

سنتز سبز و کارآمد ترکیبات بیس (ایندولیل)متان در حضور نانوکاتالیزورهای اسیدی

مزومتخلخل تحت شرایط آسیاب گلوله‌ای

مریم خیاطی، محمدقربان دکامین*

آزمایشگاه مواد دارویی و ترکیبات هتروسیکل، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۳/۲۷

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۳/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۱۱

چکیده

در این پژوهش، روشی سبز و کارآمد جهت سنتز ترکیبات فعال زیستی بیس (ایندولیل) متان از تراکم ایندول با ترکیبات کربونیل مختلف در حضور کاتالیزور ناهمگن مزومتخلخل نانوسیلیکای عاملدار شده با گروه $-SO_3H$ (MCM-41-SO₃H) شرح داده می‌شود. سنتز بیس (ایندولیل)متان‌ها در شرایط بدون حلال و دمای اتاق در حضور کاتالیزور MCM-41-SO₃H تحت شرایط آسیاب گلوله‌ای به خوبی به پیش می‌رود. نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H حداقل چهار بار می‌تواند به صورت متوالی در شرایط بهینه واکنش تراکمی ایندول با ترکیبات کربونیل با کاهش جزئی فعالیت کاتالیزور بازیافت شده مورد استفاده قرار گیرد. تهیه محصولات با بهره‌های خوب تا عالی، نیاز به مقادیر کم کاتالیزور، انجام واکنش در زمان‌های کوتاه و در دمای محیط، قابلیت بازیافت کاتالیزور و عدم استفاده از حلال سمی در سنتز بیس (ایندولیل) متان‌ها از مزایای این روش سبز هستند.

کلمات کلیدی: کاتالیزور ناهمگن، اسید جامد نانو مقیاس، MCM-41 اصلاح شده با گروه $-SO_3H$ (MCM-41-SO₃H)، مشتقات بیس (ایندولیل)متان، تکنیک آسیاب گلوله‌ای، شیمی سبز.

۱- مقدمه

سیستم حلقه ناجور ایندول در بسیاری از فرآورده‌های طبیعی، مواد دارویی، ترکیبات شیمیایی مورد نیاز کشاورزی امروزی و ترکیبات مهم دیگر وجود دارد. بیس (ایندولیل) متان‌ها (BIMs) یک دسته مهم از ترکیبات طبیعی حاوی نیمه ایندولی هستند. بسیاری از بیس (ایندولیل)متان‌های مهم از منابع گیاهی یا دریایی به دست می‌آیند. این فرآورده‌های طبیعی از فعالیت‌های زیستی مهمی برخوردار بوده و می‌توانند به عنوان ضدتومور، ضدباکتری، آنتی‌اکسیدان و حشره‌کش به کار روند [۱-۳]. فعالیت ضد توموری بیس (ایندولیل)متان‌ها در مهار رشد سلول‌های سرطانی در بیشتر سرطان‌ها به اثبات رسیده است [۴-۱۰].

کاربردهایی دیگر از این ترکیبات در حسگرهای الکتروشیمیایی [۱۱،۱۲]، روش‌های مبتنی بر استخراج فاز جامد [۱۳] و طراحی کاتالیزورهای جدید برای سنتز ترکیبات آلی [۱۴] نیز گزارش شده است. بنا بر این با توجه به کاربرد گسترده بیس-(ایندولیل)متان‌ها در زمینه‌های مختلف، روش‌های مختلفی جهت سنتز این ترکیبات از طریق تراکم ایندول با ترکیبات حاوی گروه کربونیل در حضور کاتالیزورهای اسیدی برونشند [۱۵-۱۷] و اسیدهای لوئیس همگن [۱۸-۲۰] توسعه یافته‌اند. این سیستم‌های کاتالیزوری همگن با معایبی مانند نیاز به مقادیر زیاد بارگذاری کردن کاتالیزور، زمان واکنش طولانی، جداسازی دشوار کاتالیزور، عدم استفاده مجدد از کاتالیزور و آلودگی محیط زیست همراه هستند [۲۱]. در نتیجه استفاده از کاتالیزورهای اسیدی ناهمگن به علت سازگارپذیری بیشتر با محیط زیست، سهولت کار کردن با آنها، ماهیت غیر سمی و قابلیت استفاده مجدد در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۲۲]. کاتالیزورهای پروتوندانر جامد بسیاری مانند سیلیکا سولفوریک اسید SSA [۲۳]، ژولیت HY [۲۴]، رزین‌های FPS [۲۵]، فلوروبوریک اسید تثبیت شده بر روی بستر سیلیکاژل (HBF₄-SiO₂) [۲۶]، سدیم هیدروژن سولفات تثبیت شده بر روی بستر سیلیکاژل (NaHSO₄-SiO₂) [۲۷]، H₄SiO₁₂O₄₀ [۲۸]، H₃PW₁₂O₄₀-ZrO₂ [۲۹]، H₃PW₁₂O₄₀، TiO₂، Al₂O₃ [۳۰]، H₆P₂W₁₈O₆₂ [۳۱]، اسید فسفریک تثبیت شده بر روی بستر سیلیکاژل (H₃PO₄-SiO₂) [۳۲]، سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی بستر پلی اتیلن گلایکول (PEG-SO₃H) [۳۳]، نانو ذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با سولفونیک اسید [۳۴] و تریفلیک اسید تثبیت شده بر روی پلی‌وینیل پلی‌پیرولیدون [۳۵] در سنتر بیس(ایندولیل)متان‌ها به کار رفته‌اند. همچنین از مایعات یونی و سورفکتانت‌ها نیز به عنوان کاتالیزورهای قابل بازیافت در سنتز این ترکیبات مهم استفاده شده است [۳۶،۳۷]. از طرف دیگر، تهیه مشتقاتی از بیس(ایندولیل)متان‌ها با استفاده از آلدئیدهای حاوی دو یا سه گروه عاملی نیز گزارش شده است [۳۸].

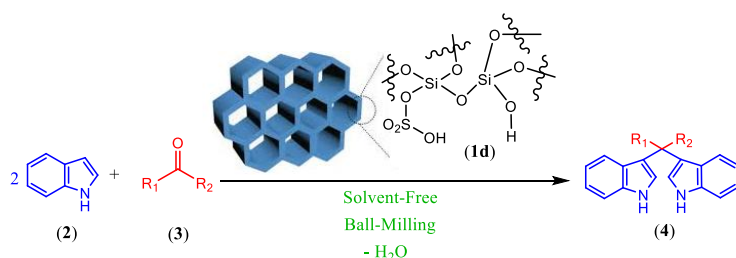
در سال‌های اخیر، استفاده از مواد مزومتخلخل بی شکل سیلیکاتی MCM-41-دارای آرایش یک بعدی از کانال‌های شش گوش، مساحت سطح بالا (> 1000 m².g⁻¹)، اندازه حفره بزرگ (تا 0.99 cm³.g⁻¹)، اندازه حفره قابل تغییر، سهولت اصلاح خواص سطحی و پایداری مناسب- به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن جهت جایگزینی سیستم‌های همگن مورد توجه قرار گرفته است [۳۹]. با این وجود، جهت غلبه بر قدرت اسیدی کم سیلیکای مزومتخلخل به عنوان کاتالیزور، جایگزین کردن اتم‌های Si با اتم‌های فلزی مانند Al [۴۰]، B یا Fe [۴۱] و یا اتصال گروه‌های اسیدی برونشند مانند SO₃H- بسیار سودمند است [۴۲-۴۴]. از طرف دیگر، استفاده از آسیاب گلوله‌ای یک تکنیک صنعتی-آزمایشگاهی است که عمدتاً برای آسیاب کردن و تهیه مخلوط‌های پودری با اندازه ذرات یکنواخت در یک محدوده معین از مواد مختلف در غیاب هر گونه حلالی به کار می‌رود [۴۷]. با گسترش علاقمندی‌ها در زمینه شیمی سبز و به تبع آن انجام واکنش‌های شیمیایی در شرایط بدون حلال، استفاده از این

