

Co(II) تثبیت شده بر روی بستر مغناطیسی نانوفیبر سلولز آمین دار شده: یک نانوکاتالیزگر مغناطیسی ناهمگن جدید، زیستی و کارآمد برای سنتز مشتقات بنزایمیدازول

مهری سلیمی*، معصومه جعفرپور، سوسن یزدانی شواکند، فهیمه فیض پور

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

چکیده: کبالت تثبیت شده بر روی نانوفیبر سلولز مغناطیسی عامل دار شده با آمین ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNF-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$) به عنوان یک نانوکاتالیزگر جدید مبتنی بر بستر زیستی سنتز شد. کاتالیزگر سنتز شده با طیفسنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، مغناطیسسنجی نمونه ارتعاشی (VSM) و طیفسنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مشخصه یابی و مورفولوژی آن مورد بررسی قرار گرفت. این نانو کاتالیزگر مغناطیسی برای سنتز کارآمد مشتقات بنزایمیدازول از طریق واکنش تراکمی آلدهیدهای آروماتیک و آریل ۲،۱-دی آمین ها با استفاده از اتانول به عنوان حلال تحت اتمسفر هوا به خوبی عمل کرد. نانوکاتالیزگر فوق، به طور موفقیت آمیز توسط آهنربای خارجی تا ۵ بار مورد بازیافت و بدون کاهش چشمگیر در فعالیت آن مورد استفاده مجدد قرار گرفت. استفاده از حلال سبز در سنتز بنزایمیدازول ها، راندمان خوب تا عالی محصولات، استفاده از کاتالیزگر قابل بازیافت بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزگری، روش کار ساده، این روش را از نظر محیط زیستی و اقتصادی برای سنتز بنزایمیدازول ها مطلوب می کند.

واژگان کلیدی: نانو کاتالیزگر مغناطیسی، نانو کاتالیزگر ناهمگن، سنتز مشتقات بنزایمیدازول.

msalimi@birjand.ac.ir

۱- مقدمه

فیلتراسیون) با رویکرد جداسازی مغناطیسی یک روش کارآمد و قابل توجه می باشد [۵، ۶]، بنابراین الحاق نانوذرات مغناطیسی در ساختار کاتالیزگر، جداسازی آسان و راحت آن را از مخلوط واکنش به وسیله یک آهنربای خارجی فراهم می کند و از هدر رفتن کاتالیزگر در طول فرآیند جداسازی جلوگیری می کند. از طرفی تجمع / اکسیداسیون نانو ذرات مغناطیسی که باعث کاهش فعالیت کاتالیزگری آنها می شود را می توان با یک تثبیت کننده خوب حذف کرد. تثبیت کننده می تواند اندازه ذرات، شکل و ویژگی های مغناطیسی مواد هیبریدی را کنترل کند، پایداری شیمیایی را بهبود بخشد و از تجمع نانو ذرات مغناطیسی جلوگیری کند. بنابراین با

در چند سال گذشته، نانوذرات فلزی پایدار شده به یکی از جذاب ترین حوزه ها تبدیل شده اند و جایگاه مهمی در توسعه زمینه های سنتز آلی پیدا کرده اند. اندازه ذرات، ساختار کریستالی و ماهیت لیگاند برای تولید نانوذرات فلزی با فعالیت کاتالیزگری مناسب بسیار مهم است [۱-۳]. با در نظر گرفتن این واقعیت که جداسازی نانوذرات فلزی از مخلوط واکنش تاحدودی مشکل است [۴]، جایگزین کردن روش های جداسازی معمولی (سانتریفیوژ و

استفاده از تثبیت کننده، هدف های کاتالیزگری برآورده می شود [۷،۸]. نانوفیبر سلولزی^۱ (CNF) به عنوان یک بستر عالی به دلیل ساختار خاص منحصر به فرد خود [۹،۱۰] و خواصی مانند آب دوستی، کایرالیته، زیست تخریب پذیری، ظرفیت وسیع اصلاح شیمیایی، استحکام مکانیکی عالی، پایداری شیمیایی خوب، بلورینگی بالا و سمیت کم بسیار مورد توجه قرار گرفته است. [۱۱-۱۳]. شبکه های سه بعدی فوق العاده ظریف و نانوفیبرهایی که به خوبی از هم جدا شده اند (عرض کمتر از ۱۰۰ نانومتر) توانایی این را دارند که به عنوان ماتریس/بستر مورد استفاده قرار بگیرند. همچنین گروه های هیدروکسیل روی سطح آنها توانایی واکنش با لیگاند های مختلف را دارند که می تواند برای تثبیت یون های فلزی مفید باشد [۱۴، ۱۵].

سنتز بنزایمیدازول ها از طریق یک روش اقتصادی و سازگار با محیط زیست همیشه مورد توجه است، زیرا بنزایمیدازول و مشتقات آن طیف گسترده ای از فعالیت های دارویی را نشان می دهند [۱۶-۱۸]. آنها فعالیت قابل توجهی در برابر چندین ویروس از جمله HIV [۱۹]، ویروس هرپس سیمپلکس (HSV-1) [۲۰]، آنفلوآنزا [۲۱] و هپاتیت C [۲۲] از خود نشان می دهند. علاوه بر این، این ترکیبات می توانند به عنوان لیگاند برای فلزات واسطه در مدل سازی سیستم های بیولوژیکی عمل می کنند [۲۳]. به دلیل اهمیت بنزایمیدازول ها از دیدگاه صنعتی، دارویی و سنتزی، روش های متعددی برای تهیه این ترکیبات ارائه شده است. با این حال، ساده ترین و مؤثرترین روش برای سنتز بنزایمیدازول، واکنش تراکم/آروماتیک شدن یک آلدئید با یک آریل دی آمین است. این روش دو مرحله ای شامل حلقه زایی- هیدروژن زدایی از شیف بازهای آنیلین می باشد که معمولاً به صورت همزمان از تراکم فیلن دی آمین و آلدئید و متعاقباً اکسایش با استفاده از معرف های اکسنده و کاتالیزگرهای مختلف تولید می شوند و تاکنون کاتالیزگرهای بسیاری برای سنتز بنزایمیدازول گزارش شده است. تعدادی از این کاتالیزگرها عبارتند از clayzic [۲۴]، $FeCl_3/Al_2O_3$ [۲۵]، نمک فلزات مختلف مانند نمک های $ZrCl_4$ ، $ZnCl_2$ ، $NH_4Fe(SO_4)_2$ [۲۶-۳۰]، $Co(II)Salen@KCC-1$ [۳۳]، $TiCl_3OTf$ [۳۲]، SO_3H [۳۱]، $[MIL-(Cr)-NO_2]$ metal-organic framework [۳۴]،

