

## سنز و مشخصه‌یابی کاتالیست منگنز (II) بارگذاری شده بر روی بستر SBA-15 و بررسی کاربرد آن در سنتز هتروسیکل‌های کینوکسالین و پیریدوپیرازین در حلال آب

فرناز جعفرپور<sup>\*</sup>، مهدیه شریفی، راضیه نیکجو

دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

**چکیده:** کاتالیست منگنز (II) بارگذاری شده بر روی بستر SBA-15 و دارای لیگاند دو دندانه N-O باز-شیف، تهیه شد و در سنتز هتروسیکل‌های کینوکسالین، [۲،۱-b] پیرازین و پیریدو [۳،۲-b] و [۴،۳-b] پیرازین مورد استفاده قرار گرفت. شناسایی این نانوکاتالیست به وسیله روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی فرسوخ و ایزوترم هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن (BET) انجام شد. بررسی‌های انجام شده به وسیله دو روش پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان می‌دهد که ویژگی‌های نسوجی SBA-15 طی فرایند استقرار و پیوندزنی حفظ می‌گردد. مشتقات متنوعی از کینوکسالین‌های استخلاف شده در موقعیت‌های ۲ و ۳ و هتروسیکل‌های وابسته، به آسانی و با بهره خوب در حلال آب و تحت شرایط سبز، به روش تراکم حلقوی ۲،۱-دی آمین‌ها و ۲،۱-دی کتون‌ها، با استفاده از مقدارهای کاتالیستی از این نانوکاتالیست سنتز گردید.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکاتالیست ناهمگن، کمپلکس منگنز (II)، SBA-15، کینوکسالین، پیریدوپیرازین، آب

**KEYWORD:** Heterogeneous nanocatalyst; Mn(II) complex; SBA-15; Quinoxalines; Pyridopyrazine; Water

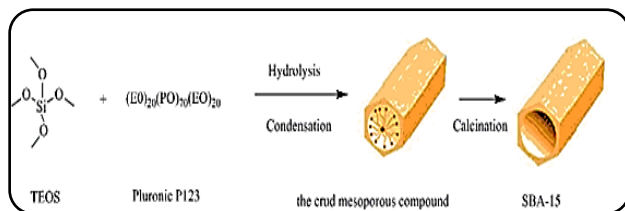
### مقدمه

افزایش یافته است. منگنز سومین فلز واسطه‌ی فراوان موجود در پوسته زمین است که به‌عنوان کاندیدی مطلوب برای فرآیندهای کاتالیستی سازگار با محیط زیست عمل می‌کند. این فلز در واکنش‌هایی نظیر فعال سازی پیوندهای C-H، هیدروسیلیلدار کردن، واکنش‌های جفت شدن تقاطعی همراه با حذف هیدروژن و غیره به کار رفته است [۳]. ترکیبات فلزی واسطه‌ای که عموماً به صورت کاتالیست همگن و به شکل محلول در واکنش فعالیت کاتالیستی خود را انجام می‌دهند، مشکلاتی در زمینه بازیافت کاتالیست را به همراه دارند. برای حل این مشکل، آن‌ها را بر روی بستری جامد تثبیت می‌کنند

امروزه در جهت کاهش مصرف انرژی، به کارگیری کاتالیست و ویژه در سنتز ترکیبات آلی امری ضروری محسوب می‌شود [۱]. در این میان نه تنها انتخاب کاتالیست مناسب دارای اهمیت است بلکه استفاده از مواد دوستدار محیط زیست، ارزان و تجدیدپذیر نیز مورد توجه شیمی سبز می‌باشد. شیمی سبز، طراحی محصولات شیمیایی، فرایند تولید و استفاده از مواد شیمیایی خطرناک را کاهش می‌دهد یا حذف می‌کند [۲]. در سال‌های اخیر، استفاده از فلزات واسطه به دلیل فراوانی بیشتر، سمیت کم، هزینه کم و سازگاری این فلزات با محیط زیست، در سنتز ترکیبات هتروسیکلی نظیر کینوکسالین و پیریدوپیرازین

\* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: [jafarpour@ut.ac.ir](mailto:jafarpour@ut.ac.ir)



شکل ۱- طرح شماتیک سنتز SBA-15

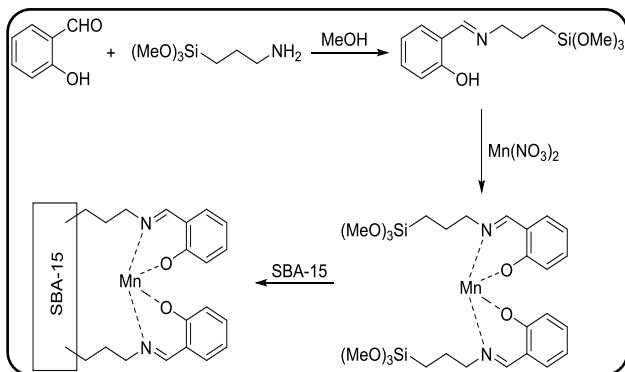
اکنومایسین، لوومایسین و اکتینولوتین وجود دارد. علاوه بر آن، استفاده روزافزون در رنگ‌ها و مواد الکتریکی / فتوشیمیایی، موجب اهمیت زیاد این ترکیبات در بین مواد شیمیایی و صنعتی شده است [۴]. تاکنون، علاوه بر روش‌های سنتی، چندین روش برای سنتز این موارد گزارش شده است. به عنوان مثال، این ترکیبات از طریق واکنش تراکمی یک آریل ۲،۱-دی آمین با یک ترکیب ۲،۱-دی کربونیل در حضور یک کاتالیست اسیدی، تحت انواع گوناگون شرایط واکنش تهیه شده‌اند که از آن جمله می‌توان به کمپلکس پایه شیف باز  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و کمپلکس پایه شیف باز SBA-15 / Cu اشاره نمود [۱۲]. با این حال و با وجود محاسنی برای این کاتالیست‌ها، هر یک از این روش‌ها معایبی نیز دارند که در نتیجه، معرفی روش‌های جدید و یا تلاش بیشتر در زمینه بهبود برای غلبه بر این محدودیت‌ها هنوز هم مورد تقاضا است. بر این اساس، در این مطالعه ما قصد داریم تا کاتالیست منگنز بارگذاری شده بر روی بستر SBA-15 و دارای لیگاند دو دندان N-O باز-شیف را برای سنتز هتروسیکل‌های کینوکسالیین و پیریدوپیرازین در شرایط سبز و محیط آبی معرفی کنیم.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

پراش اشعه ایکس (XRD) به وسیله دستگاه Bruker D8-Advance با استفاده از پرتو  $\text{K}\alpha$  ( $5406/1^\circ \text{A}$ ) ثبت شده است. تصاویر TEM به وسیله میکروسکوپ الکترونی مدل Philips CM10 و در ولتاژ ۱۰۰ KV گزارش شده است. منحنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن به وسیله دستگاه Quantachrome Autosorb-1 و در دمای  $77/3 \text{ K}$  به دست آمد. غلظت نمونه‌ها با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای مدل AA-6300 Shimadzu به دست آمد. نقاط ذوب با استفاده از دستگاه نقطه ذوب مدل Buchi B540 اندازه‌گیری شد. طیف‌های  $^{13}\text{C}$  و  $^1\text{H}$  به وسیله دستگاه طیف سنج مدل 300 & 500 MHz Bruker AC ثبت گردید. طیف‌های IR با استفاده از دستگاه طیف سنج مدل Jasco 4200 FT-IR گزارش گردید.

