



تبدیل تک ظرفی اپوکسیدها به ۱،۲-دی استات‌ها در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی فریت کبالت تحت شرایط بدون حلال

روناک عیسوی*

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی CoFe_2O_4 از طریق روش حالت جامد در داخل هاون چینی سنتز و سپس، در دماهای بالا کلسینه شد. نانوفریت کبالت به دست آمده با استفاده از روش‌های XRD، SEM، FT-IR و VSM شناسایی و به‌عنوان کاتالیست در تبدیل تک ظرفی و مؤثر اپوکسیدهای متفاوت دارای استخلاف‌های آریلی، آلیلی و آلکیلی به ۱،۲-دی استوکسی استرهای متناظر با استیک انیدرید در حمام روغن در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و تحت شرایط بدون حلال استفاده شد. سنتز ۱،۲-دی استات‌ها در گستره‌ی زمانی ۴-۱ ساعت با بازده ۹۵-۷۷ درصد انجام شد. نانوکاتالیست مغناطیسی با استفاده از یک آهن‌ربای ساده به آسانی از محیط واکنش بازیافت شده و با حفظ ویژگی مغناطیسی و کاتالیستی در چرخه‌های بعدی مورد استفاده دوباره قرار گرفت.

واژگان کلیدی: اپوکسید، ۱،۲-دی استات، CoFe_2O_4 ، نانوکاتالیست مغناطیسی، بدون حلال.

r_eisavi@pnu.ac.ir

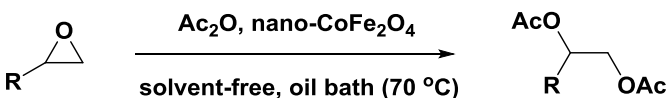
آنزیم‌های متفاوت گلوکوزیدازی ایفا می‌کنند [۸]. باز شدن اپوکسیدها برای تهیه الکل‌ها یکی از مفیدترین واکنش‌ها در سنتزهای آلی به‌شمار می‌آید [۹] و استیله کردن الکل‌ها یک فرایند اساسی در شیمی آلی و یک روش مؤثر و ارزان برای محافظت گروه‌های هیدروکسیل طی اکسایش، جفت شدن پیتیدی و واکنش‌های گلیکوزیداسیون است [۱۰]. تشکیل ترکیبات ۱،۲-دی استوکسی از باز شدن مستقیم اپوکسیدها هم به‌عنوان واحدهای سازنده و هم به‌عنوان حدواسط‌های سنتزی قابل توجه است. به‌عنوان مثال، ۳،۴-دی استوکسی-۱-بوتن برای تولید استات ویتامین A استفاده شده است [۱۱]. بنابراین، باز شدن انتخابی اپوکسیدها برای تشکیل دی استات‌ها به جای تشکیل دیول‌ها بسیار با اهمیت است. ۱،۲-بیس(استوکسیلات‌ها)،

۱- مقدمه

۱،۲-دی استوکسی استرها (۱،۲-دی استات‌ها) به‌عنوان واحدهای سازنده و حدواسط‌های سنتزی کاربردهای با ارزشی دارند. این ترکیبات، با داشتن گروه‌های محافظی که به‌راحتی برداشته می‌شوند، مهم‌ترین حدواسط‌ها در سنتز فراورده‌های طبیعی [۱ و ۲] به‌ویژه کربوهیدرات‌ها و استروئیدها هستند [۳ و ۴]، همچنین، در تهیه داروها و خوشبو کننده‌ها کاربرد دارند [۵ و ۶]. داشتن این گروه‌های عاملی یک جزء ساختاری ضروری برای سیکلیتول‌ها (مهارکننده‌های گلوکوزیدازی) که اهمیت قابل توجهی در درمان دیابت، سرطان و عفونت‌های ویروسی دارند [۷]، محسوب می‌شود. اینوزیتول و مشتقات آن نقش اصلی را در سیگنال سلولی

استرها از اپوکسیدها بسیار حائز اهمیت است. سنتزهای تک - ظرفی که در آنها تغییر و تبدیل‌های شیمیایی بطور همزمان در داخل یک ظرف انجام می‌شود و در پی آن مراحل استخراج و خالص‌سازی به طرز چشم‌گیری کاهش و بازده محصولات سنتز شده افزایش می‌یابد، گامی مؤثر در راستای تحقق اهداف شیمی سبز است. به‌تازگی، نانوذرات مغناطیسی به دلیل روش تهیه ساده، ویژگی کاتالیستی بالا در سنتزهای آلی، دارا بودن سطوح تماس گسترده، جداسازی آسان آنها از محیط واکنش تنها با استفاده از یک آهن‌ربای ساده در علوم پزشکی [۳۴-۳۶]، بیوشیمی [۳۷] و سنتز مواد [۳۸-۴۰] مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند.

در این پژوهش، در ادامه مطالعه ویژگی کاتالیستی فریت‌های مغناطیسی در واکنش‌های باز شدن حلقه‌های اپوکسیدی [۴۵-۴۱]، تهیه‌ی تک ظرفی ۲،۱-دی استات‌ها از اپوکسیدهای متفاوت با استفاده از استیک انیدرید در حضور مقدار کاتالیستی فریت کبالت CoFe_2O_4 تحت شرایط بدون حلال نشان داده می‌شود (شکل ۱). از مزیت‌های روش گزارش شده می‌توان به بهره‌گیری از مزایای واکنش تک‌ظرفی، عدم استفاده از حلال آلی فرار و سمی، به‌کارگیری معرف‌های ارزان‌قیمت، جداسازی کاتالیست تنها با استفاده از یک آهن‌ربای ساده، استخراج آسان فرآورده از محیط واکنش، استفاده مجدد از کاتالیست در واکنش‌های بعدی و بازدهی بالای فرآورده‌ها اشاره کرد.



R = aryl, alkyl, allyl

شکل ۱: تبدیل اپوکسیدها به ۲،۱-دی استات‌ها در حضور استیک انیدرید و مقدار کاتالیستی نانوفریت کبالت

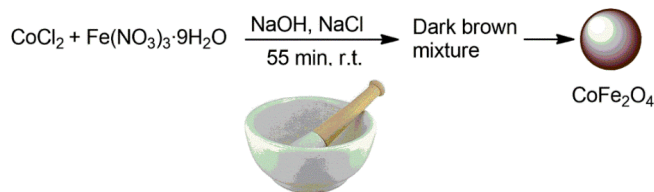
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های به‌کاربرده شده

تمامی مواد و معرف‌ها شامل $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، کبالت کلرید، NaOH ، NaCl ، استیک انیدرید، اپوکسیدها، سدیم بی‌کربنات و حلال‌های n -هگزان و اتیل استات مورد نیاز برای تانک TLC از شرکت شیمیایی مرک (Merck) با کیفیت عالی خریداری شده