Uio-66(Zr)-NH₃SO₃H [۳۵]. بسیاری از روش های کاتالیزگری گزارش شده روش های ارزان و ارزشمندی هستند. اما علیرغم کاربرد بالقوه کاتالیزگری، آنها با کاستی های متعددی مانند آلودگی محصول توسط کاتالیزگر، خطرناک و گران قیمت بودن، حساسیت به رطوبت یا هوا، کاهش فعالیت کاتالیزگری، غیرقابل بازیافت بودن، استفاده از حلال های سمی، دمای بالا، کار خسته کننده و دشواری در جداسازی و بازیابی کاتالیزگر از مخلوط واکنش همراه هستند. بنابراین توسعه یک کاتالیزگر کارآمد، مقرون به صرفه، قابل بازیافت و پایدار برای تهیه بنزایمیدازول ها همواره مورد بحث و جستجو قرار گرفته است. در ارتباط با کارهای قبلی ما با استفاده از سلولز عامل دار در واکنش های آلی [۳۶-۳۹]، در این مقاله یک سنتز موفق از یک نانو کاتالیزگر مغناطیسی ناهمگن جدید مبتنی بر نانو ذرات Co یعنی $Co@CNFs-NH_2$ (Fe₃O₄) گزارش می شود. همچنین کاربردهای آن در سنتز بنزایمیدازول ها از طریق واکنش تراکمی ۲-آمینو آنیلین ها با مشتقات بنزآلدئید با استفاده از هوا به عنوان اکسنده در حلال سبز اتانول ارائه می شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه های مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی از شرکت های شیمیایی مرک و فلوکا خریداری شده اند. نانوفیبر سلولز (۳ درصد وزنی) از شرکت نانو پلیمر نوین ایران تهیه شد. تعیین خلوص محصولات و پیشرفت واکنش ها با استفاده از TLC روی پلی گرام سیلیکاژل SILG/UV 254 بررسی شد. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، توسط دستگاه Nicolet 800 با استفاده از قرص KBr در ناحیه IR میانی به دست آمد. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) با استفاده از یک آنالیزکننده حرارتی شیمادزو (TG-50) در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با شیب دمایی ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه در اتمسفر هوا انجام شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM30 از شرکت Phillips بود. شکل هندسی محصولات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) هیتاچی ژاپن، مدل S4160 در ولتاژ شتاب دهنده

¹ Cellulose nanofiber

۱۵ کیلو ولت تعیین شد. محتوای Co در کاتالیزگر توسط تحلیلگر ICP مدل OPTIMA 7300DV تعیین شد. ایزوترم های مغناطیسی دمای اتاق با استفاده از یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل Lake Shore 7400 به دست آمد.

۲-۲- سنتز Fe₃O₄@CNF

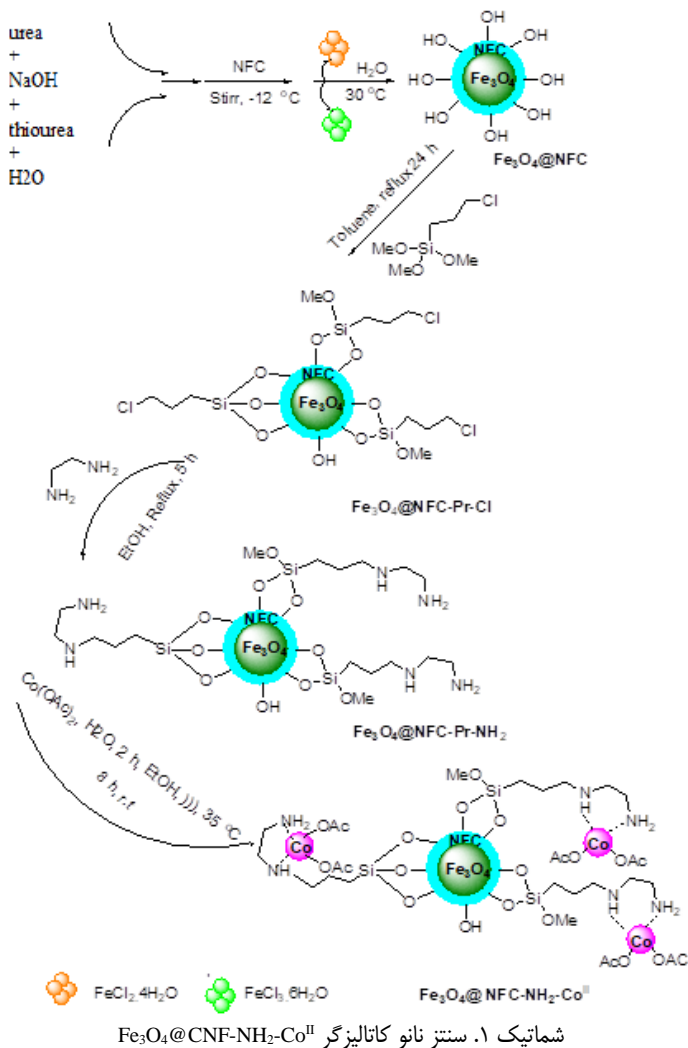
محلولی از آب- اوره- تیواوره- سدیم هیدروکسید با نسبت وزنی ۱۹/۵: ۲: ۱/۶۲۵: ۲ تا ۱۲- درجه سانتیگراد سرد شد. ۰/۸۲۵ گرم نانوفیبرسلولز به محلول فوق تحت هم زدن شدید به مدت ۵ دقیقه اضافه شد تا محلول CNF تشکیل شود. سپس FeCl₃.6H₂O (۱۲/۵ میلی مول، ۳/۳۸ گرم) و FeCl₂.4H₂O (۶/۲۵ میلی مول، ۱/۲۴۲ گرم) در ۴ میلی لیتر آب مقطر با هم زدن شدید در دمای اتاق حل شدند. سپس محلول آهن فوق به صورت قطره ای به محلول CNF در حال هم زدن شدید در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲/۵ ساعت اضافه شد. نانوکامپوزیت های حاصل از Fe₃O₄@CNF توسط یک آهنربای خارجی جدا شده و به طور متوالی با آب مقطر، اتانول و استون شسته شدند (شما تیک ۱).