که در این میان سیلیکا به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که دارد به عنوان بستری مناسب شناخته شده است [۴]. با پیشرفت دانش بشری در زمینه طراحی ساختارهای مزوپور و با سنتز سورفاکتانت‌های جدید، شرایطی فراهم شده است تا دسته نوینی از ساختارهای مزوپور از خانواده SBA با به عرصه وجود بگذارند. SBA-11 (ساختار مکعبی)، SBA-12 (هگزگونال سه بعدی)، SBA-14 (مکعبی)، SBA-15 (هگزگونال دو بعدی) و SBA-16 (مکعبی) اعضای مهم این خانواده هستند [۵]. مواد SBA-15 ترکیباتی از خانواده اورگانوسیلیکات‌ها هستند که دارای مساحت سطح بسیار زیاد، تخلخل فراوان و منظم، توزیع اندازه باریک منافذ و پایداری گرمایی و مکانیکی بالا هستند که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این ساختارها، علاوه بر سهولت در سنتز، کاربردهای فراوانی در زمینه کاتالیستی، جذب، جداسازی، سیستم‌های انتقال دارو و حسگرهای گاز دارند. این مواد به صورت نانو حفره هستند و دارای نظم فوق العاده بالای ساختاری و آرایه‌های منظم شش و هشت وجهی با قطر حفراتی در حد  $30-20^\circ \text{A}$  هستند. این ساختار توسط استاکی و همکاران در سال ۱۹۹۶ میلادی به عنوان جزئی از ترکیبات نانو حفره معرفی شد. غیر سمی بودن، قیمت پایین و تجزیه به وسیله مواد زیستی از ویژگی‌های این نوع ساختار سیلیکایی می‌باشد [۶، ۷]. سنتز مزو حفره‌های سیلیکایی از سال ۱۹۹۲ در حوضه‌های مطالعاتی وسیعی از جمله کاتالیست مورد توجه قرار گرفته است. در مقایسه با سایر مزو حفره‌های سیلیکایی، SBA-15 دارای دیواره‌های ضخیم‌تری است و حجم حفره و مساحت سطح بیشتری دارد. بهینه‌سازی سطح مزو حفره‌های سیلیکایی با استفاده از گروه‌های آلی برای هدف‌های خاص امکان‌پذیر می‌باشد. یکی از روش‌های مهم سنتز این ترکیبات توسط ژائو و همکاران در سال ۱۹۹۸ گزارش شده است (شکل ۱) [۸، ۹]. همچنین یکی از روش‌های پر کاربرد سنتز کاتالیست‌های بر پایه SBA-15 توسط چایزیم و همکاران در سال ۱۹۹۸ با استفاده از کمپلکس فلزی از لیگاند مورد نظر ارائه شده است [۱۰]. در این روش، ساختارهای متنوع SBA-15 اصلاح شده که دارای گروه‌های عاملی متفاوت می‌باشند، تهیه می‌شوند. این تنوع گروه‌های عاملی، پتانسیل کاربرد آنها را در زمینه‌های گوناگون و به ویژه کاتالیست افزایش می‌دهد. مشتقات کینوکسالیین‌ها و پیرازین‌ها، گروه مهمی از ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار می‌باشند که دارای طیف وسیعی از اثرات زیستی هستند که آنها را به عوامل دارویی مناسبی با اثرات گوناگون از جمله خاصیت سمیت سلولی در شیمی درمانی سرطان تبدیل کرده است [۱۱]. بخشی از ساختار کینوکسالیین در داروهایی مانند



شکل ۲- سنتز نانو کاتالیست ۱۵-SBA-Mn(II)-Schiff base

### سنتز هتروسیکل‌های کینوکسالین، پیرازین و پیریدوپیرازین با استفاده

#### از نانوکاتالیست Mn(II)-Schiff base / SBA-15 در آب

در یک فرآیند عمومی، در یک شیشه پنی سیلین مجهز به همزن مغناطیسی و درپوش، ابتدا ۵-فنیل دی آمین (۱ میلی مول)، آلفا-دی کتون (۱ میلی مول) و نانو کاتالیست منگنز (۰/۰۱ مول درصد) در آب (۲ میلی لیتر) با یکدیگر مخلوط شدند. سپس، مخلوط واکنش در یک حمام روغن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد تا زمان لازم (بر اساس جدول ۱) روی هم زن مغناطیسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک کنترل شد. سرانجام پس از طی زمان لازم، مخلوط واکنش سرد شده و پس از جداسازی به وسیله صافی، محصول بوسیله ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل و یا تبلور مجدد در اتانول داغ، خالص سازی گردید و محصولات مورد نظر به دست آمدند (3a-s)، که در زیر اطلاعات طیفی مربوطه ذکر گردیده است.

#### اطلاعات طیفی [۱۴]

##### ترکیب ۳،۴-دی فنیل کینوکسالین (3a)

2,3-Diphenyl quinoxaline 3a. Yield 99%; white solid, mp: 121-123 °C. IR (KBr) w(cm<sup>-1</sup>): 3048, 2923, 1544, 1441, 1336, 765, 691. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.32-7.38 (m, 6H), 7.52 (m, 4H), 7.77 (dd, J = 3.4, 6.4 Hz, 2H), 8.18 (dd, J = 3.4, 9.5 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 153.50, 141.25, 139.09, 129.98, 129.86, 129.23, 128.82, 128.29.

##### ترکیب ۶-نیترو-۳،۴-دی فنیل کینوکسالین (3b)

6-Nitro-2,3-diphenyl quinoxaline 3b. Yield 95%; yellow solid, mp: 175-177 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3055, 2926, 1520, 1441, 1398, 1340, 699. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.36-7.57 (m, 10H), 8.29 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 8.53 (dd, J = 2.4, 9.1 Hz, 1H), 9.07 (d, J = 2.4 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 156.33, 155.70, 147.88, 143.59, 139.98, 138.10, 138.03, 130.77, 129.91, 129.83, 129.79, 129.65, 128.74, 128.48, 125.64, 123.31.

پراش اشعه ایکس (XRD) به وسیله دستگاه Bruker D8-Advance با استفاده از پرتو Kα (۵۴۰۶/۱ A°) ثبت شده است. تصاویر TEM به وسیله میکروسکوپ الکترونی مدل Philips CM10 و در ولتاژ ۱۰۰ KV گزارش شده است. منحنی‌های هم دمای جذب و واکنش به وسیله دستگاه Quantachrome Autosorb-1 و در دمای ۷۷/۳ K به دست آمد. غلظت نمونه‌ها با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای مدل AA-6300 Shimadzu به دست آمد. نقاط ذوب با استفاده از دستگاه نقطه ذوب مدل Buchi B540 اندازه‌گیری شد. طیف‌های <sup>13</sup>C و <sup>1</sup>H به وسیله دستگاه طیف سنج مدل Bruker AC 300 & 500MHz IR ثبت گردید. طیف‌های IR با استفاده از دستگاه طیف سنج مدل Jasco 4200 FT-IR گزارش گردید. پیشرفت واکنش‌ها با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک کنترل شد. تمامی مواد شامل کویلیم، (Poly (ethylene oxide) – block – poly (propylene oxide) – triblock)(P123)، نیترات، تترا اتیل ارتو سیلیکات سیلان (TEOS)، سالیسیل آلدهید، ۳- (آمینو پروپیل) تری متوکسی (APTMS)، اسید کلریدریک، اسید نیتریک، دی آمین‌ها و ترکیبات آلفا - دی کربونیل از شرکت‌های مرک، آلدریج و آکرس تهیه شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. سیلیکاژل و سایر واکنشگرهای مورد نیاز دیگر از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

