



اکسید گرافن عامل دار شده با پیریمیدینیم هیدروژن سولفات به عنوان کاتالیست موثر و سازگار با محیط زیست برای تهیه بیس کومارین ها تحت شرایط بدون حلال

اسماعیل رستمی* و راضیه دشتی

بخش علوم پایه، دانشکده شیمی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: در این کار پژوهشی، کاتالیست اکسید گرافن عامل دار شده با پیریمیدینیم هیدروژن سولفات تهیه شد و برای تهیه بیس کومارین ها استفاده شد. اکسید گرافن از اکسایش گرافیت به روش ارتفاع یافته هافر تهیه شد و با ۲-آمینوپیریمیدین توسط روش آمیدسازی عامل دار شد. از واکنش فراورده مرحله پیش و اسید سولفوریک کاتالیست حاوی هیدروژن سولفات تهیه شد و با روش-های گوناگون طیف سنجی، میکروسکوپی و گرمایی مانند FTIR، XRD، FESEM، EDS و TGA شناسایی شد. در ادامه جهت بررسی کارایی کاتالیست در سنتز آلی تهیه بیس کومارین ها از واکنش شبه سه جزئی یک مرحله‌ای ۴-هیدروکسی کومارین و آلدئیدهای آرماتیک در شرایط بدون حلال بررسی شد. نتایج نشان داد که این کاتالیست برای تهیه این ترکیبات بسیار کارآمد بوده و بازده بالایی از محصولات بدست آمد. روش استفاده شده و کاتالیست مورد بررسی نسبت به دیگر روش ها و کاتالیستها دارای مزیت های زیادی از جمله سازگاری با محیط زیست، پایداری کاتالیست، جداسازی آسان محصولات، عدم وجود محصولات جانبی، زمان کم واکنش، انجام واکنش در دمای پایین و در دسترس بودن کاتالیست است.

واژگان کلیدی: گرافن اکسید، کاتالیست پیریمیدینیم هیدروژن سولفات، بیس کومارین، سنتز، شیمی سبز

*e.rostami@pnu.ac.ir

از کاتالیستهای سمی خطرناک و در عین حال حاوی فلزات است [۳]. یکی از موارد جایگزین طراحی واکنش های بدون کاتالیست و یا استفاده از کاتالیستهای بدون فلز است [۴]. کاتالیستهای حاوی کربن سازگاری مناسب با طبیعت دارند و سیستم های کاتالیستی گوناگونی برپایه کربن طراحی شده است [۵]. گرافن و اکسید گرافن دو نوع آلوتروپ مهم کربن هستند و برای طراحی کاتالیست و عامل دار شدن انعطاف پذیری بالایی دارند [۶]. مشتقات گرافن و اکسید گرافن در تهیه بسیاری از مواد آلی بر پایه شیمی سبز استفاده شده اند [۷].

کومارین ها دارای یک حلقه بنزن هستند که به یک حلقه لاکتون شش تایی متصل می باشد [۸]. در گیاهان کومارین به بیس کومارول (یا دی کومارول) تبدیل می شود که ماده ضد انعقاد خون است. ترکیبات مشابه دی کومارول، بیس کومارین نیز

۱- مقدمه

شیمی سبز در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. طراحی واکنش ها و فرایندهایی که هیچگونه آسیبی به طبیعت وارد نمی کنند، هدف شیمی سبز است. برای طراحی واکنش های منطبق با شیمی سبز عوامل گوناگونی مورد نظر هستند. دوتا از این عوامل حلال مورد استفاده در واکنش ها و کاتالیستها هستند. برای حذف حلال از واکنش ها فرایندهای بدون حلال طراحی شده است و واکنش های زیادی بدون استفاده از حلال یا با استفاده از حلالهای سازگار با محیط زیست مانند آب و ایزوپروپانول با بازده مناسب انجام شده اند [۲]. کاتالیستهای سازگار با محیط زیست از جمله راهکار مناسب برای عدم استفاده

نمونه (EDS) توسط دستگاه Tescan Mira III, Czech بدست آمده است. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Tescan Mira III, Czech جهت بدست آوردن تصاویر FESEM استفاده شده است.

۲-۲- تهیه اکسید گرافن تک لایه نانو ساختار

جهت تهیه گرافن اکسید از روش اصلاح شده هامر استفاده شد [۱۹]. در یک بالن ته صاف ۱۰۰۰ میلی لیتری در حمام آب و یخ، ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ ریخته شد و به آن ۲ گرم گرافیت و ۲ گرم سدیم نیترات افزوده شد. مخلوط توسط همزن مغناطیسی (اندازه بزرگ) به مدت ۴ ساعت هم زده شد. سپس پرمنگنات پتاسیم به مقدار ۶ گرم و در دو قسمت به فاصله نیم ساعت به آهستگی به محتویات بالن افزوده شد. در ادامه پس از نیم ساعت حمام آب و یخ کنار گذاشته شد و واکنش در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت ادامه پیدا کرد. سپس، به مخلوط حاصل ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه به آهستگی افزوده شد. واکنش به ۹۰ درجه سانتیگراد رسید. واکنش در همین حالت ادامه پیدا کرد تا به دمای محیط رسید (۲ ساعت) و پس از آن ۲۰۰ میلی لیتر دیگر آب دیونیزه و ۱۰ میلی لیتر آب اکسیژنه به بالن افزوده شد که در نتیجه افزایش آب اکسیژنه واکنش زرد رنگ شد که نشان دهنده انجام واکنش است. پس از ۴ ساعت ۱۰ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ به مخلوط واکنش افزوده شد و چرخش به مدت یک ساعت دیگر ادامه یافت و سپس، واکنش متوقف و در دمای محیط به حال خود رها شد. رسوب اکسید گرافیت به تدریج و در مدت زمان چند ساعت در ته بالن رسوب کرد و به کمک پیپت حجم محلول بالای رسوب به نصف کاهش داده شد و مخلوط حاصل سانتریفیوژ شد. رسوب بدست آمده (اکسید گرافیت) در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن آب دیونیزه (۱۰۰ میلی لیتر) افزوده شد و به مدت ۱ ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت. در ادامه، مخلوط جدید (اکسید گرافن تک لایه) سانتریفیوژ و با الکل و استون شسته و در دمای محیط خشک شد.

نامیده می شوند. بیس کومارین ها ترکیبات هتروسیکلی هستند [۹] که دسته کمی از آنها بصورت طبیعی موجود هستند و در بیشتر موارد در آزمایشگاه نیز تهیه می شوند. این ترکیبات خواص زیستی گوناگونی دارند که خاصیت ضد انعقاد خون، جلوگیری از فعالیت آنزیم ها، ضد باکتری، ضد انگل و ضد حشره از آن جمله می باشد [۱۰]. روش های گوناگونی برای تهیه بیس کومارین ها منتشر شده است که در بیشتر موارد از واکنش ۴-هیدروکسی کومارین و آلدئیدها استفاده شده است [۱۱]. جهت انجام این واکنش از سیستم های کاتالیستی گوناگونی استفاده شده است [۱۲]. از جمله کاتالیستهای مورد استفاده برای تهیه بیس کومارین ها می توان به بیسموت نیترات [۱۳]، نانوذرات TiO_2 [۱۴]، ال-پرولین [۱۵]، نانوذرات نیکل [۱۶]، هتروپلی اسیدها [۱۷] و نانوکامپوزیت اکسید روی [۱۸] را نام برد. این روش ها و کاتالیستها دارای یک سری معایب می باشند که از آن جمله سمیت، زمان بالای واکنش، شرایط سخت، جداسازی طاقت فرسا، عدم امکان بازیابی و تکرارپذیری را می توان نام برد. در این کار پژوهشی کاتالیست اکسید گرافن عامل دار شده با پیریمیدینیوم هیدروژن سولفات تهیه و شناسایی شده و جهت تهیه بیس کومارین ها در شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد مورد استفاده از شرکت مرک و شرکت های ایرانی تهیه شده اند. کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با استفاده از سیلیکاژل 60 F254 بر صفحات آلومینیوم انجام شده است. فرآورده های که قبلا در منابع گزارش شده اند بوسیله مقایسه نقطه ذوب شناسایی شده اند. نقاط ذوب با دستگاه Thermal Scientific ثبت شده است. طیف های NMR توسط دستگاه BRUCKER Avance DRX ۵۰۰ مگاهرتز گرفته شده است. طیف های XRD توسط دستگاه PW1730 ثبت شده است. آنالیز گرمایی (TGA) توسط دستگاه SDT Q600 V20.9 Build 20 بدست آمده است. طیف های FTIR توسط دستگاه BRUCKER و به کمک قرص های KBr بدست آمده است. آنالیز عنصری سطح