۲-۳- سنتز Fe₃O₄@CNF-Pr-Cl

Fe₃O₄@CNF (۰/۷ گرم) در تولوئن خشک (۲۰ میلی لیتر) به مدت ۳۰ دقیقه فراصوت شد. (۳- کلروپروپیل) تری متوکسی سیلان (۴ میلی مول، ۰/۷ میلی لیتر) به صورت قطره ای به نانوذرات جامد معلق اضافه شد. مخلوط به دست آمده تحت هم زدن شدید به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. سپس جامد تولید شده توسط یک آهنربای خارجی جدا شده، سه بار با اتانول شسته شده و در خلاء خشک شد. در نهایت، نانوفیبر سلولزی عاملدار با کلر یعنی Fe₃O₄@CNF-Pr-Cl به دست آمد (شما تیک ۱).

۲-۴- سنتز Fe₃O₄@CNF-Pr-NH₂

به سوسپانسیون Fe₃O₄@CNF-Pr-Cl (۰/۵ گرم) در ۲۵ میلی لیتر اتانول خالص، اتیلن ۲،۱-دی آمین (۳۲ میلی مول، ۲/۵ میلی لیتر) اضافه شد و تحت شرایط رفلاکس همراه با هم زدن به مدت ۵ ساعت قرار گرفت. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. جامد حاصل توسط یک آهنربای



خارجی جدا شده و با اتانول (۵ مرتبه، ۱۰ میلی لیتر) شسته شد و در نهایت در آن تحت خلاء در دمای اتاق به مدت ۱۴ ساعت خشک شد (شما تیک ۱).

۲-۵- سنتز Fe₃O₄@CNF-NH₂-CoII

Fe₃O₄@CNF-Pr-NH₂ (۰/۱ گرم) به مدت ۰/۵ ساعت در اتانول خالص (۵ میلی لیتر) پراکنده شد. محلولی از Co(Oac)₂ (۵ میلی مول، ۰/۱ گرم) در اتانول (۵ میلی لیتر) به صورت قطره ای به مخلوط فوق اضافه شد و در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت به صورت مکانیکی هم زده شد و در مرحله بعد جامد با استفاده از آهنربای خارجی جدا شده و چندین بار با اتانول شسته شد. در نهایت در آن تحت خلاء در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک شد. (شما تیک ۱)

۲-۶- روش کلی برای تهیه مشتقات بنزیمیدازول

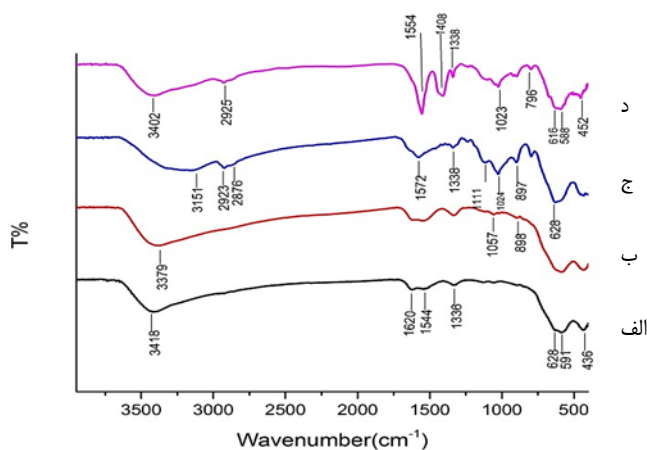
آلدئید (۰/۵ میلی مول) و آریلن دی آمین (۰/۶ میلی مول) به یک فلاسک حاوی نانوکاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNF-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ (۰/۰۰۱ گرم معادل با ۲/۲۹ mol% در اتانول (۴ میلی لیتر) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تحت فشار هوا اضافه شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. پس از اتمام، کاتالیزگر توسط یک آهنربای خارجی جدا شد. سپس با اتانول شسته و خشک شد و برای اجرای متوالی تحت شرایط واکنش مشابه مورد استفاده مجدد قرار گرفت. تبخیر حلال تحت فشار کاهش یافته باعث تولید محصولات اولیه شد. محصولات خالص با کروماتوگرافی بر روی سیلیکاژل شسته شده با n-هگزان: اتیل استات (۳:۱۰) جدا شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی

