



تهیه و شناسایی نانوذرات مغناطیسی مگنتایت عامل دار شده با سولفامیک اسید و کاربرد آن به عنوان کاتالیست قابل بازیافت در تهیه مشتق های پروپارژیل آمین در شرایط بدون حلال

مریم گرجی زاده* و مژگان افشاری

گروه شیمی، واحد شوشتر، دانشگاه آزاد اسلامی، شوشتر، ایران

چکیده: پروپارژیل آمینها ترکیباتی هستند که بعضی از آنها دارای ویژگی دارویی و زیستی هستند و یا می توان آنها را به ترکیباتی تبدیل کرد که این ویژگی را دارا باشند. در این پژوهش، سولفامیک اسید تثبیت شده بر نانوذرات مغناطیسی مگنتایت با پوشش سیلیکا تهیه شد و با استفاده از روش های فرسوخ تبدیل فوریه (IR-FT)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز گرموزن سنجی (TGA) و ارتعاش مغناطیسی نمونه (VSM) مورد شناسایی قرار گرفت. سپس به عنوان کاتالیست قابل بازیافت مغناطیسی در سنتز پروپارژیل آمینهای متفاوت از واکنش میان آلدهیدهای متفاوت با آمینهای نوع دوم و آلکینهای انتهایی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در شرایط بدون حلال با بازده بالا مورد استفاده قرار گرفت. روش یاد شده نه تنها به دلیل عدم استفاده از حلال دارای بازده بالا و هزینه پایین است بلکه به دلیل دارا بودن هسته مغناطیسی پس از پایان واکنش با به کارگیری میدان مغناطیسی خارجی به سهولت تا پنج بار قابل جداسازی و استفاده مجدد است و شایان ذکر است تفاوت بازده بین اولین و پنجمین بازیافت کاتالیست کمتر از ۱۲ درصد بود.

واژگان کلیدی: مشتقات پروپارژیل آمین، کاتالیست جامد اسیدی، نانوذرات مغناطیسی، شرایط بدون حلال، کاتالیست قابل بازیافت

*gorji80@yahoo.com

در سالهای اخیر، تثبیت کاتالیست های همگن بر انواع بسترهای جامد، به منظور بازیافت کاتالیستها از محیط واکنش، مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است [۲-۷]. استفاده از نانوذرات به عنوان بسترهای ناهمگن یکی از مهمترین روشهای رسیدن به این هدف به شمار می آید [۸-۹]. زیرا از یکطرف نانو ذرات بصورت جامد تهیه می شوند و همانند کاتالیست های ناهمگن قابل بازیافت و استفاده مجدد هستند و از طرف دیگر، وقتی اندازه ذرات تا حد نانومتر کاهش یابد مساحت سطح بصورت چشمگیری افزایش می یابد. با وجود این، بازیابی نانوکاتالیستها از مخلوط واکنش به دلیل ابعاد نانومتری آنها با روش های متعارف از قبیل صاف کردن دشوار است. برای غلبه بر این مشکل، استفاده از ذرات نانومغناطیسی تثبیت شده به عنوان یکی از بهترین راه حلها

۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی به ذراتی با ماهیت مستقل و با ابعاد حداکثر ۱۰۰ نانومتر و دارای عناصر مغناطیسی گفته می شود. این ذرات دارای ویژگی های فیزیکی و شیمیایی بی نظیری هستند که به طور چشمگیری متفاوت از حالت توده ای مواد است در بین انواع نانوذرات، ذرات مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای آنها برای استفاده در زمینه های گوناگون مانند تولید مواد پیشرفته، تهیه ترکیبات شیمیایی، پزشکی، شیوه های تشخیص، انرژی و مواد غذایی، بیشترین توجه را به خود جلب کرده اند [۱].

VSM و آنالیز عنصری بعنوان کاتالیست اسیدی موثر در واکنش تهیه مشتقات پروپارژیل آمین بکاربرده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

برای تهیه نانوذرات $MNPs@SiO_2@NPS$ از کلرید آهن (II) چهار آبه $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$ ، کلرید آهن (III) شش آبه $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، هیدروکلریدریک اسید، آب مقطر، آمونیاک، اتانول، تولوئن، دی‌کلرومتان، دی‌اتیل‌اتر، استون، تترا اتیل اورتوسیلیکات، ۳- آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان، ۴- پیریدین کربوکسالدهید و کلروسولفونیک اسید استفاده شده است.

در این پژوهش مواد اولیه مصرفی از شرکت شیمیایی مرک (Merck) خریداری و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. تمام بازده‌های گزارش شده، مربوط به بازده فراوردهات پس از جداسازی می‌باشد. برای شناسایی کاتالیست از طیف‌های FT-IR با دستگاه Perkin Elmer مدل Spectrum Rx1، آنالیز ارتعاش مغناطیسی نمونه (VSM) با دستگاه مغناطیسی دقیق کویر کاشان مدل MDK، آنالیز گرموزن‌سنجی (TGA) با دستگاه Perkin Elmer مدل Pyris1 و آنالیز میکروسکوپی روبشی (SEM) با دستگاه Zeiss مدل Sigma Vp-500 استفاده شد.

طیف‌های رزونانس هسته‌ای 1H NMR و ^{13}C NMR با دستگاه طیف‌سنجی بروکر Advanced DPX 400-MHz ثبت شدند. جابه جای‌های شیمیایی (δ) بر حسب ppm نسبت به مرجع داخلی TMS اندازه‌گیری شدند.

۲-۲- تهیه نانوذره $MNPs@SiO_2@NPS$

تهیه نانو کاتالیست مغناطیسی در چند مرحله صورت گرفت

۲-۲-۱- تهیه نانو ذره Fe_3O_4

تهیه نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 ، از طریق افزایش مخلوطی از نمک‌های آهن (II) و آهن (III)، به روش رسوبدهی شیمیایی انجام شد. ۶/۳ گرم $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ و ۴ گرم $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$ در ۳ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید ۱۲ مولار حل شد

پدیدار شده است. خاصیت نامحلول و پارامغناطیسی بودن این نانوذرات آن‌ها را قادر ساخته تا به آسانی توسط یک آهنربا خارجی از مخلوط واکنش جدا شوند [۱۰-۱۳].

از بین نانوذرات مغناطیسی، اکسید آهن تاکنون بیشترین کاربرد را به عنوان نگهدارنده کاتالیست داشته‌اند اما در بیشتر موارد برای مستقر کردن گونه‌های کاتالیستی بر نانوذرات مغناطیسی، سطوح آن‌ها به اصلاح یا عامل‌دار کردن نیاز دارد. اصلاح سطح اغلب از طریق لیگاندهای پایدار کننده یا پوشش سطح با لایه آلی یا معدنی صورت می‌گیرد [۱۴-۱۵].

