

مروری بر استفاده نانوذرات منیزیم اکسید به عنوان کاتالیست کارآمد و مناسب در سنتز

ترکیبات هتروسیکلی

محمدرضا مقدم منش^{۱*}، سارا حسین زادگان^۳

^۱ اداره کل استاندارد استان سیستان و بلوچستان، سازمان ملی استاندارد، ایران

^۲ مرکز بیماری های غیر واگیردار، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بم

^۳ دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

چکیده

هتروسیکل ها ترکیبات آلی حلقوی هستند که در ساختار آن ها هترواتم وجود دارد. این ترکیبات مواد زیست فعال بوده و افزون بر طبیعت و فعالیت های زیستی بدن، در ساختار اکثر داروها وجود دارند. استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیست یک از روش های نوین در سنتز ترکیبات آلی و هتروسیکل ها است. مهمترین مزیت های استفاده از نانو کاتالیست ها عبارتند از قابلیت منطبق بودن با اصول شیمی سبز و قابلیت استفاده مجدد، کاهش زمان انجام واکنش، بازده بالای محصولات. گزارشاتی از نانوذرات منیزیم اکسید به عنوان کاتالیست در شیمی آلی و سنتز ترکیبات هتروسیکلی صورت گرفته است. در این مقاله به بررسی برخی از کاربردهای کاتالیستی نانوذرات منیزیم اکسید می پردازیم.

واژه های کلیدی: هتروسیکل ها، فعالیت کاتالیستی، نانوذرات منیزیم اکسید، شیمی سبز

ایمیل نویسنده مسئول: mrm.manesh@gmail.com

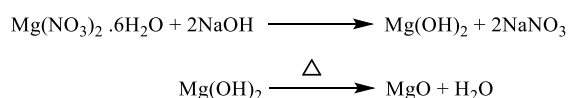
۱- مقدمه

ترکیبات حلقوی حاوی یک یا چند هترواتم هتروسیکل نام دارند. ترکیبات هتروسیکلی دارای خواص بیولوژیکی متعددی می باشند و در ساختار اکثر داروها یک یا چند ترکیب هتروسیکلی وجود دارد. افزون بر این، هتروسیکل ها در طبیعت نیز به وفور یافت می شوند و بسیاری از فرایندهای بیولوژیکی بدن نیز به هتروسیکل ها مرتبط می شود [۱-۳]. روش های متعددی جهت سنتز ترکیبات هتروسیکلی وجود دارد و با پیشرفت علم، روش های نوین جایگزین روش های کلاسیک شده است. از روش های نوین سنتز هتروسیکل ها می توان به استفاده از حلال های اکتیک، مایعات یونی و استفاده از فناوری نانو و نانوکاتالیست ها اشاره کرد. از مزیت های روش های نوین سنتز هتروسیکل ها می توان به رعایت اصول شیمی سبز، راندمان بالای محصولات، کمتر شدن زمان انجام واکنش نام برد [۴-۹]. علم نانو علم روز دنیا است و ترکیبات نانو دارای خواص منحصر به فردی هستند [۱۰ و ۱۱]. کاربردهای متنوعی از ترکیبات نانو تا کنون گزارش شده است بعنوان مثال از این ترکیبات در صنعت می توان به استفاده در سیستم های فوتوکاتالیستی [۱۲]، پیل های سوختی [۱۳]، بهبود دنده [۱۴] خواص سوخت دیزل استفاده به عنوان سلول های خورشیدی [۱۵] نام برد. در علم پزشکی هم نانوذرات جایگاه بسیار خاصی پیدا کرده است و می توان از ترکیبات حاوی نانوذرات

برای ایمپلنت ارتوپدی [۱۶]، درمان بیماری های بافت نرم [۱۷] تولید ماسک های تنفسی [۱۸] و... نام برد. نانوذرات منیزیم-اکسید دارای خواص شگفت انگیزی از جمله خواص کاتالیستی قابل قبولی در شیمی آلی هستند. در ادامه، به بررسی برخی از خواص آن و تکیه بر خواص کاتالیستی آن بر اساس گزارش های اخیر می پردازیم.

۲- سنتز نانوذرات منیزیم اکسید

روش های متعددی برای سنتز نانوذرات منیزیم اکسید گزارش شده است [۱۹ و ۲۰]. در ادامه به بررسی یکی از روش هایی که با استفاده از مواد ارزان و در دسترس می توان نانوذرات منیزیم اکسید را سنتز کرد، می پردازیم. Sundrarajan و همکارانش در سال ۲۰۱۲، با استفاده از منیزیم نیترات و سدیم هیدروکسید و نشاسته بر اساس واکنش های شکل زیر توانستند نانوذرات منیزیم اکسید را سنتز نمایند [۱۹].