۲-۳- تهیه اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدین (GO@Pyrim)

در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری مقدار ۱ گرم اکسید گرافن حاصل از مرحله قبل ریخته شد و به آن دی متیل فرم آمید (۳۰ میلی لیتر) افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. به مخلوط کلئید حاصل ۲-آمینوپیریمیدین (۳ میلی مول، ۰/۲۸۵ گرم) و تری اتیل آمین (۰/۷۰ میلی لیتر) و دی سیکلوهاگزیل کربودی ایمید (DCC، ۳ میلی مول، ۰/۶۰ گرم) افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط چرخید و در پایان به آن ۵ میلی لیتر آب دیونیزه و ۲۰ میلی لیتر دی متیل سولفوکسید (DMSO) افزوده و بصورت داغ صاف شد. رسوب حاصل با الکل داغ شستشو و در پایان به وسیله استون شسته شد و در دمای محیط خشک شد.

۲-۴- تهیه اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینو پیریمیدین و اسید سولفوریک (GO@Pyrim.H-HSO₄)

مقدار ۱ گرم از اکسید گرافن عامل‌دار شده با ۲-آمینوپیریمیدین در یک بالن ریخته شد و به آن ۳۰ میلی لیتر متانول خشک افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط تحت امواج فرا صوت قرار گرفت تا یک محلول کلئید همگن بدست آمد. در ادامه، به محلول حاصل مقدار ۰/۴ میلی لیتر اسید سولفوریک افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط چرخید. در پایان برای خالص سازی مخلوط واکنش سانتریفیوژ شد. چندین بار با متانول خشک و اتیل استات و استون شسته و در دمای محیط خشک شد.

۲-۵- روش عمومی تهیه بیس کومارین ها در حضور کاتالیست

به ۴-هیدروکسی کومارین (۲ میلی مول، ۰/۳۲ گرم)، آلدئید آروماتیک (۱ میلی مول) و کاتالیست (۰/۰۲ گرم) افزوده و همگن شد. مخلوط بدست آمده در حمام روغن گرما داده شد. پس از پایان واکنش که توسط TLC مشخص شد به مخلوط نهایی اتیل استات افزوده و بصورت داغ صاف شد. کاتالیست بر صافی باقی ماند و محلول زیر صافی تبخیر شد و رسوب بدست آمده در الکل نوبلور شد تا فراورده خالص بدست آمد. در تهیه فراورده ۳i

کاتالیست بدست آمده جهت بررسی بازیابی کاتالیست و همچنین، استفاده دوباره در انجام واکنش استفاده شد. این مراحل برای پنج بار تکرار شد و بازیابی کاتالیست و استفاده مجدد در واکنش بررسی شد.

۲-۶- داده های طیفی فراورده های ۳e و ۳f

داده های طیفی فراورده ۳و۳ - (۴-کلروفیل متیلن) - بیس (۴- هیدروکسی - H₂ - کرومن - ۲ - اون) (۳e)
¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.38 (s, 1H), 7.24 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.41 (dd, J = 6.0, 9.0 Hz, 4H), 7.66 (ddd, J = 1.5, 6.0, 9.0 Hz, 3H), 7.96 (dd, J = 1.5, 6.0 Hz, 3H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ: 166.35, 165.11, 152.79, 140.19, 132.27, 130.45, 129.18, 128.37, 124.45, 124.08, 118.78, 116.38, 104.24, 36.20 ppm.

داده های طیفی فراورده ۳و۳ - (۴- متوکسی فنیل متیلن) - بیس (۴-هیدروکسی H₂ - کرومن - ۲ - اون) (۳f)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 3.72 (s, 3H), 6.32 (s, 1H), 6.82 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.37 (dd, J = 8.0, 15.0 Hz, 4H), 7.59-7.65 (m, 2H), 7.93 (dd, J = 3.0, 9.0 Hz, 2H), 8.10-8.45 (b, 2H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ: 165.41, 165.32, 157.85, 152.64, 132.45, 131.72, 128.27, 124.35, 124.32, 118.22, 116.48, 114.02, 104.93, 55.45, 35.73 ppm.

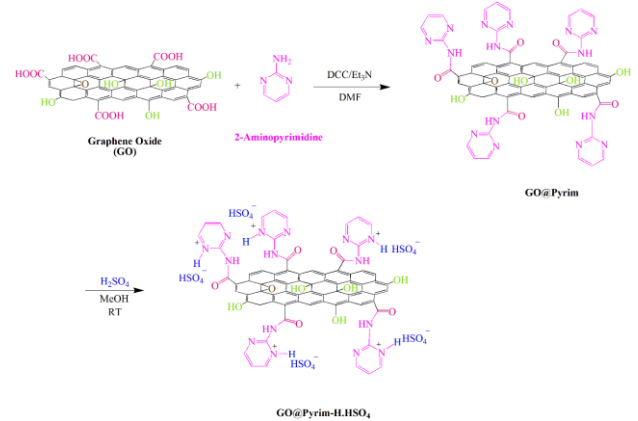
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تهیه و شناسایی کاتالیست

اکسید گرافن به روش هامر اصلاح شده از اکسایش گرافیت در حضور اکسندهای قوی مانند اسید سولفوریک، نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم بدست آمد [۱۹]. برای بدست آوردن اکسید گرافن تک لایه و نانو ساختار از حمام فراصوت استفاده شد. اکسید گرافن حاصل با ۳-آمینوپیریمیدین از طریق تشکیل پیوند آمیدی به کمک تری اتیل آمین و DCC عامل‌دار شد و فراورده حاصل توسط اسید سولفوریک به کاتالیست نهایی تبدیل شد. ساختار کاتالیست نهایی در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

موجود در اطراف 1088 cm^{-1} ارتعاشات کششی متقارن پیوندهای دوگانه کربن کربن حلقه پیریمیدین است [۳۴]. و نیز نوارهای ارتعاشی اطراف 1025 cm^{-1} مربوط به پیوند اتری C-O است [۳۵] و نوارهای ارتعاشی اطراف 647 cm^{-1} ارتعاشات درون صفحه‌ای حلقه پیریمیدین و گروه NH است [۳۶].