پروپارژیل آمین‌ها دارای فعالیت‌های بیولوژیکی و دارویی متنوعی می‌باشند. از این ترکیبات همچنین به عنوان پیش ماده در تهیه ترکیبات هتروسیکلی مانند کینولین [۱۶]، فنانتروپین [۱۷]، پیروپول [۱۸]، پیروپیدین [۱۹] و ایندازول [۲۰] استفاده شده است. همچنین، پروپارژیل آمین‌ها می‌توانند به عنوان حدواسط‌های کلیدی در تهیه فراوردهات طبیعی و ترکیبات زیست فعال استفاده شوند [۲۱-۲۲]. روش‌های متفاوتی برای تهیه این ترکیبات وجود دارد که یکی از مفیدترین آن‌ها واکنش سه جزئی بسیار کارآمد از طریق فعال‌سازی پیوند C-H آلکین (واکنش تراکمی مانیخ)^۱ است [۲۳]. این تهیه شامل تراکم بین آلدهیدها و آمینها و آلکینهای انتهایی است. تاکنون کاتالیست‌های متفاوتی شامل طلا [۲۴]، نیکل [۲۵]، آهن [۲۶] و $Cu-NPs$ [۲۷] و همچنین حلالهای متفاوتی مانند استونیتریل [۲۸]، تولوئن [۲۹] و کلروفرم [۳۰] برای تولید پروپارژیل آمین‌ها استفاده شده است. تعدادی از این روش‌ها دارای معایبی چون شرایط سخت واکنش، زمان واکنش طولانی، استفاده از کاتالیست‌های گران قیمت و ناسازگار با محیط زیست، بازده کم و غیره است.

در این پژوهش نانو کاتالیست $[Fe_3O_4@SiO_2@((CH_2)_3NPC-SO_3H)]Cl$ (MNPs@SiO₂@NPS) طی چند مرحله تهیه شد. ابتدا نانوذرات فریت آهن تهیه و به منظور سهولت عامل‌دار کردن و ایجاد سطحی بی‌اثر و پایدار با سیلیکا پوشانده شد و با آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان عامل‌دار شد و در نهایت پیریدین سولفامیک اسید تهیه و بر روی آن قرار داده شد (شکل ۱). ترکیب مذکور پس از شناسایی با روش‌های FT-IR، TGA، SEM،

¹ Mannich condensation

۲-۲-۴- تهیه [4-Pyridinecarboxaldehyde-SO₃H]Cl (PC-SO₃H)

در یک بالن حاوی دی کلرومتان خشک، مقدار ۰/۲۴۵ گرم (۲/۱ mmol) کلروسولفونیک اسید ریخته و سپس، ۰/۲۱۴ گرم (۲ mmol) پیریدین کربوکسالدهید به صورت قطره قطره به آن اضافه و به مدت ۸ ساعت در دمای محیط همزده شد. بعد از کامل شدن واکنش، رسوب سفید به دست آمده با استون شسته و تحت خلا خشک شد. مقدار فراورده بدست آمده ۰/۲۹ گرم بود.

۲-۲-۵- تهیه MNPs@SiO₂@NPS

مقدار ۰/۳۸۳ گرم (۲ mmol) از PC-SO₃H و ۱۰ میلی لیتر اتانول در یک بالن ۵۰ میلی لیتر قرار داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد. سپس، به صورت قطره قطره به یک گرم سوسپانسیون MNPs@SiO₂@N در ۱۵ میلی لیتر اتانول افزوده و به مدت ۱۲ ساعت بر همزن مغناطیسی همزده شد. در نهایت رسوب قهوه‌ای رنگ به دست آمده با آهنربا از حلال جدا و با استون شستشو و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس تحت خلا خشک شد. در نهایت، مقدار ۱/۱۴ گرم از نانوذرات MNPs@SiO₂@NPS بدست آمد.

۲-۳- روش کلی تهیه مشتقات پروپارژیل آمین‌ها با استفاده از کاتالیست MNPs@SiO₂@NPS

مخلوطی از ۱ میلی مول مشتقات بنزالدهید، ۱/۲ میلی مول فنیل استیلن و ۱/۲ میلی مول پی پیریدین یا مورفولین به همراه ۵۰ میلی گرم کاتالیست در یک بالن قرار داده شد و سپس، با همزن مغناطیسی با دور ثابت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس گرما داده شد. پیشرفت واکنش با کاغذ TLC با استفاده از مخلوط اتیل استات و *n*-هگزان (۴:۱) دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست با یک آهنربای مغناطیسی از محیط واکنش جدا و با اتانول شستشو شد. محلول تغلیظ و اجازه تشکیل بلورهای فراورده داده شد. بلورهای بدست آمده برای ایجاد فراورده خالص با روش تبلور دوباره از اتانول، خالص سازی شد.

و سپس، ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. محلول یکنواخت قهوه‌ای به دست آمده داخل یک قیف دکانتور ریخته شد و مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه تحت جو گاز نیتروژن قرار گرفت. در یک بالن سه دهانه، ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۱/۵ مولار آمونیاک ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت جو گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد. زمانی که دمای این مخلوط به ۷۰ درجه سلسیوس رسید، قیف دکانتور به بالن متصل شد. محلول نمکهای آهن قطره قطره به ظرف واکنش افزوده و محلول قهوه‌ای نمکهای آهن به سرعت سیاه‌رنگ شد. این روند حدود ۴۰ دقیقه به طول انجامید. رسوب سیاه‌رنگ بدست آمده با آهنربا جدا و با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ میلی لیتر سود ۰/۱ مولار نگهداری و پس از آن دوباره با آب شستشو و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آن خشک شدند. در نهایت مقدار ۱/۶۵ گرم از نانو ذرات Fe₃O₄ بدست آمد.

۲-۲-۲- تهیه Fe₃O₄@SiO₂

۰/۱ گرم نانوذرات مگنتیت Fe₃O₄ تهیه شده در بخش قبلی، ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۵۰۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۱۵ دقیقه در حمام التراسونیک پراکنده شد. سپس ۱۲ میلی لیتر محلول آمونیاک و ۱/۵۴ گرم تترا اتیل اورتوسیلیکات به آن افزوده و به مدت ۵ ساعت و با استفاده از همزن مکانیکی همزده شد. نانوذرات تهیه شده با استفاده از آهنربا از محلول جدا شده و پس از شستشو با آب مقطر (۲ × ۱۰۰) میلی لیتر به مدت ۲۴ ساعت و دمای ۴۰ درجه سلسیوس در آن خشک شدند. مقدار فراورده بدست آمده ۰/۲۶ گرم بود.

۲-۲-۳- تهیه Fe₃O₄@SiO₂@(CH₂)₃NH₂ (MNPs@SiO₂@N)

مقادیر ۱ گرم Fe₃O₄@SiO₂ و ۱ میلی لیتر ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و ۵ میلی لیتر تولوئن را در یک بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس رفلاکس شد. نانوذره با آهنربا از حلال جدا و سپس، با تولوئن، اتانول و دی اتیل اتر شستشو شده و در دمای محیط به مدت یک شبانه روز خشک شد. مقدار فراورده بدست آمده ۱/۱۲ گرم بود.