¹Silica Sulfuric Acid

²p-(ω-Sulfonic-Perfluoroalkylated)Polystyrene Resins

تکنیک برای انجام واکنش‌های شیمیایی با بهره‌های بالا در دمای محیط و طی زمانهای کوتاه برای سنتز مواد آلی، آلی فلزی و معدنی بسیار مورد توجه محققین شیمی و مهندسی شیمی قرار گرفته است [۴۸-۵۲].

بررسی متون علمی نشان می‌دهد که کاربرد ترکیبات سیلیکای مزومتخلخل عامل‌دار شده مانند پلی (۴-استایرن سولفونیل پرفلورو بوتیل سولفونیل) (ایمید) (PSFSI) تثبیت شده بر روی بستر SBA-15 (PSFSI/SBA-15) [۵۴] و SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های اسیدی برونشده $\text{SO}_3\text{H}-(\text{SBA}-15/\text{SO}_3\text{H})$ [۵۵] برای سنتز بیس(ایندولیل) متان‌ها گزارش شده است ولی این روش‌ها به ترتیب نیازمند حلال‌هایی مانند CH_2Cl_2 و $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ هستند. در یکی از جدیدترین روش‌ها توسعه داده شده توسط گروه تحقیقاتی ما از سیلیکای حاوی گروه‌های آلی ایزوسیانات متناوب مزومتخلخل متصل به پروپیل سولفونیک اسید $(\text{PMO}-\text{ICS}-\text{PrSO}_3\text{H})$ به عنوان یک کاتالیزور نانومتخلخل کارآمد جهت سنتز بیس(ایندولیل) متان‌ها استفاده شده است اما در آن از محیط واکنش اتانول تحت شرایط بازروانی استفاده شده است [۵۶]. در پژوهش حاضر، سنتز بیس(ایندولیل) متان‌ها (۴) از تراکم ایندول (۲) و ترکیبات کربونیل (۳) در حضور نانوکاتالیزور اسیدی جامد ناهمگن MCM-41-SO₃H استفاده شده با گروه اسیدی برونشده $\text{SO}_3\text{H}-(\text{MCM}-41-\text{SO}_3\text{H})$ (۱) تحت شرایط آسیاب گلوله‌ای در زمان واکنش کوتاه‌تر، بهره بالاتر و شرایط دوستدار محیط زیست انجام شده است (طرح‌واره ۱).



طرح‌واره ۱. سنتز بیس(ایندولیل) متان‌ها از تراکم ایندول و ترکیبات کربونیل در حضور نانوکاتالیزور اسیدی جامد ناهمگن MCM-41-SO₃H تحت شرایط آسیاب گلوله‌ای.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده از قبیل آلدهیدها، کتون‌ها، ایندول و مواد لازم برای تهیه کاتالیزورها از شرکت‌های شیمیایی Merck و یا Aldrich خریداری شدند و همان‌طور که دریافت شده بودند مورد استفاده قرار گرفتند، به استثنای آلدهیدهای مایع که قبل از استفاده تقطیر شدند. حلال‌های لازم از شرکت شیمیایی Merck خریداری شدند و همان‌طور که دریافت شده بودند مورد استفاده قرار گرفتند. آزمایش کروماتوگرافی لایه نازک^۴ (TLC) بر روی صفحه آلومینیومی 60F-254 و سیلیکاژل به ضخامت

³ Propylsulfonic Acid-Anchored Isocyanurate-based Periodic Mesoporous Organosilica

⁴Thin Layer Chromatography

۰/۲ میلی‌متر انجام گردید. از لامپ UV با طول موج 254 nm برای مشاهده ورقه های TLC بسط داده شده استفاده شد. دستگاه آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی Retch MM 2000 جهت سنتز بیس(ایندولیل) متان‌ها تحت شرایط بدون حلال به کار رفته است. نقاط ذوب با استفاده از دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شدند و تصحیح نشده اند. طیف FTIR محصولات با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز Shimadzu FT-IR 8400s و Nicolet 800 FT-IR به صورت قرص KBr به دست آمده است. تصاویر SEM با استفاده از دستگاه JEOL مدل JEM 6300 بدست آمدند. طیف های $^1\text{H NMR}$ با استفاده از دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته BRUKER AC 100 تهیه شدند. همه محصولات بیس(ایندولیل) متان‌ها ترکیبات شناخته شده هستند و شناسائی آنها با مقایسه نقطه ذوب آن‌ها با متون علمی صورت گرفته است. نانوکاتالیزورهای اسیدی جامد ناهمگن (الف-۵) مطابق روش کار عمومی توصیف شده در مقالات قبلی گروه تحقیقاتی ما تهیه و پس از فعالسازی مورد شناسائی قرار گرفتند [۴۶-۳۹،۴۱،۴۲].

۲-۲- روش عمومی سنتز بیس(ایندولیل) متان‌ها (۴) در حضور کاتالیزور مزومتخلخل MCM-41 عاملدار شده با

گروه اسیدی برونشدد $\text{SO}_3\text{H}-\text{MCM-41-SO}_3\text{H}$ ، (۵) در شرایط بدون حلال با استفاده از آسیاب گلوله‌ای

در محفظه‌ی ۱۰ mL آسیاب گلوله‌ای دارای دو گلوله‌ی ساچمه‌ای، مقدار ۰/۵ میلی مول از ترکیب کربونیل (۳) و ۱۰ میلی گرم $\text{MCM-41-SO}_3\text{H}$ (۵) قرار داده شد. سپس ۱/۰ میلی مول ایندول (۲) به مخلوط بدست آمده اضافه شد. مخلوط حاصل در دمای اتاق به مدت زمان مشخص شده در جدول ۲ تحت عمل سایش در شرایط بدون حلال با استفاده از آسیاب گلوله‌ای قرار گرفت. پیشرفت واکنش با انجام آزمایش TLC در فواصل زمانی ۵ دقیقه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. جهت جداسازی کاتالیزور بعد از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش را در اتیل استات گرم (۳ mL) شناور کرده و پس از صاف کردن کاتالیزور روی صافی در دو نوبت با ۴ میلی‌لیتر اتیل استات گرم شستشو داده شد. سپس محلول زیر صافی دو بار به ترتیب با ۵ میلی‌لیتر محلول سیر شده NaHSO_3 و دو مرتبه با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شد. آنگاه فاز آلی جدا شده و با Na_2SO_4 خشک می‌شود و به آن قطره قطره n-هگزان اضافه می‌شود تا بلورهای بیس (ایندولیل)متان مورد نظر به دست آید. در غیر این صورت، جهت خالص سازی بعضی از مشتق‌ها از یک ستون کروماتوگرافی کوچک سیلیکاژل و مخلوط حلال شوینده n-هگزان/اتیل استات (۲:۱) استفاده می‌شود.