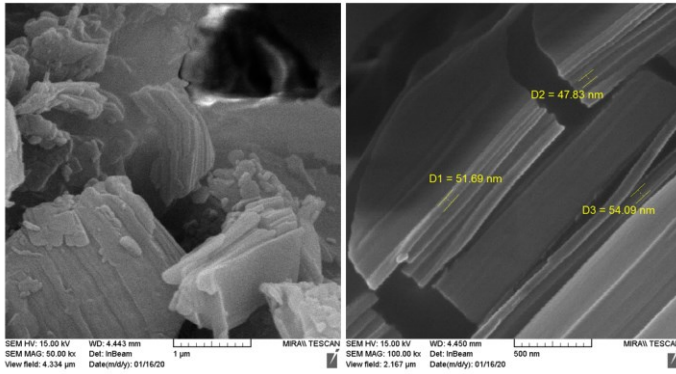
در طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) کاتالیست نوارهای ارتعاشی کششی اطراف 3435 cm^{-1} مربوط به گروههای هیدروکسی موجود بر گرافن اکسید و گروه NH حلقه پیریمیدین و گروههای هیدروکسیل آنیون هیدروژن سولفات است [۳۷]. نوارهای ارتعاش کششی گروههای هیدروکسیل فنلی و الکی در ناحیه 3329 cm^{-1} دیده می‌شوند [۳۸]. همچنین، نوارهای ارتعاش کششی CH آلیفاتیک در 2927 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} ظاهر شده‌اند [۳۹]. از طرف دیگر نوار ارتعاشی گروه کربنیل گروه کربوکسیلیک اسید بر روی گرافن اکسید در 1728 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۴۰]. افزون بر این، نوارهای ارتعاشی گروههای کربنیل آمیدی و C=N حلقه پیریمیدین در 1627 cm^{-1} دیده می‌شود [۴۱] و نوارهای ارتعاشی پیوند دوگانه کربن کربن و کربوکسیلات در گرافن اکسید در 1573 cm^{-1} قابل مشاهده است [۴۲]. نوارهای ارتعاشی خمشی NH در گروه امید نیز در فرکانس 1534 cm^{-1} قابل مشاهده است [۴۳]. افزون بر این، ارتعاشات موجود در 1438 cm^{-1} مربوط به فرکانس های خمشی گروههای CH_2 است [۴۴]. نوارهای ارتعاشی اطراف 1270 cm^{-1} مشخص کننده پیوند S-OH گروه HSO_4 است [۴۵]. از طرف دیگر، نوارهای ارتعاشی کششی مربوط به گروه اتری C-O اطراف 1311 cm^{-1} و 1242 cm^{-1} و 1089 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۴۶]. همچنین، نوارهای موجود در ناحیه cm^{-1} 1183 و 950 نشان دهنده ارتعاش کششی S=O موجود در گروه HSO_4 می‌باشند [۴۷]. نوارهای ارتعاشی موجود در 649 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات درون صفحه‌ای حلقه پیریمیدین و گروه NH است [۴۸]. با توجه به طیفهای فروسرخ اکسیدگرافن، اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدین و کاتالیست، وجود ۲-آمینوپیریمیدین و اسید سولفوریک بر سطح کاتالیست تایید می‌شود.



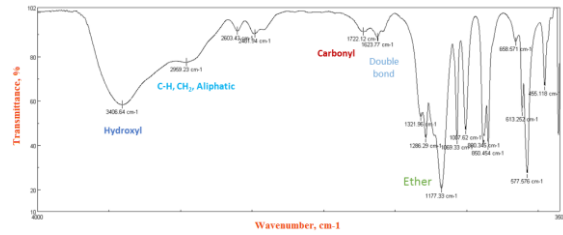
شکل ۱: تهیه کاتالیست از اکسید گرافن و اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدین

در طیف فروسرخ (FTIR) اکسید گرافن، که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نوارهای بالاتر از 3000 cm^{-1} مربوط به گروههای هیدروکسیل هستند [۲۰]. نوارهای موجود در 2959 cm^{-1} و 2825 cm^{-1} ارتعاشات گروههای CH آلیفاتیک هستند [۲۱]. نوار موجود در 1722 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل کتونی [۲۲] و نوار موجود در 1623 cm^{-1} نیز ارتعاشات کششی گروههای کربونیل هستند [۲۳]. نوارهای موجود در اطراف 1177 cm^{-1} نیز مربوط به گروههای اتری است [۲۴].

در طیف فروسرخ اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدین (GO@Pyrim)، که در شکل ۲a قابل مشاهده است، نوار کششی گروههای OH هیدروکسیل و NH آمیدی در اطراف 3426 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۵]. نوار کششی گروههای هیدروکسیل فنولی در اطراف 3328 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۶]. نوار کششی گروههای CH آلیفاتیک در 2851 و 2926 cm^{-1} قابل مشاهده است [۲۷]. نوار گروههای کربونیل کربوکسیلیک اسیدی در 1724 cm^{-1} وجود دارد [۲۸] و نوار مربوط به گروههای کربونیل آمیدی C=O، گروههای C=C و گروههای C=N در 1626 cm^{-1} دیده می‌شود [۲۹]. همچنین، نوارهای کششی گروههای C=C حلقه های بنزن و کربوکسیلات در 1575 cm^{-1} قابل مشاهده است [۳۰]. نوارهای خمشی CH و گروههای کربوکسیلات در 1438 cm^{-1} ظاهر شده است [۳۱]. افزون بر این نوارهای خمشی گروههای C-O اتری در cm^{-1} 1312 مشاهده می‌شوند [۳۲] و نوارهای قابل مشاهده در 1242 مربوط به گروه C-CO است [۳۳]. همچنین نوارهای



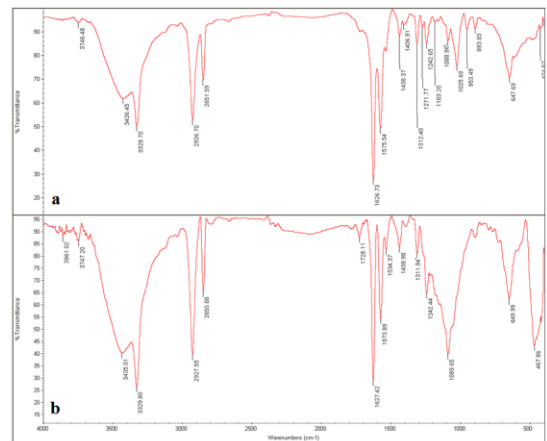
شکل ۵: تصویر FESEM مربوط به GO@Pyrim



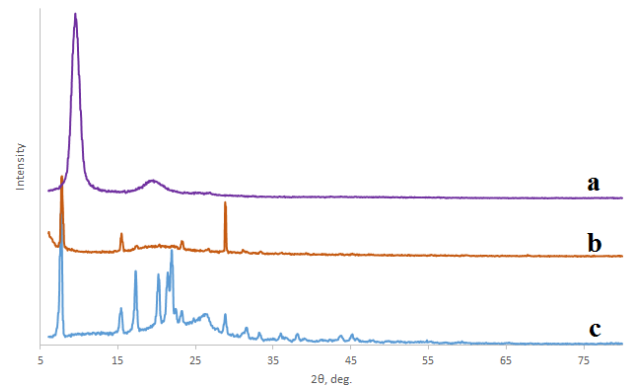
شکل ۲: طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) اکسید گرافن

طیف XRD اکسید گرافن، اکسید گرافن عامل دار شده با ۲ – آمینوپیریمیدین و کاتالیست در شکل ۴ مشاهده می‌شود که زاویه مورد بررسی از ۶ تا ۸۰ درجه است. طبق این طیف اکسید گرافن یک قله در ۱۱ درجه نشان می‌دهد [۴۹] و یک قله پهن و ضعیف نیز بین ۱۸ تا ۲۰ درجه مشاهده می‌شود که نشان دهنده حضور مقدار کمی گرافن اکسید کاهش شده است (شکل ۴a). شکل ۴b، طیف XRD اکسید گرافن عامل دار شده با ۲ – آمینوپیریمیدین را نشان می‌دهد که یک قله پهن بین ۱۵ تا ۲۵ درجه مشاهده می‌شود که نشان دهنده حضور اکسید گرافن کاهش شده و نانوساختار است [۵۰] و از طرف دیگر، بعضی قله‌های تیز نیز مشاهده می‌شود که مشخص کننده ساختارهای بلوری منظم با فاصله بین صفحات گوناگون است. شکل ۴c نیز طیف XRD کاتالیست را نشان می‌دهد که دارای یک قله پهن بین ۱۵ تا ۳۰ درجه است که مشخص کننده نانوساختار غیر بلوری اکسید گرافن کاهش شده است [۵۱] و همچنین قله‌های تیز نیز در طیف به چشم می‌خورد که نشان دهنده ساختارهای بلوری با فاصله بین صفحه ایی گوناگون می‌باشد. با توجه به طیف های XRD عامل دار نمودن اکسید گرافن با ۲ – آمینوپیریمیدین و همچنین، تهیه کاتالیست باعث از بین رفتن قله گرافن اکسید و افزایش خواص بلوری و نانوساختاری نمونه شده است.