بیس استرهای ترکیبات ۲،۱-دیول یا دی‌کربوکسیلات‌های ۲،۱-دیول هستند. معمولاً باز شدن نوکلئوفیلی اپوکسیدها با آب در حضور اسیدهای لوئیس یا برونشند، ۲،۱-دیول‌ها را تولید می‌کند و استیله کردن به دنبال آن با استیل کلرید، ۲،۱-دی استوکسی استرها را می‌دهد. اپوکسیدها با استیک انیدرید در حضور یک پیش‌برنده می‌توانند به‌طور مستقیم به ۲،۱-دی استات‌ها تبدیل شوند. مطالعه متون چاپ شده نشان می‌دهد که معرف‌های Et_4NX [۱۲]، Bu_4NOAc [۱۳]، R_4POAc [۱۴]، زئولیت HY [۱۵]، Bu_3P [۱۶]، $\text{Er}(\text{OTf})_3$ [۱۶]، $(\text{NH}_4)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_6$ [۱۷]، $(\text{TBA})_4\text{PFeW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [۱۷]، ZnCl_2 ، HCl [۲۰]، LiCl/DBU [۱۹]، LiClO_4 [۱۸]، NaHSO_4 [۲۳]، PMA/SiO_2 و PMA [۲۲]، $\text{ZrO}(\text{OTf})_2$ [۲۴]، $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [۲۵]، Cp_2TiCl_2 [۲۶]، $\text{molecular cerium(III)chloride}$ [۲۷]، NaBH_4 [۲۸]، $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [۳۰]، $\text{B}(\text{OH})_3$ [۲۹]، $\text{sieve } 4\text{A}^\circ$ [۳۱] و آمین نوع چهارم کربوکسیلیک نانوذرات [$\text{TiO}_2(\text{anatase})$] [۳۲] و اسید [۳۳] در حضور استیک انیدرید برای تهیه ۲،۱-دی استات‌ها از اپوکسیدها گزارش شده‌اند. با وجود اهمیت بسیار زیاد ۲،۱-دی استات‌ها، تعداد روش‌های گزارش شده برای تهیه‌ی مستقیم و یک مرحله‌ای این ترکیبات از اپوکسیدها بسیار محدود است. همچنین، اغلب روش‌های گزارش شده متحمل معایب و محدودیت‌هایی مانند اعمال شرایط اسیدی با اسیدیته بالا، ماهیت غیرکاتالیستی معرف‌ها، زمان‌های واکنش طولانی، بازده پایین، سمی و گران‌قیمت بودن کاتالیست‌ها و مقاوم نبودن آنها در برابر خوردگی، استفاده از حلال‌های سمی و فرار، مراحل طولانی استخراج فرآورده‌ها، جداسازی پردردسر کاتالیست، عدم توانایی بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست، تشکیل مخلوط ایزومرهای نوری، بسپارش واکنشگرها و فرآورده‌ها، چندمرحله‌ای بودن واکنش و عدم قابلیت تعمیم برای اپوکسیدهای متفاوت هستند. مطالعه‌ی روش‌های گزارش شده نشان می‌دهد که تاکنون استفاده از فریت‌های مغناطیسی جهت تبدیل اپوکسیدها به ۲،۱-دی استات‌ها گزارش نشده است. بنابراین، معرفی و توسعه روش‌های آسان با به‌کارگیری معرف‌های ارزان‌قیمت و قابل‌دسترس و همچنین، کاتالیست‌های مغناطیسی با قابلیت جداسازی آسان و به‌کارگیری مجدد در واکنش سنتز مستقیم ۲،۱-دی استوکسی

نانوذرات فریت کبالت، از طریق واکنش نمک‌های معدنی NaOH و NaCl ، $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، CoCl_2 جامد در هاون چینی تهیه شد (شکل ۲). مخلوط قهوه‌ای تیره به دست آمده پس از شستشو و خشک شدن در دماهای بالا کلسینه شد. نانوذرات جمع‌آوری شده با تکنیک‌های متفاوت مانند XRD (پراش پرتو ایکس)، VSM (مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش)، SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) و FT-IR (فروسرخ تبدیل فوریه) شناسایی شد.



شکل ۲: سنتز نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت CoFe_2O_4

۲-۳-۱- بررسی فازی (XRD)

تشخیص فاز و بلورینگی نانوذرات فریت کبالت سنتز شده، از طریق شدت قله‌ها و موقعیت الگوهای حاصل از پراش پرتو ایکس بررسی شد. موقعیت قله‌های اصلی با اطلاعات مربوط به نمونه استاندارد (JCPDS card no. 22-1086) کاملاً مطابقت دارد. قله‌های پراش ظاهر شده در زوایای $35/57$ درجه، $62/71$ درجه و $57/12$ درجه به ترتیب به انعکاس از صفحات (311) ، (440) و (511) نسبت داده می‌شوند. الگوی XRD با پیک‌های تیز نشان می‌دهد که نانوذرات سنتز شده خالص هستند و از بلورینگی بالایی برخوردارند. اندازه متوسط ذرات فریت کبالت با استفاده از رابطه دبای-شرر محاسبه شد $(D = k\lambda / \beta \cos\theta)$. در این فرمول، D قطر ذرات برحسب نانومتر، λ طول موج پرتو ایکس که برحسب آنگستروم برابر با $1/54$ و برحسب نانومتر $0/154$ و θ زاویه پراکندگی است. طبق الگوی پراش پرتو ایکس اندازه متوسط نانوذرات 64 نانومتر محاسبه شد [۴۶] (تصویر ۱).

و بدون نیاز به خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی بازده‌ها به ترکیبات جداسازی شده اشاره دارند. محصولات به-وسیله داده‌های طیفی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ($^1\text{H NMR}$) و کربن ($^{13}\text{CNMR}$) شناسایی شدند. پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. طیف فروسرخ تبدیل فوریه با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR Thermo Nicolet Nexus 670 و طیف‌های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ به‌وسیله طیف‌سنجی Bruker Avance 300 MHz ثبت شدند. کاتالیست نانوفریت به‌وسیله طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، تصویر ریزنگاری الکترونی روبشی (SEM)، طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شد. طیف XRD با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس با مدل D8-ADVANCE-Germany، ساخت شرکت Bruker ترسیم شد. تصویر SEM به‌وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با مدل LEO1430VP-Germany گرفته شد. آنالیز VSM به-وسیله دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کشور ایران) گرفته شد.

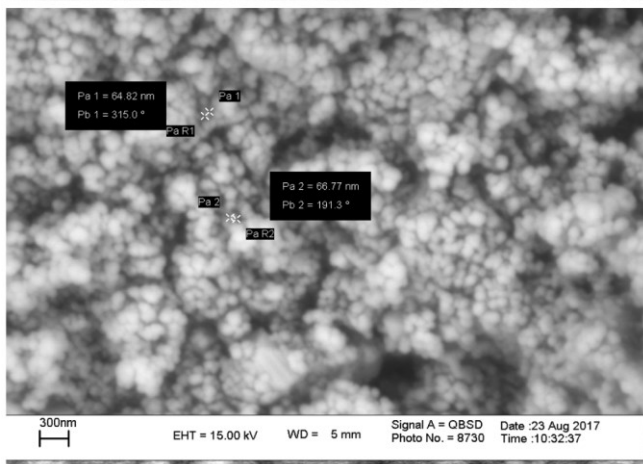
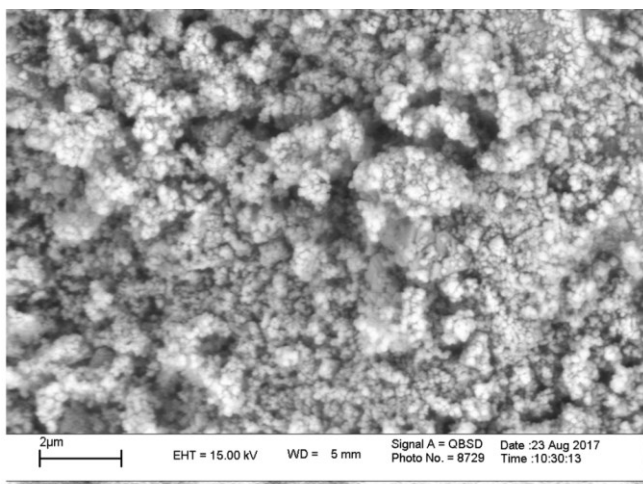
۲-۲- روش سنتز ذرات نانومغناطیسی CoFe_2O_4