M.P: 62-63; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.45-7.50 (m, 2H), 7.33-7.41 (m, 3H), 3.83 (br, 4H), 3.57 (br, 1H), 2.82 (br, 2H), 2.65 (br, 2H), 1.39-1.58 (m, 2H), 1.32-1.37 (m, 8H), 0.91-0.94 (m, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 131.8, 128.3, 128.1, 122.6, 87.6, 86.2, 66.6, 58.5, 49.7, 32.6, 31.7, 28.9, 26.6, 22.6, 14.1.

1-(1,3-diphenylprop-2-ynyl) piperidine (4i):

M.P:63-65; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.70 (d, 2H), 7.55-7.56 (m, 2H), 7.32-7.43 (m, 6H), 4.89 (s, 1H), 2.65 (br, 4H), 1.64-1.67 (m, 4H), 1.48-1.51 (m, 2H).; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) ppm 138.2, 131.8, 128.6, 128.3, 128.1, 128.0, 127.4, 123.3, 87.9, 86.1, 62.4, 50.5, 26.2, 24.4.

1-(1-(4-chlorophenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (4j):

M.P: Oil; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.64 (d, 2H), 7.53-7.57 (m, 2H), 7.29-7.41 (m, 5H), 4.83 (s, 1H), 2.60 (br, 4H), 1.64 (d, 4H), 1.50 (d, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 133.3, 131.8, 129.9, 128.4, 128.3, 128.2, 123.0, 88.4, 85.3, 61.8, 50.7, 26.1, 24.3.

1-(1-(4-nitrophenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (4k):

M.P: Oil; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.81 (d, 2H), 7.50-7.59 (m, 2H), 7.26-7.47 (m, 5H), 4.91 (s, 1H), 2.70 (br, 4H), 1.75 (d, 4H), 1.63 (d, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 134.3, 132.9, 128.9, 127.8, 127.1, 126.9, 124.2, 89.2, 85.7, 62.1, 51.02, 26.9, 25.1.

1-(1-(3,5-dimethoxyphenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)piperidine (4l):

M.P: 68-70; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.55-7.57 (m, 2H), 7.36-7.38 (m, 3H), 7.27-7.36 (m, 2H), 6.97 (s, 1H), 4.76 (s, 1H), 2.63 (br, 4H), 3.78 (s, 6H), 1.64-1.66 (m, 4H), 1.47-1.50 (m, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 137.6, 131.8, 130.4, 129.2, 128.3, 128.0, 126.5, 123.5, 87.6, 86.5, 62.5, 53.4, 50.8, 26.1, 24.4.

1-(1-phenylhex-1-yn-3-yl) piperidine (4m):

M.P: 62-63; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.35-7.20 (m, 2H), 7.20-7.17 (m, 3H), 3.92 (br, 4H), 3.61 (br, 1H), 2.86 (br, 2H), 2.75 (br, 2H), 1.82-1.65 (m, 2H), 1.58-1.64 (m, 4H), 1.11-1.17 (m, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 136.8, 132.3, 128.1, 124.6, 87.6, 86.2, 64.6, 58.5, 49.7, 32.9, 32.4, 29.3, 14.9.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، ابتدا نانوذرات Fe₃O₄ پوشش دار شده با سیلیکا تهیه شدند. مرحله بعد ۳- آمینو پروپیل تری اتو کسی سیلان به

4-(1,3-diphenylprop-2-ynyl)morpholine (4a):

M.P: Oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.63 (d, 2H), 7.56-7.54 (m, 2H), 7.40-7.31 (m, 6H), 4.80 (s, 1H), 3.87-3.73 (m, 4H), 2.67 (br, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) ppm 137.8, 131.8, 128.61, 128.2, 127.8, 122.9, 88.5, 85.0, 67.1, 62.0, 49.9.

4-(1-(4-chlorophenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)morpholine (4b):

M.P: Oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.51 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.27-7.25 (m, 5H), 4.69 (s, 1H), 3.70-3.61 (m, 4H), 2.55- 2.52 (t, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) ppm 136.5, 131.2, 128.2, 127.8, 127.6, 123.5, 88.5, 85.2, 67.4, 63.0, 49.1.

4-(1-(4-methylphenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)morpholine (4c):

M.P: 77-78; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.41 (d, 2H), 7.47-7.40 (m, 2H), 7.27-7.20 (m, 5H), 4.73 (s, 1H), 3.72-3.65 (m, 4H), 2.50- 2.49 (t, 4H), 2.26 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) 136.4, 131.2, 128.01, 127.5, 127.1, 121.5, 88.5, 85.0, 67.1, 62.5, 49.7, 21.3.

4-(1-(3-bromophenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)morpholine (4d):

M.P: Oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.58-7.49 (m, 2H), 7.45-7.38 (m, 2H), 7.37-7.15 (m, 5H), 4.70 (s, 1H), 3.74-3.68 (m, 4H), 2.48- 2.55 (t, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) 137.9, 131.4, 128.12, 127.88, 127.23, 123.9, 88.3, 85.2, 67.5, 63.1, 49.7.

4-(1-(3-nitrophenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)morpholine (4e):

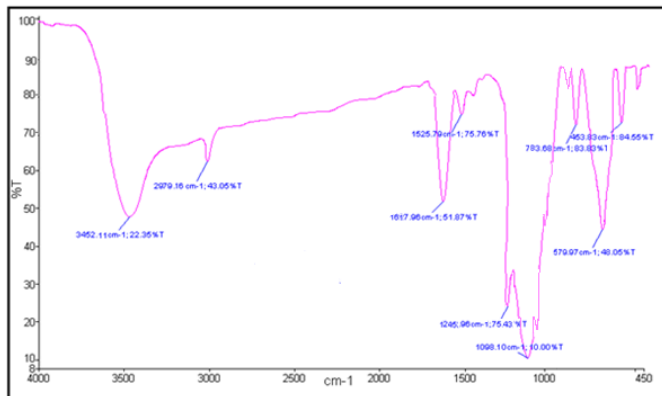
M.P: Oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.29-8.12 (m, 3H), 7.75-7.62 (s, 1H), 7.57-7.35 (m, 5H), 4.78 (s, 1H), 3.80-3.61 (m, 4H), 2.85- 2.67 (t, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) 138.5, 131.9, 128.81, 128.7, 127.4, 123.3, 89.5, 86.7, 67.2, 62.2, 50.3.