نانوفیبر های سلولز مغناطیسی با روش هم رسوبی آسان سنتز شدند. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs}$ با اتیلن دی آمین به عنوان یک لیگاند با توانایی هماهنگی شیمیایی با $\text{Co}(\text{II})$ عاملدار شد. برای تجزیه و تحلیل $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNF-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ ، از دستگاه های FT-IR، TEM، SEM، VSM، EDS و ICP استفاده شد. در ابتدا طیف FT-IR بررسی شد. طیف FT-IR، مربوط به ترکیبات سنتز شده ی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NPCs-Pr-Cl}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NPCs}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NPCs-Pr-NH}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NPCs-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ شکل ۱ نشان داده شده است. نوارهایی در حدود ۵۹۱ و 628 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O ترکیب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs}$ است (شکل ۱ الف). نوارهای جذب در 3418 cm^{-1} و 1620 cm^{-1} نیز به ارتعاش کشش و خمش OH مولکول آب در نانوفیبر سلولز نسبت داده می شود. جفت شدن موفقیت آمیز تری متوکسی (۳- کلروپروپیل) به سطح $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs}$ توسط نوار در 1057 cm^{-1} نشان داده شد که مربوط به ارتعاشات کششی Si-O از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs-Pr-Cl}$ بود (شکل ۱ ب). فرکانس ارتعاشات کششی N-H گروه آمین در محدوده 3300 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} قرار دارد و توسط نوار نانوفیبر سلولزی پوشیده می شود. ارتعاشات در 2923 cm^{-1}

و 2876 cm^{-1} به کشش C-H گروه های نامتقارن و متقارن CH_2 اختصاص داده شده است. قله های قرار گرفته در حدود 1572 cm^{-1} و 1554 cm^{-1} در شکل ۱ ج یعنی طیف $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs-NH}_2$ مربوط به ارتعاش خمشی N-H و ارتعاشات کششی گروه های C-N بود که پس از کمپلکس شدن با کبالت، این دو قله در طیف نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNF-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ به ترتیب به 1554 cm^{-1} و 1520 cm^{-1} منتقل شدند، زیرا پیوند بین فلز و لیگاند ایجاد شده است. پیک در 1408 cm^{-1} در طیف نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNF-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ مربوط به پیوند COO در استات بود و حضور $\text{Co}(\text{II})$ در کاتالیزگر را تایید کرد (شکل ۱ د).

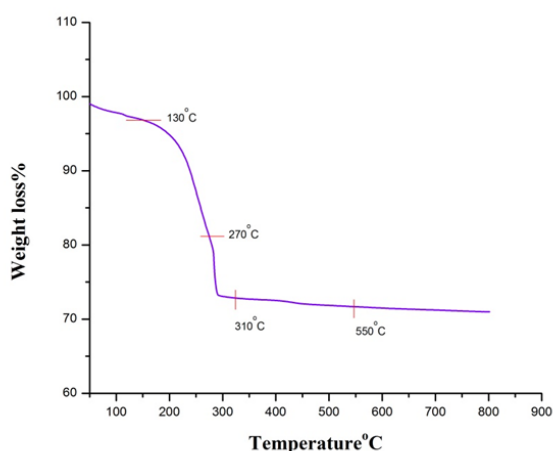


شکل ۱. طیف های FT-IR مربوط به (الف) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs}$ ، (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs-NH}_2$ ، (ج) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs-Pr-NH}_2$ و (د) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$

تصاویر TEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ نشان داد که تعداد زیادی از نانوذرات Co با اندازه ذرات بین ۹-۱۹ نانومتر تشکیل شده و به طور یکنواخت روی بستر توزیع شده است (شکل ۲ الف). این توزیع خوب Co به وجود گروه های آمینی به عنوان مکان های لنگر بر روی سطح نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs-NH}_2$ نسبت داده می شود. همچنین تصاویر TEM مشخص کردند که CNF ها از الیاف بلند و یا دسته ای از الیاف تشکیل شده اند. قطر الیاف سلولزی حدود ۴۸-۸۴ نانومتر است و طول آن در محدوده ۲۵۳ تا ۳۴۷ نانومتر متغیر است (شکل ۲ ب).

با توجه به تصویر SEM (شکل ۳) مشاهده شد که نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNFs-NH}_2\text{-Co}^{\text{II}}$ دارای شکل هندسی کروی هستند. قطر نانو ذرات در محدوده ۱۵-۱۸ نانومتر است که بسیار نزدیک به اندازه ذراتی که با استفاده از آنالیز TEM تعیین می شود.

وزنی در حدود ۱۳۰ درجه سانتیگراد مربوط به حذف رطوبت کاتالیزگر است. کاهش وزن اصلی (۲۵٪) مشاهده شده در محدوده ۲۲۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد، به تجزیه قطعات آلی و واحدهای سلولزی نسبت داده می شود. مرحله سوم کاهش وزن نانو کامپوزیت ها از ۳۱۰ درجه سانتیگراد به ۴۷۰ درجه سانتیگراد به دلیل کاهش Fe_3O_4 به Fe_2O_3 است، بنابراین نانوذرات $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$ در فشار اتمسفر تا دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد پایدار هستند و برای واکنش در این محدوده دمایی می توان استفاده کرد.