در یک هاون چینی مخلوطی از CoCl_2 ، $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، NaOH و NaCl به نسبت‌های مولی $(8:2:1:2)$ قرار داده شد و به مدت 50 دقیقه ساییده شد. واکنش با آزاد شدن حرارت صورت گرفت و مخلوط واکنش، پس از 4 دقیقه ساییدن از زرد به قهوه‌ای شکلاتی تغییر رنگ داد و به حالت خمیر در آمد. مخلوط به‌دست آمده چندین بار با آب مقطر شسته و پس از حذف سدیم کلرید در نتیجه شستشو، به مدت 2 ساعت در دمای 80 درجه سانتیگراد خشک شد. پودر به‌دست آمده در دماهای 300 ، 500 ، 600 ، 700 ، 800 ، 900 درجه سانتی‌گراد به مدت 2 ساعت (20 دقیقه در هر دما) کلسینه شد.

۲-۳- شناسایی نانوذرات مغناطیسی CoFe_2O_4

۲-۳-۳- بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات CoFe_2O_4 با استفاده از SEM

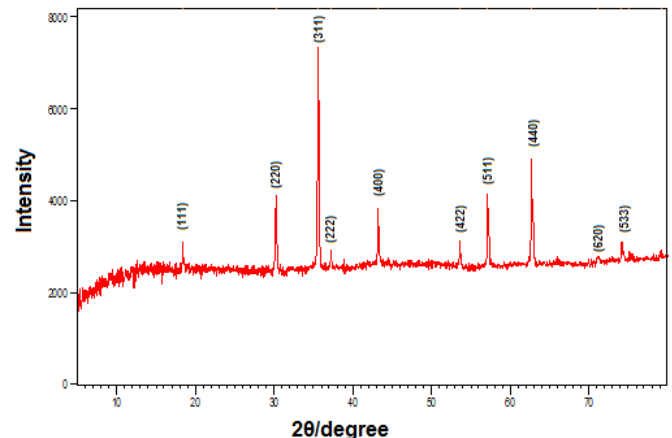
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه سنتز شده در تصویر ۳ نشان داده شده است. تصاویر، بیانگر تجمع نانوذرات است که تا حد زیادی ناشی از سطح زیاد و برهم‌کنش مغناطیسی بین آنها است. همچنین، تصاویر SEM تشکیل نانوذرات کروی شکل با ابعاد ۶۴ تا ۶۶ نانومتر را نشان می‌دهد که با اطلاعات به‌دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) همخوانی کامل دارد.



تصویر ۳: تصاویر SEM نانوذرات CoFe_2O_4 در بزرگنمایی‌های متفاوت

۲-۳-۴- طیف فروسرخ (FT-IR) نانوذرات CoFe_2O_4

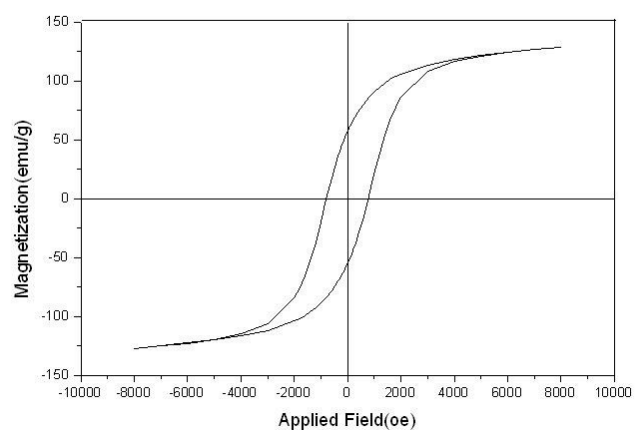
طیف فروسرخ نانوذرات CoFe_2O_4 در تصویر ۴ نشان داده شده است. یک باند جذبی قوی در عدد موجی 598 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی پیوند فلز اکسیژن (M-O) است که تشکیل ساختار اسپینلی فریت را تأیید می‌کند. نوارهای جذبی ظاهر شده



تصویر ۱: الگوی XRD نانوذرات CoFe_2O_4 کلسینه شده در دماهای بالا

۲-۳-۲- بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذرات CoFe_2O_4 با استفاده از VSM

نتایج مربوط به اندازه‌گیری ویژگی مغناطیسی و همچنین حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت در دمای اتاق در تصویر ۲ نشان داده شده است. حلقه پسماند و نتایج حاصل از VSM نانوذرات کلسینه شده در دماهای بالا، حاکی از ویژگی فرومغناطیسی ذرات سخت فریت کبالت است [۴۷]. میدان وادارندگی (Hc) برابر با 800 Oe و مغناطش اشباع نمونه (M_s) برابر با 128 emu/g است.



تصویر ۲: منحنی پسماند نانوذرات CoFe_2O_4 کلسینه شده در دماهای بالا

۲-۵- داده‌های طیفی فراورده‌ها

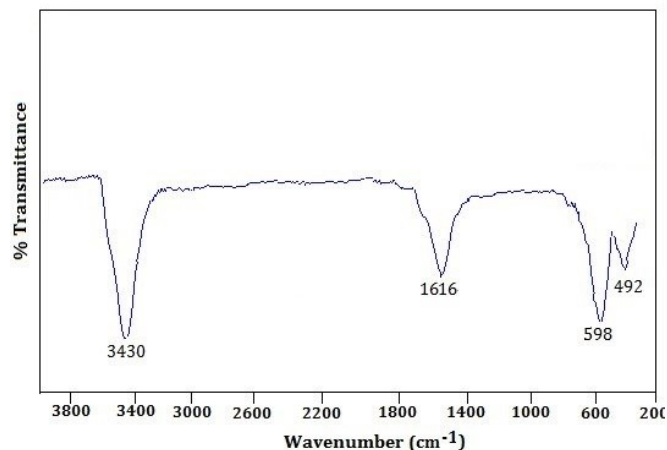
۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان (جدول ۲، ردیف ۱) [۲۸]

طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان در گستره تغییر مکان شیمیایی ۷/۳۱-۷/۴۰ ppm یک پیک چندتایی را با تعداد ۵ هیدروژن نشان می‌دهد که مربوط به هیدروژن‌های حلقه آروماتیک است. یک پیک دوتایی در ۶/۰۲ با ثابت‌های کوپلاژ ۴/۱ و ۷/۸ هرتز مربوط به یک هیدروژن CH - حامل استخلاف‌های فنیل و استات است. پیک مربوط به دو تا هیدروژن دیاستروتوپی CH_2 - به صورت چندتایی در گستره ۴/۳۹-۴/۲۵ ظاهر شده است. دو پیک یکتایی در ۲/۱۰ و ۲/۰۶ مربوط به دو گروه متیل موجود در استخلاف‌های استات هستند.

