

سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیستی نانو کامپوزیت آلومینیوم (III) تثبیت شده

بر NiFe_2O_4 اصلاح شده با نقاط کوانتومی گرافنی در تهیهی مشتق های بنزوتیازول

مجتبی رستمی سیاهویی ، فرید معین پور*

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

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۲/۰۹

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۲/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۹/۱۵

چکیده

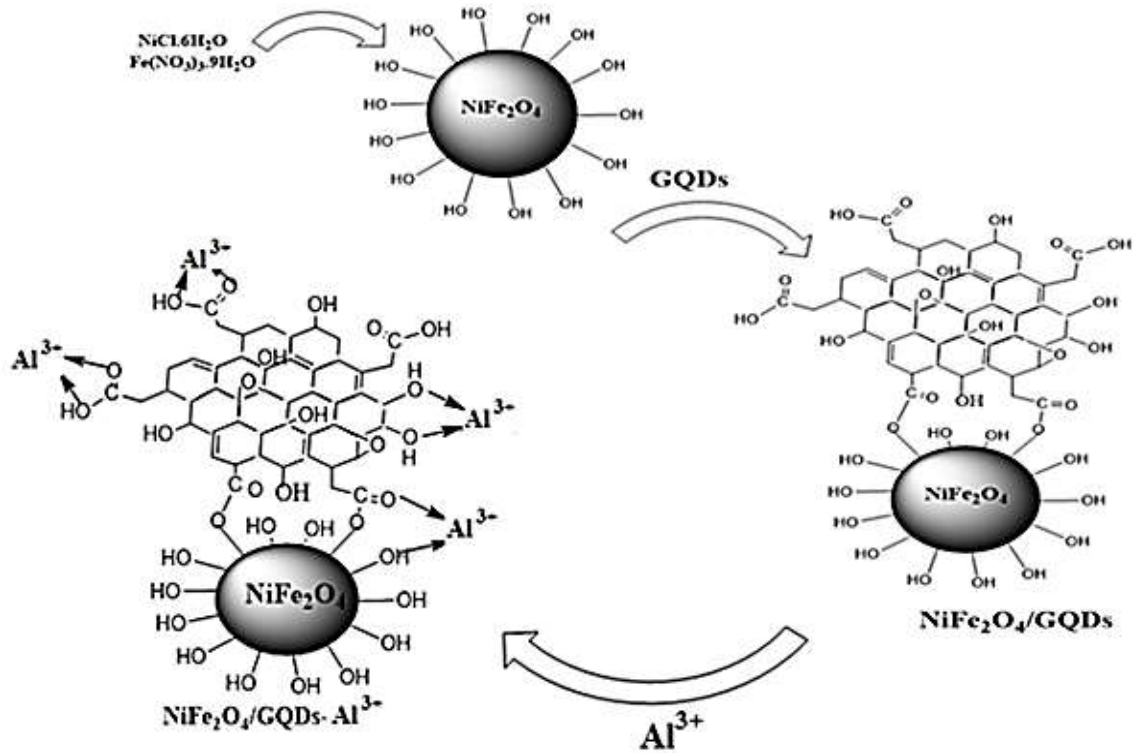
در کار حاضر، نانو ذرات مغناطیسی NiFe_2O_4 توسط نقاط کوانتومی گرافنی اصلاح شده و جهت پایداری و تثبیت یون های آلومینیوم (III) به عنوان یک سامانه کاتالیستی مغناطیسی قابل بازیابی ($\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$) در تهیهی سبز مشتق های بنزوتیازول از طریق واکنش آلدئیدهای آروماتیک مختلف با ۲-آمینو تیوفنول بکار رفته است. کاتالیست ساخته شده را می توان توسط یک آهن ربای خارجی از محیط واکنش جدا نمود و دست کم ۵ مرتبه بدون مشاهده افت قابل ملاحظه در عملکرد کاتالیستی آن، مورد استفاده مجدد قرار داد. ساختار نانو کاتالیست ساخته شده توسط روش های مختلفی مانند طیف بینی جذبی UV-Vis، فلورسانس، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS)، مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پلاسمای جفت شده القایی (ICP) شناسایی و تأیید گردید. انجام واکنش ها در محیط سازگار و دوستدار محیط زیست (آب)، مقدار کم کاتالیست مورد استفاده، بازده زیاد محصولات ساخته شده، زمان کوتاه واکنش و جداسازی آسان محصول و کاتالیست از محیط واکنش از مزایای روش استفاده در این پژوهش به شمار می رود.

