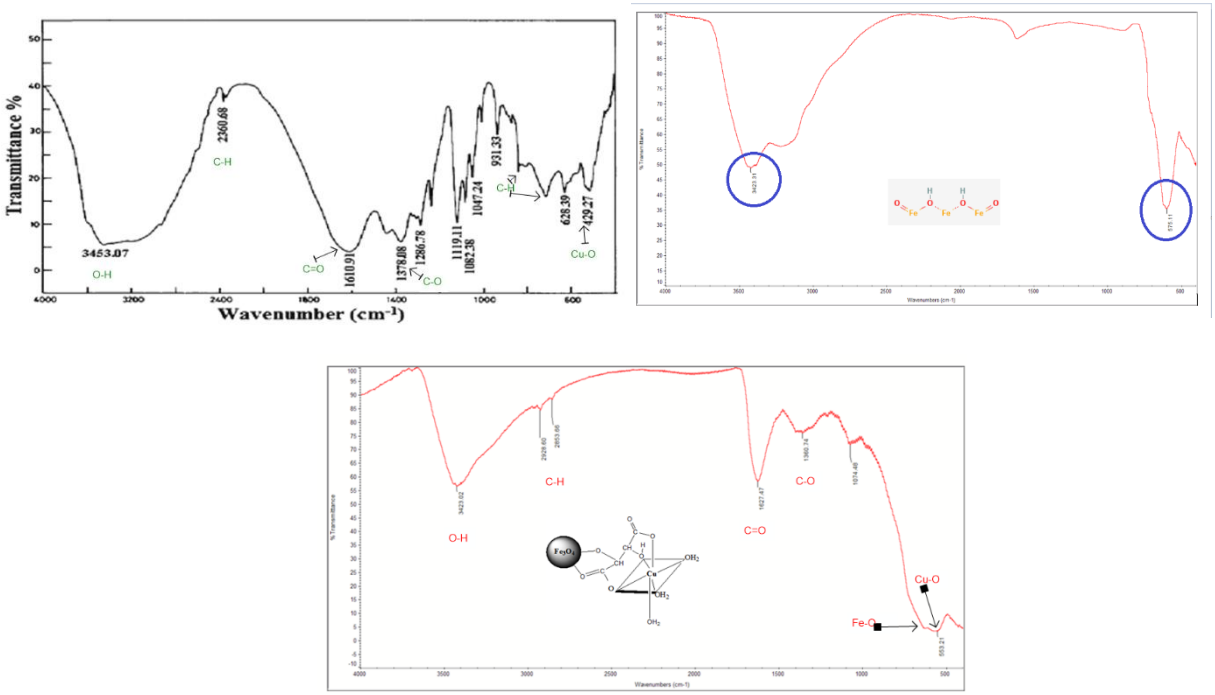
در این طیف، پیک‌های خاصی متعلق به نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 مشاهده می‌شوند که این نشان دهنده ی وجود ساختار بلوری مگنتیت در محصول نهایی می‌باشد. با مقایسه الگوی موجود در این طیف، با الگوی XRD نانو ذرات مگنتیت خالص (نمونه استاندارد) می‌توان دریافت که ساختار اولیه کریستال مگنتیت در طی مراحل پوشش دادن با کمپلکس مس (II) تارتارات حفظ شده‌است. الگوی XRD نانوذرات عامل دار شده هفت پیک در زوایای ۲۵/۱ درجه، ۳۰/۶ درجه، ۳۶/۲ درجه، ۴۳/۴ درجه، ۵۸/۷ درجه، ۶۳/۱ درجه، و ۷۴/۱۵ نشان می‌دهد که با سطوح (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۵) در نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 مطابقت دارند. این موضوع نشان می‌دهند که نانوذره سنتزی دارای ساختار اسپینل می‌باشد. در نتیجه می‌توان به این نتیجه رسید که پوشش دادن نانوذرات مغناطیسی، تغییرفاز در ساختار نانوذرات Fe_3O_4 ایجاد نکرده است. با استفاده از معادله شرر ($D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$) سایز نانوذرات در محدوده ۴۰ نانومتر محاسبه شده است. استفاده از روش طیف سنجی پراش انرژی و نقشه پراکندگی عنصری نیز کمک شایانی به تایید حضور عناصر موجود در ساختار نانوذرات کرد (شکل های ۵ و ۶).