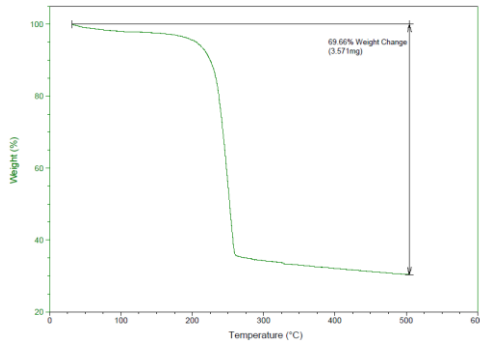
طیف XRD اکسید گرافن، اکسید گرافن عامل دار شده با ۲ – آمینوپیریمیدین و کاتالیست در شکل ۴ مشاهده می‌شود که زاویه مورد بررسی از ۶ تا ۸۰ درجه است. طبق این طیف اکسید گرافن یک قله در ۱۱ درجه نشان می‌دهد [۴۹] و یک قله پهن و ضعیف نیز بین ۱۸ تا ۲۰ درجه مشاهده می‌شود که نشان دهنده حضور مقدار کمی گرافن اکسید کاهش شده است (شکل ۴a).



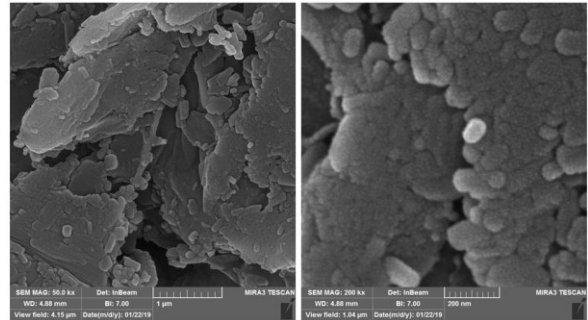
شکل ۳: طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) اکسید گرافن (a) GO@Pyrim و (b) کاتالیست



شکل ۴: طیف XRD اکسید گرافن (a) اکسید گرافن (b) GO@Pyrim و (c) کاتالیست



شکل ۸: آنالیز گرمایی وزن سنجی (TGA) کاتالیست



شکل ۶: تصویر FESEM مربوط به کاتالیست

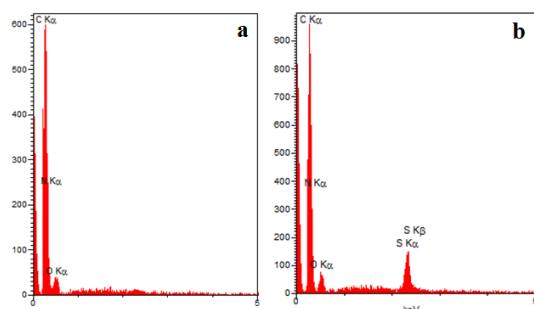
آنالیز گرمایی وزن سنجی (TGA) کاتالیست از دمای ۳۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط آرگون انجام شد و نمودار در شکل ۸ مشاهده می‌شود. طبق نمودار یک مرحله اصلی تغییر وزن و دو مرحله جزئی با شیب بسیار ملایم مشاهده می‌شود. تغییرات وزن مرحله نخست در اطراف ۱۰۰ درجه سانتیگراد احتمالاً مربوط به تبخیر حلال و مواد با جرم مولکولی کم، قرار گرفته بر روی سطح کاتالیست بصورت فیزیکی، است [۱۹]. تغییرات وزن مرحله دوم که در واقع تغییر وزن اصلی نیز است از ۲۱۰ تا ۲۶۰ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد که احتمالاً مربوط به از دست رفتن مولکول‌های جذب شده بصورت فیزیکی بر روی سطح کاتالیست و همچنین، جدا شدن گروه هیدروژن سولفات و گروه‌های عاملی است [۵۲]. تغییر وزن مرحله سوم که بسیار ملایم است و از ۲۶۰ درجه سانتیگراد به بعد اتفاق افتاده احتمالاً مربوط به تجزیه ساختار اکسید گرافن می‌باشد. با توجه به نمودار، کاهش کلی وزن ۶۹/۶۶ درصد و وزن باقیمانده (Char Yield) ۳۰/۳۴ درصد است. با توجه به این نتایج این کاتالیست در شرایط واکنش پایدار است و می‌توان آن را تا دمای ۲۳۰ درجه سانتیگراد بدون تغییر مهمی در ساختار در واکنش مورد استفاده قرار داد.

۳-۲- کاربرد کاتالیست در تهیه بیس کومارین‌ها

برای بررسی کاربرد کاتالیست تهیه شده در سنتز مواد آلی، تهیه بیس کومارین‌ها از واکنش ۴-هیدروکسی کومارین و آلدئیدها مورد توجه قرار گرفت. برای بدست آوردن شرایط بهینه تهیه بیس کومارین‌ها (شکل ۹)، فراورده حاوی ۴-نیترобенزآلدئید (۳e) در شرایط گوناگون با چهار متغیر دما، زمان، مقدار کاتالیست و حلال مورد ارزیابی قرار گرفت. ۴-هیدروکسی کومارین، آلدئید و

تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدین در شکل ۵ مشاهده می‌شود که ساختار صفحه‌ای اکسید گرافن در مقیاس نانومتری در آن دیده می‌شود. همچنین، در شکل ۶ نیز تصویر FESEM کاتالیست مشاهده می‌شود که دارای ساختار صفحه‌ای و نانومتری است.

نتایج آنالیز EDS اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدین و کاتالیست در شکل ۷ مشاهده می‌شود. طبق نتایج بدست آمده اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدین (GO@Pyrim) عناصر کربن و نیتروژن و اکسیژن را نشان می‌دهد که نشان دهنده عامل دار شدن اکسید گرافن با ۲-آمینوپیریمیدین است و افزون بر این کاتالیست نیز کربن و نیتروژن و اکسیژن و گوگرد را بر روی سطح نشان می‌دهد که نشان دهنده عامل دار شدن با ۲-آمینوپیریمیدین و تثبیت اسید سولفوریک بصورت هیدروژن سولفات بر سطح است.



شکل ۷: آنالیز EDS GO@Pyrim (a) و کاتالیست (b)

به منظور بررسی اثر گروه‌های عاملی گوناگون بر تهیه بیس کومارین‌ها آلدیدهای آروماتیک گوناگونی مورد استفاده قرار گرفتند (شکل ۹) و همانطور که از بازده فراورده‌های مشخص است آلدیید دارای گروه‌های عاملی الکترون کشنده و هالوژنها بازده بالاتری نسبت به آلدیدهای دارای گروه‌های الکترون دهنده دارند (جدول ۲). طیف پروتون NMR ترکیب بیس کومارین **3e** در حلال دی متیل سولفو کسید دوتره و در فرکانس ۳۰۰ مگاهرتز گرفته شده است. در این طیف، یک پروتون گروه متین در ppm ۶/۳۸ و بصورت یکتایی ظاهر شده است. دو پروتون آروماتیک در ppm ۷/۲۴ بصورت دوتایی و با ثابت شکافتگی ۹/۰ هرتز مشاهده می شود. همچنین دو پروتون با ثابت شکافتگی ۹/۰ هرتز در ppm ۷/۳۴ مشاهده می شود. چهار پروتون نیز بصورت دو دوتایی با ثابت های شکافتگی ۶/۰ و ۹/۰ هرتز در ppm ۷/۴۱ دیده می‌شود. از طرف دیگر، سه پروتون نیز بصورت سه دوتایی با ثابت های شکافتگی ۱/۵ و ۶/۰ و ۹/۰ هرتز در ppm ۷/۶۶ دیده می‌شود. سه پروتون نیز در ppm ۷/۹۶ بصورت دو دوتایی با ثابت های شکافتگی ۱/۵ و ۶/۰ هرتز مشاهده می‌شوند. باید توجه داشت که پروتون‌های گروه هیدروکسی نیز در ناحیه آروماتیک ظاهر شده‌اند و بطور کلی در ناحیه آروماتیک ۱۴ پروتون و یک پروتون متین نیز بصورت جدا ظاهر شده است که تعداد پروتون ها با ساختار **3e** مطابقت دارد.