کلمات کلیدی: NiFe_2O_4 ، نقاط کوانتومی گرافنی، بنزوتیازول، نانو کاتالیست.

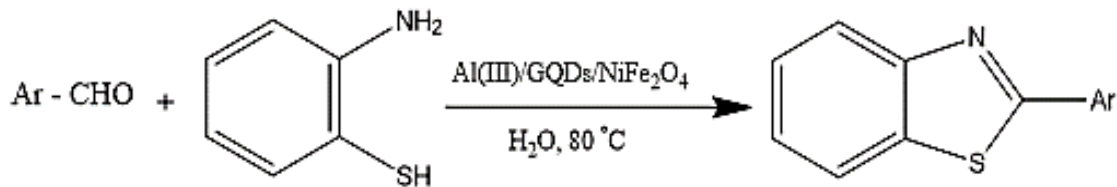
۱- مقدمه

نقاط کوانتومی گرافنی (GQDs)، نانو گرافن هایی با ابعاد صفر با ویژگی های خاص مانند اندازه کوچک، بی اثر بودن شیمیایی، لومینسانس و سازگاری زیستی هستند که در تحقیقات فناوری نانو مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند [۱-۴]. با این وجود، با توجه به کاربردهای ذکر شده فوق، تا کنون به نقاط گرافنی کوانتومی به عنوان بستر جامد یا کاتالیست کمتر پرداخته شده است [۵-۷]. تهیه نانو کاتالیست های واجد عملکرد زیاد برای واکنش های آلی همچنان یک موضوع چالش برانگیز است. برای دستیابی به ناحیه سطحی ویژه بیشتر و جایگاه های فعال تر، نانو کاتالیست ها باید توسط گروه های فعال، عامل دار شوند [۸، ۹].