۲-۲-۱- اطلاعات فیزیکی و شناسائی ترکیب ۳،۳-بیس(ایندولیل)فنیل متان (الف، جدول ۳. داده ۱)

جامد قرمز کمرنگ؛ بهره ۹۴٪؛ نقطه ذوب $144 - 142$ °C (متون علمی: $142 - 140$ °C)؛ [۵۷]؛

FTIR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ = 741, 1092, 1334, 1456 (C=N), 1494, 2854 (Ar-CH), 2925 (Ar-CH), 3053 (Ar-H), 3406 (NH). $^1\text{H NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) = 5.88 (1H, s, Ar-CH), 6.59 (2H, s), 6.79 - 7.55 (13H, m), 7.78 (2H, br s, NH).

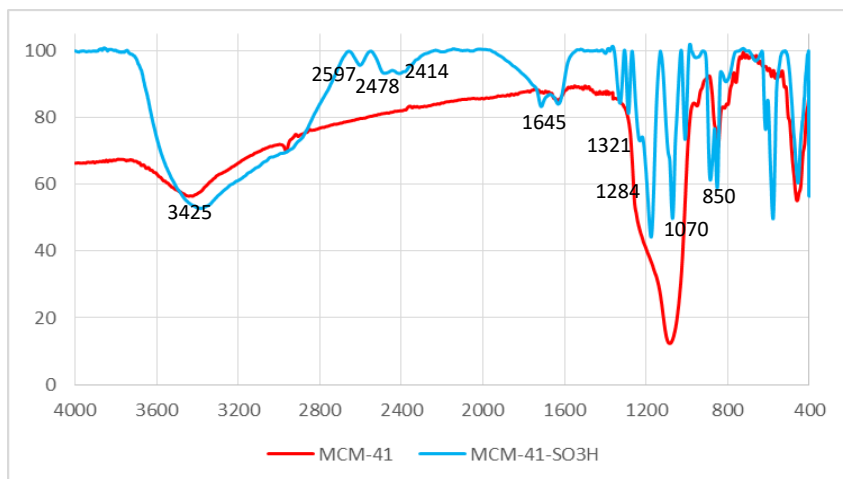
۲-۲-۲- اطلاعات فیزیکی و شناسائی ترکیب ۳،۳-بیس(ایندولیل)-۴-متیل فنیل متان (۴، و، جدول ۳. داده ۶)

جامد قرمز کمرنگ؛ بهره ۹۰٪؛ نقطه ذوب $99 - 97^\circ\text{C}$ (متون علمی: $95 - 97^\circ\text{C}$ [۵۸])؛

$\tilde{\nu}$ = 741, 776, 1009, 1090, 1216, 1336, 1456 (C=N), 1509, 2854 (Ar-CH), 2921 (Ar- FTIR (KBr, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ CH), 3045 (Ar-H), 3402 (NH). $^1\text{H NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) = 2.35 (3H, s), 5.88 (1H, s, Ar-CH), 6.66 (2H, s), 6.95 - 7.74 (12H, m), 7.89 (2H, br s, NH).

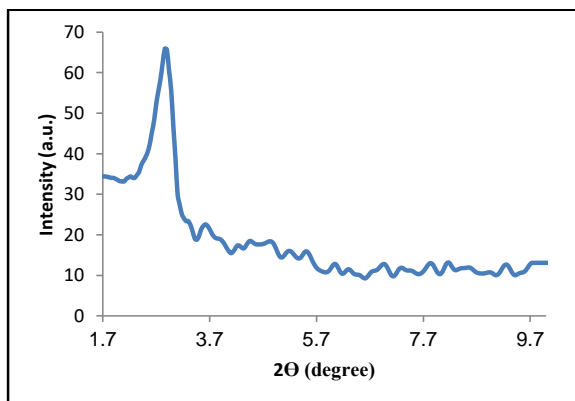
۳- نتایج و بحث

نانوکاتالیزورهای اسیدی جامد ناهمگن بر پایه MCM-41 (الف-د)، M = B, Al, Fe; M/Si = (الف-د)، M-MCM-41 (M = B, Al, Fe; M/Si = (الف-د)، MCM-41 (الف-د)، پس از تهیه و فعالسازی مورد شناسائی قرار گرفتند [۳۹، ۴۱، ۵۹-۶۳]. از آنجا که بهترین نتایج با MCM-41 عاملدار شده با گروه اسیدی برونشستد SO_3H -MCM-41 (د) بدست آمدند، در ادامه شواهد شناسائی آن بررسی می‌شوند. طیف FTIR مربوط به مقایسه MCM-41 و $\text{MCM-41-SO}_3\text{H}$ (د) در شکل ۱ نشان داده شده است. نوار پهن در ناحیه $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای هیدروژنی بی‌شمار گروه‌های SO_3H - و Si-OH (سیلانول) و نوارهای جذبی ظاهر شده در 1321 و 1284 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه SO_3H - نسبت داده می‌شوند. به علاوه، نوارهای جذبی ظاهر شده در 1070 و 840 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه Si-O-Si مرتبط هستند [۴۱-۴۳، ۴۱-۳۹، ۵۹-۴۶].



شکل ۱- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) پیش ماده MCM-41 (نمودار قرمز) و نانوکاتالیزور مزومتخلخل MCM-41 عاملدار شده با گروه اسیدی برونشند SO_3H (MCM-41-SO₃H، نمودار آبی).

از طرف دیگر، الگوی XRD ماده مزومتخلخل MCM-41-SO₃H (د) در شکل ۲ نشان داده شده است. وجود فقط یک پیک شاخص در مقادیر زاویه‌ای 2θ کمتر از $3/7^\circ$ دلیلی بر آمورف بودن ساختار دیواره های کانال‌های شش ضلعی ماده مزومتخلخل MCM-41 است. از طرف دیگر، نبود هر گونه پیک دیگری در مقادیر زاویه‌ای 2θ بالاتر تأیید کننده یافته فوق است. لازم به ذکر است که محل پیک در مقدار زاویه‌ای پایین 2θ به طول زنجیره‌ی کربنی ماده‌ی فعال سطحی وابسته است که به عنوان قالب تشکیل دهنده‌ی تهیه MCM-41 به کار می‌رود [۴۱-۳۹، ۴۶-۶۳].