#### سنتز کاتالیست به روش چایزیم [۱۳، ۱۴] Mn(II)-Schiff base/SBA-15

یک میلی مول سالیسیل آلدهید (معادل ۰/۱۲ گرم) و یک میلی مول APTMS (معادل ۰/۱۸ گرم) به مقداری محلول متانول افزوده شد (شکل ۱). محلول زرد رنگی که فوری به علت تشکیل ایمین ایجاد می‌شود، نشانه تشکیل لیگاند باز شیف است. در ادامه محلول حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد و سپس ۰/۵ میلی مول منگنز (II) نیترات به آن اضافه می‌گردد و مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت هم زده می‌شود تا کاتالیست لیگاند باز - شیف ایجاد شود. سپس SBA-15 به طور جداگانه تهیه شد و به وسیله بازروانی به مدت ۶ ساعت در کلریدریک اسید ۶ مولار فعال گردید. سپس به وسیله آب دو بار تقطیر شسته شده و تحت خلأ در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت یک شب گرما داده شد. در ادامه ۱/۵ گرم SBA-15 فعال شده به محلول کمپلکس مرحله قبل اضافه گردید و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. پس از طی زمان مورد نظر، رسوب‌ها صاف شدند، چند بار با آب دوبار تقطیر و متانول شسته شدند و سرانجام جامد سبز رنگ به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت یک شب خشک گردید.

## ترکیب ۶-متیل-۳،۴-دی فنیل کینوکسالین (3c)

6-Methyl-2,3-diphenyl quinoxaline 3c. Yield 99%; white solid, mp: 114-116 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3054, 2939, 1617, 1549, 1486, 1444, 1341, 1198, 1056, 1021, 808, 772, 699. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 2.62 (s, 3H), 7.30-7.53 (m, 10H), 7.60 (dd, J = 1.8, 8.7 Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 153.34, 152.59, 141.32, 140.49, 139.74, 139.25, 132.32, 129.87, 129.85, 128.73, 128.71, 128.65, 128.25, 128.06, 21.95.

## ترکیب ۳،۴-بیس (۴-متوکسی فنیل) کینوکسالین (3d)

2,3-Bis(4-methoxy phenyl)quinoxaline 3d. Yield 89%; white solid, mp: 145-147 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 2932, 2836, 1604, 1510, 1462, 1343, 1292, 1244, 1172, 1025, 831. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 3.83 (s, 6H), 6.88 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.50 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.72 (dd, J = 3.6, 6.3 Hz, 2H), 8.13 (dd, J = 3.6, 6.3 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 160.17, 153.04, 141.08, 131.55, 131.26, 129.54, 129.02, 113.79, 55.32.

## ترکیب ۳،۴-بیس (۴-فلوئورو فنیل) کینوکسالین (3e)

2,3-Bis(4-fluoro phenyl)quinoxaline 3e. Yield 99%; white solid, mp: 133-135 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3063, 1600, 1510, 1476, 1395, 1342, 1227, 1158, 1051, 842, 763. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.03-7.09 (m, 4H), 7.49-7.54 (m, 4H), 7.80 (dd, J = 3.3, 9.6 Hz, 2H), 8.16 (dd, J = 3.6, 9.0 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 164.88, 161.57, 152.19, 141.20, 135.02, 134.97, 131.84, 131.72, 130.23, 129.16, 115.69, 115.40.

## ترکیب ۵،۶-دی فنیل-۳،۴-دی هیدرو پیرازین (3f)

5,6-Diphenyl-2,3-dihydro pyrazine 3f. Yield 99%; white solid (partial to yellow), mp: 152-154 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3028, 2943, 2831, 1610, 1551, 1439, 1261, 986, 766, 698. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 3.69 (s, 4H), 7.23 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.30 (m, 2H), 7.39 (d, J = 8.0 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 45.82, 127.90, 128.13, 129.65, 137.76, 160.31.

## ترکیب ۸،۹-دی هیدرو اسنتو [b-۲،۱] پیرازین (3g)

8,9-Dihydro acenaphtho[1,2-b]pyrazine 3g. Yield 91%; yellow solid, mp: 77-79 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 2929, 2838, 1671, 1627, 1483, 1429, 1329, 1111, 961, 824, 771. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 3.94 (s, 4H), 7.71 (m, 2H), 7.94-8.01 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 158.63, 131.76, 130.69, 128.50, 128.38, 118.78, 118.66, 44.98.

## ترکیب ۶-کلرو-۳،۴-دی فنیل کینوکسالین (3h)

6-Chloro-2,3-diphenylquinoxaline 3h. Yield 95%; hot pink solid, mp: 118-120 °C; IR. (KBr) w (cm<sup>-1</sup>) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3060, 1467, 1342, 697; <sup>1</sup>H-NMR: 8.15 (1H, d, J = 2.5 Hz, H5), 8.08 (1H, d, J = 9.0 Hz, H8), 7.68 (1H, dd, J = 2.5, 9.0 Hz, H7), 7.50 (4H, d, J = 2.5, 9.0 Hz, H2'), 7.34 (6H, m, H3', H4'); <sup>13</sup>C-NMR: 154.51 (C3), 153.84 (C2), 141.70 (C6), 139.93 (C8a), 138.93, 138.81 (C1'), 135.88 (C4a), 130.66 (C7), 130.20 (C8), 130.08, 130.09 (C2'), 129.36, 128.30 (C3'), 128.58 (C5), 128.30 (C4).

## ترکیب ۳،۴-دی فنیل-۶-(۳،۴-دی فنیل کینوکسالین-۷-یل) کینوکسالین (3i)

2,3-Diphenyl-6-(2,3-diphenylquinoxalin-7-yl)quinoxaline 3i. Yield 90%; white solid, mp: 176-178 °C; IR. (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3057, 2931, 1607, 1387, 1341, 1064, 767, 696, 539; <sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.29-7.37 (dd, J = 2.1, 7.3 Hz, 4H), 7.37-7.40 (dd, J = 3.6, 7.5 Hz, 8H), 7.57-7.59 (d, 8H), 8.27 (d, 2H), 8.35 (d, 2H), 8.81 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 153.34, 152.59, 141.32, 140.49, 139.75, 132.32, 129.87, 128.73, 128.71, 128.65, 128.25, 128.06.

## ترکیب ۳،۴-دی فنیل پیریدو [b-۲،۳] پیرازین (3j)

2,3-Diphenyl pyrido[2,3-b]pyrazine 3j. Yield 92%; yellow solid, mp: 141-143 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3056, 1544, 1430, 1384, 1332, 1068, 1019, 780, 697. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO, d6) (ppm): 7.31-7.49 (m, 10H), 7.86 (dd, J = 4.1, 8.2 Hz, 1H), 8.56 (dd, J = 1.3, 8.2 Hz, 1H) 9.14 (d, J = 1.9 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 156.58, 155.34, 154.97, 150.00, 139.14, 138.75, 136.56, 130.68, 130.61, 130.07, 129.94, 128.97, 126.80.