جدول ۲: فراورده‌های بیس کومارین تهیه شده در حضور کاتالیست اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدینیوم هیدروژن سولفات (GO@Pyrim.H-HSO₄)

ردیف	R ₁	فراورده	زمان بازده (%)	اندازه گیری شده	نقطه ذوب (°C)
۱	Ph	۳a	۳۰	۲۳۰-۲۳۱	[۵۳] ۲۲۸-۲۳۰
۲	4-MePh	۳b	۳۰	۲۶۵-۲۶۶	[۵۴] ۲۶۶-۲۶۸
۳	2,4-Cl ₂ Ph	۳c	۲۰	۱۹۷-۱۹۸	[۵۵] ۱۹۸-۱۹۹
۴	2-ClPh	۳d	۲۵	۲۰۲-۲۰۳	[۵۵] ۲۰۰-۲۰۴
۵	4-ClPh	۳e	۲۰	۲۵۵-۲۵۶	[۵۳] ۲۵۹-۲۶۱
۶	4-OMePh	۳f	۳۰	۲۳۸-۲۳۹	[۵۶] ۲۴۲-۲۴۴
۷	3,4-OMe ₂ Ph	۳g	۳۰	۲۶۴-۲۶۵	[۵۷] ۲۶۲-۲۶۴
۸	3-NO ₂ Ph	۳h	۲۰	۲۳۳-۲۳۴	[۵۸] ۲۳۰-۲۳۲
۹	4-NO ₂ Ph	۳i	۲۰	۲۳۱-۲۳۲	[۵۳] ۲۳۲-۲۳۴
۱۰	4-HOPh	۳j	۲۵	۲۲۰-۲۲۱	[۵۴] ۲۲۲-۲۲۴
۱۱	2-HOPh	۳k	۳۰	۲۵۰-۲۵۱	[۵۴] ۲۵۰-۲۵۲
۱۲	4-N,N-Me ₂ Ph	۳l	۳۰	۲۲۱-۲۲۲	[۵۷] ۲۱۸-۲۲۰
۱۳	Pyridine-3-	۳m	۳۰	۲۷۴-۲۷۵	[۵۷] ۲۷۲-۲۷۴

^۱ فراورده جداسازی شده

کاتالیست به خوبی مخلوط و در حمام روغن گرما داده شد. در پایان به کمک کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با حلالهای شستشوی n - هگزان و اتیل استات به نسبت ۴:۱ و به کمک یک قطره اسید استیک پیشرفت واکنش بررسی شد و فراورده‌های با اتیل استات داغ و رسوب گیری و در ادامه، نوبلور در اتانول، خالص سازی شد و نتایج در جدول ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۹: تهیه بیس کومارین‌ها در حضور کاتالیست

همانطور که در جدول گزارش شده است، ردیف شماره ۱۰ بهترین بازده و شرایط را دارد. شرایط بدون حلال با مقدار ۰/۰۲ گرم کاتالیست در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان بیست دقیقه بهترین شرایط برای انجام این واکنش به کمک این کاتالیست در شرایط بدون حلال است. در جدول ۲ فراورده‌های تهیه شده با این روش گزارش شده است.

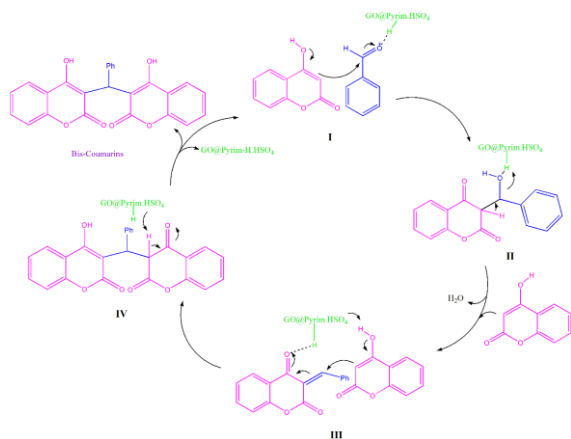
جدول ۱: بهینه سازی شرایط واکنش تهیه بیس کومارین **3e** در حضور کاتالیست گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدینیوم هیدروژن سولفات (GO@Pyrim.H-HSO₄)

ردیف	حلال	کاتالیست (گرم)	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	اتانول	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۷۶
۲	متانول	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۶۵
۳	کلروفرم	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۴۹
۴	آب	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۷۳
۵	استونیتریل	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۵۵
۶	دی متیل فرم آمید	۰/۰۲	۸۰	۶۰	۵۲
۷	تراهایدروفروران	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۶۵
۸	بدون حلال	۰/۰۱	۸۰	۳۰	۶۲
۹	بدون حلال	۰/۰۱	۹۰	۳۰	۷۳
۱۰	بدون حلال	۰/۰۲	۸۰	۲۰	۹۵
۱۱	بدون حلال	۰/۰۲	۷۰	۳۰	۸۳
۱۲	بدون حلال	۰/۰۲	۹۰	۲۰	۹۵
۱۳	بدون حلال	۰/۰۳	۸۰	۱۵	۹۲
۱۴	بدون حلال	۰/۰۴	۸۰	۱۵	۹۴
۱۵	بدون حلال	۰/۰۳ ^۲	۸۰	۶۰	۴۲
۱۶	بدون حلال	۰/۰۳ ^۳	۸۰	۶۰	۶۸

^۱ فراورده جداسازی شده، ^۲ اکسید گرافن، ^۳ اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-

آمینوپیریمیدین

می‌شود. از حمله کومارین به حدواسط III حدواسط IV بدست می‌آید که از طریق توتومری کتو-انول به فراورده نهایی بیس کومارین تبدیل می‌شود.



شکل ۱۰: مکانیسم پیشنهادی برای تهیه بیس کومارین‌ها در حضور کاتالیست

۳-۴- بازیابی کاتالیست

به منظور بررسی پایداری کاتالیست در شرایط واکنش و حفظ فعالیت کاتالیستی و تکرار پذیری آن، بازیابی کاتالیست برای پنج مرحله برای تهیه بیس کومارین ۳i مورد بررسی قرار گرفت و هر بار پس از بازیابی و خشک نمودن کاتالیست بازیابی شده واکنش تهیه بیس کومارین تکرار شد که نتایج در شکل ۱۱ گزارش شده است. طبق نمودار در پنج بار بازیابی کاتالیست پایداری آن تغییرات چندانی را نشان نمی‌دهد و در واقع در شرایط واکنش پایدار است. از طرف دیگر، بازده فراورده ۳i نیز تغییر زیادی نکرده که نشان دهنده ثابت ماندن فعالیت کاتالیستی و تکرارپذیری آن است.

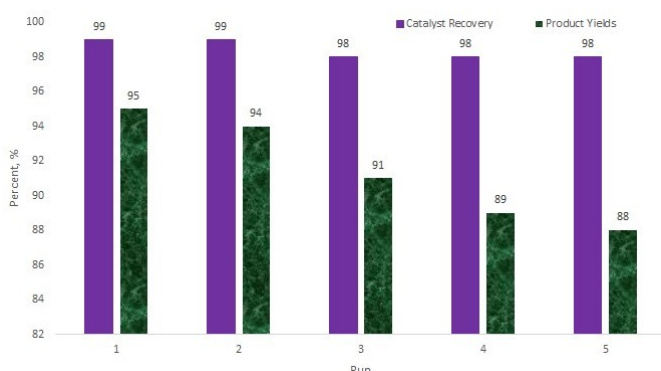
طیف کربن NMR بیس کومارین ۳e نیز در ۷۵ مگاهرتز و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است. در این طیف بطور کلی ۱۴ نوع کربن ظاهر شده که یک کربن آن مربوط به متین و ۱۳ کربن آن مربوط به کربن‌های آروماتیک و آلکن و گروه‌های کربونیل می‌باشد. با توجه به ساختار بیس کومارین ۳e، تعداد کربن‌ها با ساختار ۳e مطابقت دارد.

طیف پروتون NMR ترکیب بیس کومارین ۳f در فرکانس ۳۰۰ مگاهرتز و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است. در این طیف، ۳ پروتون متوکسی بصورت یکتایی در ۶/۳۲ ppm و یک پروتون متین بصورت یکتایی در ۶/۳۲ ppm ظاهر شده است. همچنین دو پروتون در ۶/۸۲ ppm بصورت دوتایی و با ثابت شکافتگی ۶/۰ هرتز و دو پروتون در ۷/۰۹ ppm بصورت دوتایی با ثابت شکافتگی ۹/۰ هرتز ظاهر شده است. از طرف دیگر چهار پروتون بصورت دو دوتایی و با ثابت شکافتگی ۸/۰ و ۱۵/۰ هرتز در ۷/۳۷ ppm و دو پروتون نیز بصورت چند تایی در بازه ۷/۶۵ - ۷/۵۹ ppm مشاهده شده است. همچنین دو پروتون بصورت دو دوتایی با ثابت‌های شکافتگی ۳/۰ و ۹/۰ هرتز در ۷/۹۳ ppm و دو پروتون نیز بصورت پهن در بازه ۸/۴۵ - ۸/۱۰ دیده شده است.