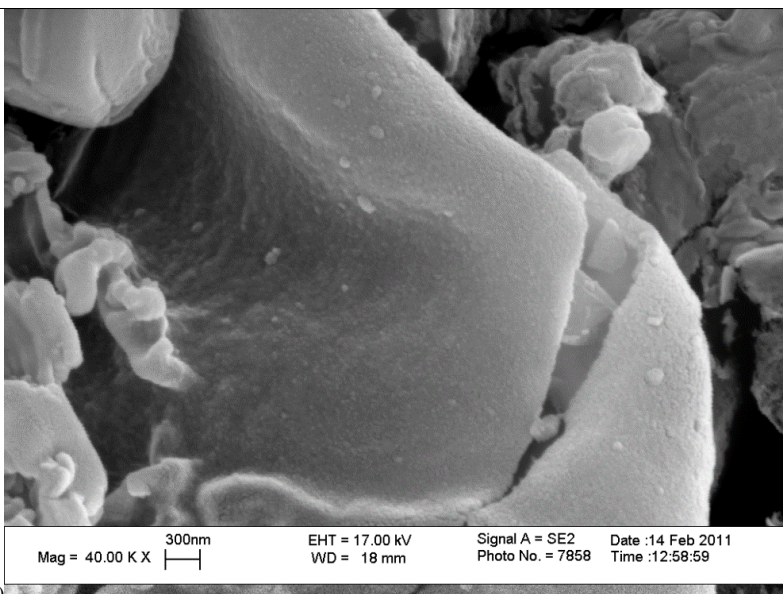
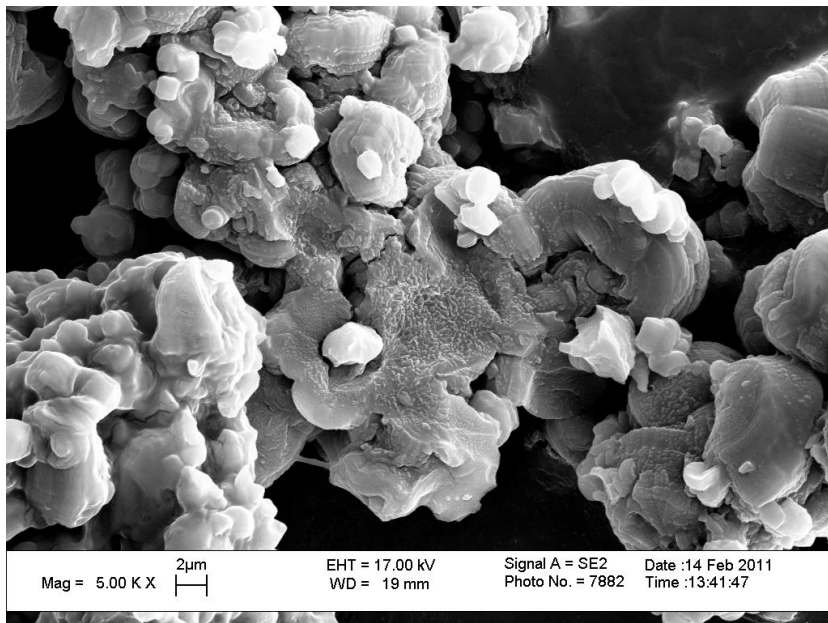
شکل ۲- الگوی XRD نانوکاتالیزور مزومتخلخل MCM-41 عاملدار شده با گروه اسیدی برنشتند (MCM-41-SO₃H) -SO₃H. (۵۱).

Commented [d1]: الگوی Xrd بستر اضافه شده و به صورت مقایسه ای تفسیر شود

جستجو در متون علمی نشان می‌دهد که نانوذرات سیلیکای نانومقیاس MCM-41 دارای ریخت‌شناسی دانه ای منظم کروی متمایل به بیضوی است [۶۴]. در اثر پیوندزنی گروه‌های اسیدی SO₃H بر روی سطح کانالهای شش ضلعی کاتالیزور، نانوذرات حاصل ساختار لایه‌ای فشرده به خود می‌گیرند. در عمل، تصاویر SEM حاصل از نانوکاتالیزور مزومتخلخل MCM-41 عاملدار شده با گروه اسیدی برنشتند (MCM-41-SO₃H) -SO₃H، ابعاد نانومتری و ریخت‌شناسی آن را بدون کلوخه‌ای شدن قابل ملاحظه را نشان می‌دهند (شکل ۳). از طرف دیگر، غلظت گروه‌های اسیدی SO₃H بر روی بستر سیلیکای نانومقیاس از طریق تیتراسیون، با استفاده از باز NaOH در حضور شناساگر فنل فتالین، برابر با ۳۴/۲۳ میلی مول بر گرم از MCM-41-SO₃H بدست آمد [۴۳]. به طور یقین، این مقدار از گروه‌های اسیدی در واحد جرم مربوط به پیوندزنی گروه‌های اسیدی SO₃H بر روی سطح کانالهای شش ضلعی کاتالیزور -MCM-41 است.

Commented [d2]: برای اثبات حضور گوگرد آنالیز عنصری یا Edx انجام شود و درصد عناصر موجود گزارش شود

(الف)



(ب)

شکل ۳- تصاویر SEM نانوکاتالیزور مزومتلخل MCM-41 عاملدار شده با گروه اسیدی برونشده $(MCM-41-SO_3H)-SO_3H$ (د)

به ترتیب با بزرگنمایی دو میکرومتر (الف) و ۳۰۰ نانومتر (ب).

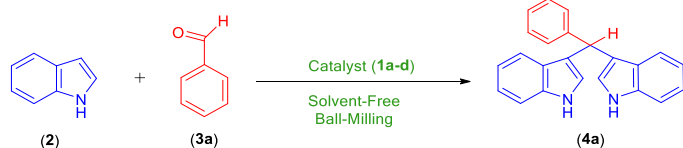
تصویر Commented [d3]:
SEM
بستر اضافه شده و به صورت مقایسه ای تفسیر شود
چه تفاوتی بعد از اضافه شدن گروه عاملی ایجاد میشود

در ادامه، واکنش ایندول (۲) با بنزالدهید (۳الف) جهت تعیین شرایط بهینه به عنوان واکنش مدل در شرایط بدون حلال با استفاده از آسیاب گلوله‌ای، انتخاب شد. مشاهده شد که در غیاب کاتالیزور حتی بعد از ۶۰ دقیقه آسیاب گلوله‌ای هیچ محصولی به دست نمی‌آید (جدول ۱، داده اول). به طرز جالبی، به هنگام استفاده از نانوکاتالیزورهای اسیدی B-MCM-41 (الف)، Al-MCM-41 (ب)، Fe-MCM-41 (ج) و MCM-41-SO₃H (د) تحت شرایط بدون حلال و در آسیاب گلوله‌ای در دمای محیط، بهره محصول دلخواه ۳،۳- (فنیل متیلن) بیس (۱H- ایندول) (الف) به میزان قابل توجهی افزایش یافت (جدول ۱، داده‌های ۲-۶). در این میان، نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (د) با بارگذاری کمتر در مقایسه با نانوکاتالیزورهای مشابه بعدی بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور با استفاده از این نانوکاتالیزور اسیدی صورت گرفت (جدول ۱، داده‌های ۶-۸). مقدار بهینه‌ی نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (د)، ۱۰ میلی‌گرم به ازای ۱/۰ میلی‌مول از ایندول (۲) با جداسازی بهره ۹۴٪ تعیین شد (جدول ۱، داده ۷). در واقع، هر دو مقدار بیشتر (۲۰ میلی‌گرم، جدول ۱، داده ۶) و کمتر (۵ میلی‌گرم، جدول ۱، داده ۸) از نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (د) منجر به تشکیل محصول دلخواه ۴الف به ترتیب با بهره‌ی کمتر ۸۵ و ۷۰٪ شدند (جدول ۱، داده‌های ۶ و ۸). به هنگام افزایش مقدار کاتالیزور به ۲۰ میلی‌گرم، کاهش بهره محصول دلخواه ۴الف می‌تواند به علت دimer شدن و نهایتاً پلی‌مری شدن بیشتر ایندول (۲) تحت شرایط غلظت بالاتر اسیدی باشد.