## ترکیب ۳،۴-بیس (۴-متوکسی فنیل) پیریدو [b-۲،۳] پیرازین (3k)

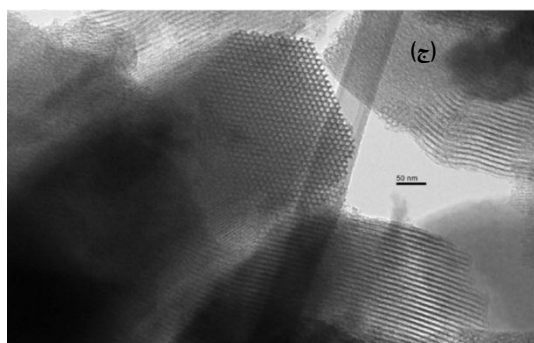
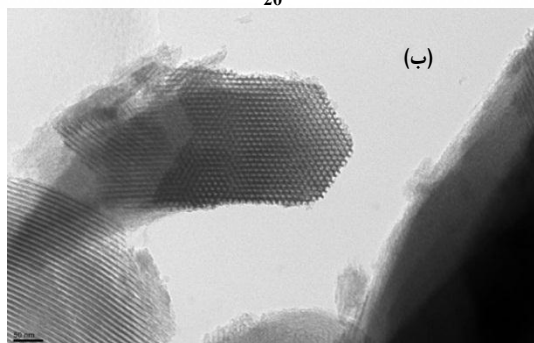
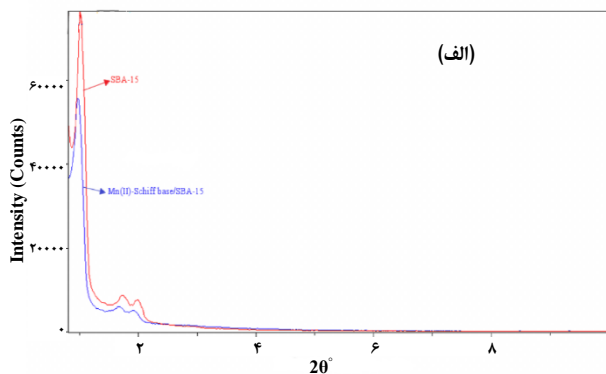
2,3-Bis(4-methoxy phenyl)pyrido[2,3-b]pyrazine 3k. Yield 85%; yellow solid, mp: 130-132 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 2933, 2839, 1605, 1513, 1447, 1384, 1251, 1175, 1023, 833. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 3.84 (d, 6H), 6.85-6.91 (m, 4H), 7.53-7.68 (m, 5H), 8.45 (dd, J = 1.8, 8.4 Hz, 1H), 9.11 (dd, J = 1.8, 4.2 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 160.72, 155.79, 154.20, 153.55, 149.84, 137.80, 135.87, 131.83, 131.26, 131.18, 130.70, 124.76, 113.93, 113.63, 55.35, 55.30.

## ترکیب ۳،۴-بیس (۴-فلوئورو فنیل) پیریدو [b-۲،۳] پیرازین (3l)

2,3-Bis(4-fluoro phenyl)pyrido[2,3-b]pyrazine 3l. Yield 92%; yellow solid, mp: 140-142 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 2925, 1728, 1597, 1548, 1508, 1446, 1386, 1331, 1226, 832. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.02-7.09 (m, 4H), 7.53-7.63 (m, 4H), 7.72 (dd, J = 4.1, 8.3 Hz, 1H), 8.49 (dd, J = 1.8, 8.3 Hz, 1H), 9.17 (dd, J = 1.8, 4.1 Hz, 1H) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 165.26, 165.13, 161.93, 161.81, 154.98, 154.35, 153.37, 149.73, 138.00, 136.17, 134.42, 134.37, 134.03, 133.98, 132.32, 132.21, 131.88, 131.77, 125.44, 115.88, 115.64, 115.59, 115.35.

## ترکیب اسنتو [b-۲،۱] پیریدو [e-۲،۳] پیرازین (3m)

Acenaphtho[1,2-b]pyrido[2,3-e]pyrazine 3m. Yield 91%; white solid (partial to yellow), mp: 225-227 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3050, 1612, 1562, 1432, 1372, 1212, 1097, 1034, 827, 772. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.72 (dd, J = 2.4, 8.0 Hz, 1H), 7.86 (m, 2H), 8.14 (dd, J = 2.4, 8.0 Hz, 2H), 8.41 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 8.55 (m, 2H), 9.12 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 157.11, 154.97, 152.42, 150.67, 138.36, 137.22, 136.43, 131.22, 130.92, 130.24, 130.04, 129.98, 128.97, 128.73, 124.34, 123.36, 122.35.



شکل ۳- (الف) الگوی XRD مربوط به Mn(II)-Schiff base/SBA-15، (ب) تصویر TEM SBA-15، (ج) تصویر TEM Mn(II)-Schiff base/SBA-15

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی نانو کاتالیست Mn(II)-Schiff base/SBA-15

همه الگوهای XRD با استفاده از پایگاه‌های داده از کمیته مشترک در مورد استانداردهای پراش پودر ارزیابی شدند (JCPDS) [۱۵]. الگوی XRD مربوط به SBA-15 پیک تیزی را با صفحه ۱۰۰ در حدود  $1/23$  و دو پیک ضعیف تر را با صفحات ۱۱۰ و ۲۰۰ به ترتیب در  $1/52$  و  $1/46$  مربوط به ساختار هگزاگونالی SBA-15 نشان می‌دهد (شکل ۳ الف). استقرار کمپلکس باز شیف بر روی سیلیکای مزو متخلخل، باعث کاهش اندکی در شدت طیف مربوط به SBA-15 می‌گردد. تصویر TEM در شکل ۳ ب مربوط به SBA-15، دارای آرایه‌های شش ضلعی

### ترکیب دی بنزو [h,f] پیریدو [b-۲,۳] کینوکسالین (3n)

Dibenzo[f,h]pyrido[2,3-b]quinoxalin 3n. Yield 90%; yellow solid (partial to brown), mp: 222-224 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3021, 1599, 1540, 1495, 1444, 1357, 1199, 1022, 757, 722. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.72-7.83 (m, 5H), 8.57 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.68 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 9.31 (m, 1H), 9.35 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 9.55 (d, J = 8.1 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 122.92, 123.08, 124.94, 126.54, 127.40, 128.12, 128.22, 129.62, 129.81, 130.95, 131.23, 132.39, 132.58, 137.42, 138.37, 143.86, 145.17, 149.98, 154.62.

### ترکیب ۲,۲- دی فنیل پیریدو [b-۳,۴] پیرازین (3o)

2,3-Diphenyl pyrido[3,4-b]pyrazine 3o. Yield 91%; white solid (partial to green), mp: 160-162 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3047, 2963, 1590, 1542, 1383, 1326, 1024, 808, 696. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.34-7.55 (m, 10H), 7.99 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 8.83 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 9.60 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 157.96, 155.39, 154.49, 147.37, 143.59, 138.27, 136.31, 129.87, 129.80, 129.70, 129.44, 128.44, 121.36.

### ترکیب ۲,۲- بیس (۴- متوکسی فنیل) پیریدو [b-۳,۴] پیرازین (3p)

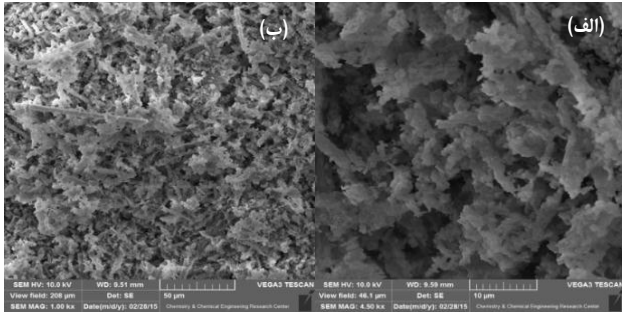
2,3-Bis(4-methoxy phenyl)pyrido[3,4-b]pyrazine 3p. Yield 84%; white solid (partial to yellow), mp: 145-147 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 2923, 1604, 1510, 1460, 1383, 1248, 1173, 1028, 835. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 3.84 (s, 6H), 6.89 (m, 4H), 7.52 (m, 4H), 7.93 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 8.77 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 9.53 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 160.91, 160.64, 157.42, 154.91, 154.18, 146.99, 143.46, 136.21, 131.47, 131.27, 130.93, 130.83, 121.21, 113.93, 55.37.