4-(1-(2-hydroxyphenyl)-3-phenylprop-2-yn-1-yl)morpholine (4f):

M.P: Oil; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.41 (br, 2H), 7.32-7.28 (m, 5H), 6.91-6.88 (m, 2H), 5.62 (s, 1H), 4.39 (s, 1H), 3.78-3.65 (m, 4H), 2.43- 2.48 (t, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm) 137.8, 131.2, 127.61, 127.2, 126.8, 121.9, 87.8, 85.0, 67.4, 62.0, 49.9.

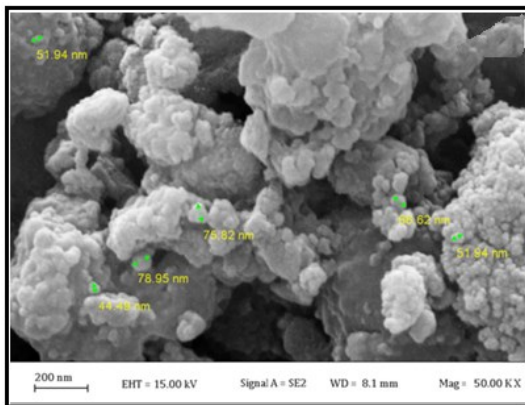
4-(1-phenylnon-1-yn-3-yl)morpholine (4g):

پیوندهای $C=N$ ، $C=C$ ، $O-SO_2$ و $S=O$ هستند که نشان دهنده تهیه موفق نانو کاتالیست $MNPs@SiO_2@NPS$ است.



شکل ۲: طیف FT-IR کاتالیست نانو ذره مغناطیسی عامل دار شده اسیدی

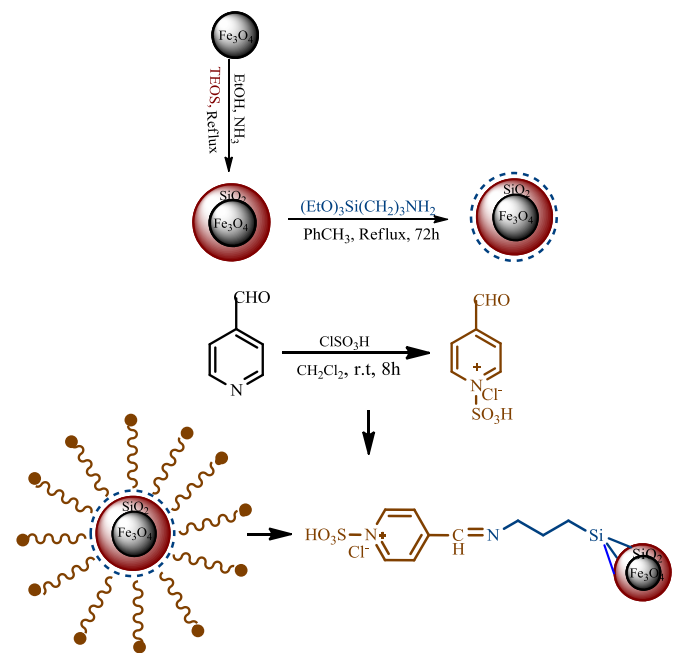
با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می‌توان مورفولوژی سطح، نحوه‌ی تجمع، شکل و اندازه متوسط ذرات را شناسایی کرد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است این کاتالیست در شکلهای کروی در اندازه زیر ۱۰۰ نانومتر تهیه شده است.



شکل ۳: تصویر SEM کاتالیست $MNPs@SiO_2@NPS$

آنالیز گرموزن‌سنجی، تغییرات وزن ماده را به صورت تابعی از دما یا زمان در یک اتمسفر کنترل شده ثبت می‌کند. از این روش برای شناسایی و تعیین مقدار مواد فرار (آلی و غیر آلی) استفاده می‌شود. همان‌طور که در تصویر ۴ نشان داده شده است دو مرحله کاهش وزن مشاهده می‌شود. کاهش ۹ درصد وزنی زیر دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به احتمال مربوط به حذف آب جذب شده در سطح نانوذره است. همچنین، کاهش ۱۹ درصد وزنی در گستره $200-650^\circ C$ نیز مربوط به سوختن جزء $(CH_2)_3NPC-$

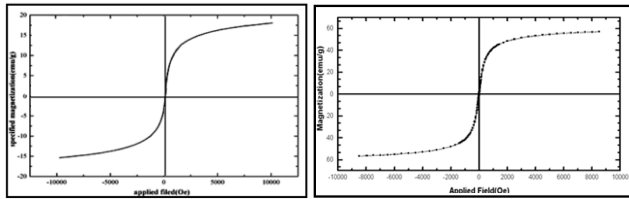
آن متصل و ترکیب $MNPs@SiO_2@N$ آماده شد. از طرفی ۴- پیریدین کربوکسالدهید با کلروسولفونیک اسید واکنش داده شد و سپس، نمک حاصل به مخلوط واکنش افزوده شد و در نهایت کاتالیست عامل دار شده اسیدی زیر به دست آمد. (شکل ۱).



شکل ۱: تهیه نانو کاتالیست عامل دار شده اسیدی

جهت تایید تهیه کاتالیست تستهای شناسایی FT-IR، SEM، TGA، VSM و آنالیز عنصری صورت گرفت.

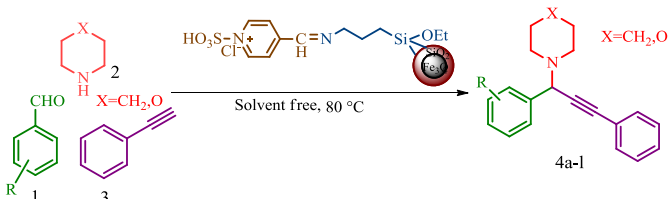
برای شناسایی کیفی نمونه‌ها، نوع گروه‌های عاملی و به منظور تشخیص تهیه کاتالیست از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) استفاده شد. در طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4 ، پیک جذبی $Fe-O$ در محدوده 579 cm^{-1} و نوار پهن ناحیه 340 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسی در سطح نانوذره، تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 را تایید کرد. در طیف FT-IR نانو ذره $Fe_3O_4@SiO_2$ ، دو نوار جذبی در ناحیه 1098 cm^{-1} و 783 cm^{-1} ظاهر شدند که بترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند $Si-O-Si$ هستند. وجود پیک جذبی در 2979 cm^{-1} در طیف $Fe_3O_4@SiO_2@((CH_2)_3NH_2)$ مربوط به ارتعاشات کششی $C-H$ گروه پروپیل است. در طیف FT-IR نانو کاتالیست $[Fe_3O_4@SiO_2@((CH_2)_3NPC-SO_3H)]Cl$ (شکل ۲)، نوارهای مشاهده شده در 1627 cm^{-1} ، 1525 cm^{-1} ، 1245 cm^{-1} و 1088 cm^{-1} بترتیب مربوط به ارتعاشات کششی