شکل ٥- طیف پراش انرژی نانوکاتالیست سنتزی



شکل ٦- طیف پراش انرژی اشعه ایکس و نقشه پراکندگی عنصری نانوکاتالیست



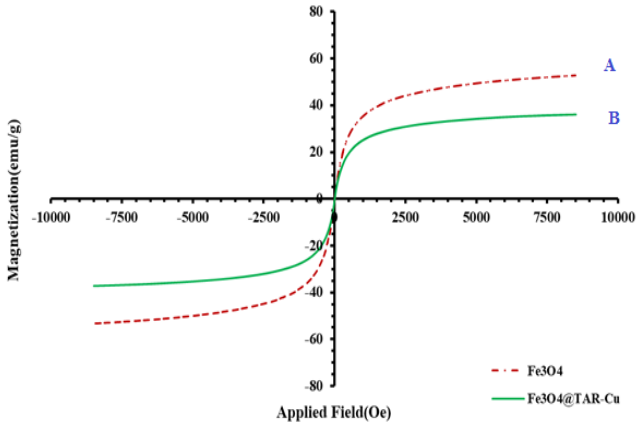
شکل ۷- طیف های مادون قرمز: الف) نانوذرات مکنتیت، ب) کمپلکس مس (II) تارتارات و پ) نانوکاتالیست

به منظور تایید قرار گرفتن پوشش روی نانوذرات نیز از روش مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی و طیف های مادون قرمز استفاده شد (شکل های ۷و ۸).

طیف های مادون قرمز، پیک های ارتعاشی مشخصه این نانوذرات را نشان داد. در شکل ۷ طیف اول، ظهور پیک شارپ و قوی در ناحیه ۵۷۵ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O و پیک پهن و قوی در ناحیه ۳۴۲۳ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H تایید کننده وجود گروههای عاملی مورد نظر است. باند مشاهده شده در ۳۴۵۳ cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند OH مربوط می‌شود. باند در ناحیه ۲۳۶۰cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند C-H بوده و نوار قوی در cm^{-1} ۱۶۱۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند می باشد. نوارهای مشاهده شده در cm^{-1} ۱۳۷۸ مربوط به ارتعاشات کششی پیوندC-O بوده و ظهور پیک قوی و شارپ در نواحی حدود ۷۰۰ تا ۸۰۰cm^{-1} مربوط به

ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای پیوند های C-H می باشد. در نهایت نوار جذبی کمتر از cm^{-1} ۵۰۰ در ناحیه $۴۲۹cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند Cu–O می باشد (شکل ۷ طیف دوم).

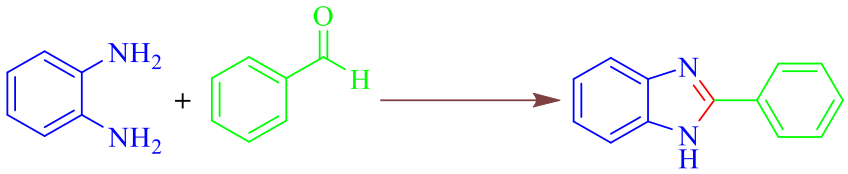
در شکل ۸، نمودار A نمایش منحنی مغناطیش نانوذرات مغناطیسی و نمودار B نمایش منحنی مغناطیش نانوکاتالیست سنتزی را نشان می دهد. همان طور که انتظار داریم خاصیت مغناطیسی مگنتیت بیشتر از نانوکاتالیست پوشش داده شده با کمپلکس است زیرا پوشش ایجاد شده باعث کاهش خاصیت مغناطیسی مگنتیت می شود.