طیف $^{13}\text{C NMR}$ این ترکیب ده پیک مربوط به ده نوع کربن متفاوت را نشان می‌دهد. دو پیک ظاهر شده در ۱۷۰/۶۴ ppm و ۱۷۰/۰۵ متعلق به دو کربن کربنیل‌های گروه‌های استات هستند. پیک مربوط به کربن اِپسوی حلقه در ۱۳۶/۵۰ دیده می‌شود. پیک حاضر در ۱۲۸/۶۴ مربوط به دو تا کربن معادل موقعیت متای حلقه آروماتیک است. پیک متعلق به یک کربن موقعیت پارا در ۱۲۸/۶۳ ظاهر شده است. کربن‌های ارتوی حلقه آروماتیک نیز معادل هستند و در ۱۲۶/۷۰ یک پیک را نشان می‌دهند. کربن -CH در ۷۳/۳۲ پیک نشان می‌دهد. پیک موجود در ۶۶/۰۹ مربوط به کربن CH_2 - است. پیک‌های ظاهر شده در ۲۱/۱۰ و ۲۰/۷۸ متعلق به کربن‌های متیل گروه‌های استات هستند. طیف فروسخ این ترکیب باندهای جذبی گروه‌های عاملی را نشان می‌دهد. باند جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C-H آروماتیک در 3034 cm^{-1} و C-H آلیفاتیک در 2954 cm^{-1} ظاهر شده است. باند جذبی موجود در 1734 cm^{-1} ارتعاش کششی کربنیل استات را نشان می‌دهد. باندهای جذبی 1655 و 1435 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه حلقه آروماتیک هستند و پیک‌های ظاهر شده در 1371 ، 1223 و 1047 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی C-O گروه‌های استری هستند.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.40-7.31 (m, 5H), 6.02 (dd, $J = 4.2, 7.8$ Hz, 1H), 4.39-4.25 (m, 2H), 2.10 (s, 3H), 2.06 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.64, 170.05, 136.50, 128.64, 128.63, 126.70, 73.32, 66.09, 21.10, 20.78; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$,

در 1616 cm^{-1} و 1616 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی گروه O-H روی سطوح نانوذرات فریت کبالت یا آب جذب سطحی شده در نمونه است [۴۸].



تصویر ۴: طیف FT-IR نانوذرات CoFe_2O_4 کلسینه شده در دماهای بالا

۲-۴- روش عمومی تبدیل اپوکسیدها به ۲،۱-دی استات‌ها توسط استیک انیدرید در حضور نانو فریت کبالت تحت شرایط بدون حلال

در یک لوله آزمایش پیرکس مجهز به همزن مغناطیسی، مخلوطی از یک اپوکسید (۱ میلی مول)، استیک انیدرید (۱ میلی مول، 102 میلی گرم)، نانوذرات CoFe_2O_4 (۰/۱ میلی مول، 20 میلی گرم، 10 مول درصد) تهیه شد. مخلوط حاصل در داخل حمام روغن 70 درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان معینی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در حلال n -هگزان : اتیل استات (با نسبت حجمی $2:10$) دنبال شد. پس از اتمام واکنش، جهت خنثی کردن محیط واکنش، محلول آبی بیکربنات سدیم (۵ درصد، 30 میلی لیتر) افزوده شد. سپس نانوذرات فریت کبالت با آهن‌ربا جمع‌آوری شد. برای استخراج فراورده از حلال اتیل استات (3×5 میلی لیتر) استفاده شد و محلول حاصل با سولفات سدیم بدون آب خشک شد. محلول حاصل از استخراج برای خالص‌سازی از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل عبور داده شد. پس از صاف کردن و تبخیر حلال، محصول 2 ، 1 -دی استات به صورت مایع گرانبه با درجه خلوص و بازده بالا به‌دست آمد.

۲-۱-دی استوکسی هگزان (جدول ۲، ردیف ۶) [۳۱]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.16-5.12 (m, 1H), 4.33-4.10 (m, 2H), 3.42-3.35 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.55-1.53 (m, 2H), 1.51-1.48 (m, 2H), 0.85 (t, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.64, 170.32, 70.27, 68.79, 62.92, 31.53, 20.99, 20.72, 19.15, 13.81; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2960, 2873, 1746, 1459, 1372, 1225, 1120, 1049, 961, 896, 843.

۲-۱-دی استوکسی اکتان (جدول ۲، ردیف ۷) [۲۲]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.10-4.94 (m, 1H), 4.21 (dd, $J = 12.0, 3.3$ Hz, 1H), 4.02 (dd, $J = 12.0, 6.6$ Hz, 1H), 2.05 (m, 6H), 1.55 (m, 2H), 1.26 (m, 8H), 0.86 (t, $J = 6.6, 3\text{H}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.73, 170.54, 71.56, 65.09, 31.71, 31.57, 28.98, 25.03, 21.21, 21.02, 14.31; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2930, 2859, 1745, 1460, 1371, 1240, 1044, 960, 606.

۲-۱-دی استوکسی-۳-کلرو پروپان (جدول ۲، ردیف ۸) [۲۸]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.25-5.13 (m, 1H), 4.37-4.1 (m, 2H), 3.75-3.55 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.49, 170.41, 70.39, 62.36, 42.10, 20.86, 20.79; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2963, 1744, 1436, 1371, 1221, 1046.

۲-۱-دی استوکسی-۳-بوتوکسی پروپان (جدول ۲، ردیف ۹) [۲۸]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.20-5.12 (m, 1H), 4.31 (dd, $J = 3.7, 11.9$ Hz, 1H), 4.13 (dd, $J = 6.3, 12.0$ Hz, 1H), 3.52 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.47-3.35 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.58-1.45 (m, 2H), 1.40-1.26 (m, 2H), 0.88 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.73, 170.39, 71.43, 70.32, 68.83, 62.98, 31.56, 21.05, 20.78, 19.18, 13.85; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2959, 2935, 2871, 1743, 1465, 1378, 1238, 1109.

۲-۱-دی استوکسی سیکلو پنتان (جدول ۲، ردیف ۱۰) [۳۲]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.16 (ddd, $J = 8.1, 7.6, 7.0$ Hz, 2H), 2.06 (s, 6H), 1.90 (dddd, $J = 8.2, 7.0, 5.3, 1.4$ Hz, 1H), 1.88 (dddd, $J = 9.4, 8.2, 7.6, 5.4$ Hz, 1H), 1.70 (dtt, $J = 13.4, 5.4, 1.4$ Hz, 1H), 1.67 (dtt, $J = 13.4, 9.4, 5.3$ Hz, 1H), 1.59-1.66 (m,

neat) 3034, 2954, 1743, 1655, 1435, 1371, 1223, 1047.