### ترکیب ۲,۲- بیس (۴- فلورو فنیل) پیریدو [b-۳,۴] پیرازین (3q)

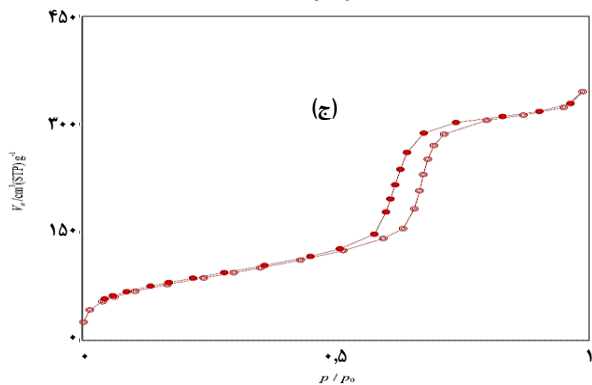
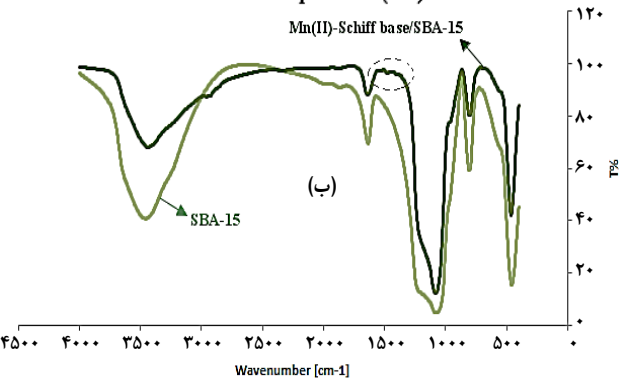
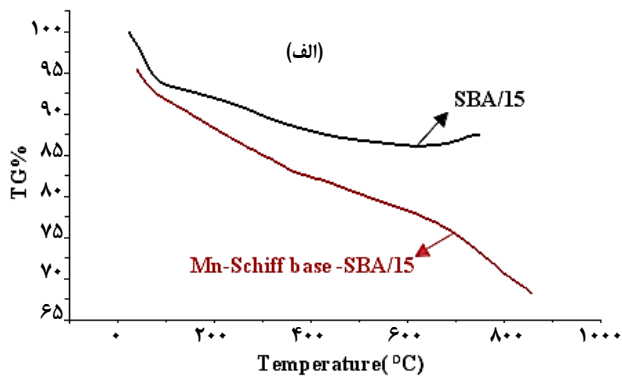
2,3-Bis(4-fluoro phenyl)pyrido[3,4-b]pyrazine 3q. Yield 92%; orange solid, mp: 132-134 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3049, 1597, 1509, 1381, 1325, 1230, 835. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.07 (m, 4H), 7.51-7.55 (m, 4H), 7.96 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.83 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 9.58 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 165.39, 165.21, 162.06, 161.88, 156.62, 154.43, 154.05, 147.56, 143.51, 136.20, 134.17, 132.01, 131.89, 131.88, 131.76, 121.25, 115.92, 115.63.

### ترکیب اسنتو [b-۱,۲] پیریدو [e-۳,۴] پیرازین (3r)

Acenaphtho[1,2-b]pyrido[3,4-e]pyrazine 3r. Yield 90%; orange solid, mp: 245-247 °C. IR (KBr) w (cm<sup>-1</sup>): 3031, 2922, 1611, 1569, 1424, 1296, 1103, 961, 830, 771. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 7.82 (m, 2H), 7.97 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 8.11 (m, 2H), 8.37 (m, 2H), 8.79 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 9.54 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 157.53, 155.28, 154.06, 147.08, 144.16, 137.17, 136.30, 130.80, 130.68, 130.62, 130.04, 129.93, 128.86, 128.79, 122.98, 122.49, 122.02.



شکل ۴- تصویر FESEM (الف) SBA-15 و (ب) Mn(II)-Schiff base/SBA-15



شکل ۵- (الف) آنالیز گرمایی مربوط به SBA-15 و Mn(II)-Schiff base/SBA-15، (ب) طیف فرورسرخ SBA-15 و Mn(II)-Schiff base/SBA-15 و (ج) منحنی همدمای جذب و واجذب نیتروژن کاتالیست Mn(II)-Schiff base/SBA-15

بسیار منظم از تخلخل‌ها، نشان دهنده یک ساختار شش ضلعی دو بعدی (۶ میلی متری) است، که با تصاویر ذکر شده در منابع مطابقت دارد [۱۶]. برای SBA-15، فاصله بین دو مرکز متوالی منافذ شش ضلعی حدود ۱۰ نانومتر، ضخامت متوسط دیوار ۳ نانومتر و قطر منافذ در حدود ۷ نانومتر برآورد شده است. در تصویر TEM در شکل ۳ ج مربوط به کاتالیست، نظم هگزاگونالی حفظ شده است. این حفظ شدن ساختار کاتالیست بعد از اصلاح SBA-15، فعالیت کاتالیستی سیستم را تضمین می‌کند. همچنین اندازه حفره‌های کاتالیست Mn(II)-Schiff base/SBA-15،  $6 \pm 0.3$  نانومتر نشان داده شده است. به منظور کسب اطلاعات درباره ریخت شناسی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد (شکل ۴). میکروسکوپ الکترونی روبشی، از مناسب‌ترین ابزار در دسترس برای آزمایش و بررسی ریخت شناسی نانو ساختارها و شناسایی آنها است. پتانسیل SEM برای بررسی سطح مواد کم نظیر بوده و دارای برتری‌های فراوانی نسبت به میکروسکوپ‌های نوری است. اگرچه تصاویر حاصل در شکل ۴، به دلیل بزرگنمایی کمتر از TEM، قادر به نشان دادن آرایه‌های شش ضلعی منظم از تخلخل‌ها و کانال‌های مرتبط نیست، اما سطح سه بعدی و ناهموار کاتالیست را به خوبی نمایش می‌دهد. هر دو تصویر SEM در شکل ۴ (الف و ب)، ساختارهای متخلخل سه بعدی درخت مانند از SBA-15 را قبل و بعد از اصلاح به خوبی نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح SBA-15 دارای ناهمواری سطح و تخلخل فراوان قبل از بارگذاری کمپلکس منگنز روی آن می‌باشد که همین خصوصیت (ناهمواری سطح و تخلخل) را بعد از بارگذاری کمپلکس دارای فلز منگنز نیز حفظ می‌کند. البته آرایه‌های شش ضلعی بسیار منظم از تخلخل‌ها در داخل این ساختارهای برگ مانند، به خوبی توسط TEM در شکل ۳ نمایش داده شده است. غلظت فلز منگنز (II) تثبیت شده بر روی SBA-15 به وسیله دستگاه جذب اتمی و پس از هضم شدن در نیتریک اسید،  $0.16$  mmol/g تعیین شد.