ثابت شده است که اصلاح نانو کاتالیزور با نقاط کوانتومی گرافنی از تجمع ذرات ریز جلوگیری کرده و بنابراین ناحیه سطحی ویژه فعال را برای یک واکنش کاتالیستی به طور موثری افزایش می دهد [۹ و ۱۰]. نانو ذرات مغناطیسی طی سالهای متوالی به میزان زیادی مورد توجه محققان قرار گرفته اند. کثرت آثار منتشر شده در این خصوص، اهمیت کاتالیست های مغناطیسی را نشان می دهند [۲۰-۱۱]. نانو ذرات مغناطیسی گروهی از نانو ذرات هستند که تمایل به داشتن اندازه یکسانی در هر سه بعد، از دو تا ۱۰۰ نانومتر، دارند. این ذرات در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی دارای ویژگی های مغناطیسی هستند. ساده ترین ساختار نانو ذرات شامل یک هسته مغناطیسی و پوشش های غیر مغناطیسی گوناگون از ترکیبات های شیمیایی می باشد که در علوم گوناگون مانند شیمی، فیزیک، زیست، پزشکی، داروسازی و محیط زیست بسیار مورد توجه هستند. چنین ذراتی معمولاً از عناصر مغناطیسی مانند آهن، نیکل، کبالت و همچنین ترکیبات شیمیایی آنها مانند اکسیدهای آهن (مگنتیت، Fe_3O_4)، مگهمایت ($\gamma-Fe_2O_3$) و هماتیت ($\alpha-Fe_2O_3$) به دست می آیند [۲۱]. از میان آنها، $NiFe_2O_4$ به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه از قبیل خاصیت مغناطیسی قوی، مقاومت ویژه الکتریکی زیاد، سختی مکانیکی، پایداری شیمیایی و هزینه معقول، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۲۲]. تحقیقات زیادی چشم انداز استفاده از $NiFe_2O_4$ را به عنوان یک نانو کاتالیست تأیید می کنند [۲۶-۲۳]. تثبیت نانو- $NiFe_2O_4$ بر روی نقاط کوانتومی به یک داربست نانویی چند منظوره برای فعالیت کاتالیزوری کارآمد منجر می شود [۲۷]. بنزوتیازول ها در زمینه های مختلف شیمی مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند [۲۸]. این ترکیب های هتروسیکلی فعالیت های دارویی مختلفی مانند ضد باکتری، ضد ویروس، ضد فشار خون، ضد قارچ، ضد هیستامین و ضد سرطان از خود نشان داده اند [۳۳-۲۹]. این ترکیب ها، همچنین به عنوان لیگاند در واکنش های سنتز نامتقارن بکار رفته اند [۳۴]. بنابراین در سنتز آلی از اهمیت ویژه ای برخوردارند [۳۵]. روش های متنوعی برای سنتز بنزوتیازول ها توسعه یافته اند. از میان آنها، متداول ترین روش واکنش تراکمی ۲-آمینوتیوفنل ها و آلدهیدها است. به طور کلی و به عنوان نمونه، از کاتالیست هایی مانند سیانید [۳۶]، مس (I) [۳۷]، اکسید مخلوط آلومینا-تیتانیا [۳۸]، $POCl_3$ [۳۹]، اگزالیک اسید [۴۰]، سیلیکا/اسید سولفوریک [۴۱]، اسید استیک [۴۲] و ۶،۴،۲-تری کلرو-۵،۳،۱-تری آزین [۴۳] برای تهیه بنزوتیازول ها استفاده شده است. علی رغم کارایی روش های گزارش شده، برخی از آنها از معایب استفاده از حلال های خطرناک و واکنشگرهای سمی، عوامل اکسنده قوی، دمای بالا، زمان واکنش طولانی و کاتالیست همگن گران قیمت رنج می برند. بنابراین استفاده از رویکردهای جدیدتر و سبز همچنان ضروری است. در پژوهش حاضر، نانو کاتالیست $Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4$ با استفاده از روش مناسب ساخته شده و شناسایی آن با روش های متنوع مورد بحث قرار گرفته است. فرآیند ساخت کاتالیزور در شکل ۱ نشان داده شده است. پس از شناسایی کامل، عملکرد کاتالیست در تهیه مشتق های بنزوتیازول مورد بررسی قرار گرفت. واکنش کلی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱- شماتیک فرایند ساخت نانو کاتالیست



1a-1l

2

3a-3l

1a: $Ar = C_6H_5$, 1b: $Ar = 4-ClC_6H_4$, 1c: $Ar = 4-FC_6H_4$, 1d: $Ar = 3-NO_2C_6H_4$, 1e: $Ar = 2,4-diClC_6H_3$, 1f: $Ar = 4-NO_2C_6H_4$, 1g: $Ar = 4-MeOC_6H_4$, 1h: $Ar = 2-MeOC_6H_4$, 1i: $Ar = 4-OHC_6H_4$, 1j: $Ar = 4-MeC_6H_4$, 1k: $Ar = 2-ClC_6H_4$, 1l: $2-Cl-C_6H_4$

شکل ۲- واکنش کلی تهیهی مشتق های بنزوتیازول

۲-بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

سیتریک اسید، سدیم هیدروکسید، نیکل نیترات، آهن (III) نیترات، آلومینیوم کلرید و کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده مانند آلدئیدهای مختلف، ۲- آمینو تیوفنل و حلالهای مورد استفاده با درجه خلوص بالا از شرکت سیگما تهیه شده‌اند. برای شناسایی ساختار کاتالیست، طیف بینی جذبی UV-Vis با دستگاه Hach DR 6000، طیف بینی فلورسانس با دستگاه Jasco FP-6200 (شرکت هیتاچی ژاپن)، دستگاه فیلیپس با لامپ مس برای ثبت الگوی XRD، ثبت تصاویر TEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی زایس LEO 912AB و دستگاه Bruker مدل ۴۷۰ برای ثبت طیفهای FT-IR بکار گرفته شدند. خصوصیت مغناطیسی