Commented [d4]: میلی مول H+ گزارش شود یا درصد مولی اسیدی

جدول ۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش برای تراکم ایندول (۲) و بنزالدهید (۳الف) در حضور کاتالیزور مزومتخلخل MCM-41 (د)

اصلاح شده در شرایط بدون حلال با استفاده از آسیاب گلوله‌ای (ف)



داده	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (میلی‌گرم)	زمان (دقیقه)	بهره (درصد) (ب)
۱	-	-	۶۰	-
۲	B-MCM-41 (الف)	۵۰	۴۰	۸۰
۳	B-MCM-41 (الف)	۲۰	۴۰	۴۰
۴	Al-MCM-41 (ب)	۵۰	۴۰	۷۵

خیاطی و دکامین

سنتر سبز و کارآمد ترکیبات بیس(ایندولیل)متان در حضور نانوکاتالیزورهای اسیدی ...

-	۴۰	۵۰	Fe-MCM-41 (ج۱)	۵
۸۵	۱۰	۲۰	MCM-41-SO ₃ H (د۱)	۶
۹۴	۱۰	۱۰	MCM-41-SO ₃ H (د۱)	۷
۷۰	۱۵	۵	MCM-41-SO ₃ H (د۱)	۸

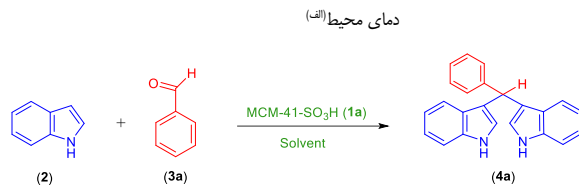
(الف) شرایط واکنش: ایندول (۲، ۱ میلی مول)، بنزآلدهید (۳الف، ۰/۵ میلی مول)، بدون حلال، آسیاب گلوله‌ای، دمای محیط.

(ب) بهره محصول جدا شده.

Commented [d5]: بهره محصول در حضور کاتالیست و بدون استفاده از آسیاب گلوله ای چقدر است؟

در گام بعدی، جهت مطالعه‌ی اثر حلال در واکنش مدل سنتر ۳،۳- (فنیل متیلن) بیس (۱H- ایندول) (۴الف)، اثر حلال‌های آلی و آب با استفاده از نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (د۱) بر پیشرفت واکنش تحت شرایط همزدن مغناطیسی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. در میان حلال‌های به کار رفته، استونیتریل به عنوان بهترین محیط مناسب برای واکنش آلکیل‌دار شدن فریدل-کرافتس ایندول (۲) با بنزآلدهید (۳الف) بدست داد. با این وجود، استونیتریل در مقایسه با شرایط بدون حلال با استفاده از آسیاب گلوله‌ای به زمان طولانی‌تر ۲ ساعته نیاز داشت (جدول ۱، داده ۷ و جدول ۲، داده ۵).

جدول ۲- اثر حلال‌های مختلف بر پیشرفت واکنش واکنش ایندول (۲) با بنزالدهید (۳الف) در حضور کاتالیزور MCM-41-SO₃H (۵۱) در



داده	حلال	زمان (ساعت)	بهره (درصد) ^(ب)
۱	دی‌کلرومتان	۲	۸۸
۲	اتانول	۶	۴۰
۳	تترا هیدرو فوران	۶	۴۰
۴	تولونن	۶	۷۰
۵	استونیتریل	۲	۹۰
۶	استون	۲	۴۰
۷	دی‌متیل سولفوکسید	۲	-
۸	آب	۶	۳۰
۹	اتیل استات	۲	۸۶

(الف) شرایط واکنش: ایندول (۲، ۱ میلی‌مول)، بنزالدهید (۳الف، ۰/۵ میلی‌مول)، کاتالیزور MCM-41-SO₃H (۵۱، ۱۰ میلی‌گرم)، حلال

(۲/۵ میلی‌لیتر)، هم خوردن، دمای محیط.

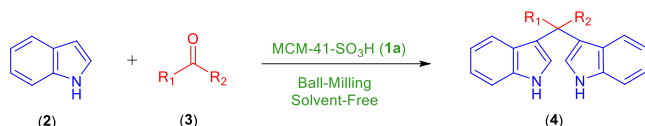
(ب) بهره محصول جدا شده.

به‌منظور گسترش دامنه و کاربرد عملی این کاتالیزور و روش، بعد از انتخاب MCM-41-SO₃H (۵۱) به عنوان مناسب‌ترین کاتالیزور و روش آسیاب گلوله‌ای به عنوان بهترین روش برای سنتز بیس(ایندولیل)متان‌ها ۴ تحت شرایط بدون حلال و در دمای محیط، واکنش تراکم ترکیبات کربونیل دیگر (۳ب-ل) با ایندول (۲) نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بخش از مطالعات در جدول ۳ آورده شده است. به طور کلی، مشتقات آلدهیدی دارای گروه‌های الکترون کشنده (۳ب-ه) به زمان واکنش کمتری در مقایسه با مشتقات دارای گروه‌های الکترون دهنده (۳و-ح) نیاز دارند. همچنین

آلدهیدهای مستعد پلیمرشدن مانند فورفورال (۳ط)، بیس(ایندولیل)متان معادل ۴ط را با بهره بالائی در شرایط بهینه بدست داد (جدول ۲، ۹۵۵۹). از طرف دیگر، مشتقات کتونی ۳ی-ل به دلیل کاهش فعالیت شیمیایی از یکسو و ممانعت فضائی از سوی دیگر نیازمند زمان بیشتر برای انجام واکنش بوده و یا بهره‌های کم و یا ناچیزی از بیس(ایندولیل)متان‌های معادل ۴ی-ل را به دست می‌دهند (جدول ۲، داده‌های ۱۰-۱۲).