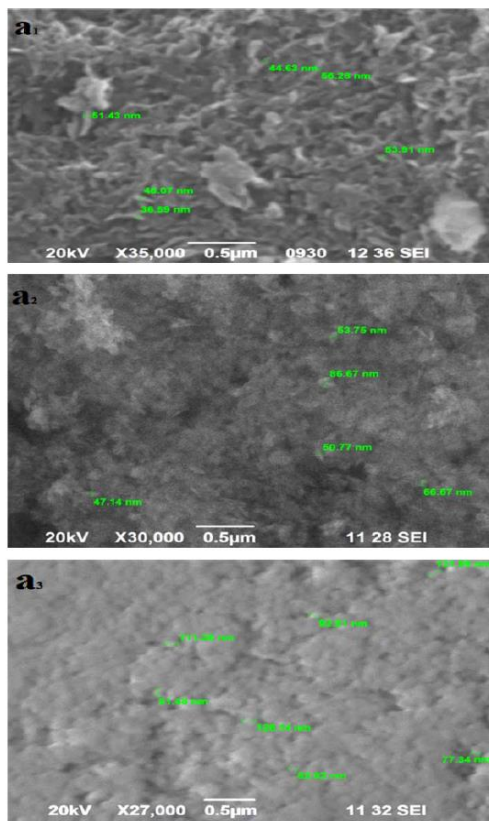


Fig 2. SEM images of MgO nanoparticles at different calcining temperature: $a_1 = 300^\circ\text{C}$, $a_2 = 500^\circ\text{C}$, $a_3 = 700^\circ\text{C}$.

شکل ۲. تصاویر SEM نانوذرات منیزیم اکسید سنتز شده در دماهای 300°C : a1، 500°C : a2 و 700°C : a3

۳- خواص و کاربردهای نانوذرات منیزیم اکسید

تاکنون خواص زیستی مانند خاصیت آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی از نانوذرات منیزیم اکسید گزارش شده است و از کاربردهای صنعتی نانوذرات منیزیم اکسید نیز می توان به سنتز نانوفیبرهای حاوی نانوذرات منیزیم اکسید با خاصیت مهارکنندگی آتش اشاره کرد [۱۹-۲۱].

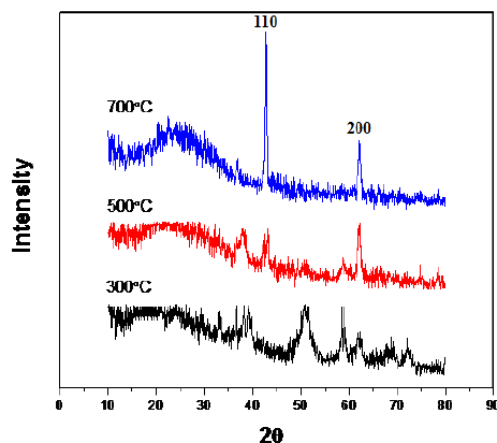
۴- استفاده از نانوذرات منیزیم اکسید در سنتز ترکیبات آلی

در شیمی آلی، نانوذرات منیزیم اکسید خواص کاتالستی بسیار قوی دارند که در ادامه با برخی از گزارشات ارائه شده در این زمینه می پردازیم.

۴-۱ سنتز مشتقات تiazول

در سال ۲۰۱۷، Beyzaei و همکارانش، برای نخستین بار نانوذرات منیزیم اکسید را بعنوان کاتالیست در واکنش هانش به کار بردند و مشتقات تiazول را بر اساس شکل ۳ سنتز نمودند [۲۲].

نانوذرات منیزیم اکسید سنتزی توسط Sundrarajan و همکاران با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) تایید شد. سایز نانوذرات منیزیم اکسید بر اساس معادله Debye Scherrer's و قویترین پیکها مربوط به صفحات (۱۱۰) و (۲۰۰) نانوذرات MgO در دمای 300°C ، 500°C و 700°C بترتیب ۴/۶، ۸/۵ و ۱۳/۳ نانومتر محاسبه شد.



شکل ۱. طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات منیزیم اکسید سنتز شده در دماهای مختلف

محدوده اندازه نانوذرات نیز با استفاده از تصاویر SEM، در دمای 300°C ، 500°C و 700°C بترتیب ۳۰-۵۰ نانومتر، ۵۰-۸۰ نانومتر و ۷۰-۱۳۰ نانومتر محاسبه شد.