طیف کربن NMR ترکیب بیس کومارین ۳f نیز در فرکانس ۷۵ مگاهرتز و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شده است. در این طیف ۱۵ نوع کربن مشاهده می‌شود که دوتای آن آلفاتیک مربوط به گروه متوکسی و متین است و ۱۳ تای آنها مربوط به کربن‌های آروماتیک و آلکن و گروه‌های کربونیل می‌باشد. با توجه به طیف‌های پروتون و کربن NMR ساختار بیس کومارین ۳f تایید می‌شود.

۳-۳- مکانیسم تهیه بیس کومارین‌ها در حضور کاتالیست

مکانیسم تهیه بیس کومارین‌ها در حضور کاتالیست GO@Pyrim.H-HSO₄ در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود. طبق این مکانیسم پیشنهادی نخست آلدئید توسط کاتالیست فعال می‌شود و سپس مورد حمله کومارین قرار می‌گیرد (I). این مرحله منجر به تهیه حدواسط II می‌شود که توسط کاتالیست پروتوندار می‌شود و با حذف آب به حدواسط III تبدیل می‌شود که مورد حمله کومارین از طریق افزایش ۱ و ۴ (افزایش مایکل) واقع



شکل ۱۱: بازیابی کاتالیست و بازده فراورده بیس کومارین ۳i در پنج مرحله

۳-۵- مقایسه با دیگر کاتالیستها

توجهی برای کم کردن بازده نداشته‌اند. از مزیت های کاتالیست و روش مورد استفاده سازگاری با محیط زیست، زمان کم واکنش، عدم استفاده از حلال، در دسترس و پایداری آن را می توان نام برد. با توجه به مزیت‌های ذکر شده این کاتالیست برای کاربرد در شیمی و علم مواد بسیار مفید است.

قدردانی

از دانشگاه پیام نور به دلیل حمایت های مالی و فراهم کردن زمینه پژوهشی تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- [1] Zimmerman JB, Anastas PT, Erythropel HC, Leitner W. Designing for a green chemistry future. *Science*. 2020;367(6476):397-400. DOI: 10.1126/science.aay306
- [2] Clarke CJ, Tu WC, Levers O, Brohl A, Hallett JP. Green and sustainable solvents in chemical processes. *Chemical Reviews*. 2018;118(2):747-800. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>
- [3] Eisavi R. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/Cu(OH)₂ magnetic nanocatalyst and its use in one-pot synthesis of β₂-chloroacetates from epoxides. *Nanoscale*, 8(2), 45-58, 2021.
- [4] Bonnelle JP, Delmon B, Derouane EG, eds., *Surface properties and catalysis by non-metals*, (Vol. 105), Springer Science & Business Media, 2012.
- [5] Amani M, Sadeghi S. A comparative DFT study of CO oxidation on BN and AlN doped graphene. *Nanoscale*. 2018;5(2):149-157.
- [6] Ahmad H, Fan M, Hui D. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. *Composites Part B: Engineering*. 2018;145:270-280. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.006>
- [7] Mohammadi O, Golestanzadeh M, Abdouss M. Recent advances in organic reactions catalyzed by graphene oxide and sulfonated graphene as heterogeneous nanocatalysts: a review. *New Journal of Chemistry*. 2017;41(20):11471-11497. <https://doi.org/10.1039/c7nj02515g>
- [8] Mustafa YF, Bashir MK, Oglah MK. Original and innovative advances in the synthetic schemes of coumarin-based derivatives: A review. *Systematic Reviews in Pharmacy*. 2020;11(6):598-612. DOI: 10.31838/srp.2020.6.90
- [9] Goncalves GA, Spillere AR, das Neves GM, Kagami LP, von Poser GL, Canto RF, Eifler-Lima V. Natural and synthetic coumarins as antileishmanial agents: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2020;203:112514. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112514>

به منظور مقایسه کاتالیست بدست آمده با دیگر کاتالیستها طبق جدول زیر این کاتالیست از جنب‌های مقدار کاتالیست، دمای واکنش، شرایط بدون حلال و یا استفاده از حلال و همچنین، زمان واکنش تهیه بیس کومارین ۳i مورد ارزیابی قرار گرفته است. از طرف دیگر سمیت کاتالیست نیز با توجه به عناصر بکار رفته در آن و ساختار، مولکولی قایل ارزیابی است. با توجه به این بررسیها کاتالیست مورد استفاده در این کار پژوهشی در تهیه بیس کومارین ها نسبت به دیگر کاتالیستها برتری دارد و نتایج بهتری را نشان داده است.

جدول ۳: مقایسه کاتالیست بکار رفته در این کارپژوهشی و دیگر کاتالیستها

جهت تهیه بیس کومارین ۳i

ردیف	کاتالیزور	مقدار (گرم)	حلال	زمان (دقیقه)	دما (°C)	بازده، درصد [منبع]
۱	GO@Pyrim.H-HSO ₄	۰/۰۲	بدون حلال	۲۰	۸۰	۹۵ [-]
۲	[P ₄ VPy-BuSO ₃ H]HSO ₄	۰/۱ میلی مول	تولون	۳۶	۹۰	۹۵ [۵۹]
۳	Zeolite-HY	۱/۰	اتانول	۱۲۰	رفلاکس	۹۳ [۶۰]
۴	BiVO ₄ -NPs	۰/۰۳	آب	۳۵	۸۰	۹۸ [۶۱]
۵	carbon-SO ₃ H	۰/۰۳	آب-اتانول	۲۰	۸۰	۹۴ [۶۲]
۶	Fe(SD) ₃	۱۰ مول درصد	آب	۲۰	۱۰۰	۸۲ [۵۸]
۷	Fe ₃ O ₄ @B(HSO ₄) ₃	۰/۰۳ درصد	بدون حلال	۱۵	۸۰	۸۵ [۶۳]
۸	TBAB	۱۰ مول درصد	آب	۲۵	رفلاکس	۹۱ [۶۴]

۴- نتیجه گیری

اکسید گرافن عامل دار شده با ۲-آمینوپیریمیدینیم هیدروژن سولفات یک کاتالیست موثر، کارآمد و سازگار با محیط زیست برای تهیه بیس کومارینها در شرایط بدون حلال و هماهنگ با اصول شیمی سبز است. کاتالیست در دو مرحله قابل تهیه می باشد که در مرحله نخست، اکسید گرافن با ۲-آمینوپیریمیدین واکنش و عامل دار شد و در مرحله بعدی، اکسید گرافن عامل دار شده با اسیدسولفوریک واکنش داد. بیس کومارینها از طریق واکنش شبه سه جزئی ۴-هیدروکسی کومارین و آلدئیدهای آروماتیک در حضور کاتالیست با بازده مناسب قابل تهیه هستند. گروههای عاملی گوناگون در سنتز استفاده شده‌اند و تاثیر قابل