شکل ۸–منحنی مغناطش نمونه ارتعاشی نانوکاتالیست قبل و بعد از پوشش دهی

در نمودار مغناطیسی (A) مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 در دمای اتاق، نمونه مگنتیت سطح اشباع مغناطیسی emu/g ۵۷/۹ را نشان می دهد. با افزایش قدرت میدان مغناطیسی، مغناطش این نمونه نیز به سرعت افزایش یافته و در نهایت به مقدار ثابتی در ۱۰۰۰۰ اورستد (Oe) در نمونه رسید. در نمودار B مغناطیس سنجی کاتالیست Fe_3O_4@TAR-Cu نشان داده شده‌است. همانطور که مشاهده می شود مغناطش نانوذرات اصلاح شده نیز با افزایش قدرت میدان مغناطیسی به سرعت افزایش می یابد و در نهایت در شدت میدان ۱۰۰۰۰ اورستد ثابت می ماند. سطح اشباع مغناطیسی برای نانوذرات اصلاح شده با کمپلکس مس emu/g ۳۲/۶ اندازه‌گیری شد که کمتر از نانوذرات مگنتیت خالص بود. این کاهش را می‌توان به پوشش روی سطح نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 نسبت داد که منجر به تشکیل ساختار هسته–پوسته می‌شود که خواص مغناطیسی را کاهش می‌دهد.

پس از تایید ساختار نانوکاتالیست سنتزی برای بررسی کارآیی آن بر روی سنتز ترکیبات آلی، تهیه مشتقات بنزیمیدازول را انتخاب و عملکرد کاتالیست ارزیابی شد. بدین منظور واکنش بنزالدهید به عنوان آلدهید فاقد گروههای دهنده یا کشنده الکترون در حضور ارتو-فنیلن دی آمین به عنوان مدل انتخاب شد (طرح واره ۲) وتاثیر مقدار کاتالیست، حلال و دمای واکنش بررسی شد. یافته ها در جدول ۱ ارائه شده‌است.

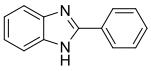
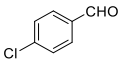
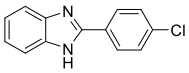
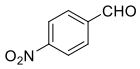
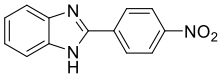
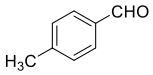
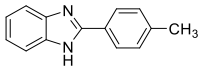
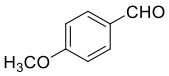
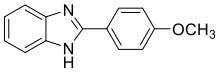
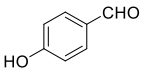
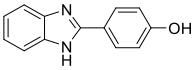
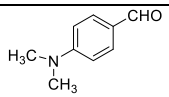
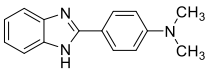
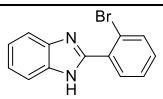
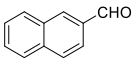
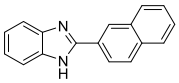


طرح واره ۲–واکنش انتخابی جهت بهینه سازی

جدول ۱- بهینه سازی شرایط واکنش

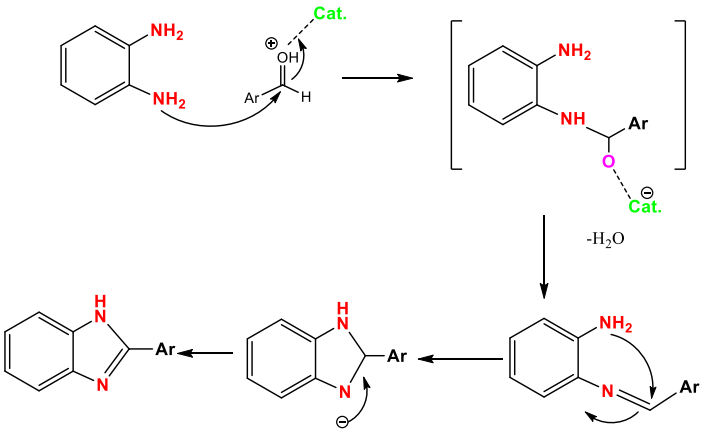
ردیف	حلال	گرم کاتالیست	دما (درجه)	زمان (ساعت)	بازده جداسازی
۱	اتانول	۰/۰۴	دمای اتاق	۶	۵۵
۲	تترا هیدروفوران	۰/۰۴	بازروانی	۶	۴۹
۳	استونیتریل	۰/۰۴	بازروانی	۶	۴۳
۴	هگزان نرمال	۰/۰۴	بازروانی	۶ ساعت	۵۳
۵	تولوئن	۰/۰۴	بازروانی	۶ ساعت	ناچیز
۶	بدون حلال	۰/۰۴	۵۰	۲۰ دقیقه	۶۹
۷	بدون حلال	۰/۰۴	۸۵	۱۰ دقیقه	۹۳
۸	بدون حلال	۰/۰۴	۱۱۰	۱۰ دقیقه	۸۹
۹	بدون حلال	۰/۰۲	۸۵	۱۰ دقیقه	۸۴
۱۰	بدون حلال	۰/۰۷	۸۵	۱۰ دقیقه	۹۳
۱۱	بدون حلال	–	۸۵	۶ ساعت	ناچیز