همانطور که می‌دانیم ترکیبات اسپرو به دلیل کاربال بودن بسیار مهم و حائز اهمیت هستند افزون بر این مشتقات دی-تین به دلیل دارا بودن گوگرد با خاصیت ضد میکروبی و گندزدا بودن نیز بسیار مهم هستند. براساس گزارش قبلی Moghaddam-manesh و همکارانش، نانوذرات منیزیم اکسید توانایی بالایی به‌عنوان کاتالیست در سنتز مشتقات اسپروایندولین [۳۰۱] دی‌تین بر اساس شکل ۵ دارند.

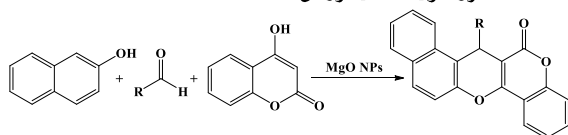


شکل ۵. سنتز مشتقات اسپروایندولین [۳۰۱] دی‌تین در شرایط کلاسیک و استفاده از نانوذرات منیزیم اکسید

مشتقات اسپرو ایندولین [۳۰۱] دی‌تین با استفاده تری‌اتیل‌آمین به‌عنوان کاتالیست بازی کلاسیک (استفاده از تری‌اتیل‌آمین) و نانوذرات منیزیم اکسید به‌عنوان نانوکاتالیست سنتز شده و مشاهده شد نانوذرات منیزیم اکسید با مقدار ۲۵ مول درصد اثرات کاتالیستی بهتر داشته و منجر به سنتز ترکیبات در زمان کوتاه‌تری می‌شود. اثرات زیستی مانند فعالیت ضدباکتریایی، ضدقارچی و آنتی اکسیدانی مشتقات نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. واکنش مورد مطالعه در اینجا نیز در دمای محیط صورت گرفته و کلیه مشتقات سنتز شده ترکیبات جدید بودند [۲۴].

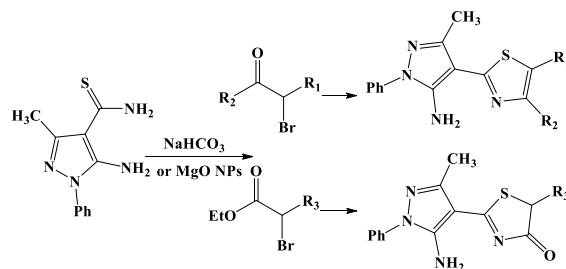
۴-۴ سنتز مشتقات کرومنو [b-۳,۴] کرومن

براساس گزارش صورت گرفته توسط تیم تحقیقاتی دکتر حاضری از دانشگاه سیستان و بلوچستان، نانوذرات منیزیم اکسید کاتالیست مناسبی برای سنتز تک مرحله‌ای واکنش چندجزئی بتانفتول، مشتقات آلدید و ۴-هیدروکسی‌کینولین برای سنتز مشتقات کرومنو [b-۳,۴] کرومن است.



شکل ۶. سنتز مشتقات کرومنو [b-۳,۴] کرومن با استفاده از نانوذرات منیزیم اکسید

در این واکنش که مقدار ۲۰ مول درصد کاتالیست بالاترین راندمان را از خود نشان داده، تعداد ۱۰ مشتق سنتز شده که تعداد ۵ مورد آن‌ها ترکیبات جدید بوده و افزون بر این قابلیت بازیافت مجدد کاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج اثبات نموده که تا پنج مرتبه، بدون کاهش محسوس بازده، می‌توان از کاتالیست استفاده کرد. در اینجا نیز ارزیابی زیستی

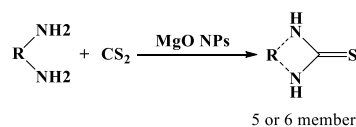


شکل ۳. سنتز مشتقات تiazول در شرایط کلاسیک و استفاده از نانوذرات منیزیم اکسید

در سنتز مشتقات تiazول توسط بیضائی و همکاران از دو روش کلاسیک (استفاده از سدیم هیدروژن کربنات) و استفاده از نانوذرات منیزیم اکسید استفاده شد و اثبات شد که استفاده از نانوذرات زمان انجام واکنش را بسیار پایین آورده و همچنین راندمان محصولات بسیار بالاتر می‌شود، در این واکنش بهینه سازی مقدار کاتالیست صورت گرفت و اثبات شد مقدار ۵ مول درصد کاتالیست بالاترین بازده را در سنتز ترکیبات دارد. در این تحقیق همچنین، اثرات ضدباکتریایی مشتقات تiazول سنتز شده نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