جدول ۳- واکنش آلکیل دار شدن ایندول (۲) با ترکیبات کربونیل مختلف (۳الف-ل) در حضور کاتالیزور MCM-41-SO₃H تحت شرایط بدون

حلال با استفاده از آسیاب گلوله‌ای در دمای محیط^(الف)



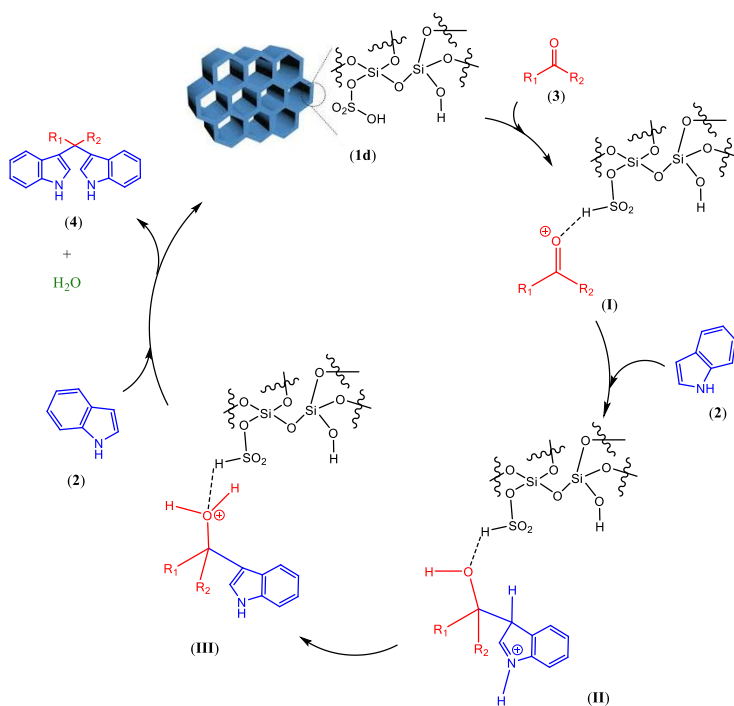
مرجع	(°C)	نقطه ذوب (°C)	بهره (درصد) ^(ب)	زمان (دقیقه)	محصول	ترکیب کربونیل (۳)	داده
					(۴)		
	۱۴۰-۱۴۳	۱۴۲-۱۴۴	۹۴	۱۰	(الف۴)	بنزآلدئید (الف۳)	۱
	۲۱۷-۲۱۹	۲۲۰-۲۲۲	۹۲	۵	(ب۴)	۴-نیترو بنزآلدئید (ب۳)	۲
	۲۲۰-۲۲۲	۲۱۹-۲۲۱	۸۵	۵	(ج۴)	۳-نیترو بنزآلدئید (ج۳)	۳
	-	۲۱۴-۲۱۵	۹۰	۵	(د۴)	۴-سیانو بنزآلدئید (د۳)	۴
	۷۸-۸۰	۷۹-۸۱	۹۱	۵	(ه۴)	۴-کلرو بنزآلدئید (ه۳)	۵
	۹۵-۹۷	۹۷-۹۹	۹۰	۱۰	(و۴)	۴-متیل بنزآلدئید (و۳)	۶
	۱۱۹-۱۲۱	۱۲۰-۱۲۲	۸۷	۱۵	(ز۴)	۴-هیدروکسی بنزآلدئید (ز۳)	۷
	۱۰۳-۱۰۴	۱۰۴-۱۰۶	۸۵	۱۵	(ح۴)	سالیسیل آلدئید (ح۳)	۸
	> ۳۰	> ۳۰	۹۰	۱۰	(ط۴)	فورفورال (ط۳)	۹
	۱۶۷-۱۶۸	۱۶۸-۱۷۰	۳۰	۹۰	(ی۴)	استون (ی۳)	۱۰
	۱۶۳-۱۶۵	۱۶۲-۱۶۴	۷۰	۳۰	(ک۴)	سیکلوهگزانون (ک۳)	۱۱
	-	-	-	۶۰	-	استوفنون (ل۳)	۱۲

^(الف) شرایط واکنش: ایندول (۲، ۱ میلی مول)، ترکیب کربونیل (۳، ۰/۵ میلی مول)، کاتالیزور MCM-41-SO₃H (۱۰/۵۱ میلی گرم)، بدون حلال،

آسیاب گلوله‌ای، دمای محیط.

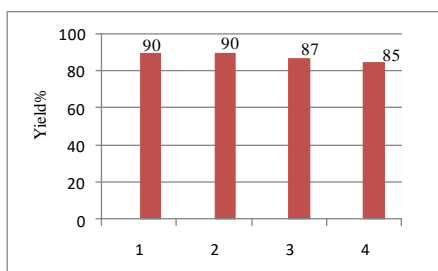
^(ب) بهره محصول جدا شده.

با توجه به مشاهدات صورت گرفته، مکانیسم ارائه شده در طرحواره ۲ برای کاتالیز کردن واکنش تراکم ایندول (۲) با ترکیبات کربونیل ۳ توسط نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (۵۱) پیشنهاد می‌شود. نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (۵۱) خاصیت اسیدی برونشده قوی دارد و از طریق پروتون اسیدی خود، اکسیژن گروه کربونیل ۳ را فعال کرده و حد واسط (I) را به وجود می‌آورد. در ادامه، با افزایش یک مولکول ایندول (۲) بر روی حد واسط (I)، حد واسط (II) تشکیل می‌شود که به نوبه خود پس از فعالسازی با نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (۵۱) در مرحله بعد با حمله مولکول دوم ایندول (۲) حد واسط (III) را تولید می‌کند. نهایتاً با حذف یک مولکول آب در حضور نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (۵۱)، محصول دلخواه بیس(ایندولیل)متان ۴ به دست می‌آید و کاتالیزور مجدد در چرخه کاتالیزوری قرار می‌گیرد تا به تدریج واکنش تراکم ایندول با ترکیبات کربونیل کامل شود.



طرح‌واره ۲- مکانیسم واکنش تراکم ایندول (۲) با ترکیبات کربونیل ۳ در حضور نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (۵۱).

یکی از مزایای مهم کاتالیزورهای ناهمگن، امکان جداسازی آسان آنها از مخلوط واکنش و استفاده مجدد در واکنش‌های بعدی است. به این منظور، نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H (۵۱) تازه تهیه شده پس از هر بار استفاده در واکنش مدل، صاف شده و به ترتیب در اتیل استات و n-هگزان به مدت نیم ساعت معلق شد. جامد حاصل پس از جداسازی از حلال‌های مذکور در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت خشک شد. کاتالیزور بازیافت شده تا سه بار دیگر در واکنش مدل مورد استفاده قرار گرفت که کارایی آن در شکل ۴ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که کاهش فعالیت نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H پس از هر بار استفاده بسیار جزئی است.



شکل ۴- قابلیت بازیافت

کاتالیزور MCM-41-SO₃H

در واکنش مدل تحت شرایط بدون حلال با استفاده از آسیاب گلوله‌ای در دمای محیط.

به‌منظور نشان دادن مزایا و شایستگی روش مورد بررسی در این تحقیق، نتایج حاصل از چند روش اخیر برای سنتز ترکیب مدل ۴الف در جدول ۴ با هم مقایسه شده‌اند. اطلاعات ارائه شده در جدول ۴ به روشنی نشان می‌دهند که روش ابداعی حاضر از مزایایی مانند بهره بالای محصول دلخواه و جلوگیری از پلیمر شدن ایندول، زمان کوتاه واکنش، سادگی جداسازی محصول از کاتالیزور، کم بودن تعداد مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن و عدم استفاده از حلال‌های بسیار سمی برخوردار است.