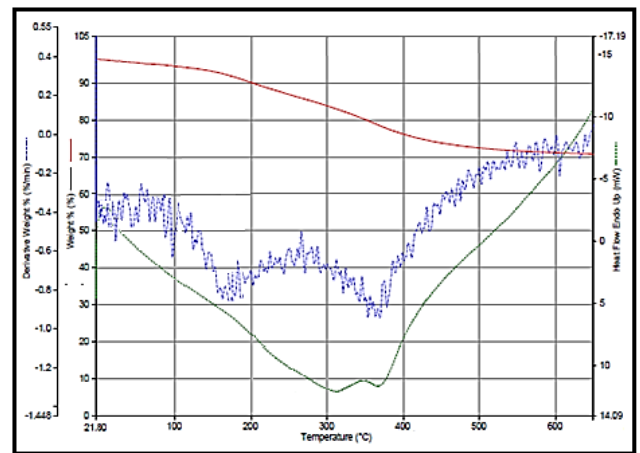
شکل ۵: نمودار VSM نانوذرات Fe_3O_4 (شکل سمت راست) و نانو کاتالیست مغناطیسی (شکل سمت چپ)

SO_3HCl است. این مطالعه نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت تهیه شده در زیر دمای $200^\circ C$ پایدار است. با توجه به داده های وزن سنجی حرارتی مقدار بارگیری سولفامیک اسید بر روی نانو ذرات مغناطیسی حدودی 0.72 میلی مول بر گرم برآورد شده است. علاوه بر این، محتوای گوگرد کاتالیست $2/4$ درصد معادل 0.75 میلی مول بر گرم کاتالیست است.

پس از شناسایی کاتالیست، فعالیت کاتالیستی $MNPs@SiO_2@NPS$ در تهیه پروپارژیل آمین ها بررسی شد (شکل ۶).



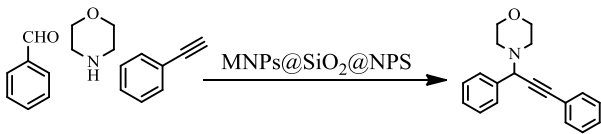
شکل ۶: تهیه پروپارژیل آمین ها با استفاده از نانو کاتالیست عامل دار شده اسیدی



شکل ۴: آنالیز گرموزن سنجی (TGA) کاتالیست $MNPs@SiO_2@NPS$


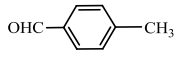

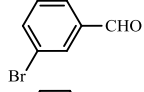

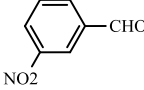

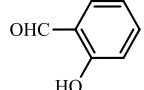


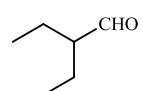

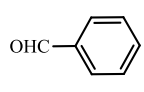

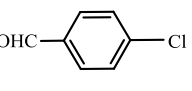

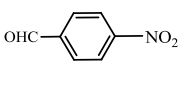

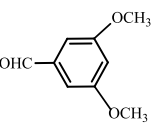

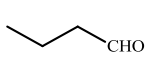
به منظور تعیین شرایط بهینه، واکنش بین بنزآلدهید، فنیل استیلین و مورفولین به عنوان واکنش مدل انتخاب و تاثیر شرایط متفاوت (دما، حلال و مقدار کاتالیست) بر روی این واکنش بررسی شد. پیشرفت واکنشها به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. در غیاب کاتالیست هیچ فراورده ای حتی در دماهای بالا به دست نیامد. نتایج بدست آمده نشان داد که بهترین بازده در دمای $80^\circ C$ و مقدار 50 میلی گرم کاتالیست تحت شرایط بدون حلال به دست آمد (جدول ۱).

جدول ۱: بهینه سازی واکنش تهیه پروپارژیل آمین ها



بازده*	زمان (ساعت)	حلال	دما (درجه سلسیوس)	مقدار کاتالیست (میلی گرم)	ردیف
۶۵	۴	-	۶۰	۵۰	۱
۸۰	۴	-	۷۰	۵۰	۲
۹۲	۴	-	۸۰	۵۰	۳
۹۰	۴	-	۹۰	۵۰	۴

دستگاه مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، جهت اندازه گیری و بررسی ویژگی و رفتار مغناطیسی مواد متفاوت دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره به کار می رود. به منظور بررسی و اندازه گیری مغناطیس شدگی کاتالیست تهیه شده از آنالیز VSM استفاده شده است. نتایج نمودارهای Fe_3O_4 VSM و Fe_3O_4 عامل دار شده نشان دهنده ای این است که اشباع مغناطیسی از حدود 60 emu/g به حدود 18 emu/g کاهش یافت (شکل ۵). این مساله به دلیل پوشش یافتن ذرات مغناطیسی به وسیله مواد غیر مغناطیسی SiO_2 پوسته و زنجیره آلی حاوی سولفامیک اسید می باشد. با این وجود کاتالیست هنوز می تواند به طور کامل و به سادگی با استفاده از یک نیروی مغناطیسی خارجی از محلول جدا شود.


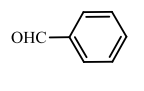

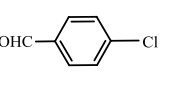
۸۷	۵	۴c			۳	۷۵	۴	-	۸۰	۳۰	۵
۹۰	۴	۴d			۴	۸۲	۴	-	۸۰	۴۰	۶
۸۸	۴	۴e			۵	۹۲	۴	-	۸۰	۶۰	۷
۹۲	۵	۴f			۶	۸۵	۴	CH ₂ Cl ₂	۸۰	۵۰	۸
۶۸	۶	۴g		CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	۷	۷۸	۴	CH ₃ CN	۸۰	۵۰	۹
۹۰	۴	۴h			۸	۸۰	۴	THF	۸۰	۵۰	۱۰
۸۷	۲/۵	۴i			۹	۸۰	۴	CHCl ₃	۸۰	۵۰	۱۱
۹۱	۲/۵	۴j			۱۰	۷۵	۴	C ₂ H ₅ OH	۸۰	۵۰	۱۲
۸۸	۲	۴k			۱۱	۴۵	۴	H ₂ O	۸۰	۵۰	۱۳
۸۸	۳	۴l			۱۲						
۸۵	۲	۴m			۱۳						

* بازده بر اساس ترکیب بنز آلدهید

به منظور بررسی کارایی و گسترش دامنه کاربرد کاتالیست، واکنش سایر آلدهیدها در حضور ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست و ۱/۲ میلی‌مول فنیل استیلین و ۱/۲ میلی‌مول مورفولین یا پی‌پیریدین تحت شرایط بدون حلال و دمای ۸۰°C بررسی شد. همانطور که در جدول ۲ مشخص است تمام مشتقات آلدهیدی دارای گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده فرآورده مربوطه را با بازده بالا ایجاد کردند و تغییر استخلاف بر روی گروه آریل تاثیر مهمی بر روی زمان واکنش و بازده فرآورده‌ها نداشت. همچنین نتایج در جدول ۲ نشان داد که پی‌پیریدین فعالیت بیشتری نسبت به مورفولین دارد. لازم به ذکر است که این روش برای آلدهیدهای آلیفاتیک نیز مناسب است (شماره ۷، ۸ و ۱۳).