۴-۲ سنتز مشتقات ایمیدازولین و تتراهیدروپیریمیدین

دی‌آمین‌ها و کربن دی‌سولفید واکنش‌دهنده‌های دیگری بودند که توسط بیضائی و همکارانش با استفاده از نانوذرات منیزیم اکسید برای سنتز مشتقات ایمیدازولین و تتراهیدروپیریمیدین-۲-تیون مورد استفاده قرار گرفتند (شکل ۴) [۲۳].



شکل ۴. سنتز مشتقات ایمیدازولین و تتراهیدروپیریمیدین با استفاده از نانوذرات منیزیم اکسید

در این گزارش، دی‌آمینوآلکان‌های مختلف شامل ۲،۵ دی‌آمینو آلکان‌ها و ۳،۵ دی‌آمینوآلکان‌ها با کربن دی‌سولفید واکنش داده و در نهایت ۲،۵ دی‌آمینو آلکان منجر به سنتز ایمیدازولین-۲-تیون و ۳،۵ دی‌آمینوآلکان‌ها منجر به سنتز تتراهیدروپیریمیدین-۲-تیون شد. در این واکنش نانوذرات منیزیم اکسید اثرات کاتالیستی بسیار خوبی از خود نشان داده در اینجا نیز زمان انجام واکنش بسیار پایین آمده است. بهینه سازی مقدار کاتالیست مقدار ۲۵ مول درصد کاتالیست را به عنوان بهترین مقدار در سنتز مشتقات نشان داده است. از مزایای دیگر این واکنش می‌توان سنتز مشتقات در دمای محیط را نام برد. اثرات ضد میکروبی مشتقات سنتزی در این گزارش نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۴-۳ سنتز ترکیبات چند حلقه‌ای اسپروایندولین [۳۰۱] دی‌تین

F. M. Khandan, D. Afzali, G. Sargazi, M. Gordan, J. [۱۰]
(Mater. Sci. Mater. Electron. 29 (21), 18600-18613, (2018)
G. Sargazi, D. Afzali, A. Mostafavi, J. Porous Mater. [۱۱]
(25(6), 1723-1741, (2018)

In persian

[۱۲] فرهاد اخگری وایقان، ناصر صمدی، ناهیده محمدی، پریسا پدرود، مجله دنیای نانو، ۱۶(۶۰)، ۸-۱، (۱۳۹۹).
[۱۳] فهیمه حوری آباد صبور، ساسان رضائزاد، مجله دنیای نانو، ۱۶(۶۰)، ۱۵-۲۲، (۱۳۹۹).
[۱۴] راضیه احمدی، زینب حجار، علیمراد رشیدی، شکوفه طیبی، سعید سلطانعلی، مجله دنیای نانو، ۱۴(۵۲)، ۳۷-۴۸، (۱۳۹۷).
[۱۵] منصور نادری نیا، زهرا اعلائی ورنوسفادرانی، مجله دنیای نانو، ۱۴(۳۲)، ۷۷-۸۸، (۱۳۹۷).
[۱۶] معصومه یعقوبی، نگار معتکف کاظمی، مجله دنیای نانو، ۱۵(۵۷)، ۵۰-۵۶، (۱۳۹۸).
[۱۷] آرش کردانی، عباس منتظری هدش، مهدی خدایی، مجله دنیای نانو، ۱۵(۵۴)، ۶۱-۶۹، (۱۳۹۸).
[۱۸] مهشید گلستانه، مجله دنیای نانو، ۱۷(۶۲)، ۱۷-۲۴، (۱۴۰۰).
M. Sundrarajan, J. Suresh, R. Gandhi, Dig. J. [۱۹]
(Nanomater. Biostruct, 7, 983-989, (2012
N. John Sushma, D. Prathyusha, G. Swathi, T. [۲۰]
Madhavi, B. Deva Prasad Raju, K. Mallikarjuna, Hak-
(Sung Kim, Appl Nano sci, 6(3), 437-444, (2016
N. R. Dhineshbabu, G. Karunakaran, R. [۲۱]
Suriyaprabha, P. Manivasakan, V. Rajendran, Nano-
(Micro Lett. 6(1), 46-54 (2014
H. Beyzaei, R. Aryan, H. Molashahi, M. M. Zahed, [۲۲]
A. Samzadeh Kermani, B. Ghasemi, M. Moghaddam
Manesh, Journal of the Iranian Chemical Society, 14(5),
(1023-1031, (2017
H. Beyzaei, S. Kooshki, R. Aryan, M. M. Zahed, A. [۲۳]
Samzadeh Kermani, B. Ghasemi, M. Moghaddam
Manesh, Applied biochemistry and biotechnology, 184
(1), 291-302, (۲۰۱۸).
M. Moghaddam-Manesh, D. Ghazanfari, E. [۲۴]
Sheikhhossein, M. Akhgar, ChemistrySelect, 4, 9247 -
(9251 (2019
S. Hosseinzadegan, N. Hazeri, M. T. Maghsoodlou, J [۲۵]
Heterocycl Chem, 57(2), 621-626, (2020)