جدول ۲- سنتز مشتقات بنزیمیدازول در حضور نانوکاتالیست سنتزی تحت شرایط بهینه

ردیف	آلدهید	بنزیمیدازول	زمان (دقیقه)	بازده (٪)	نقطه ذوب	
					اندازه گیری شده	گزارش شده
۱			۱۰	۹۳	۲۹۳	[۱۰]۲۹۶
۲			۱۴	۹۴	۲۹۶	[۱۰]۲۹۸
۳			۱۵	۹۱	۳۰۲	[۱۰]۳۰۳
۴			۲۵	۸۹	۲۷۴	[۱۰]۲۷۵
۵			۴۰	۸۶	۲۲۲	[۱۰]۲۲۱
۶			۳۵	۸۴	۲۲۹	[۱۰]۲۲۹
۷			۳۰	۸۳	۲۷۲	[۱۰]۲۷۲
۸			۳۵	۸۳	۱۷۲	[۱۰]۱۷۲
۹			۲۰	۸۷	۲۱۷	[۱۰]۲۱۸

همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود واکنش در تمامی موارد کامل شده است و مدت زمان لازم برای انجام واکنش تفاوت زیادی با هم ندارد. بنابراین نوع استخلاف روی حلقه آروماتیک تاثیر چندانی روی سرعت انجام واکنش ندارد و کاتالیست مورد نظر به اندازه ای قوی است که می تواند هر دو نوع آلدهید دارای گروههای دهنده و کشنده الکترو ن را به یک نسبت فعال کرده و سبب کامل شدن واکنش در کمترین زمان ممکن شود. عامل ممانعت فضایی هم تاثیر چندانی روی انجام واکنش نداشته است. این مسئله با مقایسه بازده و زمان انجام واکنش در آلدهید ردیف ۸ جدول تایید می گردد. استفاده از بتا–نفتالدهید به جای بنزالدهید منجر به تشکیل محصول مربوطه با بازده و زمان واکنش مناسب شده است.

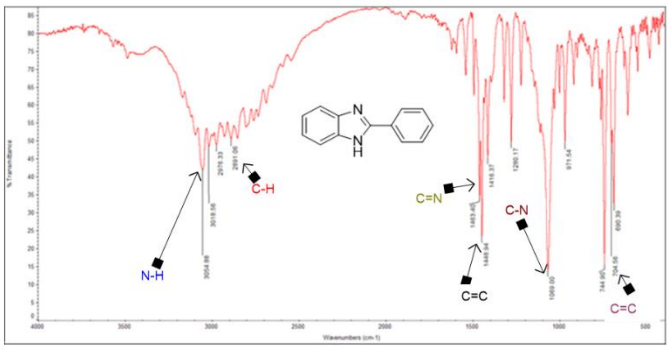
در طرح واره ۳ مکانیسم احتمالی واکنش نشان داده شده است. طبق این مکانیسم مرحله اول واکنش شامل واکنش افزایشی بین یکی از گروههای آمینی به عنوان نوکلئوفیل وگروه کربونیل آلدهید به عنوان الکتروفیل می باشد. نقش کاتالیست در این مرحله افزایش فعالیت کربن آلدهیدی از طریق اتصال به اکسیژن گروه کربونیل می باشد. با حذف مولکول آب حدواسط ایمینی تشکیل شده و حمله مجدد و سریع گروه آمین دوم جهت تشکیل حلقه به گروه کربونیل ایمین صورت می گیرد. بازگشت بار منفی روی نیتروژن در نهایت باعث آروماتیک شدن حلقه هتروسیکل می شود.