روش شناسایی انجام شده دیگر، آنالیز گرمایی است (شکل ۵ الف). SBA-15 در ناحیه ۱۵۰-۲۵۰ درجه سلسیوس حدود ۷ درصد (حذف آب سطحی) و در ناحیه ۶۵۰-۱۵۰ درجه سلسیوس حدود ۱۳ درصد کاهش وزن داشته است. در حالی که Mn(II)-Schiff base/SBA-15 در ناحیه ۱۰۰-۵۰ درجه سلسیوس حدود ۸ درصد (حذف آب سطحی) و در ناحیه ۶۰۰-۱۰۰ درجه سلسیوس حدود ۱۵ درصد کاهش وزن داشته است. این افزایش درصد کاهش وزن در مورد اخیر، به حضور گروه‌های آلی کمپلکس (حلقه بنزن و گروه ایمین) در ساختار کاتالیست

جدول ۱- امکان سنتزی و بهینه سازی واکنش بنزن -۱،۲- دی آمین (1a) و بنزیل (2a) به عنوان واکنش مدل

ردیف	حلال	مقدار کاتالیست (مول٪)	دما (°C)	راندمان الف و ب
۱	آب	۰	دمای اتاق	ناچیز
۲	آب	۰/۰۰۵	دمای اتاق	۳۰
۳	آب	۰/۰۱	دمای اتاق	۶۰
۴	آب	۰/۰۵	دمای اتاق	۶۰
۵	آب	۰/۰۱	۶۰	۷۰
۶	آب	۰/۰۱	۸۰	۱۰۰ (۹۹) % <sup>د</sup>
۷	هگزان	۰/۰۱	بازروانی	۳۰
۸	دی متیل فرمامید	۰/۰۱	۱۰۰	۷۴
۹	اتانول	۰/۰۱	بازروانی	۸۰
۱۰	-	۰/۰۱	۸۰	۸۲

الف) شرایط واکنش: ۱،۲- دی فنیل آمین (یک میلی مول)، بنزیل (یک میلی مول)، کاتالیست (۰-۰/۰۵ مول درصد)، حلال (۲ میلی لیتر) و زمان واکنش ۳۰ دقیقه

ب) راندمان گزارش شده توسط GC

ج) شرایط بهینه

د) راندمان پس از خالص سازی در پراوتر

تعیین شد. در ادامه سایر محصولات (3a-s) با استفاده از شرایط بهینه ساخته شدند که نتایج در جدول ۲، گزارش شده است. جدول ۲ نشان می‌دهد که واکنش پذیری آمین‌های آروماتیک و هتروآروماتیک اغلب تحت تأثیر اثرات الکترونی می‌باشد. به‌طور کلی، هرچه دانسیته الکترونی روی مولکول دی آمین بیشتر باشد، گروه‌های آمین قدرت نوکلئوفیلی بیشتری از خود نشان می‌دهند و بهتر در واکنش شرکت می‌کنند. به‌طور مثال، طبق مدخل ۲ در جدول ۲، دی آمین دارای کمبود الکترون که استخلاف الکترون کشنده نیترو دارد، آهسته‌تر واکنش می‌دهد. دی آمینوپیریدین‌ها نیز که به علت داشتن حلقه پیریدین، ذاتاً نسبت به دی آمین‌های آروماتیک دارای غنای الکترونی کمتری هستند، آهسته‌تر واکنش داده و واکنش در مدت زمان طولانی‌تر (در بیشتر موارد بالای ۲ ساعت) کامل خواهد شد (جدول ۲، موارد ۱۰-۱۸). از سوی دیگر، دی آمین‌های آروماتیک غنی از الکترون دارای گروه‌هایی مانند متیل بر روی حلقه بنزن، با راندمان بیشتری محصولات مربوطه را تولید می‌نمایند (جدول ۲، مدخل ۲).

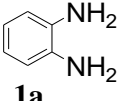
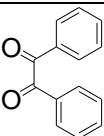
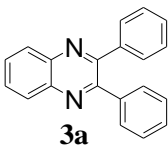
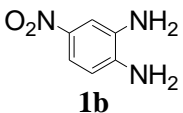
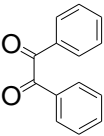
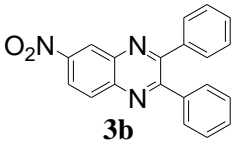
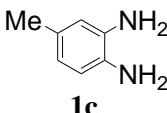
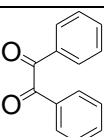
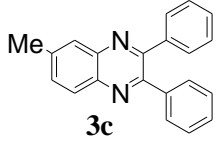
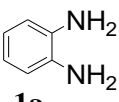
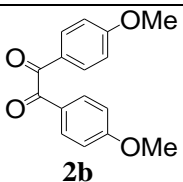
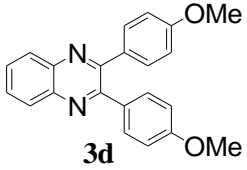
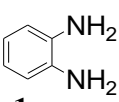
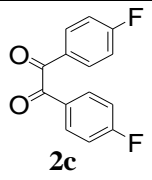
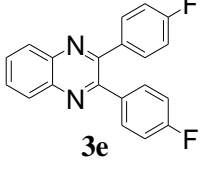
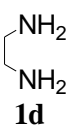
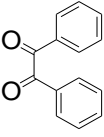
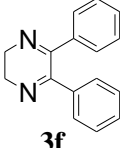
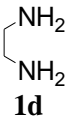
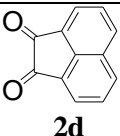

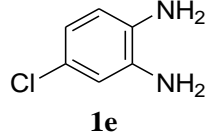
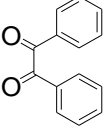
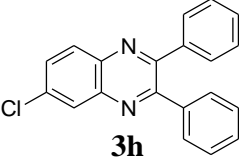
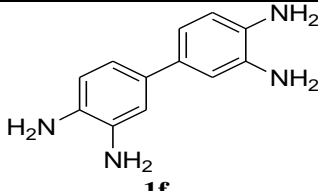
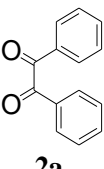
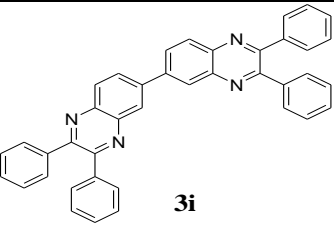
اتیلن دی آمین به‌عنوان یک دی آمین آلیفاتیک نیز واکنش‌پذیری خوبی نشان داد و محصول مورد نظر با بازده مطلوب حاصل شد (جدول ۲، مدخل ۶ و ۷).

و تخریب آنها در دمای بالا ارتباط دارد. شکل ۵ (ب)، طیف فرسوخ SBA-15 و Mn(II)-Schiff base/SBA-15 را نشان می‌دهد. در هر دو طیف، پیک قوی  $1000\text{ cm}^{-1}$  تا  $1200\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی Si-O-Si می‌باشد. همچنین پیک‌های حدود  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی O-H بستر SBA-15 می‌باشد. پیک حدود  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی C=N و H=N می‌باشد. قسمتی که با خط‌چین مشخص شده است، نشان‌دهنده حضور گروه‌های آلی بر روی بستر می‌باشد. منحنی همدمای جذب و واجذب نیتروژن مربوط به کاتالیست Mn(II)-Schiff base/SBA-15 در شکل ۵ ج نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، این کاتالیست بر اساس طبقه بندی IUPAC، منحنی همدمای IV را نشان می‌دهد. به‌طور کلی در ریز حفره‌ها، تشکیل تک لایه نیتروژن در  $P/P0 < 0.9$  رخ می‌دهد، در حالی که متراکم شدن مویرگی گاز نیتروژن در استوانه‌های مزوپورها در  $0.6 < P/P0 < 0.9$  انجام می‌شود.