- [20] Ulaş Y. Theoretical and experimental investigation of 2-((4-(hydroxymethyl) phenyl) (pyrrolidin-1-yl) methyl) phenol: synthesis, spectroscopic (FTIR, UV, NMR) studies, and NLO analysis. *Journal of Structural Chemistry*. 2021;62:356-368. https://doi.org/10.26902/JSC_id69877
- [21] Tugarova AV, Mamchenkova PV, Dyatlova YA, Kamnev AA. FTIR and Raman spectroscopic studies of selenium nanoparticles synthesised by the bacterium *Azospirillum thiophilum*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018;192:458-463. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.050>
- [22] Liu X, Zhang R. Infrared spectrum about the different extracts of fructus piperis longi. *Chinese Journal of Applied Chemistry*. 2021;38(3):271-275. DOI: 10.19894/j.issn.1000-0518.200341
- [23] Kumar V, Roy BK. Population authentication of the traditional medicinal plant *Cassia tora* L. based on ISSR markers and FTIR analysis. *Scientific Reports*. 2018;8(1):1-11. DOI:10.1038/s41598-018-29114-1
- [24] Ahamad MN, Iman K, Raza MK, Kumar M, Ansari A, Ahmad M, Shahid M. Anticancer properties, apoptosis and catecholase mimic activities of dinuclear cobalt (II) and copper (II) Schiff base complexes. *Bioorganic chemistry*. 2020;95:103561. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103561>
- [25] Vasylieva A, Doroshenko I, Vaskivskiy Y, Chernolevska Y, Pogorelov V. FTIR study of condensed water structure. *Journal of Molecular Structure*. 2018;1167:232-238. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.002>
- [26] Chenwei C, Zhipeng T, Yarui M, Weiqiang Q, Fuxin Y, Jun M, Jing X. Physicochemical, microstructural, antioxidant and antimicrobial properties of active packaging films based on poly (vinyl alcohol)/clay nanocomposite incorporated with tea polyphenols. *Progress in Organic Coatings*. 2018;123:176-184. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.001>
- [27] Slaný M, Jankovič E, Madejová J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. *Applied Clay Science*. 2019;176:11-20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.016>
- [28] Jha S, Mehta S, Chen Y, Ma L, Renner P, Parkinson DY, Liang H. Design and synthesis of lignin-based flexible supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019;8(1):498-511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05880>
- [29] Patil PB, Parit SB, Waifalkar PP, Patil SP, Dongale TD, Sahoo SC, Kollu P, Nimbalkar MS, Patil PS, Chougale AD. pH triggered curcumin release and antioxidant activity of curcumin loaded γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles. *Materials Letters*. [10] Ren QC, Gao C, Xu Z, Feng LS, Liu ML, Wu X, Zhao F. Bis-coumarin derivatives and their biological activities. *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 2018;18(2):101-113. <https://doi.org/10.2174/1568026618666180221114515>
- [11] Jokar M, Naeimi H, Nabi Bidhendi G. Design and preparation of platinum anchored on cellulose as heterogeneous nanocatalyst for synthesis of bis-coumarin derivatives. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2022;42(8):4994-5005. <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.1922468>
- [12] Mitra B, Ghosh P. Humic acid: A biodegradable organocatalyst for solvent-free synthesis of bis (indolyl) methanes, bis (pyrazolyl) methanes, bis-coumarins and bis-lawsones. *ChemistrySelect*. 2021;6(1):68-81. <https://doi.org/10.1002/slct.202004245>
- [13] Zahiri S, Mokhtary M. Bi(NO₃)₃·5H₂O: An efficient catalyst for one-pot synthesis of 3-((aryl)(diethylamino) methyl)-4-hydroxy-2H-chromen-2-ones and biscoumarin derivatives. *Journal of Taibah University for Science*. 2015;9(1):89-94. <https://doi.org/10.1016/j.jtusc.2014.09.006>
- [14] Khodabakhshi S, Shahamirian M, Baghernejad M. Synthesis of new and known dicoumarols in aqueous media: a green and convenient procedure promoted by titanium (IV) oxide nanoparticles. *Letters in Organic Chemistry*. 2014;11(8):596-600.
- [15] Kharrngi B, Dhar ED, Basumatary G, Das D, Deka RC, Yadav AK, Bez G. Developing a highly potent anthelmintic: study of catalytic application of L-proline derived aminothiurea in rapid synthesis of biscoumarins and their in vitro anthelmintic assay. *Journal of Chemical Sciences*. 2021;133:1-5. <https://doi.org/10.1007/s12039-020-01881-3>
- [16] Khurana JM, Vij K. Nickel nanoparticles: A highly efficient catalyst for one pot synthesis of tetraketones and biscoumarins. *Journal of Chemical Sciences*. 2012;124:907-912. <https://doi.org/10.1007/s12039-012-0275-8>
- [17] Shahzad D, Saeed A, Faisal M, Larik FA, Bilquees S, Channar PA. Recent synthetic approaches to 3,3'-(Methylene) bis (Coumarins). *Organic Preparations and Procedures International*. 2019;51(3):199-239. <https://doi.org/10.1080/00304948.2019.1599788>
- [18] Shirini F, Abedini M, Zamani S, Fallah Moafi H. Introduction of W-doped ZnO nanocomposite as a new and efficient nanocatalyst for the synthesis of biscoumarins in water. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2015;5:123-130. <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0143-9>
- [19] Alam SN, Sharma N, Kumar L. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*. 2017;6(1):1-8. DOI: 10.4236/graphene.2017.61001

- [39] Kumar MM, Kumari SB, Kavitha E, Velmurugan B, Karthikeyan S. Spectral profile index changes as biomarker of toxicity in *Catla catla* (Hamilton, 1822) edible fish studied using FTIR and principle component analysis. *SN Applied Sciences*. 2020;2:1233-1243. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3001-z>
- [40] Herrera-Kao WA, Loría-Bastarrachea MI, Pérez-Padilla Y, Cauch-Rodríguez JV, Vázquez-Torres H, Cervantes-Uc JM. Thermal degradation of poly (caprolactone), poly (lactic acid), and poly (hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques. *Polymer Bulletin*. 2018;75:4191-4205. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2260-3>
- [41] Kurbah SD. Dioxido-vanadium(V) complex catalyzed oxidation of alcohols and tandem synthesis of oximes: A simple catalytic protocol for C–N bond formation. *Journal of Coordination Chemistry*. 2021;74(4-6):905-918. <https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1876230>
- [42] Geng S, Ren N, Zhang YY, Tang K, Zhang JJ. Studies on preparation, crystal structure, thermal properties and fluorescence properties of rare earth complexes composed of 2-chloro-4-fluorobenzoic acid and 2,2':6',2''-terpyridine. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022;305:122633. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122633>
- [43] He Z, Liu H, Yang G, Jiang C, Ji M, Yu J, Wang M, Zhu C, Xu J. Cyclization mechanism and kinetics of poly (acrylonitrile-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) copolymer investigated by FTIR spectroscopy. *Polymer Testing*. 2021;93:106969. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106969>
- [44] Salehiabar M, Nosrati H, Javani E, Aliakbarzadeh F, Manjili HK, Davaran S, Danafar H. Production of biological nanoparticles from bovine serum albumin as controlled release carrier for curcumin delivery. *International journal of biological macromolecules*. 2018;115:83-89. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.043>
- [45] Periasamy A, Muruganand S, Palaniswamy M. Vibrational studies of Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄ crystals. *Rasayan J. Chem*. 2009;2(4):981-989.
- [46] Jiao L, Xiao H, Wang Q, Sun J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98(12):2687-2696. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032>
- [47] Platero EE, Mentruit MP, Areán CO, Zecchina A. FTIR studies on the acidity of sulfated zirconia prepared by thermolysis of zirconium sulfate. *Journal of Catalysis*. 1996;162(2):268-276. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0284>
- [48] Balachandran V, Parimala K. Tautomeric purine forms of 2-amino-6-chloropurine (N₉H₁₀ and N₇H₁₀): 2018;223:178-181. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.008>
- [30] Zhu HQ, Zhao HR, Wei HY, Wang W, Wang HR, Li K, Lu XX, Tan B. Investigation into the thermal behavior and FTIR micro-characteristics of re-oxidation coal. *Combustion and Flame*. 2020;216:354-368. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.03.007>
- [31] Litke A, Frei H, Hensen EJ, Hofmann JP. Interfacial charge transfer in Pt-loaded TiO₂ P25 photocatalysts studied by in-situ diffuse reflectance FTIR spectroscopy of adsorbed CO. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019;370:84-88. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.023>
- [32] Tarar MA, Khan AH, Ur Rehman Z, Qamar S, Akhtar MN. Compatibility of sunflower oil with asphalt binders: a way toward materials derived from renewable resources. *Materials and Structures*. 2020;53:1-5. DOI:10.1617/s11527-020-01506-8
- [33] Çalışır Ü, Çiçek B. Synthesis of thiol-glycol-functionalized carbon nanotubes and characterization with FTIR, TEM, TGA, and NMR technics. *Chemical Papers*. 2020;74(10):3293-3302. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01158-6>
- [34] Roy DR, Shah EV, Roy SM. Optical activity of Co-porphyrin in the light of IR and Raman spectroscopy: a critical DFT investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018;190:121-128. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.069>
- [35] Saremi LH, Noshahr KD, Ebrahimi A, Khalegian A, Abdi K, Lagzian M. Multi-stage screening to predict the specific anticancer activity of Ni(II) mixed-ligand complex on gastric cancer cells; biological activity, FTIR spectrum, DNA binding behavior and simulation studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2021;251:119377. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119377>
- [36] Izquierdo-Lorenzo I, Sánchez-Cortés S, García-Ramos JV. Trace detection of aminoglutethimide drug by surface-enhanced Raman spectroscopy: a vibrational and adsorption study on gold nanoparticles. *Analytical methods*. 2011;3(7):1540-1545. <https://doi.org/10.1039/c1ay05032j>
- [37] Ali M, Mujtaba-ul-Hassan S, Ahmad J, Khurshid A, Shahzad F, Iqbal Z, Mehmood M, Waheed K. Fabrication of PEGylated Porous Alumina Whiskers (PAW) for drug delivery applications. *Materials Letters*. 2019;241:23-26. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.044>
- [38] Stalin N, Shobhanadevi N. Studies on thermal, structural, and compositional properties of agro-waste jute fiber composite reinforced with cardanol resin. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021; 12:10413-10420. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01958-0>