۲-۱-دی استوکسی-۳-فنوکسی پروپان (جدول ۲، ردیف ۲) [۲۸]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.32-7.25 (m, 2H), 6.99-6.89 (m, 3H), 5.41-5.34 (m, 1H), 4.43 (dd, $J = 3.9, 12.0$ Hz, 1H), 4.29 (dd, $J = 6.0, 12.0$ Hz, 1H), 4.11 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.06 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.57, 170.26, 158.27, 129.53, 121.36, 114.59, 69.76, 65.96, 62.54, 20.92, 20.70; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 3041, 2957, 1746, 1600, 1588, 1497, 1371, 1228, 1050.

۳-۲-دی استوکسی پروپیل متاکریلات (جدول ۲، ردیف ۳) [۲۸]

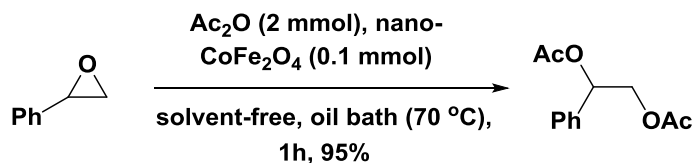
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.10-6.04 (m, 1H), 5.55-5.54 (m, 1H), 5.30-5.16 (m, 1H), 4.33-4.05 (m, 4H), 2.02 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.87 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.41, 170.03, 166.66, 135.65, 126.37, 69.28, 62.39, 62.23, 20.76, 20.57, 18.13; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2988, 2880, 1720, 1638, 1453, 1372, 1320, 1296, 1166, 1077, 1055.

۲-۱-دی استوکسی-۳-ایزوپروپوکسی پروپان (جدول ۲، ردیف ۴) [۲۸]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.15-4.96 (m, 1H), 4.28 (dd, $J = 3.6, 12.0$ Hz, 1H), 4.12 (dd, $J = 3.0, 12.0$ Hz, 1H), 3.58-3.40 (m, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.09 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.68, 170.34, 72.32, 70.59, 66.12, 63.00, 21.91, 21.84, 21.00, 20.74; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2918, 2849, 1743, 1463, 1371, 1229, 1118, 1047.

۱-۲-دی استوکسی-۳-آلیلوکسی پروپان (جدول ۲، ردیف ۵) [۲۸]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.92-5.76 (m, 1H), 5.27 (dd, $J = 1.5, 17.4$ Hz, 1H), 5.21 (dd, $J = 3.0, 17.4$ Hz, 1H), 5.20-5.12 (m, 1H), 4.32 (dd, $J = 3.9, 12.0$ Hz, 1H), 4.15 (dd, $J = 6.3, 12.0$ Hz, 1H), 4.05-3.91 (m, 2H), 3.55 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 2.07 (s, 3H), 2.03 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.58, 170.26, 134.13, 117.33, 72.19, 70.21, 68.07, 62.80, 20.94, 20.67; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2957, 2868, 1743, 1433, 1372, 1225, 1092, 1048.



شکل ۳: تبدیل استایرن اکسید به ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان

جدول ۱ بهینه‌سازی شرایط واکنش را نشان می‌دهد. ابتدا مقدار استیک انیدرید بررسی شد. مقادیر ۱، ۲ و ۳ میلی مول استیک انیدرید مورد استفاده قرار گرفت و بهترین نتیجه در حضور ۲ میلی مول از آن حاصل شد (مورد ۳). با استفاده از ۱ میلی مول استیک انیدرید واکنش به مدت زمان بیشتری نیاز داشت (مورد ۱). برای بهینه کردن مقدار کاتالیست، واکنش در حضور مقادیر متفاوت نانوفریت کبالت (۰/۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ میلی مول) انجام شد. در حضور مقدار ۰/۱ میل مول نانوفریت کبالت نتایج رضایت‌بخش به‌دست آمد (مورد ۳). در حضور مقادیر کمتر از کاتالیست زمان واکنش طولانی شد و بازده محصول کاهش یافت (مورد ۵). در غیاب کاتالیست حتی پس از گذشت زمان طولانی واکنش انجام نشد (مورد ۴). به‌کارگیری مقادیر بیشتر از ۰/۱ میلی مول تأثیری بر بازده فراورده نداشت (موارد ۶ و ۷). تأثیر دمای واکنش بر پیشرفت و تکمیل شدن آن بسیار چشم‌گیر بود. در دماهای پایین‌تر از ۷۰ درجه سانتی‌گراد بازدهی واکنش کاهش و زمان آن افزایش یافت (موارد ۸ و ۹). دماهای بالاتر تأثیر چندانی بر زمان و بازده واکنش نداشت (موارد ۱۰ و ۱۱).

2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 75.6, 24, 32.7, 21, 16.9.

۲،۱-دی استوکسی سیکلو هگزان (جدول ۲، ردیف ۱۱) [۲۸]

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.79-4.5 (m, 2H), 1.99 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.97-1.93 (m, 2H), 1.69-1.62 (m, 2H), 1.36-1.16 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.37, 170.22, 73.49, 30.16, 29.94, 23.25, 23.11, 21.17, 21.14; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2942, 2866, 1739, 1452, 1368, 1251, 1042.

۲،۱-دی استوکسی سیکلو اکتان (جدول ۲، ردیف ۱۲)

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.14 (m, 1H), 4.87 (m, 1H), 2.01 (s, 6H), 1.88-1.40 (m, 10H), 1.32-1.24 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.59, 74.01, 30.07, 27.18, 22.46, 21.41; IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2920, 2851, 1736, 1369, 1243, 1044, 1020.

۲-۶-روش بازیافت و فعال سازی نانوذرات فریت کبالت

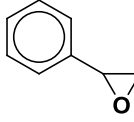
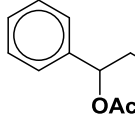
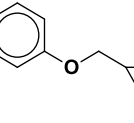
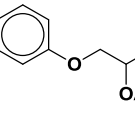
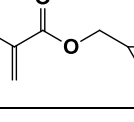
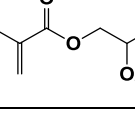
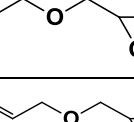
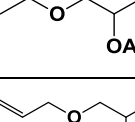
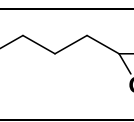
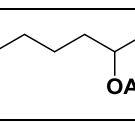
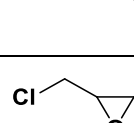
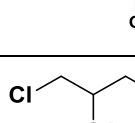
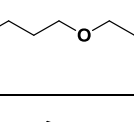
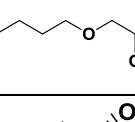
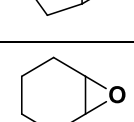
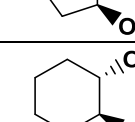
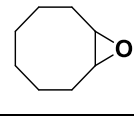
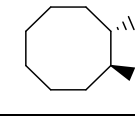
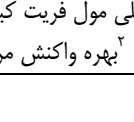
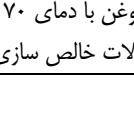




نانو ذرات فریت کبالت پس از اتمام واکنش توسط آهن‌ربای خارجی جمع‌آوری و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. ذرات بازیافت شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده و خشک شد؛ سپس در واکنش مذکور مورد استفاده مجدد قرار گرفت. این کار برای چهار مرحله تکرار شد. نانوذرات مغناطیسی کبالت خاصیت مغناطیسی خود را حفظ کرده و فعالیت کاتالیستی آن تغییر چندانی نکرد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-تبدیل اپوکسیدها به ۲،۱-دی استات‌ها توسط استیک

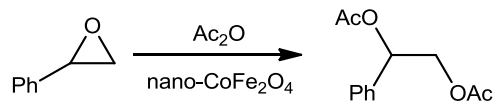
انیدرید در حضور نانو فریت کبالت تحت شرایط بدون حلال برای بهینه کردن شرایط واکنش از استایرن اکسید استفاده شد (جدول ۱، مورد ۳). در حضور ۰/۱ میلی مول از نانوکاتالیست CoFe_2O_4 و ۲ میلی‌مول استیک انیدرید تحت شرایط بدون حلال بهترین نتیجه به‌دست آمد (شکل ۳).