نانو کاتالیست با دستگاه VSM-LDJ9600 در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. تجزیه عنصری با استفاده از روش طیف سنجی تفکیک انرژی^۱ (EDS) و با قدرت تفکیک ۱۳۳ eV و با دستگاه مدل ۷۳۵۳، Oxford Instruments انگلستان انجام پذیرفت. تعیین مقدار آلومینیوم به روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و با دستگاه Varian VISTA-PRO صورت گرفت. پیشرفت واکنش و شناسایی اجزای واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با ضخامت ۲ میلی متر و اندازه ۳۵-۲۰ میکرومتر حاوی شناساگر فلورسانس در زیر لامپ UV و در طول موج ۲۵۴ نانومتر ساخت شرکت مرک انجام شده است. طیفهای ¹H NMR در حلال CDCl₃ با دستگاه Bruker Advance 300 MHz ثبت شده‌اند. نقاط ذوب تصحیح نشده بوده و با استفاده از دستگاه Electrothermal Type 9100 اندازه‌گیری شدند.

۲-۲-۲- روش آزمایش

۲-۲-۲-۱- تهیه ی نانو ذرات NiFe₂O₄

۶۰ میلی لیتر سفیده تخم مرغ به ۴۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و مخلوط حاصل به شدت هم زده شد تا به خوبی مخلوط گردند. سپس ۲/۹۰۸۱ گرم (۱۰ میلی مول) نیکل نیترات شش آبه و ۸/۰۸۰۰ گرم (۲۰ میلی مول) آهن(III) نیترات ۹ آبه در محلول فوق حل گردید و محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس محلول در حال هم زدن، تا خشک شدن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. پودر حاصل آسیاب شد و سپس در کوره الکتریکی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد [۲۲].

۲-۲-۲-۲- تهیه ی نقاط کوانتومی گرافنی (GQDs)

نقاط کوانتومی گرافنی از تجزیه حرارتی سیتریک اسید ساخته شدند [۲۵]. به طور خلاصه، ۰/۲ گرم سیتریک اسید ذوب شده و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. سپس، مایع زرد رنگ بدست آمده به تدریج به ۲۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۲۵ مولار اضافه گردید. پس از آن محلول نقاط کوانتومی گرافنی در یک کیسه ۱ kDa به مدت ۲۴ ساعت جهت حذف مواد شیمیایی واکنش نکرده دیالیز شد. پس از آن محلول نقاط کوانتومی گرافنی تولید شده در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد.

۲-۲-۲-۳- تهیه ی GQDs/NiFe₂O₄

نانو ذرات NiFe₂O₄ (۱ گرم، ۴/۲۳ میلی مول) در ۵ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه در یک حمام فرا صوت پخش گردیدند. پس از آن، ۲۰ میلی لیتر از محلول نقاط کوانتومی گرافنی به مخلوط NiFe₂O₄ اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. نانو ذرات GQDs/NiFe₂O₄ حاصل توسط یک آهن ربای خارجی از محلول جدا شده و توسط آب و اتانول شسته شدند. پس از آن در خلأ خشک شدند [۲۷].

¹ Energy – dispersive spectroscopy

۴-۲-۲- تهیهی $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

$\text{GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ (۰/۵ گرم) در ۲۵ میلی لیتر استون به مدت ۳۰ دقیقه در یک حمام فرا صوت پخش گردیدند. پس از آن ۰/۱۳ گرم AlCl_3 (۰/۱ میلی مول) به مخلوط بالا اضافه شد. مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت هم زده شد. سپس، ماده جامد حاصل توسط یک آهن ربا از مخلوط جدا شده و به ترتیب با آب و اتانول شسته شد. در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید [۷].

۴-۲-۵- تهیهی مشتق های بنزوتیازول در حضور نانو کاتالیست $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

نانو کاتالیست $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ (۰/۰۱ گرم، ۰/۰۰۹۵ میلی مول Al(III)) به محلولی حاوی آلدهیدهای مختلف (۱) میلی مول) و ۲-آمینوتیوفنل (۱ میلی مول) در ۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت مشخص در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک دنبال گردید. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش با اتیل استات رقیق گردید و نانو کاتالیست توسط یک آهن ربای خارجی جدا و با استون شسته و خشک شد تا جهت استفاده مجدد آماده شود. لایه آلی با سدیم سولفات بدون آب خشک گردید و پس از آن حلال در خلأ تبخیر شد. جزء باقیمانده در اتانول نوبلور گردید تا مشتق های بنزوتیازول بدست آیند. محصولات دست آمده توسط مقایسه نقاط ذوب آنها با موارد گزارش شده در منابع و نیز طیف های $^1\text{HNMR}$ شناسایی شدند.