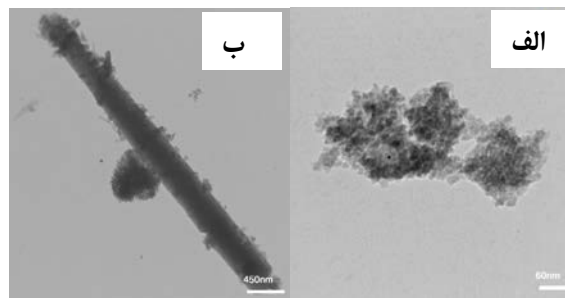


شکل ۵. آنالیز حرارتی نانو کاتالیزگر $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$

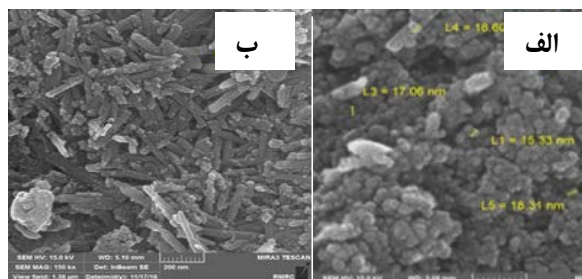
رفتار مغناطیسی $Fe_3O_4@NPCs$ و $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-$ توسط یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی بررسی شد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، هر دو نمونه نانوذرات سوپراپارامغناطیس هستند. می توان مشاهده کرد که مغناطش اشباع از $31/72 \text{ emu/g}$ برای $Fe_3O_4@NPCs$ به $21/73 \text{ emu/g}$ برای $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$ کاهش یافته است. در واقع در مقایسه با $Fe_3O_4@CNFs$ ، شدت مغناطش اشباع $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$ با عامل دار شدن $Fe_3O_4@CNPs$ توسط بخش های آلی به شدت کاهش یافته است. با این حال، این خاصیت مغناطیسی برای جداسازی آسان و سریع نانو کاتالیزو از مخلوط واکنش با آهنربای دائم کافی است.

۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزگری

فعالیت کاتالیزگری $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$ سنتز شده از

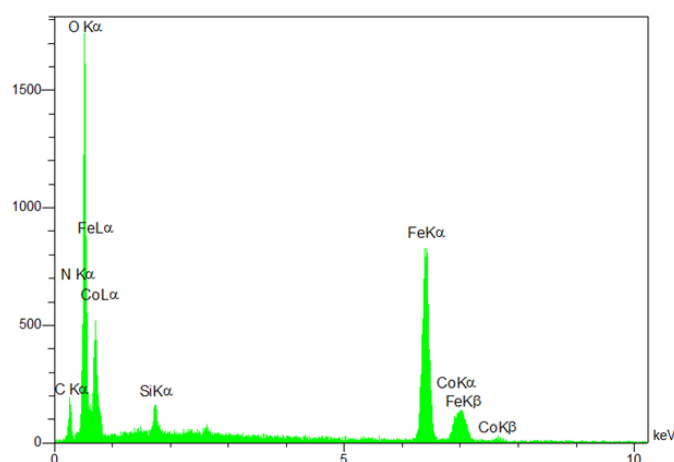


شکل ۲. (الف و ب) تصاویر TEM از $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$



شکل ۳. (الف و ب) تصاویر SEM از $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$

آنالیز EDX وجود عناصر C، N، O، Si، Fe و Co را در ساختار نانو کاتالیست تایید کرد که در شکل ۴ نشان داده شده است. علاوه بر این، محتوای کبالت در $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$ توسط ICP تعیین شد. نتایج نشان داد که ۰/۱۷ گرم معادل ۲/۸ میلی مول Co بر روی ۱ گرم از کاتالیست لنگر انداخته است که با مقدار تعیین شده توسط EDX، یعنی مقدار ۰/۱۴۸۷ گرم معادل $2/55 \text{ mmolg}^{-1}$ مطابقت دارد.



شکل ۴. طیف EDX نانو کاتالیزگر $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$

رفتار حرارتی (TGA) $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$ در اتمسفر هوا با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه از ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۵ نشان داده شده است. کاهش در درصد

جدول ۱. تراکم فنیلین دی آمین و ۴-کلرو بنزالدهید در شرایط مختلف

ردیف	T (°C)	حلال	کاتالیزگر (mol%)	بازده (%) الف
۱	۶۰	CH ₃ CN	۲/۲	۵۰
۲	۶۰	H ₂ O	۲/۲	۴۰
۳	۶۰	EtOAc	۲/۲	۵۰
۴	۶۰	CH ₂ Cl ₂	۲/۲	۳۵
۵	۶۰	-	۲/۲	۶۰
۶	۶۰	EtOH	۲/۲	۹۸
۷	r.t	EtOH	۲/۲	۴۰
۸	۴۰	EtOH	۲/۲	۸۰
۹	۸۰	EtOH	۲/۲	۹۸
۱۰	۶۰	EtOH	۲/۳	۹۸
۱۱	۶۰	EtOH	۱/۱	۷۰
۱۲	۶۰	EtOH	-	۳۰
۱۳	۶۰	EtOH	۲/۳ ^ب	۶۰
۱۴	۶۰	EtOH	۲/۲ ^ع	۷۰

الف شرایط واکنش: -کلروبنزالدهید (۰/۱۲۵ میلی مول) با ۱،۲-فنیلین دیامین (۰/۱۵ میلی مول) و کاتالیزگر، ۱ ساعت

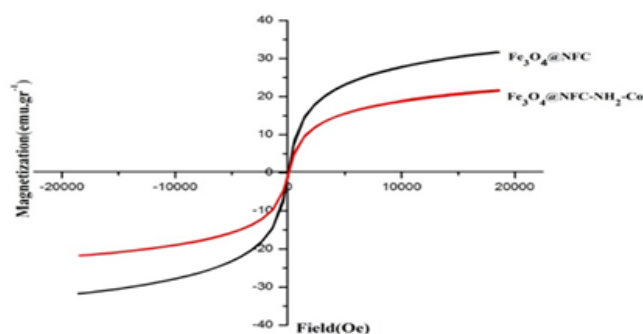
ب واکنش در حضور Co(OAc)₂ به عنوان کاتالیزگر

ع واکنش در حضور Fe₃O₄@CNFs به عنوان کاتالیزگر

ردیف ۲، ۵، ۸، ۹ در مقابل ردیف ۳ بستگی دارد.