طرح واره ۳- مکانیزم پیشنهادی انجام واکنش

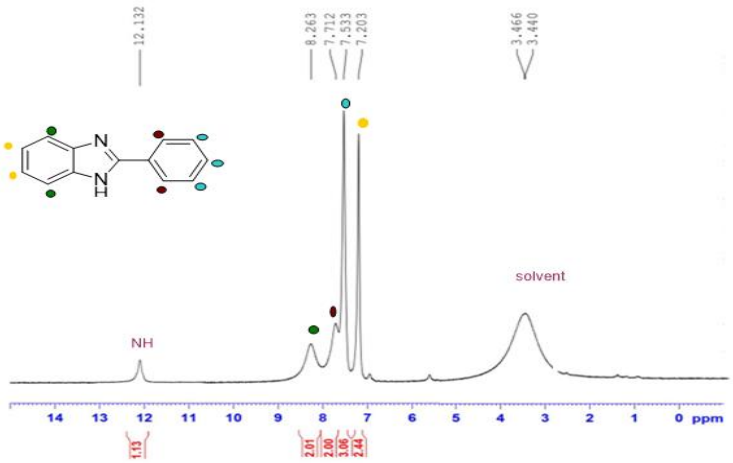
بعد از سنتز و جداسازی، نقطه ذوب مجصولات بدست آمده اندازه گیری و با نقاط ذوب گزارش شده در سایر متون علمی مقایسه گردید. برای اطمینان بیشتر یکی از ترکیبات جداسازی شده را انتخاب و ساختار آن به وسیله تکنیک های طیف سنجی مورد مطالعه قرار گرفت.

شکل ۹ طیف مادون قرمز ترکیب ۲-فنیل-H۱-بنزو[d] ایمیدازول حاصل از واکنش بین بنزالدهید و ارتوفنیلن دی آمین را نشان می دهد. در این طیف پیک مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H به صورت شارپ در فرکانس ۳۰۵۴cm^{-1} و در سمت چپ دسته نوارهای جذبی پیوندهای C-H دیده می شود. نوارهای جذبی پیوندهای C-H آروماتیک و آلیفاتیک در فرکانس هایی پایین تر درمحدوده cm^{-1} ۲۶۰۰ تا ۲۹۷۶ دیده می شوند. ظهور پیک در ناحیه ۱۴۶۳cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=N و نوار کششی در cm^{-1} ۱۴۴۹ مربوط به ارتعاشات کششی C=C می باشد. پیک شارپ در ناحیه cm^{-1} ۱۰۴۹ مربوط به پیوند C-N بوده و نوارهای دیده شده در محدوده پایین تر از cm^{-1} ۹۷۱ مربوط به ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای پیوندهای C=C مربوط به حلقه های آروماتیک می باشد.



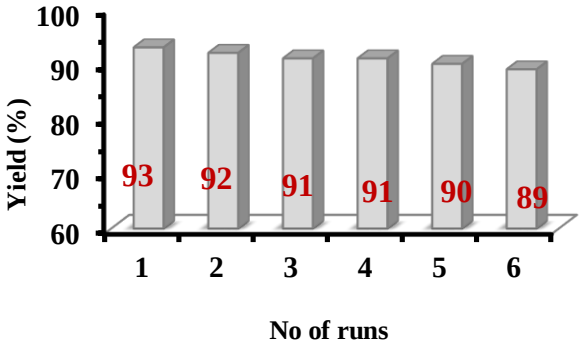
شکل ۹- طیف مادون قرمز ترکیب ۲-فنیل-H۱-بنزو[d] ایمیدازول

طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن توسط دستگاه با فرکانس ۲۵۰ مگاهرتز و در حلال دی متیل سولفوکسید و استاندارد داخلی تترامتیل سیلان گرفته شده است (شکل ۱۰). همان طور که در طیف دیده می شود هیدروژن متصل به نیتروژن از همه نپوشیده تر بوده و با مساحت زیر پیک یک هیدروژن در ناحیه ppm ۱۲ ظاهر شده است. هیدروژن های ارتوی حلقه های آروماتیک به صورت دو پیک جداگانه برای هر حلقه در ppm ۸/۲۶ و ۷/۷۱ دیده شده اند. سه هیدروژن حلقه بنزنی در ppm ۷/۵۳ با مساحت سه هیدروژن و دو هیدروژن حلقه جوش خورده در ppm ۷/۲۰ با مساحت زیر پیک دو هیدروژن ظاهر شده اند.