جدول ۲: سنتز ۲،۱-دی استوکسی استرها از اپوکسیدها در حضور نانوفریت کبالت^۱

ردیف	اپوکسید	۲،۱-دی استوکسی استر	زمان (ساعت)	بازده %
۱			۱	۹۵
۲			۲/۵	۸۸
۳			۱/۵	۹۰
۴			۳	۸۷
۵			۲/۷۵	۹۰
۶			۴	۹۴
۷			۳/۷۵	۹۵
۸			۲	۸۵
۹			۳	۹۲
۱۰			۳/۵	۸۴
۱۱			۴	۸۰
۱۲			۴	۷۷

^۱ همه واکنش‌ها با استفاده از ۱ میلی مول اپوکسید و ۱ میلی مول استیک آنیدرید در حضور ۰/۱ میلی مول فریت کبالت در حمام روغن با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد انجام شد. ^۲ بهره واکنش مربوط به محصولات خالص سازی شده است.

جدول ۱: تبدیل استایرن اکسید به ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان با استیک آنیدرید در حضور کاتالیست نانوفریت کبالت تحت شرایط متفاوت^۱



ردیف	فریت کبالت (میلی مول)	استیک آنیدرید (میلی مول)	شرایط واکنش	زمان (ساعت)	بازده %
۱	۰/۱	۱	۷۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۴/۵	۹۰
۲	۰/۱	۳	۷۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۱	۹۴
۳	۰/۱	۲	۷۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۱	۹۵
۴	-	۲	۷۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۸	۰
۵	۰/۰۵	۲	۷۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۳	۸۵
۶	۰/۱۵	۲	۷۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۰/۹	۹۵
۷	۰/۲	۲	۷۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۰/۸	۹۵
۸	۰/۱	۲	دمای اتاق	۵	۴۵
۹	۰/۱	۲	۶۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۲	۹۰
۱۰	۰/۱	۲	۸۵ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۰/۹	۹۵
۱۱	۰/۱	۲	۱۰۰ درجه سانتیگراد / حمام روغن	۰/۸	۹۶

^۱ همه واکنش‌ها در حضور ۱ میلی مول استایرن اکسید تحت شرایط بدون حلال انجام شدند.

مطالعه این روش بر سایر اپوکسیدها تحت شرایط بهینه شده نشان داد که واکنش انواع متفاوت اپوکسیدها دارای استخلاف-های کشنده و دهنده الکترون، با بازده بالا و در مدت ۱-۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قابل انجام است (جدول ۲).

می‌شود نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت توانایی کاتالیستی خود را پس از ۵ بار استفاده پی در پی حفظ کردند.

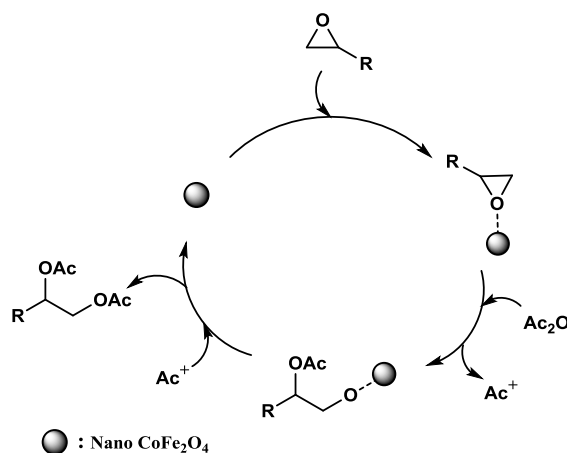


تصویر ۵- نمودار بازیافت نانو فریت کبالت در تبدیل استایرن اکسید به ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان

۳-۳- مقایسه روش ارائه شده برای سنتز ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان از استایرن اکسید در حضور کاتالیست نانوفریت کبالت با سایر روش‌های گزارش شده

مقایسه روش ارائه شده برای سنتز ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان از استایرن اکسید با سایر روش‌های گزارش شده در متون شیمی نشان می‌دهد که روش حاضر در بسیاری از موارد بر روش‌های پیشین برتری دارد. جداسازی آسان کاتالیست فریت کبالت با استفاده از یک آهن‌ربای ساده، بازیافت و استفاده مجدد از آن را تسهیل می‌بخشد. همچنین، انجام واکنش تحت شرایط بدون حلال نیاز به حلال‌های سمی و فرار آلی را مرتفع می‌سازد. افزون بر این‌ها، روش ذکر شده از مزیت‌های واکنش تک‌ظرفی مانند کاهش تعداد مراحل استخراج و خالص سازی و همچنین افزایش بازده فراورده‌ها بهره می‌برد. مقایسه مقادیر واکنشگرها و کاتالیست، دما و شرایط اعمال شده، بازده فراورده‌ها و زمان لازم برای انجام واکنش در جدول ۳ نشان داده شده است.

سازوکار دقیق این واکنش هنوز مشخص نیست ولی ما سازوکار احتمالی آن را به صورت زیر پیشنهاد می‌کنیم (شکل ۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ابتدا نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت در نقش اسید لوئیس عمل کرده و حلقه اپوکسیدی را برای حمله نوکلئوفیلی فعال می‌کنند، سپس آنیون استات به‌عنوان نوکلئوفیل به حلقه فعال شده حمله کرده و آن را باز می‌کند. از آن‌جا که واکنش تک‌ظرفی است، پس مراحل واکنش به صورت هم‌زمان انجام می‌شود.



شکل ۴- سازوکار تبدیل اپوکسیدها به ۲،۱-دی استات‌ها توسط استیک انیدرید در حضور نانو کاتالیست مغناطیسی CoFe₂O₄

۲-۳- بررسی شرایط بازیافت و به‌کارگیری مجدد نانوکاتالیست فریت کبالت در سنتز ۲،۱-دی استات‌ها از اپوکسیدها

از مزیت‌های مهم کاتالیست‌های مغناطیسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از آن‌ها در سنتزهای آلی است. در کار پژوهشی حاضر، نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت پس از نخستین بار استفاده در واکنش، به کمک یک آهن‌ربای ساده از محیط واکنش جدا و چندین بار توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. سپس، برای خشک شدن به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست در چندین واکنش پی در پی نتایج جالبی برای حفظ ویژگی مغناطیسی و ماهیت کاتالیستی حاصل آورد. تصویر (۵) نمودار بازیافت و به‌کارگیری مجدد نانوکاتالیست فریت کبالت را در واکنش سنتز ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان از استایرن اکسید در حضور استیک انیدرید نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده

سپاسگزاری

از دانشگاه پیام نور به دلیل حمایت‌های مالی و فراهم کردن زمینه پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] K.G. Watson, Y. M. Fung, M. Gredley, G.J. Bird, W. R. Jackson, H. Gountzos, B. R. Matthews, "Asymmetric syntheses of (+)-diltiazem hydrochloride," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 15, 1018-1019, 1990.