بر محصولات مانند خواص ضد میکروبی شامل ضد باکتریایی و ضد قارچ و خواص آنتی اکسیدانی محصولات مورد بررسی قرار گرفته است [۲۵].

۵. نتیجه گیری

بررسی گزارشات اخیر نشان می دهد که نانوذرات منیزیم اکسید توانایی بالایی بعنوان کاتالیست در سنتز ترکیبات آلی و هتروسیکل ها دارد اما متاسفانه تحقیقات محدودی در این زمینه صورت گرفته است. پیشنهاد می شود در سنتز هتروسیکل های مختلف از نانوذرات منیزیم اکسید بعنوان کاتالیست کارآمد استفاده شود. از قابلیت های نانوذرات منیزیم اکسید به عنوان کاتالیست می توان به سنتز آن با مواد اولیه ارزان و قابل دسترس، منطبق بودن بر اصول شیمی سبز، بازده بالای محصولات، کاهش زمان انجام واکنش و قابلیت استفاده مجدد را نام برد.

۵. منابع

S. Behrouz, J. Of Applied Chemistry, 50, 125-138, [۱]
(1398), in Persian
M. Moghaddam-manesh, D. Ghazanfari, E. [۲]
Sheikhhosseini, M. Akhgar, J. Of Applied Chemistry, 56,
(301-312, (1399), in Persian
M. Nikpassand, I. Z. Fekri, J. Of Applied Chemistry, [۳]
(51, 325-336, (1398), in Persian
E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, Advanced [۴]
(Chemical Reviews, 114, 11060-11082, (2014
Y. A. Sonawane, S. B. Phadtare, B. N. Borse, A. R. [۵]
Jagtap, G. S. Shankarling, Org. Lett, 12, 1456-1459,
((2010
R. Aryan, H. Beyzaei, M. Nojavan, F. Pirani, H. S. [۶]
Delarami, M. Sanchooli, Molecular Diversity, 23, 93-105,
((2018
M. Moghaddam-Manesh, D. Ghazanfari, E. [۷]
Sheikhhosseini, M. Akhgar, ChemistrySelect, 4, 9247-
(9251 (2019
S. Hosseinzadegan, N. Hazeri, M. T. Maghsoodlou, [۸]
(Applied Organometallic Chemistry, 34, e5797, (2020
T. Tamoradi, M. Ghadermazi, A. [۹]
Ghorbani-Choghamarani, Applied Organometallic
(Chemistry, 32, e3974, (2018

A review on the use of magnesium oxide nanoparticles as an efficient and suitable catalyst in the synthesis of heterocyclic compounds

M.Moghadammanesh^{1,2*}, S.Hoseinzadeghan³

1. General Directorate of Standards of Sistan and Baluchistan Province, National Standards Organization, Iran

2. Center for non-communicable diseases, Bam University of Medical Sciences and Health Services

3. Faculty of Basic Sciences, Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchistan, Zahedan, Iran

Abstract

Heterocycles are cyclic organic compounds that have heteroatoms in their structure. These compounds are bioactive substances and in addition to nature and biological activities of the body, they are present in the structure of most drugs. The use of nanoparticles as a catalyst is one of the new methods in the synthesis of organic compounds and heterocycles. The most important advantages of using nanocatalysts are the ability to comply with the principles of green chemistry and reusability, reducing reaction time, high efficiency of products. Magnesium oxide nanoparticles have been reported as catalysts in organic chemistry and synthesis of heterocyclic compounds. In this paper, we review some of the catalytic applications of magnesium oxide nanoparticles.

Keywords: *Heterocycles, Catalytic activity, Magnesium oxide nanoparticles, Green chemistry*