شکل ۱۰- طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ترکیب ۲-فنیل-H۱-بنزو[d] ایمیدازول

به منظور بررسی امکان بازیافت و استفاده مجدد نانوکاتالیست سنتز شده، واکنش بنزالدهید با ارتوفنیلن دی آمین را به عنوان واکنش مدل انتخاب کرده و بازیافت و کارآیی مجدد کاتالیست را در چندین مرحله آزمایش مورد ارزیابی قرار دادیم. نتایج حاکی از آن بود که این کاتالیست قابلیت بازیافت و استفاده مجدد تا ۵ مرحله را دارد. با توجه به خطاهای آزمایشگاهی و دقت در هنگام بازیافت طبیعتا مقداری هدر رفت در مقدار کاتالیست خواهیم داشت. در تمامی واکنش ها بعد از اتمام واکنش، کاتالیست از محیط واکنش به وسیله یک آهنربا جداسازی شده و پس از خشک شدن در واکنش بعدی استفاده شده است (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست

نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر سنتز نانوکاتالیست Fe3O4@TAR-Cu را با استفاده از داده های طیف نگاری تایید کرد و نشان داد که کمپلکس کاپرتارتاریک اسید فعال شده با نانوذرات Fe_3O_4، به عنوان کاتالیست در سنتز مشتقات بنزیمیدازول عملکرد بالایی دارد. این کاتالیست توانایی قابل قبولی در کاتالیز واکنش سنتز مشتقات بنزیمیدازول را از خود نشان می دهد. بازدهی بالا و زمان کوتاه انجام واکنش، ایمن و دوست دار محیط زیست کاتالیست و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از مزایای این روش است. همچنین، کاتالیست قابلیت جداسازی آسان از محیط واکنش با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی را نیز داراست که از لحاظ کاربردی بسیار مهم است.

مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده پردازی، روش شناسی و تحلیل داده ها: و نگارش نهایی: سهیلا قسامی پور

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

در مطالعه حاضر، فرم‌های رضایت نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی‌ها تکمیل شد.

تشکر و قدردانی

نویسنده از معاونت پژوهشی دانشگاه مرودشت به خاطر حمایت در انجام کار تحقیقاتی حاضر تشکر و قدردانی می کند.

References

1. Fonkui T. Y., Ikhile M. I., Njobeh P. B., Ndinteh D. T. Benzimidazole Schiff Base Derivatives: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity. BMC Chemistry, 2019; 13, doi:10.1186/s13065-019-0642-3

2. Veerasamy R, Roy A, Karunakaran R, Rajak H. Structure–Activity Relationship Analysis of Benzimidazoles as Emerging Anti-Inflammatory Agents: An Overview, Pharmaceuticals, 2021; 14(7), 663, doi.org/10.3390/ph14070663

3. Singh K, Bhushan B, Varma A. K, Shekhar R, Sharma R. K, Ghosh N. S, Pandey E, Saha S, Kumar S, Mishra A. K, Agrawal M. A Comprehensive Review of the Benzimidazole Scaffold as a Potential Nucleus for Anti-Ulcer Activity, 2024; 21, 493. doi.org/10.2174/0115701786267759 231121070546.

4. Refaat H. M. Synthesis and Anticancer Activity of Some Novel 2-Substituted Benzimidazole Derivatives, European Journal of Medicinal Chemistry, 2010; 45, 2949, doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.03.022

5. Khan M. T., Razi M. T., Jan S. U., Mukhtiar M., Gul R., Ullah I., Hussain A., Hashmi A. M., Ahmad M. T., Shahwani N. A., Rabbani I. Synthesis, Characterization and Anti-Hyper tensive Activity of 2-phenylsubstituted Benzimidazoles, Pak. J. Pharm. Sci., 2018; 31, 1067.