[2] H.C. Kolb, K.B. Sharpless, "A simplified procedure for the stereospecific transformation of 1,2-diols into epoxides," *Tetrahedron*, 48, 10515-10530, 1992.

[3] F.A.J. Meskens, "Methods for the preparation of acetals from alcohols or oxiranes and carbonyl compounds," *Synthesis*, 501-522, 1981.

[4] B.A.B. Prasad, G.V. Sekar, K. Sigh, "An efficient method for the cleavage of aziridines using hydroxyl compounds," *Tetrahedron Letters*, 41, 4677-4679, 2000.

[5] M. Tokunaga, J.F. Larrow, F. Kakiuchi, E.N. Jacobsen, "Asymmetric catalysis with water: efficient kinetic resolution of terminal epoxides by means of catalytic hydrolysis," *Science*, 277, 936-938, 1997.

[6] R.H. Fan, X.L. Hou, "Tributylphosphine-catalyzed ring-opening reaction of epoxides and aziridines with acetic anhydride," *Tetrahedron Letters*, 44, 4411-4413, 2003.

[7] A.B. Hughes, A. Rudge, "Deoxynojirimycin: synthesis and biological activity," *Natural Product Reports*, 11, 135-162, 1994.

جدول ۳: مقایسه تبدیل استایرن اکسید به ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان در حضور کاتالیست نانوفریت CoFe_2O_4 با دیگر معرف‌های گزارش شده

ردیف	کاتالیست	حلال واکنش	دمای واکنش	زمان (ساعت)	بازده %	مرجع
۱	Nano- CoFe_2O_4 (۰/۱ میلی مول)	-	۷۰ درجه سانتیگراد	۱	۹۵	کار حاضر
۲	Nano- TiO_2 (۰/۰۵ میلی مول)	استیک انیدرید	۱۰۰ درجه سانتیگراد	۲	۹۲	۳۲
۳	Bu_3P (۰/۱ میلی مول)	تولوئن	۱۱۰ درجه سانتیگراد	۲۴	۹۸	۶
۴	NaBH_4 (۰/۲ میلی مول)	استیک انیدرید	۱۴۰ درجه سانتیگراد	۱/۵	۹۶	۲۸
۵	$\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (۲ میلی مول)	استیک اسید	۷۰-۸۰ درجه سانتیگراد	۲	۹۶	۳۱
۶	Molecular Sieve 4A° (۰/۱۵ گرم)	استیک انیدرید	۱۴۰ درجه سانتیگراد	۲	۹۰	۲۹
۷	Bu_4NCl (۰/۰۵ میلی مول)	استیک انیدرید	۱۴۰ درجه سانتیگراد	۳	۸۳	۴۹
۸	$\text{B}(\text{OH})_3$ (۲ میلی مول)	استیک انیدرید	۱۴۰ درجه سانتیگراد	۲	۸۵	۳۰

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت به روش حالت جامد سنتز شد و سپس، با استفاده از روش‌های متفاوت نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)، تصویرنگاری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شد. نانوذرات CoFe_2O_4 سنتز شده به عنوان کاتالیست مؤثر در تبدیل تک‌ظرفی اپوکسیدهای متفاوت حامل گروه‌های دهنده و کشنده الکترون و همچنین اپوکسیدهای حلقوی به ۲،۱-دی استات‌های متناظرشان در حضور استیک انیدرید مورد استفاده قرار گرفت. ساده بودن روش سنتزی، زمان کوتاه واکنش، بازده بالای فراورده‌ها، عدم استفاده از حلال سمی، جداسازی آسان کاتالیست از محیط واکنش تنها با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی، بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست از مزیت‌های این روش سبز هستند.

acetylated diols with acetic anhydride,” *Synthetic Communications*, 31, 2599-2604, 2001.

[16] R. Dalpozzo, A. De Nino, M. Nardi, B. Russo, A. Procopio, “1,2-Diacetates by epoxide ring-opening promoted by erbium(III) triflate,” *Arkivoc*, 6, 67-73, 2006.

[17] B. Das, V.S. Reddy, F. Tehseen, “A mild, rapid and highly regioselective ring-opening of epoxides and aziridines with acetic anhydride under solvent-free conditions using ammonium 12-molybdophosphate,” *Tetrahedron Letters*, 47, 6865-6868, 2006.

[18] B. Yadollahi, F. Kabiri Esfahani, “Efficient preparation of vic-diacetates from epoxides and acetic anhydride in the presence of iron(III)-substituted polyoxometalate as catalyst,” *Chemistry Letters*, 36, 676-677, 2007.

[19] N. Azizi, B. Mirmashhori, M.R. Saidi, “Lithium perchlorate-promoted highly regioselective ring-opening of epoxides under solvent-free conditions,” *Catalysis Communications*, 8, 2198-2203, 2007.

[20] C.S. Swindell, B.P. Patel, “Stereoselective construction of the taxinine AB system through a novel tandem aldol-payne rearrangement annulations,” *The Journal of Organic Chemistry*, 55, 3-5, 1990.

[21] R.M. Evans, J.B. Fraser, L.N. Owen, “Dithiols. Part III. Derivatives of polyhydric alcohols,” *Journal of the Chemical Society*, 248-255, 1949.

[22] M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, L. Shariati, M. Babaghanbari, M. Zarea, “Zirconyl triflate, [ZrO(OTf)₂], as a new and highly efficient catalyst

[8] V.H. Lillelund, H. H. Jensen, X.F. Liang, M. Bols, “Recent developments of transition-state analogue glycosidase inhibitors of non-natural product origin,” *Chemical Reviews*, 102, 515-554, 2002.

[9] F.A. Carey, R.J. Sundberg, “Advanced organic chemistry” Part B, Plenum Press, New York, 1997.

[10] S.S. Rana, J.J. Barlow, K.L. Matta, “The selective acetylation of primary alcohols in the presence of secondary alcohols in carbohydrates,” *Tetrahedron Letters*, 22, 5007-5010, 1981.

[11] J. Paust, “Recent progress in commercial retinoids and carotenoids,” *Pure and Applied Chemistry*, 63, 45-58, 1991.

[12] T. Yoshino, S. Inaba, H. Komura, Y. Ishido, “Synthetic studies with carbonates. Part 6. Syntheses of 2-hydroxyethyl derivatives by reactions of ethylene carbonate with carboxylic acids or heterocycles in the presence of tetraethylammonium halides or under autocatalytic conditions,” *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1266-1272, 1977.

[13] M.A. Rahman, B. Fraser-Reid, “Actinobolin via the anomeric effect,” *Journal of the American Chemical Society*, 107, 5576-5578, 1985.