جدول ۲: تهیه مشتقات پروپارژیل آمین‌ها با استفاده از واکنش آلدهیدها و آمین‌های متفاوت با فنیل استیلین در حضور کاتالیزگر MNPs@SiO₂@NPS

ردیف	آلدهید (۱)	آمین (۲)	فرآورده (۴)	زمان (ساعت)	بازده (درصد)
------	------------	----------	-------------	-------------	--------------

۹۲	۴	۴a			۱
۸۵	۴/۵	۴b			۲

مکانیسم تشکیل پروپارژیل آمین‌ها با استفاده از نانو کاتالیست مغناطیسی MNPs@SiO₂@NPS را می‌توان به این صورت پیشنهاد کرد که در ابتدا نانوکاتالیست با فعالسازی گروه کربونیل آلدهیدی، سبب تسهیل واکنش آمین به عنوان نوکلئوفیل با آلدهید می‌شود و ایمن مربوطه را تولید می‌کند. از طرفی

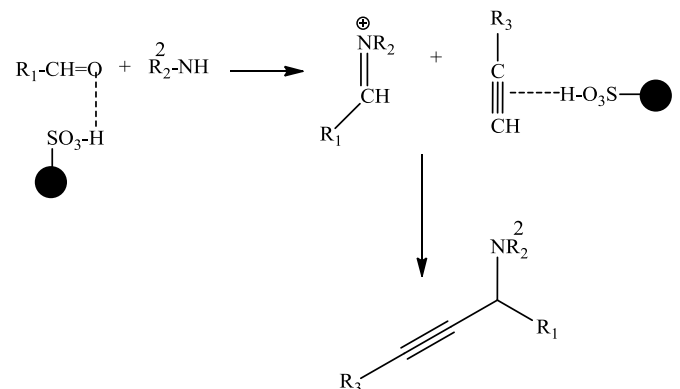
گرفته شد و همچون طیف اولیه افزون بر نوارهای مشخصه‌ی فریت آهن پوشیده شده با سیلیکا، فرکانس‌های ارتعاشی که نشان دهنده‌ی اتصال جز آلی حامل سولفامیک اسید بودند، مانند C-H، C=N و C=C و S=O دوباره مشاهده شدند. افزون بر این، بر اساس داده‌های تجزیه‌ی عنصری، محتوای گوگرد کاتالیست پس از پنج بار استفاده تقریباً ثابت ماند که همگی نشان دهنده‌ی ناهمگن بودن کاتالیست و عدم فروشویش کاتالیست بعد چند بار استفاده است. پس احتمالاً کاهش بازده مربوط به کاهش اجتناب ناپذیر مقدار کاتالیست در حین بازیافت است.

مقایسه روش ارائه شده برای تهیه پروپارژیل آمین‌ها با سایر روشهای گزارش شده نشان میدهد که روش حاضر در بسیاری از موارد بر روشهای پیشین برتری دارد. انجام واکنش تحت شرایط بدون حلال نیاز به حلالهای سمی و فرار آلی را مرتفع می‌سازد. افزون بر این، روش ذکر شده از مزیت‌های افزایش بازده واکنش و کمتر شدن زمان انجام واکنش بهره می‌برد. مقایسه مقادیر کاتالیست، دما و شرایط اعمال شده، بازده فراورده‌ها و زمان لازم برای انجام واکنش در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳: مقایسه نتایج واکنش با استفاده از کاتالیزگر MNPs@SiO₂@NPS در مقایسه با کاتالیستهای دیگر در واکنش سه جری بنزآلدئید، پی‌پیریدین و فیل استیلین

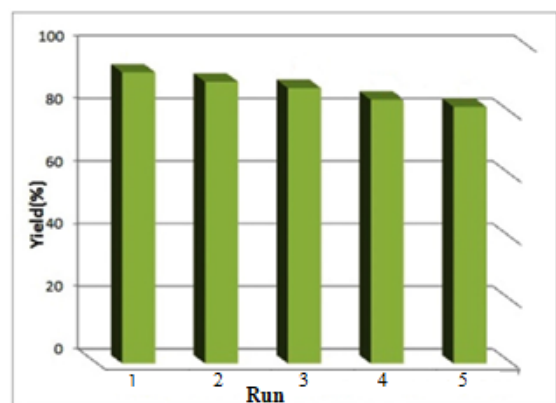
ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	زمان (ساعت)	بازده* (درصد)	مرجع
۱	Cu/G (0.5 mol %)	تولون، ۸۰°C، آرگون	۴	۹۶	۳۱
۲	CuNPs/TiO ₂ (0.5 mol %)	بدون حلال، ۸۰°C	۷	۹۸	۳۲
۳	Pd/MOF (0.36 mol %)	تولون، ۹۰°C	۲۴	۷۲	۳۳
۴	Cu/SBA15 (1.8 mol %)	تولون، ۱۱۰°C	۱۲	۸۰	۳۴
۵	Au/IRMOF-3 (4.5 mol %)	دی اکسان، ۱۵۰°C	۱۰	۹۸	۳۵
۶	Graphene-Fe ₃ O ₄ (5 mol %)	استونیتریل-تتراهیدروفوران	۲۴	۹۰	۳۶
۷	SiO ₂ -NHC-CuI (2 mol %)	بدون حلال، ۷۰°C، نیتروژن	۴	۹۱	۳۷

کاتالیست پیوند C-H آلکین را فعال کرده که در اثر واکنش با ایمن منجر به تولید فراورده مربوطه می‌شود (شکل ۷).



شکل ۷: سازوکار پیشنهادی تهیه پروپارژیل آمین‌ها در حضور نانو کاتالیست MNPs@SiO₂@NPS

از محاسن نانوکاتالیست تهیه شده قابل بازیافت بودن و امکان استفاده مجدد تا حداقل ۵ مرتبه، مقدار کم مورد نیاز برای انجام واکنش و عدم آلودگی محیط زیست است. ویژگی نامحلول و پارامغناطیسی بودن این کاتالیست، آن را قادر ساخته تا به آسانی با یک آهنربای خارجی از مخلوط واکنش جدا شود که در این راستا از Fe₃O₄ به عنوان هسته مغناطیسی برای تثبیت نانوذرات سیلیکا استفاده شده است. بدین منظور برای بررسی امکان بازیافت کاتالیست، واکنش بنزآلدئید با مورفولین و فیل استیلین در حضور کاتالیست به عنوان واکنش نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. بازیافت و استفاده مجدد تا ۵ مرتبه انجام شد و فراورده مربوطه بدون تغییر قابل توجهی در بازده بدست آمد.