جدول ۴- مقایسه شرایط واکنش برای تراکم ایندول (۲) و بنزالدهید (۳الف) در حضور کاتالیزورهای مختلف

Commented [d6]: جدولی برای مقایسه فعالیت کاتالیست مورد نظر با کاتالیست‌های گزارش شده جدید در سنتز بیس ایندولها اضافه شود

Commented [d7]: برای اثبات ثابت ماندن ساختار کاتالیست آنالیز XRD or FESEM از کاتالیست بازیافت شده اضافه شود.

سنتز سبز و کارآمد ترکیبات بیس(ایندولیل)متان در حضور نانوکاتالیزورهای اسیدی ...

خیاطی و دکامین

داده	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	حلال / دما (°C)	زمان (دقیقه)	بهره (درصد) [مرجع]
۱	PMO-ICS-Pr-SO ₃ H	۲۰	اتانول / بازروانی	۴۵	[۵۶] ۹۰
۲	شلتوک برنج تثبیت شده بر روی آهن(III) کلرید	۱۵۰	اتانول / ۸۰	۴۰	[۶۵] ۹۶
۳	PSFSI/SBA-15	۵۸	دی کلرومتان / دمای محیط	۱۸۰	[۵۴] ۹۵
۴	SBA-15/SO ₃ H	۱۰۰	کربن تتراکلرید	۲۴ ساعت	[۵۵] ۵۲
۵	[DABCO-H][HSO ₄]	۲۱	بدون حلال / دمای محیط	۱۲۰	[۶۶] ۹۱
۶	آلومینوسیلیکات	۵۰	متانول / بازروانی	۳۶۰	[۶۷] ۸۴
۷	۳-متیل-۱-ایمیدازولیوم سولفونیک اسید آهن (III) کلرید	۱۸	اتیل استات / دمای محیط	۶۰	[۶۸] ۹۷
۸	MCM-41-SO ₃ H	۵	بدون حلال / دمای محیط	۱۰	[۹۴] کار حاضر]

۴- نتیجه گیری

در مجموع، مشتقات بیس(ایندولیل)متان از ایندول و ترکیبات کربونیل برای اولین بار در حضور نانوکاتالیزور MCM-41-SO₃H تحت شرایط بدون حلال در دمای محیط با استفاده از آسیاب گلوله‌ای تهیه شده‌اند. کاتالیزور ناهمگن مزومتخلخل MCM-41-SO₃H به علت دارا بودن حفره‌های منظم و مساحت سطح بالا و همچنین پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسب به خوبی واکنش بین دو جزء ایندول و ترکیبات کربونیل را در شرایط بدون حلال کاتالیز می‌کند. بهره‌های خوب تا عالی، مدت زمان کوتاه، انجام واکنش در شرایط سازگار با محیط زیست و امکان بازیابی کاتالیزور و استفاده مجدد آن از مزایای مهم این روش جدید بوده که آن را به یک روش کارآمد برای سنتز مشتقات بیس(ایندولیل)متان در مقایسه با سایر روشها تبدیل می‌کند.

۵- تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مالی شورای پژوهشی دانشگاه علم و صنعت ایران در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین از حمایت‌های مالی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ریاست جمهوری در انجام این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

۶- مراجع

- [1] M. Shiri, M. A. Zolfigol, H. G. Kruger and Z. Tanbakouchian, *Chem. Rev.* **110** (2010) 2250.
- [2] P. J. Praveen, P. S. Parameswaran and M. S. Majik, *Synthesis* **47** (2015) 1827-1837.
- [3] S. M. Mandal, R. Pegu, W. F. Porto, O. L. Franco and S. Pratihari, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **27** (2017) 2135-2138.
- [4] H. E. Qu, C. Xiao, N. Wang, K. H. Yu, Q. S. Hu and L. X. Liu, *Molecules* **16** (2011) 3855.
- [5] M. York, M. Abdelrahim, S. Chintharlapalli, S. D. Lucero, and S. Safe, *Clinic. Cancer Res.* **13** (2007) 6743-6752.
- [6] N. Ichite, M. B. Chougule, T. Jackson, S. V. Fulzele, S. Safe, and M. Singh, *Clinic. Cancer Res.* **15** (2009) 543-552.
- [7] S. D. Cho, K. Yoon, S. Chintharlapalli, M. Abdelrahim, P. Lei, S. Hamilton, S. Khan, S. K. Ramaiah, and S. Safe, *Cancer Res.* **67** (2007) 674-683.
- [8] A. McDougal, M. S. Gupta, D. Morrow, K. Ramamoorthy, J. E. Lee, and S. H. Safe, *Breast Cancer Res. Treat.* **66** (2001) 147-157.
- [9] M. Nachshon-Kedmi, S. Yannai, and F. A. Fares, *Br. J. Cancer* **91** (2004) 1358-1363.
- [10] V. Jamsheena, G. Shilpa, J. Saranya, N. A. Harry, R. S. Lankalapalli and S. Priya, *Chem. Biol. Interact.* **247** (2016) 11-21.
- [11] X. He, S. Hu, K. Liu, Y. Guo, J. Xu, and S. Shao, *Org. Lett.* **8** (2005) 333-336.
- [12] Y. Liao, Q. Li, N. Wang and S. Shao, *Sensors Actuat B.* **215** (2015) 592-597.
- [13] N. Wang, Y. Liao, J. Wang, S. Tang and S. Shao, *J. Sep. Sci.* **38** (2015) 4111-8.
- [14] M. Gholinejad, A. Neshat, F. Zareh, C. N'ajera, M. Razeghi and A. Khoshnood, *Appl. Catal. A: Gen.* **525** (2016) 31-40.
- [15] J. S. Yadav, M. K. Gupta, R. Jain, N. N. Yadav and B. V. S. Reddy, *Monatsh. Chem.* **141** (2010) 1001-1004.
- [16] R. Ghorbani-Vaghei, H. Veisi, H. Keypour and A. Dehghani-Firouzabadi, *Mol. Divers.* **14** (2010) 87-96.
- [17] W. J. Li, X. F. Lin, J. Wang, G. L. Li and Y. G. Wang, *Synth. Commun.* **35** (2005) 2765-2769.
- [18] J. Banerji, A. Chatterjee, S. Manna, C. Pascard and T. Prange, *J. Heterocycles* **15** (1981) 325-336.
- [19] G. Babu, N. Sridhar and P. T. Perumal, *Synth. Commun.* **30** (2000) 1609-1614.
- [20] M. Xia, S. B. Wang and W. B. Yuan, *Synth. Commun.* **34** (2004) 3175-3182.
- [21] E. Rafiee, Z. Zolfagharifar, M. Joshaghani and S. Eavani, *Catal. Commun.* **41** (2011) 459-467.
- [22] A. Srinivasa, P. P. Varma, V. Hulikal and K.M. Mahadevan, *Monatsh. Chem.* **139** (2008) 111-115.
- [23] D. M. Pore, U. V. Desai, T. S. Thopate, and P. P. Wadgaonkar, *Arkivoc.* (2006) 75-80.