۴-۲-۵-۱- داده های طیفی برخی از مشتق های بنزوتیازول ساخته شده

داده های طیفی برخی از مشتق های بنزوتیازول ساخته شده در ادامه ذکر شده است.

ترکیب شماره 3a : ۲- فنیل بنزو [d] تیازول

M.p. 110-112 °C, $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta = 7.34-7.44$ (m, 5H), 7.93-8.13 (m, 4H).

ترکیب شماره 3b : ۲- (۴- کلرو فنیل) بنزو [d] تیازول

M.p. 105-106 °C, $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta = 7.51-7.53$ (m, 4H), 7.92-7.94 (m, 3H), 8.03-8.05 (m, 1H).

ترکیب شماره 3g : ۲- (۴- متوکسی فنیل) بنزو [d] تیازول

M.p. 118-120 °C, $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta = 3.85$ (s, 3H), 7.02-7.04 (d, 2H), 7.40-7.52 (m, 2H), 7.89-7.91 (d, 2H), 8.086-8.08 (m, 2H).

ترکیب شماره 3j : ۲- (p- تولیل) بنزو [d] تیازول

M.p. 85-87 °C, $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) $\delta = 2.46$ (s, 3H), 7.33-7.35 (d, 2H), 7.51-7.53 (m, 2H), 7.742-7.78 (d, 2H), 8.02-8.06 (m, 1H), 8.18-8.33 (m, 1H).

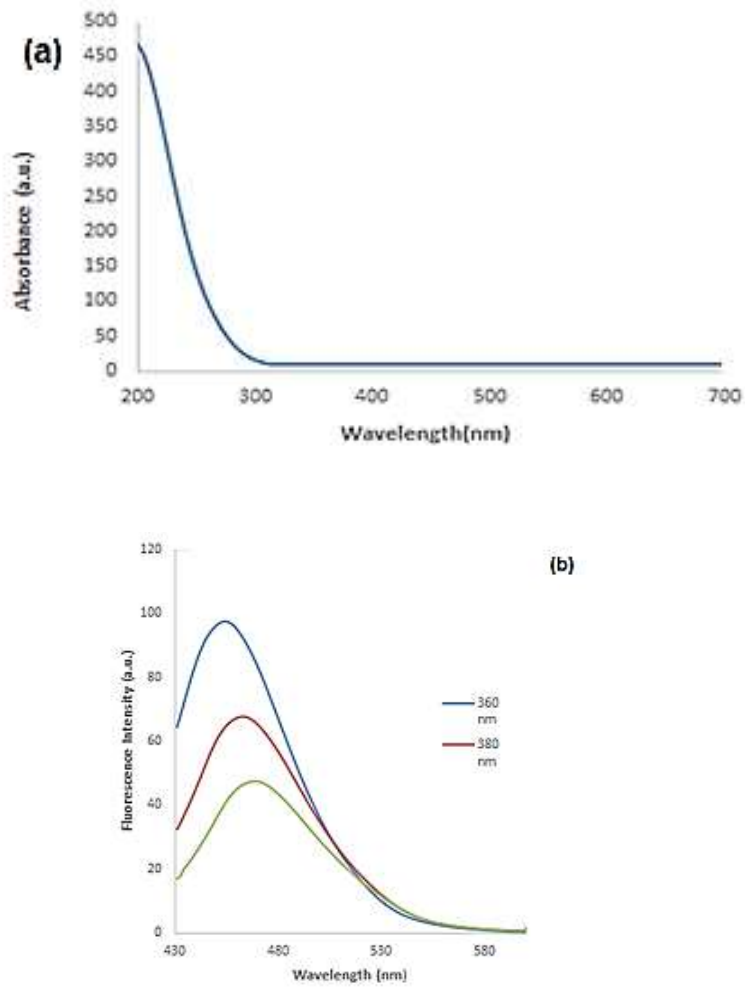
۳- بحث و نتیجه گیری

نانو کاتالیست $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ بر اساس روش نشان داده شده در شکل ۱ و توسط نانوذرات NiFe_2O_4 و نقاط