6. Chen M., Su S., Zhou Q., Tang X., Liu T., Peng F., He M., Luo H., Xue W. Antibacterial and Antiviral Activities and Action Mechanism of Flavonoid Derivatives with a Benzimidazole Moiety, Journal of Saudi Chemical Society, 2021,25, 101194, doi.org/10.1016/j.jscs. 2020.101194

7. Burange A. S., Gadam K. G., Tugaonkar P. S., Thakur S. D., Soni R.K., Khan R. R. Green Synthesis of Xanthene and Acridine-based Heterocycles of Pharmaceutical Importance: a review. Environmental Chemistry Letters. 2021, 19(4), 3283.

8. Vasava M. S., Bhoi M. N., Rathwa S. K., Jethava D. J., Acharya P. T., Patel D. B. Benzimidazole: A Milestone in the Field of Medicinal Chemistry. Mini Reviews in Medicinal Chemistry. 2020, 20(7), 532.

9. Belkharchach S., Ighachane H., Rochdi A., Ali M. A., Lazrek H. B. One-pot Synthesis of Benzimidazoles Using H_2SO_4@HTC as Catalyst. Organic Preparations and Procedures International, 2021, https:// doi.org/10.1080/ 00304948.2021.1873066.

10. Nardi M., Cano N. C. H., Simeonov S., Bence R., Kurutos A., Scarpelli R., Wunderlin D., Procopio A. A Review on the Green Synthesis of Benzimidazole Derivatives and Their Pharmacological Activities. Catalysis, 2023, 13(2), 392.

11. Harkala K. J., Eppakayala L., Maringanti T.C. Synthesis and Biological Evaluation of Benzimidazole-linked 1,2,3-Triazole Congeners as Agents. Org. Med. Chem. Lett. 2014, 4, 14.

12. Sapkal S. B., Shelke K. F., Sonar S. S., Shingate B. B., Shingare M. S. Acidic Ionic Liquid Catalyzed Environmentally Friendly Synthesis of Benzimidazole Derivatives. Bull. Catal. Soc. India 2009, 2, 78.

13. Karami B, Nikoseresht S, Khodabakhshi S. 2012. Novel Approach to Benzimidazoles using Fe_3O_4 nanoparticles as a magnetically recoverable catalyst. Chinese Journal of Catalysis. 33(2-3), 298.

14. Vieira Y, Silvestri S, Leichtweis J, Jahn SL, de Moraes Flores EM, Dotto GL. New Insights into the Mechanism of Heterogeneous Activation of Nano–magnetite by Microwave Irradiation for use as Fenton Catalyst. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020, 8(3), 103787.

15. Esam Z, Akhavan M, Bekhradnia A. One-pot multicomponent synthesis of novel 2-(piperazin-1-yl) quinoxaline and benzimidazole derivatives, using a novel sulfamic acid functionalized Fe_3O_4 MNPs as highly effective nanocatalyst. Applied Organometallic Chemistry. 2021, 35(1), e6005.

16. Molaei Yielzoleh F, Nikoofar K. Novel Inorganic-Bioorganic Functionalized Silica-Magnetized Core-Shell (Nano SO3H-D-Leu@ SiO2-Fe3O4) as Reusable Promoter for the Synthesis of 7, 7'-((Aryl) Methylene) Bis (N-Cyclohexyl-2-(Aryl)-6-Methyl-3 H-Imidazo [1, 2-b] Pyrazol-3-Imine) Derivatives. Polycyclic Aromatic Compounds. 2022, 42(7), 3984.
17. Kassaee M. Z., Masrouri H., Movahedi F. Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe3O4 nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α-amino nitriles in water. Applied Catalysis A: General. 2011, 395(1-2), 28.
18. Weiss R., Vukojevic´ S., Baltes C., Naumann d'Alnoncourt R., Muhler M., Epple M. Copper/Zinc L-Tartrates: Mixed Crystals and Thermolysis to a Mixture of Copper Oxide and Zinc Oxide That Is Catalytically Active in Methanol Synthesis. Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 4782.
19. Moghanian H., Mobinikhaledi A., Blackman A., Sarough-Farahani E. Sulfanilic Acid-functionalized Silica-coated Magnetite Nanoparticles as an Efficient, Reusable and Magnetically Separable Catalyst for the Solvent-free Synthesis of 1-Amido-and 1-aminoalkyl-2-naphthols. RSC advances. 2014, 4(54), 28176-85.