[14] L.E. Tatarova, D.V. Korchagina, K.P. Volko, N. F. Salakhutdinov, V. A. Barkhash, Russ. “Reactions of epoxides prepared from some monoterpenes with acetic anhydride on aluminosilicate catalysts,” *The Journal of Organic Chemistry*, 39, 1076-1082, 2003.

[15] P. Ramesh, V.L. Niranjana Reddy, D. Venugopal, M. Subrahmanyam, Y. Venkateswarlu, “Zeolite-catalyzed ring-opening of epoxides to

- [30] M. Gilanizadeh, B. Zeynizadeh, "Direct transformation of epoxides to 1,2-diacetates with $\text{Ac}_2\text{O}/\text{B}(\text{OH})_3$ system," Journal of the Chemical Society of Pakistan, 37, 1234-1238, 2015.
- [31] M. Gilanizadeh, B. Zeynizadeh, "Facile conversion of epoxides to 1,2-diacetates with $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}_2\text{O}$ system," Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 35, 25-29, 2016.
- [32] M. Torabi Momen, F. Piri, R. Karimian, S. Parvin, " TiO_2 (anatase) nanoparticles a novel catalyst for synthesis of *vic*-diacetates as biologically active compounds," Journal of Applied Biotechnology Reports, 5, 26-31, 2018.
- [33] S.T. Perri, S.N. Falling, "Process for the production of 1,2-bis(acyloxylates)," US Patent, 5,623,086, 1997.
- [34] A.K. Gupta, M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications," Biomaterials, 26, 3995-4021, 2005.
- [35] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine," Journal of Physics D: Applied Physics, 36, R167-181, 2003.
- [36] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Rechenberg, "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 293, 483-496, 2005.
- [37] D.L. Graham, H.A. Ferreira, P.P. Freitas, "Magnetoresistive-based biosensors and biochips," Trends in Biotechnology, 22, 455-462, 2004.
- for ring-opening of epoxides," Journal of the Iranian Chemical Society, 6, 789-799, 2009.
- [23] B. Zeynizadeh, L. Sadighnia, "A green protocol for catalytic conversion of epoxides to 1,2-diacetoxy esters with phosphomolybdic acid alone or its supported on silica gel," Bulletin of the Korean Chemical Society, 31, 2644-2648, 2010.
- [24] H. Cavdar, N. Saracoglu, "Ring opening of epoxides with NaHSO_4 : Isolation of β -hydroxy sulfate esters and an effective synthesis for trans-diols," Tetrahedron, 65, 985-989, 2009.
- [25] S. Ali, R. Bittman, "Facile diacylation of glycidyl tosylate. Chiral synthesis of symmetric chain glycerophospholipids," The Journal of Organic Chemistry, 53, 5547-5549, 1988.
- [26] A. Gansauer, H. Bluhm, "Dramatic rate acceleration in titanocene catalyzed epoxide opening: cofactors and Lewis acid co-catalysis," Chemical Communications, 19, 2143-2144, 1998.
- [27] G. Sabitha, R. Satheesh Babu, M. Rajkumar, C. S. Reddy, J.S. Yadav, "Highly Regioselective Ring-opening of epoxides and aziridines using cerium(III) chloride," Tetrahedron Letters, 42, 3955-3958, 2001.
- [28] B. Zeynizadeh, L. Sadighnia, "One-pot catalytic conversion of epoxides to 1,2-diacetates with hydride transferring agents in acetic anhydride," Synthetic Communications, 41, 637-644, 2011.
- [29] M. Gilanizadeh, B. Zeynizadeh, " 4\AA molecular sieves catalyzed ring-opening of epoxides to 1,2-diacetates with acetic anhydride," Current Chemistry Letters, 4, 153-158, 2015.

solvent-free conditions,” Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 193, 211-217, 2017.

[45] S. Hassanzadeh, R. Eisavi, M. Abbasian, “Green synthesis of thiiranes from epoxides catalyzed by magnetically separable $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocomposite in water under benign conditions,” Journal of Sulfur Chemistry, 40, 240-255, 2019.

[46] H. Iida, K. Takayannagi, T. Nakamishi, T. Osaka, “Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis,” Journal of Colloid and Interface Science, 314, 274-280, 2007.

[47] E. Mazario, P. Herrasti, M.P. Morales, N. Menendez, “Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method,” Nanotechnology, 23, 355708 (6pp), 2012.

[48] S. Sathiya, K. Parasuraman, M. Anbarasu, K. Balamurugan, “FT-IR, XRD, and SEM study of CoFe_2O_4 nanoparticles by chemical co-precipitation method,” NANO VISION, 5, 133-138, 2015.

[49] G. Fogassy, C. Pinel, G. Gelbard, “Solvent-free ring opening reaction of epoxides using quaternary ammonium salts as catalyst,” Catalysis Communications, 10, 557-560, 2009.

[38] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application,” Angewandte Chemie International Edition, 46, 1222-1244, 2007.

[39] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, “Magnetically separable nanocatalysts: bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis,” Angewandte Chemie International Edition, 49, 3428-3459, 2010.

[40] V. Polshettiwar, R.S. Varma, “Green chemistry by nano-catalysis,” Green Chemistry, 12, 743-754, 2010.

[41] R. Eisavi, S. Ghadernejad, B. Zeynizadeh, F. Mohammad Aminzadeh, “Magnetically separable nano CuFe_2O_4 : an efficient and reusable heterogeneous catalyst for the green synthesis of thiiranes from epoxides with thiourea,” Journal of Sulfur Chemistry, 37, 537-545, 2016.

[42] R. Eisavi, F. Ahmadi, B. Ebadzade, S. Ghadernejad, “A green method for solvent-free conversion of epoxides to thiiranes using NH_4SCN in the presence of NiFe_2O_4 and MgFe_2O_4 magnetic nanocatalysts,” Journal of Sulfur Chemistry, 38, 614-624, 2017.

[43] S. Hassanzadeh, R. Eisavi, M. Abbasian, “Preparation and characterization of magnetically separable $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst for regioselective one-pot synthesis of β -chloroacetates from epoxides,” Applied Organometallic Chemistry, 32, e4520, 2018.

[44] R. Eisavi, S. Alifam, “ ZnFe_2O_4 nanoparticles: a green and recyclable magnetic catalyst for fast and regioselective conversion of epoxides to vicinal hydroxythiocyanates using NH_4SCN under



One-pot Conversion of Epoxides to 1,2-Diacetates in the presence of Cobalt Ferrite Magnetic Nanocatalyst under Solvent-free Conditions

R. Eisavi *

Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran

Abstract: Magnetic nanoparticles of CoFe_2O_4 were synthesized through a solid-state procedure in agate mortar and then calcined at high temperatures. The obtained CoFe_2O_4 nanoferrite was characterized by XRD, SEM, FT-IR and VSM techniques and used as catalyst in the one-pot efficient conversion of different epoxides bearing aryl, allyl and alkyl substituents to the corresponding 1,2-diacetoxy esters with acetic anhydride in oil bath (70 °C) under solvent-free conditions. Synthesis of 1,2-dicetates was carried out within 1-4 h with 77-95% yields. The magnetic nanocatalyst was easily separated using an external magnet and reused several times without any significant loss of catalytic activity or magnetic property.

Keywords: Epoxide, 1,2-Diacetate, CoFe_2O_4 , Magnetic nanocatalyst, Solvent-free.