شکل ۸: بازیافت کاتالیست MNPs@SiO₂@NPS

برای اثبات این که کاتالیست تهیه شده هتروژن است از کاتالیست پس از پنج بار استفاده دوباره طیف فرسرخ (FT-IR)

the synthesis of 2*H*-indazolo[2,1-*b*]phthalazine-triones under solvent” Res. Chem. Intermed. 41, 3675-3681, 2015.

[3] A. Shaabani, H. Afaridoun,; S. Shaabani, “Natural hydroxyapatite- supported MnO₂: a green heterogeneous catalyst for selective aerobic oxidation of alkylarenes and alcohols” Appl. Organomet. Chem. 30, 772-776, 2016.

[4] A. Rostami, B. Tahmasbi, A. Yari, “Magnetic Nanoparticle Immobilized N-Propylsulfamic Acid as a Recyclable and Efficient Nanocatalyst for the Synthesis of 2*H*-indazolo[2,1-*b*]phthalazine-triones in Solvent-Free Conditions: Comparison with Sulfamic Acid,” Bull. Korean Chem. Soc. 34, 1521-1524, 2013.

[5] M.A. Zolfigol, H. Ghaderi, S. Bagheri, L. Mohammadi, Nanometasilica disulfuric acid (NMSDSA) and nanometasilica monosulfuric acid sodium salt (NMSMSA) as two novel nanostructured catalysts: applications in the synthesis of Biginelli-type, polyhydroquinoline and 2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-one derivatives "J. Iran. Chem. Soc. 14, 121-134, 2017.

[6] M. B. Gawande, R. K. Pandey, R. V. Jayaram, “Role of mixed metal oxides in catalysis science versatile applications in organic synthesis” Catal. Sci. Technol. 2, 1113–1125, 2012.

[7] R. H. Vekariya, N. P. Prajapati, H. D. Patel, “MCM-41-anchored sulfonic acid (MCM-41-SO₃H): An efficient heterogeneous catalyst for green organic synthesis” Synth. Commun. 46, 1713–1734, 2016.

[8] R. Mrówczyński, A. Nan, J. Liebscher, Magnetic nanoparticle-supported organocatalysts— an efficient way of recycling and reuse” *RSC Adv.* 4, 5927- 5952, 2014.

[9] M. Ashouri, H. Kefayati, S. Shariati, Synthesis, characterization and catalytic application of Fe₃O₄@Propylsilane- Pyridine[H₂SO₄] for efficient synthesis of dihydropyrido[3,2-*d*:5,6-*d'*]dipyrimidine derivatives” *Nanomeghyas.* 7, 114- 120, 2020.

۳۸	۹۵	۶	آب، ۱۰۰°C	Cu-Salen-AAIL (2.5 mol %)	۸
۳۹	۷۵	۱۶	تولون، ۸۰°C	Fe ₃ O ₄ (20 mol %)	۹
۴۰	۷۲	۲۴	بدون حلال، ۸۰°C	Au/SH-CNC (4.4 mol%)	۱۰
کار حاضر	۸۸	۲/۵	بدون حلال، ۸۰°C	MNPs@SiO ₂ @NPS(O ₂ @NPS(50 mg)	۱۲

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق گروه سولفامیک اسید بر روی نانوذرات مغناطیسی، MNPs@SiO₂@NPS با موفقیت تهیه شد و با روشهای متفاوت مورد شناسایی قرار گرفت. سپس، توانایی کاتالیستی این نانوذرات هیبریدی عامل دار شده اسیدی در تهیه مشتق های پروپارژیل آمین در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت و فرآوردهات در زمان های کوتاه و با بازده بالا تهیه شدند. از مهمترین مزایای این روش می توان به روش جداسازی آسان کاتالیست با به کارگیری میدان مغناطیسی، قابلیت استفاده مجدد کاتالیست، عدم استفاده از حلال و سازگاری با محیط زیست، بازده مناسب، مدت زمان کم و شرایط ملایم واکنش ها اشاره کرد. مقایسه فعالیت نانو کاتالیست تهیه شده با برخی از کاتالیست های گزارش شده در منابع در تهیه مشتق های پروپارژیل آمین ها، کارایی آن را اثبات کرد.

سپاسگزاری

نویسنده مقاله از حمایت های مالی دانشگاه آزاد شوشتر صمیمانه سپاسگزار است.

مراجع

[1] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, *J. Iran. Chem. Soc.* 7, 1-37, 2010.

[2] B. Atashkar, A. Rostami, H. Gholami, B. Tahmasbi, “Magnetic nanoparticles Fe₃O₄- supported guanidine as an efficient nanocatalyst for

- [18] Y. Yamamoto, H. Hayashi, T. Saigoku, H. Nishiyama, "Domino coupling relay approach to polycyclic pyrrole-2-carboxylates," *J. Am. Chem. Soc.* 127, 10804-10805, 2005.
- [19] D. F. Harvey, D. M. Sigano, *J. Org. Chem.* 61, 2268-2272, 1996.
- [20] B. Yan, Y. Liu, "Synthesis of Cyclopropylpyrrolidines via Reaction of *N*-Allyl-*N*-propargylamides with a Molybdenum Carbene Complex. Effect of Substituents and Reaction," *Org. Lett.*, 9, 4323-4326, 2007.
- [21] F. N. Shirota, E. G. DeMaster, H. T. Nagasawa, "Propionaldehyde, a pargyline metabolite that irreversibly inhibits aldehyde dehydrogenase. Isolation from a hepatic microsomal system," *J. Med. Chem.* 22, 463-464, 1979.
- [22] P. H. Yu, B. A. Davis, A. A. Boulton, "Aliphatic propargylamines: potent, selective, irreversible monoamine oxidase B inhibitors," *J. Med. Chem.* 35, 3705-3713, 1992.
- [23] C. Wei, C.-J. Li, A highly efficient three-component coupling of aldehyde, alkyne, and amines via C-H activation catalyzed by gold in water," *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9584-9585, 2003.
- [24] X. Zhang, A. Corma, Supported gold (III) catalysts for highly efficient three-component coupling reactions," *Angew Chem Int Ed Engl.* 47, 4358-4361, 2008.
- [25] K. Namitharan, K. Pitchumani, "Nickel-Catalyzed Solvent-Free Three-Component Coupling of Aldehyde, Alkyne and Amine," *Eur. J. Org. Chem.* 411-415, 2010.
- [26] T. Zeng, W.-W. Chen, C. M. Cirtiu, A. Moores,; G. Song, C.-J. Li, Fe₃O₄ nanoparticles: a robust and magnetically recoverable catalyst for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine," *Green Chem.* 12, 570-573, 2010.
- [10] M. Daraei, M.A. Zolfigol, F. Derakhshan-Panah, M. Shiri, H.G. Kruger, M. Mokhleshi. "Synthesis of tetrahydropyridines by one-pot multicomponent reaction using nano-sphere silica sulfuric acid," *J. Iran. Chem. Soc.* 12, 855- 861, 2015.
- [11] D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S.B. Abd Hamid, "Stable monodisperse nanomagnetic colloidal suspensions: an overview," *Colloids Surf. B.*, 133, 388-411, 2014.
- [12] R. Eisavi, "One-pot Conversion of Epoxides to 1,2-Diacetates in the presence of Cobalt Ferrite Magnetic Nanocatalyst under Solvent-free Conditions," *Nanomegnyas.* 7, 20-32, 2020.
- [13] B. Karimi, F. Mansouri, H.M. Mirzaei, "Recent Applications of Magnetically Recoverable Nanocatalysts in C-C and C-X Coupling Reactions," *Chem. Cat. Chem.* 7, 1736 - 1789, 2015.
- [14] A. Amini, S. Sayyahi, J. Saghanezhad, N. Taheri, "Integration of aqueous biphasic with magnetically recyclable systems: Polyethylene glycol-grafted Fe₃O₄ nanoparticles catalyzed phenacyl synthesis in water," *Catal. Commun.* 78, 11-16, 2016.
- [15] D. Saberi, M. Sheykhan, K. Niknam, A. Heydari, "Preparation of carbon nanotube-supported α -Fe₂O₃@ CuO nanocomposite: a highly efficient and magnetically separable catalyst in cross-coupling of aryl halides," *Catal. Sci. Technol.* 3, 2025- 2031, 2013.
- [16] F. Xiao, Y. Chen, Y. Liu, J. Wang, "Sequential catalytic process: synthesis of quinoline derivatives by AuCl₃/CuBr-catalyzed three-component reaction of aldehydes, amines, and alkynes," *Tetrahedron*, 64, 2755-2761, 2008.
- [17] D. Shibata, E. Okada,; J. Molette, M. Médebielle, "Facile synthesis of fluorine-containing 1, 10-phenanthrolines by the pyridine-ring formation reaction of *N*-propargyl-5, 7-bis (trifluoroacetyl)-8-quinolyl amine with," *Tetrahedron Lett.* 49, 7161-7164, 2008.