۳-۳- قابلیت استفاده مجدد از Fe₃O₄@CNFs-NH₂ در سنتز بنزایمیدازول ها

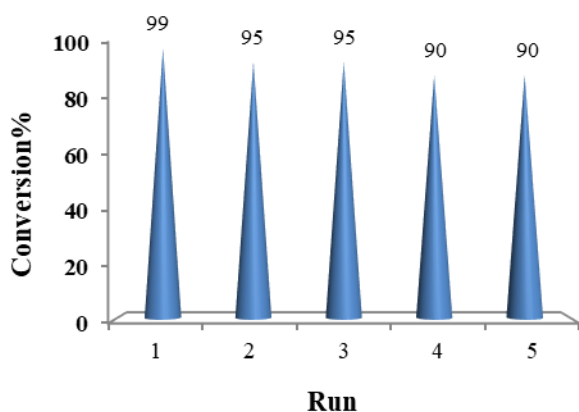
یکی از مهمترین ویژگی هایی که باید برای کاتالیزگرهای ناهمگن مورد استفاده قرار گیرد بازیابی برای یافتن پایداری و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزگر و جداسازی آسان آنهاست. بدین منظور برای بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیزگر، واکنش مدل تحت شرایط



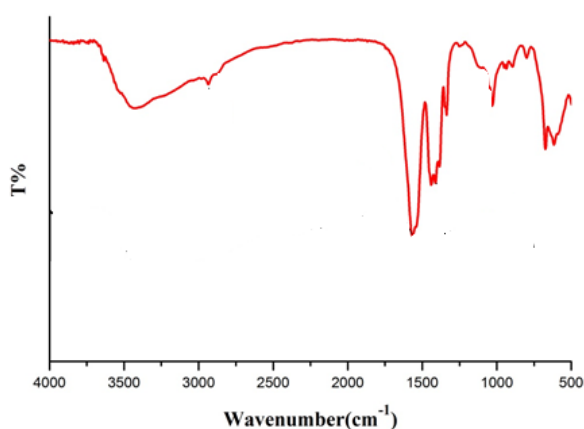
شکل ۶. منحنی VSM مربوط به Fe₃O₄@CNFs و Fe₃O₄@CNFs-NH₂-Co^{II}

طریق تراکم بنزن-۱،۲-دی آمین ها و آلدئیدهای مختلف در مجاورت هوا به عنوان اکسیدانت برای سنتز مشتقات بنزایمیدازول ارزیابی شد.

در مرحله اول، تراکم ۴-کلروبنزالدهید (۰/۱۲۵ میلی مول) با ۱،۲-فنیلین دیامین (۰/۱۵ میلی مول) به عنوان مدل واکنش انتخاب شد و شرایط مختلف واکنش (حلال، دما، و بارگذاری کاتالیزگر) در میزان پیشرفت واکنش مقایسه شد. نتایج تغییرات حلال (جدول ۱، ردیف ۱-۶) نشان داد که حلال EtOH می تواند به عنوان یک حلال سبز و کارآمد برای سنتز بنزایمیدازول ها استفاده شود (جدول ۱، ردیف ۶). برای بررسی اثر دما، واکنش مدل در دماهای گوناگون (جدول ۱، ردیف ۷-۹) در شرایط یکسان انجام شد. دمای ۶۰ درجه بهترین بازده را داشت (جدول ۱، ردیف ۶). افزایش بیشتر دما تاثیری در بازده واکنش نداشت (جدول ۱، ردیف ۹). همچنین مقدار کاتالیزگر نیز با انجام واکنش مدل در حضور مقادیر مختلف کاتالیزگر بهینه شد (جدول ۱، ردیف ۱۰ و ۱۱) و بالاترین بازده در حضور ۲/۲ مول درصد کاتالیزگر بدست آمد (جدول ۱، ردیف ۶). زمانی که نانو کاتالیزگر توسط Fe₃O₄@CNFs و Co(OAc)₂ در شرایط مشابه جایگزین شد، بازده محصول تراکم برای واکنش فوق الذکر کاهش یافت (جدول ۱، ردیف ۱۴ و ۱۳). برای نشان دادن اثر کاتالیزگر در پیشرفت واکنش، آزمایش شاهد در غیاب کاتالیزگر انجام شد و بازده بسیار پایین محصول بدست آمد (جدول ۱، ردیف ۱۲). تحت شرایط واکنش بهینه (جدول ۱) واکنش های تراکم ۱،۲-دی آمین ها و آلدئیدهای آروماتیک مختلف برای سنتز مشتقات بنزایمیدازول (جدول ۲) انجام شد. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می شود، زمان واکنش و بازده محصول به ماهیت الکترونی دیامین (جدول ۲، ردیف ۱۲ در مقابل ردیف ۱۳) و آلدئید (جدول ۲



شکل ۶ قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزگر در سنتز بنزیمیدازول ۱ الف



شکل ۷. طیف FT-IR مربوط به $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$ پس از ۵ بار باز یافت

نداشته است. این نتیجه، نشان دهنده پایداری بالای کاتالیزگر می باشد. همچنین نتایج پنجمین کاتالیزگر بازیافتی نشان داد که ۰/۱۶۸ گرم کبالت معادل ۲/۸۳ میلی مول کبالت بر روی سطح ۱ گرم کاتالیزگر تثبیت شده است. کاهش ناچیز کبالت در کاتالیزگر بازیافتی در مقایسه با کاتالیزگر اولیه نشان دهنده پایداری بالای کاتالیزگر می باشد.

مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل محصولات را می توان با مسیر ارائه شده در شماتیک ۲ توضیح داد. نظر ما بر این واقعیت استوار است که اتم نیتروژن O- فنیلن دی آمین ترجیحاً به اتم کربن گروه کربونیل حمله می کند که توسط کاتالیزگر فعال شده و بنزیمیدازول ها را تولید می کند [۴۰].

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه، $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$ ، یک نانوکاتالیزگر مغناطیسی ناهمگن جدید، مبتنی بر دوستدار محیط زیست و کارآمد

جدول ۲. سنتز بنزیمیدازول های ۱ الف- ز کاتالیست شده با $Fe_3O_4@CNFs-NH_2$

در حلال اتانول

ردیف	زمان (ساعت)	محصول	X	R	بازده % الف
۱	۱	۱ الف	4-Cl	H	۹۹
۲	۱	۱ ب	4-OH	H	۹۹
۳	۴	۱ پ	4-NO ₂	H	۶۰
۴	۲/۵	۱ ت	4-OMe	H	۹۰
۵	۲/۵	۱ ث	4-Me	H	۹۸
۶	۳۰ دقیقه	۱ ج	2-Cl	H	۹۹
۷	۳۰ دقیقه	۱ چ	H	H	۹۸
۸	۲/۵	۱ ح	2-OH	H	۹۸
۹	۱	۱ خ	2-Me	H	۹۸
۱۰	۳۰ دقیقه	۱ د	2-Me	H	۹۸
۱۱	۲/۵	۱ ذ		H	۹۵
۱۲	۲	۱ ر	4-Cl	4-Me	۸۰
۱۳	۳	۱ ز	4-Cl	4-NO ₂	۵۷

الف شرایط واکنش: آلدئید (۰/۱۲۵)، ۱ و ۲- فنیلن دی آمین (۰/۱۵)، کاتالیزگر (۲/۲) مول درصد) حلال: اتانول

واکنش بهینه انجام شد. پس از انجام واکنش کاتالیزگر به راحتی توسط آهنربای خارجی جدا شد، با EtOH شسته و در هوا خشک شد و دوباره در واکنش های متوالی در شرایط یکسان مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در شکل ۶ نشان می دهد که کاتالیزگر برای ۵ چرخه بدون کاهش فعالیت مورد استفاده قرار گرفت.

مقایسه طیف FT-IR کاتالیزگر باز یافتی بعد از ۵ بار استفاده پیاپی (شکل ۷) با کاتالیزگر تازه سنتز شده (شکل ۱) نشان می دهد که موقعیت و شدت نسبی پیک ها در طول فرآیند باز یافت تغییری

4. S. Xu, M.C. Liao, H.Z. Zeng, C.R. Chen, H.Z. Duan, X.J. Liu and J.Z. Du, *Appl. Clay Sci.* 115, 124 (2015)

5. X. Cui, W. Zuo, M. Tian, Z. Dong and J. Ma, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 423, 386 (2016)

6. M. Salimi, F. Esmaeli-nasrabadi R. Sandaroos, *Inorg. Chem. Commun.*, 122, 108287 (2020)

7. L. Levy, Y. Sahoo, K. S. Kim, E. J. Bergey, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* 14, 3715 (2002)

8. F. Nador, M. A. Volpe, F. Alonso, A. Feldhoff, A. Kirschning, G. Radivoy, *Appl. Catal. A* 39, 455 (2013)

9. J. Juntaro, M. Pommet, G. Kalinka, A. Mantalaris, M.S.P. Shaffer, A. Bismarck, *Adv. Mater.* 20, 3122 (2008)

10. M. Nogi, H. Yano, *Adv. Mater.* 20, 1849 (2008)

11. H. Yano, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita, K. Handa, *Adv. Mater.* 17, 153 (2005)

12. G. Guhados, W.K. Wan, J. L. Hutter, *Langmuir* 21, 6642 (2005)

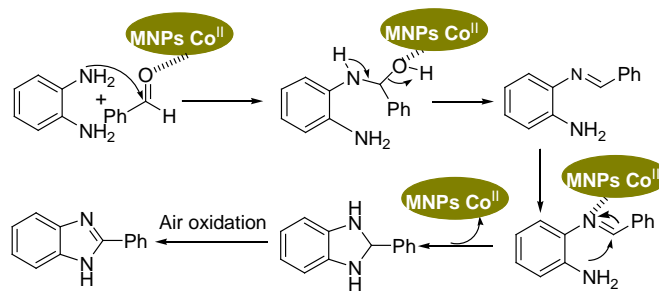
13. D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3358 (2005)

14. W. Czaja, S. A. Krystynowicz, R. Brown, M. Bielecki, *Biomater.* 27, 145 (2006)

15. S. L. Chen, X. J. Huang, Z. K. Xu, *Cellulose* 19, 1351 (2012)

16. K. L. Brown, *Chem. Rev.* 105, 2075 (2005)

17. H. Yano, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita, K. Handa, *Adv. Mater.* 17,153 (2005)



شما تیک ۲. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز بنزومیدازول های استخلاف شده در حضور $Fe_3O_4@CNFs-NH_2-Co^{II}$

برای سنتز مشتقات بنزومیدازول با تراکم ۱،۲-دی آمین ها با ترکیبات کربونیل آلدئیدی تحت هوا و در اتانول به عنوان حلال سبز در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد تهیه و استفاده شده است. علاوه بر این، دامنه وسیع، سادگی عملیاتی، عملی بودن، شرایط واکنش ملایم، خلوص محصول و جداسازی آسان کاتالیزگر با کمک میدان مغناطیسی خارجی و قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیزگر تا ۵ بار بدون تخریب قابل توجه در فعالیت، آن را به عنوان رویکردی برای تولید ترکیبات مختلف با خواص بالقوه برای استفاده شیمی دارویی جذاب می کند.