- [24] M. Karthik, C. J. Magesh, P. T. Perumal, M. Palanichamy, B. Arabindoo, and V. Murugesan, *Appl. Catal. A: Gen.* **286** (2005) 137-141.
- Cat. A: Chem.* **247** (2006) 19-26.. *Mol.*[25] Z. H. Lin, C. J. Guan, X. L. Feng, and C. X. Zhao, *J*
- [26] B. P. Bandgar, A. V. Patil, and V. T. Kamble, *Arkivoc.* (2007) 252-259.
- [27] C. Ramesh, J. Banerjee, R. Pal, and B. Das, *Adv. Synth. Catal.* **345** (2003) 557-559.
- [28] M. Chakrabarty, A. Mukherji, S. Karmakar, S. Arima, and Y. Harigaya, *ChemInform.* **37** (2006)
- [29] J. R. Satam, K. D. Parghi, and R. V. Jayaram, *Catal. Commun.* **9** (2008) 1071-1078.
- [30] H. Aliyan, R. Fazaeli, H. J. Naghash, A. R. Massah, A. R. Momeni, and Z. Irvani, *ChemInform.* **41** (2010)
- [31] M. M. Heravi, K. Bakhtiari, A. Fatehi, and F. F. Bamoharram, *Catal. Commun.* **9** (2008) 289-292.
- [32] M. Chakrabarty, R. Mukherjee, A. Mukherji, S. Arima, and Y. Harigaya, *ChemInform.* **37** (2006)
- [33] S. R. Sheng, Q.-Y. Wang, Y. Ding, X.-L. Liu, and M.-Z. Cai, *Catal. Lett.* **128** (2009) 418-422.
- [34] H. Mahmoudi, A. A. Jafari, S. Saeedi and H. Firouzabadi, *RSC Adv.* **5** (2015) 3023-3030.
- [35] S. Khaksar, M. Tajbakhsh and M. Gholami, *C. R. Chimie.* **17** (2014) 30-34.
- [36] R. M. N. Kalla, J. V. John, H. Park and I. Kim, *Catal. Commun.* **57** (2014) 55-59.
- [37] E. Kolvari, M. A. Zolfigol and H. Banary, *Chin. Chem. Lett.* **22** (2011) 1305-1308.
- [38] M. A. Zolfigol, P. Salehi, M. Shiri, Ai. Sayadi, A. Abdoli, H. Keypour, M. Rezaeivala, K. Niknam and E. Kolvari, *Mol Divers.* **12** (2008) 203-207.
- [39] M. G. Dekamin and Z. Mokhtari, *Tetrahedron* **68** (2012) 922-930.
- [40] K. Iwanami, H. Seo, J.C. Choi, T. Sakakura and H. Yasuda, *Tetrahedron* **66** (2010) 1898-1901.
- [41] M.G. Dekamin, Z. Mokhtari and Z. Karimi, *Sci. Iran. Trans. C: Chem. Chem. Eng.* **18** (2011) 1356-1364.
- [42] S. Rostamizadeh, A. M. Amani, G.H. Mahdavinia, G. Amiri and H. Sepehrian, *Ultrason. Sonochem.* **17** (2010) 306-309.
- 39** (2015) 9665-. *Chem.A.* Alinasab Amiri, Sh. Javanshir, Z. Dolatkah, M. G. Dekamin, *New J* [43] 9671.
- [44] E. Ali, M.R. Naimi-Jamal, M.G. Dekamin, *Sci. Iran. Trans. C: Chem. Chem. Eng.* **20** (2013) 592-597.
- [45] M. Naeimabadi, Sh. Javanshir, A. Maleki, M. G. Dekamin, *Sci. Iran. Trans. C: Chem. Chem. Eng.* **23** (2016) 2724-2734.
- [46] H. Ghafuri, A. Emami, M. G. Dekamin, *Sci. Iran. Trans. C: Chem. Chem. Eng.* **23** (2016) 1102-1110.
- [47] A. Stolle, T. Szuppa, S.E.S. Leonhardt, B. Ondruschka, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 2317-2329.
- [48] Y. Zhang, T. Gan, H. Hu, Z. Huang, A. Huang, Y. Zhu, Z. Feng, M. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 2114-2120.
- [49] G. Kaupp, M. Reza Naimi-Jamal, J. Schmeyers, *Tetrahedron* **59** (2003) 3753-3760.

- G. Dekamin, M. Eslami, *Green Chem.* **16** (2014) 4914-4921. [50] M. G. Dekamin, G. Kaupp, *ChemSusChem* **2** (2009) R. Naimi-Jamal, H. Hamzeali, M. [51] J. Mokhtari, M. 248-254.
- R. Naimi-Jamal, J. Mokhtari, M.G. Dekamin, G. Kaupp, *Eur. J. Org. Chem.* (2009) 3567-3572. [52] M. [53] M.G. Dekamin, M. Alikhani, A. Emami, H. Ghafuri and Sh. Javanshir, *J. Iran. Chem. Soc.* **13** (2016) 591-596.
- [54] Z. H. Ma, H. B. Han, Z. B. Zhou and J. Nie, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **311** (2009) 46-53.
- [55] M. A. Naik, D. Sachdev and A. Dubey, *Catal. Commun.* **11** (2010) 1148-1153.
- [56] A. Yaghoubi, M.G. Dekamin, E. Arefi and Babak Karimi, *J. Colloid. Interface. Sci.* **505** (2017) 956-963.
- [57] A. Hasaninejad, A. Zare, H. Sharghi, K. Niknam and M. Shekouhy, *Arkivoc.* (2007) 39-50.
- [58] Y. L. Yang, N. N. Wan; W. P. Wang, Z. F. Xie and J. De Wang, *Chin. Chem. Lett.* **22** (2011) 1071-1074.
- [59] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C.; Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359**, (1992), 710.
- [60] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992) 10834.
- [61] A. Sayari, *Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves*, *Chem. Mate.* **8** (1996) 1840-1852.
- [62] R. Ryoo, C. H. Ko, I. S. Park, *Chem. Commun.* **1999**, 1413-1414.
- [63] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C.H. Ko, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 292-301.
- [64] P.L. Abbaraju, A.k. Meka, S. Jambhrunkar, J. Zhang, C. Xu, A. Popat, C. Yu, *J. Mater. Chem. B* **2** (2014) 8298-8302.
- [65] F. Shirini, S. Akbari-Dadamahaleh, A. Mohammad-Khah, *C. R. Chim.* **16** (2013) 945-955
- [66] D. Z. Xu, J. Tong, C. Yang, *Synthesis* (2016) 3559-3566.
- [67] T. M. Kubczyk, S. M. Williams, J. R. Kean, T. E. Davies, S. H. Taylor, A. E. Graham, *Green Chem.* **13** (2011) 2320-2325.
- [68] P. Gogoi, A. K. Dutta, P. Sarma and R. Borah, *Appl. Catal. A: Gen.* **492** (2015) 133-139.