of propargylamines, *Green Chem.* 14, 1710–1720, 2012.

[36] X. Huo, J. Liu, B. Wang, H. Zhang, Z. Yang, X. She, P. Xi, A one-step method to produce graphene-Fe₃O₄ composites and their excellent catalytic activities for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine, *J. Mater. Chem. A* 1 651–656, 2013.

[37] M. Wang, P. Li, L. Wang, Silica-immobilized NHC–CuI complex: an efficient and reusable catalyst for A3-coupling (aldehyde–alkyne–amine) under solventless reaction conditions, *Eur. J. Org. Chem.* 13, 2255–2261, 2008.

[38] M. Varyani, P. Khatri, S. Jain, Amino acid ionic liquid bound copper Schiff base catalyzed highly efficient three component A3-coupling reaction, *Catal. Commun.* 77, 113–117, 2016.

[39] B. Sreedhar, A.S. Kumar, P.S. Reddy, Magnetically separable Fe₃O₄ nanoparticles: an efficient catalyst for the synthesis of propargylamines, *Tetrahedron Lett.* 51, 1891–1895, 2010.

[40] J.L. Huang, D.G. Gray, C.J. Li, A3-Coupling catalyzed by robust Au nanoparticles covalently bonded to HS-functionalized cellulose nano crystalline films, *Beilstein J. Org. Chem.* 9, 1388–1396, 2013.

[27] A. Shouli, S. Menati, S. Sayyahi, Copper (II) chelate-bonded magnetite nanoparticles: A new magnetically retrievable catalyst for the synthesis of propargylamines,” *C. R. Chimie.* 20, 765-772, 2017.

[28] B. M. Choudary, C. Sridhar, M. L. Kantam, B. Sreedhar, “Hydroxyapatite supported copper catalyst for effective three-component coupling,” *Tetrahedron Lett.*, 45, 7319-7321, 2004.

[29] B. Sreedhar, A. S. Kumar, P. S. Reddy, “Magnetically separable Fe₃O₄ nanoparticles: an efficient catalyst for the synthesis of propargylamines,” *Tetrahedron Lett.* 51, 1891-1895, 2010.

[30] B. Karimi, M. Gholinejad, Khorasani, M.; Highly efficient three-component coupling reaction catalyzed by gold nanoparticles supported on periodic mesoporous organosilica with ionic liquid *Chem. Commun.* 48, 8961-8963, 2012.

[31] S. Frindy, A.E. Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. Garc, Copper nanoparticles supported on graphene as an efficient catalyst for A3 coupling of benzaldehydes, *Catal. Sci. Technol.* 6, 4306–4317, 2016.

[32] P.C. Perumgani, S. Keesara, S. Parvathaneni, M.R. Mandapati, Polystyrene supported N-henylpiperazine–Cu(II) complex: an efficient and reusable catalyst for KA2-coupling reactions under solvent-free conditions, *New J. Chem.* 40, 5113–5120, 2016.

[33] K. Jayaramulu, K.K.R. Datta, M.V. Suresh, G. Kumari, R. Datta, C. Narayana, M. Eswaramoorthy, T.K. Maji, Honeycomb porous framework of zinc(II): effective host for palladium nanoparticles for efficient three-component (A3) coupling and selective gas storage, *ChemPlusChem* 77 (2012) 743–747.

[34] M. Srinivas, P. Srinivasu, S.K. Bhargava, M.L. Kantam, Direct synthesis of twodimensional mesoporous copper silicate as an efficient catalyst for synthesis of propargylamines, *Catal. Today* 208, 66–71, 2013.

[35] L. Lili, Z. Xin, G. Jinsen, X. Chunming, Engineering metal–organic frameworks immobilize gold catalysts for highly efficient one-pot synthesis



Synthesis, characterization of magnetic nanoparticles of functionalized magnetite by sulfamic acid and catalytic application for the synthesis of propargylamines under solvent-free conditions

M.Gorjizadeh*, M.Afshari

Department of Chemistry, Shoushtar Branch, Islamic Azad University, Shoushtar, Iran

Abstract: Propargylamines derivatives have been reported to possess a wide range of pharmaceutical activities or can be converted to some compounds with similar properties. In this project, sulfamic acid stabilized on silica coated Fe_3O_4 magnetic nano particles was prepared and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA). Then this catalyst used as a magnetically retrievable catalyst in the synthesis of different propargylamines by the reaction of various aldehydes, secondary amines and terminal alkynes at 80 °C under solvent-free conditions in high yields. This method is not only high yields and low cost due to solvent free conditions, but also due to having magnetic core catalyst can be easily separated using an external magnetic field and reused up to five times. It is worth noting that the difference in yields between the first and fifth catalyst recycling was less than 12%.

Keywords: Propargylamines, Solid acid catalyst, Magnetic nanoparticles, Solvent free, Recyclable catalyst.