hydrate as a versatile homogeneous catalyst. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2012;77(4):407-413. DOI: 10.2298/JSC110427189T

[57] Patil SK, Awale DV, Vadiyar MM, Patil SA, Bhise SC, Kolekar SS. Simple protic ionic liquid [Et₃NH][HSO₄] as a proficient catalyst for facile synthesis of biscoumarins. *Research on Chemical Intermediates*. 2017;43:5365-5376. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-2932-5>

[58] Bandy SM, Amin A, Bashir S, Qadri RA, Khan KZ, Rizvi MA. Anti-metastatic propensity of biscoumarin scaffold synthesized under catalyst free aqueous phase microwave irradiation. *Croatica Chemica Acta*. 2017;90(3):471-480. <https://doi.org/10.5562/cca3136>

[59] Parvanak Boroujeni K, Ghasemi P, Rafienia Z. Synthesis of biscoumarin derivatives using poly (4-vinylpyridine)-supported dual acidic ionic liquid as a heterogeneous catalyst. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2014;145:1023-1026. <https://doi.org/10.1007/s00706-014-1156-2>

[60] Faisal M, Larik FA, Saeed A. A highly promising approach for the one-pot synthesis of biscoumarins using HY zeolite as recyclable and green catalyst. *Journal of Porous Materials*. 2019;26:455-466. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0625-0>

[61] Shirini F, Lati MP. BiVO₄-NPs: an efficient nano-catalyst for the synthesis of biscoumarins, bis (indolyl) methanes and 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1 H)-ones (thiones) derivatives. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2017;14:75-87. <https://doi.org/10.1007/s13738-016-0959-y>

[62] Sethiya A, Teli P, Manhas A, Agarwal D, Soni J, Sahiba N, Jha P, Agarwal S. Carbon-SO₃H: An efficient catalyst for the synthesis of biscoumarin under ambient reaction conditions and their in silico studies. *Synthetic Communications*. 2020;50(16):2440-2460. <https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1780613>

[63] Hayati P, Eghbali K, Rezaei R. Magnetic nanoparticles tris (hydrogensulfato) boron as an efficient heterogeneous acid catalyst for the synthesis of α , \acute{u} -benzylidene bis (4-hydroxycoumarin) derivatives under solvent-free condition. *Research on Chemical Intermediates*. 2019;45(10):5067-5089. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03881-6>

[64] Khurana JM, Kumar S. Tetrabutylammonium bromide (TBAB): a neutral and efficient catalyst for the synthesis of biscoumarin and 3,4-dihydropyrano [c] chromene derivatives in water and solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*. 2009;50(28):4125-4127. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.04.125>

Structures, vibrational assignments, NBO analysis, hyperpolarizability, HOMO–LUMO study using B₃ based density functional calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012;96:340-351. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.05.050>

[49] Kumar S, Koh J. Physicochemical and optical properties of chitosan based graphene oxide bionanocomposite. *International journal of biological macromolecules*. 2014;70:559-564. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.07.019>

[50] Ghanbari K, Bonyadi S. An electrochemical sensor based on Pt nanoparticles decorated over-oxidized polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite for simultaneous determination of two neurotransmitters dopamine and 5-Hydroxy tryptamine in the presence of ascorbic acid. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2020;25(3):105-125. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2020.1766785>

[51] Abbaspour S, Nourbakhsh A, Ebrahimi R, Ghayour H, Mackenzie KJ. The effect of nanoparticle and mesoporous TiO₂ additions on the electronic characteristics of reduced graphene oxide nanocomposites with zinc oxide under UV irradiation. *Materials Science and Engineering: B*. 2019;246:89-95. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.06.003>

[52] Abbasian M, Roudi MM, Mahmoodzadeh F, Eskandani M, Jaymand M. Chitosan-grafted-poly (methacrylic acid)/graphene oxide nanocomposite as a pH-responsive de novo cancer chemotherapy nanosystem. *International journal of biological macromolecules*. 2018;118:1871-1879. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.036>

[53] Zarei M, Zolfigol MA, Moosavi-Zare AR, Noroozizadeh E. Trityl bromide versus nano-magnetic catalyst in the synthesis of henna-based xanthenes and bis-coumarins. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2017;14:2187-2198. <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1155-4>

[54] Kiasat AR, Hemat-Alian L. Phospho sulfonic acid: a versatile and efficient solid acid catalyst for facile synthesis of bis-(4-hydroxycoumarin-3-yl) methanes under solvent-free conditions. *Research on Chemical Intermediates*. 2015;41:873-880. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1239-4>

[55] Mahmoodi NO, Jalalifard Z, Fathanbari GP. Green synthesis of bis-coumarin derivatives using Fe(SD)₃ as a catalyst and investigation of their biological activities. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2020;67(1):172-182. <https://doi.org/10.1002/jccs.201800444>

[56] Tabatabaeian K, Heidari H, Khorshidi A, Mamaghani M, Mahmoodi NO. Synthesis of biscoumarin derivatives by the reaction of aldehydes and 4-hydroxycoumarin using ruthenium (III) chloride



Graphene Oxide Substituted Pyrimidinium hydrogen sulfate as an Efficient and Sustainable Catalyst for the Synthesis of Bis-Coumarins under Solvent-Free Condition

E. Rostami^{*}, R. Dashti

Department of Basic Sciences, Faculty of chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Abstract: Graphene oxide functionalized by pyrimidinium hydrogen sulfate (GO@Pyrim.H-HSO₄) is an efficient and environmentally benign catalyst for the synthesis of bis-coumarins. At first, graphene oxide was prepared according to a modified Hummers method from the oxidation of graphite using violent oxidants such as concentrated sulfuric acid, sodium nitrate, potassium permanganate, and Hydrogen peroxide. It was subsequently modified by 2-aminopyrimidine through amide formation and then treated with sulfuric acid to reach the catalyst as pyrimidinium hydrogen sulfate (GO@Pyrim.H-HSO₄). The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), field emission scanning electron microscopy (FESEM), thermogravimetric analysis (TGA), and FTIR spectroscopy. The synthesis of bis-coumarins was implemented through a one-pot process using no solvent by the reaction of 4-hydroxycoumarin and functionalized benzaldehydes. The scope and limitations of the procedure were examined using aromatic aldehydes with various functional groups. The functional groups had no significant effect on the product yields. The catalyst exhibited efficient properties such as simple work-up, no byproducts, sustainability, nonmetal and safe components, stability under reaction conditions, and recoverability. The synthetic route shows significant properties including sustainable, simple work-up, solvent-free condition, short reaction times, and no by-product.

Keywords: Graphene oxide, Pyrimidinium hydrogen sulfate catalyst, Bis-coumarin, Synthesis, Green chemistry