سپاسگزاری

بدینوسیله از شورای پژوهشی دانشگاه بیرجند برای حمایت مالی از این پژوهش تقدیر و تشکر می نمایم.

مراجع

1. V.G. Ramu, A. Bordoloi, T. C. Nagaiah, W. Schuhmann, M. Muhler, C. Cabrele, *Appl. Catal. A.* 88, 431 (2012)
2. O.V. Kharissova, B. I. Kharisov, V. M. Jimenez-Perez, B. Munoz Flores U. Ortiz Mendez, *RSC Adv.* 3, 22648 (2013)
3. A. Pal, I. Sevonkaev, B. Bartling, J. Rijssenbeek, D. V. Goia, *RSC Adv.* 4, 20909 (2014)

31. H. Alinezhad, M. Zare, *Bulg. Chem. Commun.* 46, 347 (2014)
32. M. Zhuang, L. Tu, Y. Wu, Yajun Jian, Y. Wang, W. Zhang, H. Sun, Z. Gao, *Molecular Catalysis* 524, 112181 (2022)
33. A. Allahresani, E. Naghdi, M.A. Nasserri, *Inorg. Chem. Commun.* 119,108137 (2020)
34. C. Vallés-García, M. Cabrero-Antonino, S. Navalón M. Álvaro, A. Dhakshinamoorthy, H. García, *J. Colloid Interface Sci.* 560, 885 (2020)
35. M. Homae, H. Hamadi, V. Nobakht, M. Javaherian, B. Salahshournia, *Polyhedron* 165, 152 (2019)
36. M. Salimi, M.A. Nasserri, T. Daliran Chapesshloo, B. Zakerinasab, *RSC Adv.* 5, 33974 (2015)
37. A. Mohammadinezhad, M.A. Nasserri, M. Salimi, *RSC Adv.* 4, 39870 (2014)
38. M.A. Nasserri, A. Mohammadinezhad, M. Salimi, *J. Iran Chem. Soc.* 12, 81 (2015)
39. M.A. Nasserri, M. Salimi, A.A. Esmaeili, *RSC Adv.* 4, 61193 (2014)
40. V.N. Mahire, P.P. Mahulikar, *Chin. Chem. Lett.* 26, 983 (2015).
18. M. J. Tebbe, W. A. Spitzer, F. Victor, S. C. Miller, C. C. Lee, T. R. Sr. Sattelberg, E. McKinney, J. C. Tang, *J. Med. Chem.* 40, 3937 (1997)
19. M. Roth, M.L. Morningstar, P.L. Boyer, S.H. Hughes, R.W.J. Buckheit, C.J. Michejda, *J. Med. Chem.* 40, 4199 (1997)
20. M.T Migawa, J. L Girardet, J. A Walker II, G. W Koszalka, S. D Chamberlain, J. C Drach, L. B Townsend, *J. Med. Chem.* 41, 1242 (1998)
21. T. Hisano, M. Ichikawa, K. Tsumoto, M. Tsaki, *Chem. Pharm. Bull.* 30, 2996 (1982)
22. S. R. Laplante, A. Jakalian, N. Aubry, Y. Bousquet, J. M. Ferland, J. Gillard, S. Lefebvre, M. Poirier, Y.S. Tsantrizos, G. Kukolj, P.L. Beaulieu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 4306 (2004)
23. T. Fekner, J. Gallucci, M. K. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 223 (2004)
24. A. Dhakshinamoorthy, K. Kanagaraj, K. Pitchumani, *Tetrahedron Lett.* 52, 69 (2011)
25. G.-F. Chen, X.-Y. Dong, *J. Chem.* 9, 289 (2012)
26. C. Wang, S. Gong, Q. Sun, *Adv. Mater. Res.* 830, 219 (2014)
27. R.G. Jacob, L. G. Dutra, C. S. Radatz, S. R. Mendes, G. Perin, E. J. Lenardão, *Tetrahedron Lett.* 50, 1495 (2009)
28. R.G Jacob, C.S Radatz, M.B RodriguesJacob, *Heteroatom Chem.* 22, 180 (2011)
29. A. Khazaei, *Appl. Organometal. Chem.* 30, 109 (2016)
30. D. Mahajan, T. Naqvi, R. Lal Sharma J. *Chem.* 61, 159 (2008)

Co^{II} immobilized on aminated Fe₃O₄@ cellulose nanofibers (Fe₃O₄@cellulose nanofibers-NH₂-Co^{II} NPs): a novel, bio-based and efficient heterogeneous magnetic nanocatalyst for the synthesis of benzimidazole derivatives

M. Salimi*, M. Jafarpour, S. Yazdani Shavakand, F. Feizpour

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand, Iran

Abstract: Cobalt immobilized on amine-functionalized magnetic cellulose nanofiber (Fe₃O₄@CNF-NH₂-CoII) was synthesized as a new bio-based nanocatalyst. The synthesized catalyst was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), energy diffraction X-ray spectroscopy (EDX), transmission electron microscopy (TEM), thermal gravimetric analysis (TGA), vibrating sample magnetometry (VSM) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) and its morphology was identified. This magnetic nanocatalyst acted well for efficient synthesis of benzimidazole derivatives through the condensation reaction of aromatic aldehydes and aryl 2,1-diamines by using of ethanol as a solvent under air atmosphere. This nanocatalyst was successfully recycled by an external magnet up to 5 times and reused without a significant decrease in its activity. The use of green solvent, good product efficiency, the use of the recovered nanocatalyst without losing catalytic activity and the simple synthesis method present this method environmentally and economically favorable for synthesis of benzimidazoles.

Keywords: Magnetic nanocatalyst, Heterogeneous nanocatalyst, Synthesis of benzimidazole derivatives.