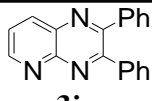
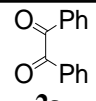
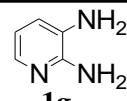
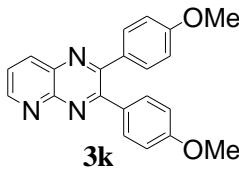
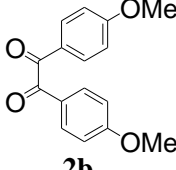
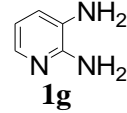
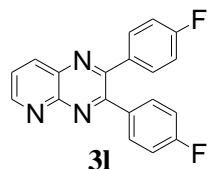
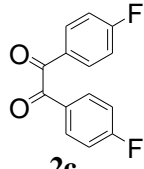
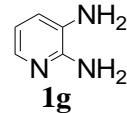
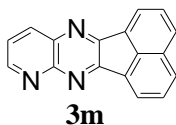
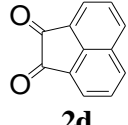
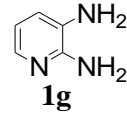
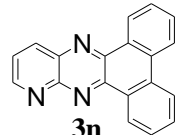
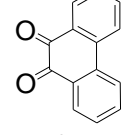
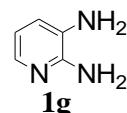
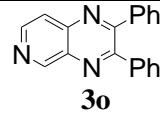
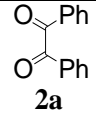
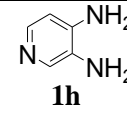
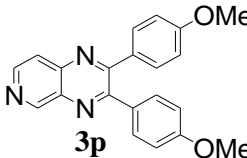
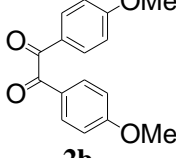
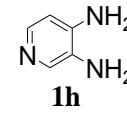
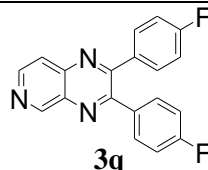
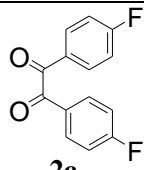
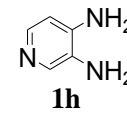
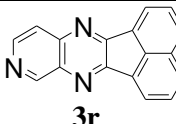
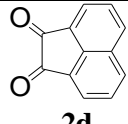
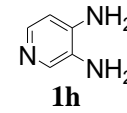
#### تهیه مشتقات کینوکسالین، پیرازین و پیریدوپیرازین

در این قسمت، واکنش تراکمی تک ظرفی آلفا دی کتون‌ها با ۱،۲- دی آلکیل و آریل آمین‌ها، و نیز با ۲،۳- دی آمینوپیریدین‌ها در حضور نانو کاتالیست منگنز (Mn(II)-Schiff base/SBA-15) در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش بنزن -۱،۲- دی آمین (1a) و بنزیل (2a) به عنوان واکنش مدل انتخاب شد. برای بهینه‌سازی این واکنش مدل، شرایط متفاوتی برای آن در نظر گرفته شد که نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. انجام واکنش در دمای اتاق، حلال آب و در غیاب کاتالیست، محصول ناچیزی را در پی داشت (جدول ۱، مورد ۱). افزایش مقدار کاتالیست، باعث افزایش راندمان واکنش در دمای اتاق شد (جدول ۱، موارد ۲-۴) و سرانجام افزایش دما تا حد ۸۰ درجه سلسیوس، راندمان واکنش را در مدت زمان ۳۰ دقیقه کامل نمود (جدول ۱، موارد ۴-۶). همچنین اثر حلال نیز بررسی شد و بهینه سازی با استفاده از حلال‌های متفاوت (قطبی پروتون دار (آب و اتانول)، قطبی بدون پروتون (دی متیل فرمامید) و غیر قطبی (n-هگزان) و بدون حلال بررسی شد (جدول ۱، موارد ۶-۱۰). همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، بیشترین راندمان در حلال آب، دمای واکنش ۸۰ درجه سلسیوس و مقدار کاتالیست ۰/۰۱ درصد مولی در مدت زمان ۳۰ دقیقه حاصل شد و همین شرایط به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شد. البته قابل ذکر است که به علت تفاوت فعالیت، بهینه سازی زمان در مورد دی آمینوپیریدین‌ها نیز بررسی شد و زمان بهینه واکنش ۹۰ دقیقه

جدول ۲- سنتز مشتقات هتروسیکل با استفاده از نانوکاتالیست Mn(II)-Schiff-base/SBA-15

ردیف	دی آمین	دی کتون	محصول	راندمان الف و ب
۱				۹۹
۲				۹۵
۳				۹۹
۴				۸۹
۵				۹۹
۶				۹۹
۷				۹۱
۸				۹۵
۹				۹۰



۹۲	 <b>3j</b>	 <b>2a</b>	 <b>1g</b>	۱۰
۸۵	 <b>3k</b>	 <b>2b</b>	 <b>1g</b>	۱۱
۹۲	 <b>3l</b>	 <b>2c</b>	 <b>1g</b>	۱۲
۹۱	 <b>3m</b>	 <b>2d</b>	 <b>1g</b>	۱۳
۹۰	 <b>3n</b>	 <b>2e</b>	 <b>1g</b>	۱۴
۹۱	 <b>3o</b>	 <b>2a</b>	 <b>1h</b>	۱۵
۸۴	 <b>3p</b>	 <b>2b</b>	 <b>1h</b>	۱۶
۹۲	 <b>3q</b>	 <b>2c</b>	 <b>1h</b>	۱۷
۹۰	 <b>3r</b>	 <b>2d</b>	 <b>1h</b>	۱۸

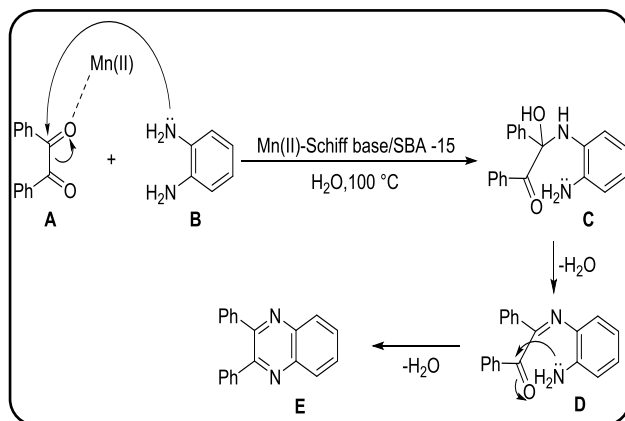
الف) شرایط واکنش: دی‌آمین (یک میلی‌مول)، دی‌کتون (یک میلی‌مول)، کاتالیست (۰/۰۱ مول درصد)، آب (۲ میلی‌لیتر) و دمای واکنش ۸۰ درجه سلسیوس است.  
ب) زمان واکنش برای موارد ۱-۸، ۳۰ دقیقه می‌باشد و برای موارد ۹ تا ۱۸، ۹۰ دقیقه می‌باشد.

دارای بازده بالاتری نسبت به گروه‌های دهنده می‌باشند (جدول ۲، موارد ۱، ۴ و ۵). بازده بالاتر در مورد ۱، ۲- دی‌کتون‌های دارای

واکنش‌پذیری ۱، ۲- دی‌کتون‌ها نیز بررسی شد و مشاهده شد که دی‌کتون‌های دارای گروه الکترون‌کشنده روی حلقه آروماتیک،

جدول ۳- قابلیت بازیابی کاتالیست Mn(II)-Schiff-base/SBA-15 در واکنش مدل (سنتر ۳، ۲- دی فنیل کینوکسالیین (۳a))

تعداد دفعات بازیابی کاتالیست	۱	۲	۳	۴	۵
راندمان (%)	۹۹	۹۸	۹۸	۹۷	۹۷



شکل ۶- مکانیسم واکنش تشکیل ۳، ۲- دی فنیل کینوکسالیین با استفاده از نانوکاتالیست دارای یون منگنز

منظم SBA-15، با موفقیت منجر به تولید نانوکاتالیست ناهمگن Mn(II)-Schiff-base/SBA-15 می‌گردد. بررسی و شناسایی به روش‌های گوناگونی مانند SEM، TGA، XRD و TEM، تشکیل این نانوکاتالیست را تأیید می‌نماید. از سوی دیگر این نانوکاتالیست در سنتز هتروسیکل‌های با ساختارهای گوناگون مانند کینوکسالیین‌ها، [1,2-b] پیرازین‌ها، پیریدو [2,3-b] پیرازین‌ها و پیریدو [3,4-b] پیرازین‌ها به روش تراکم حلقوی دی آمین‌ها و ۱،۲- دی کتون‌ها، با موفقیت عمل نموده و محصولاتی با بازده قابل قبول تولید می‌نماید. یکی از مزایای مهم این روش سنتزی استفاده از آب به عنوان حلال مورد توجه در شیمی سبز می‌باشد.

### قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه تهران قدردانی می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۰۳

گروه الکترون کشنده روی حلقه آروماتیک را می‌توان به کاهش دانسیته الکترونی روی کربن گروه کربونیل، افزایش بار مثبت جزئی روی آن و افزایش فعالیت در واکنش مورد بحث نسبت داد. دی کتون‌هایی مانند اسفتیلین -۱،۲- دی اون (اسفتوکینون) و یا ۱۰،۹- فناترن دی اون نیز در حضور دی آمین‌های مناسب در مدت زمان قابل قبول واکنش داده و مطابق مدخل‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۸ جدول ۲، محصولات چند حلقه مزدوج با بهره‌های عالی تولید می‌نمایند.

### بازیابی کاتالیست

به منظور بررسی کارایی کاتالیست Mn(II)-Schiffbase/SBA-15، بعد از کامل شدن اولین واکنش با بهره ۹۹٪، کاتالیست به‌وسیله صافی بازیابی گردید، سپس با حلال‌های آب و اتانول شسته شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک گردید. نتایج جدول (۳) نشان می‌دهد که کاتالیست مورد نظر بعد از ۵ بار بازیابی مکرر، همچنان خواص کاتالیستی خود را حفظ نموده و تغییر فاحشی در بازده واکنش مدل رخ نداده است.

### مکانیسم واکنش تراکمی و بررسی اثر نانو کاتالیست منگنز بر آن

همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شده است، از نظر مکانیسمی به نظر می‌رسد ابتدا آمین B به یکی از گروه‌های کربونیل دی کتون A که در اثر خاصیت اسید لوئیزی کاتالیست تا حدی فعال شده است، حمله کرده و با حذف یک مولکول آب، حد واسط D را به وجود می‌آورد. سپس این واسطه ایمینی مورد حمله گروه آمینی دوم قرار گرفته و هم‌زمان با خروج دومین مولکول آب، حلقه بسته شده و محصول مورد نظر E به‌دست می‌آید. بدیهی است که مانند سایر اسیدهای لوئیس، این یون فلزی در این کاتالیست نیز با برهمکنش‌های الکترونی با اکسیژن گروه کربونیل کتون، سبب سرعت بخشیدن به واکنش خواهد شد.

### نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند پیوندزنی و بارگذاری کمپلکس باز - شیف منگنز(II) بر روی شبکه هندسی هگزاگونالی

### مراجع

[۱] سلمه رسولی زاده، ملک طاهر مقصدلو، قاسم مرندی، سنتز مشتق‌های تری فنیل ایمیدازول با استفاده از پکتین

به عنوان کاتالیست سبز، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۸: ۱۳۷-۱۴۳ (۱۳۹۸).

- [۲] مهدی کلهر، سیما سمعی، سید احمد میرشکرایبی، سنتز و شناسایی نانو مزوپور منگنز دی اکسید/ژئولیت و کاربرد آن به‌عنوان یک نانو کاتالیزگر مؤثر در سنتز اتیل بنزایمیدازولیل آمینوتیو استات‌ها از طریق یک واکنش سه‌جزیی در شرایط سبز، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱(۱): ۲۷ تا ۳۷ (۱۴۰۱).
- [3] Maikhuri V.K.; Prasad A.K.; Jha A.; Srivastava S., *Recent Advances in the Transition Metal Catalyzed Synthesis of Quinoxalines: A Review*. *New Journal of Chemistry*. (2021).
- [4] Kalhor M.; Seyedzade Z., *Ni@ Zeolite-Y Nano-Porous: Preparation and Application as a High Efficient Catalyst for Facile Synthesis of Quinoxaline, Pyridopyrazine, and Indoloquinoxaline Derivatives*. *Iranian Journal of Chemistry Chemical Engineering*, **38**: 27-41 (2019).
- [5] Slowing II.; Vivero-Escoto J.L.; Trewyn B.G.; Lin VS-Y., *Mesoporous Silica Nanoparticles: Structural Design and Applications*. *Journal of Materials Chemistry*, **20**:7924-7937 (2010).
- [6] Kruk M.; Jaroniec M.; Ko C.H.; Ryou R., *Characterization of the Porous Structure of SBA-15*. *Chemistry of materials*, **12**: 1961-1968 (2000).
- [7] Huo Q.; Margolese D.I.; Stucky G.D., *Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-based Materials*. *Chemistry of Materials* **8**: 1147-1160 (1996).
- [8] Ziarani G.M.; Roshankar S.; Mohajer F.; Badiei A., *The Synthesis and Application of Functionalized Mesoporous Silica SBA-15 as Heterogeneous Catalyst in Organic Synthesis*. *Current Organic Chemistry*. **25**: 361-87 (2021).
- [۹] علی بدیعی، بهمن حسن زاده، رضا رحمانیان، سنتز سیلیکای نانو متخلخل (SBA-15) عامل دار شده با لیگاند آلی شامل گروه‌های کربوکسیلیک اسید و به کارگیری آن در حذف آلاینده صنایع آبی پروری، نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)، ۳: ۲۲-۱۵ (۱۳۹۳).
- [10] Chisem I.C.; Rafelt J.; Chisem J.; Clark J.H.; Macquarrie D.; Shieh M.T.; et al, *Catalytic Oxidation of Alkyl Aromatics Using a Novel Silica Supported Schiff base Complex*. *Chemical Communication*. **18**: 1949-1950 (1998).
- [11] Pereira J.A.; Pessoa A.M.; Cordeiro M.N.D.; Fernandes R.; Prudêncio C.; Noronha J.P.; et al, *Quinoxaline, Its Derivatives and Applications: A State of the Art review*. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **97**: 664-672 (2015).
- [12] Bardajee G.R.; Malakooti R.; Jami F.; Parsaei Z.; Atashin H., *Covalent Anchoring of Copper-Schiff base Complex into SBA-15 as a Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Pyridopyrazine and Quinoxaline Derivatives*. *Catalysis Communications*. **27**: 49-53 (2012).
- [13] Malakooti R.; Bardajee G.R.; Mahmoudi H.; Kakavand N., *Zirconium Schiff-base Complex Modified Mesoporous Silica as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Nitrogen Containing Pyrazine based Heterocycles*. *Catalysis letters*. **143**: 853-861 (2013).
- [14] Appel R., *Imin-Sauerstoff-Austauschreaktion Zwischen Bis (Iminophosphoranen) Und Diketoneniketone*. *PChemBer*. **108**: 623 (1975).
- [15] JCPDS Powder Diffraction File, *International Center for Diffraction Data*, PA: Swarthmore. (2000).
- [16] Zheng Q.; Grossardt J.; Almkhelfe H.; Xu J.; Grady B.P.; Douglas J.T.; et al, *Study of Mesoporous Catalysts for Conversion of 2, 3-Butanediol to Butenes*. *Journal of catalysis*. **354**: 182-196 (2017).