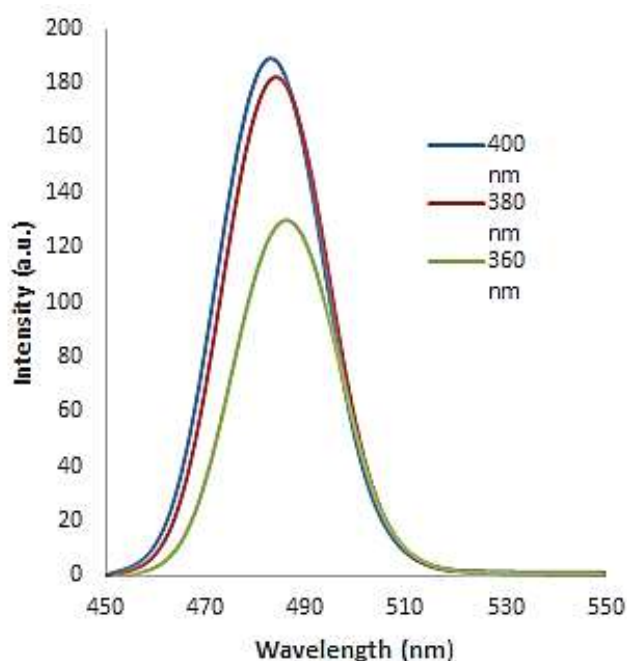
کوانتومی تولید شده، ساخته شد. به منظور تأیید سنتز نانو کاتالیست، ساختار آن توسط تکنیکهای مختلفی مانند طیف بینی UV-Vis و فلورسانس، طیف بینی FTIR، XRD، EDS، TEM، VSM و طیف بینی ICP مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به تفاسیر آنها پرداخته خواهد شد.

۳-۱- مطالعات نوری

از طیف بینی UV و فلورسانس به منظور بررسی خواص نوری نقاط کوانتومی (GQDs) ساخته شده استفاده شد. طیف جذبی مربوط به GQD ها هیچ گونه پیک شاخصی نشان نداد (شکل ۳a). طیفهای فلورسانس GQD ها نیز در شکل ۳b نشان داده شده اند. GQD ها در طول موجهای ۳۶۰، ۳۸۰ و ۴۰۰ نانومتر تهییج شدند و به ترتیب در ۴۵۴، ۴۶۳ و ۴۶۹ نانومتر، پیکهای نشری لومینسانس مشاهده گردیدند. این پیکهای نشری بیانگر وجود یک انتقال قرمز تدریجی به همراه افزایش طول موجهای تهییج است. همگی این شواهد، تابیدی بر ساخت موفق GQD ها هستند. همچنین مشاهده گردید که رنگ محلول مایه GQD ها تحت تابش نور مرئی زرد کم رنگ است در حالی که هنگامی که تحت تابش نور UV با طول موج ۳۶۵ نانومتر قرار گیرند رنگ محلول آنها آبی رنگ می شود. تغییرات در شدت فلورسانس پس از ساخت $GQDs/NiFe_2O_4$ نیز مورد بررسی قرار گرفت. طیف های فلورسانس $GQDs/NiFe_2O_4$ تهییج شده در طول موج های ۳۶۰، ۳۸۰ و ۴۰۰ نانومتر در شکل ۴ نشان داده شده اند. مشخص گردید که با افزایش طول موج تهییج، یک جا به جایی آبی در پیک های نشری مشاهده می شود. این تفاوت مشاهده شده ویژگی های فلورسانسی در مقایسه با نقاط کوانتومی گرافنی نشانگر بروز تغییر در سطح شیمیایی $GQDs/NiFe_2O_4$ است که می توان آن را بدین گونه تفسیر نمود که اتصال احتمالی نقاط کوانتومی گرافنی به نانو ذرات $NiFe_2O_4$ منجر به تغییر در خصوصیات سطحی آنها گردیده است.



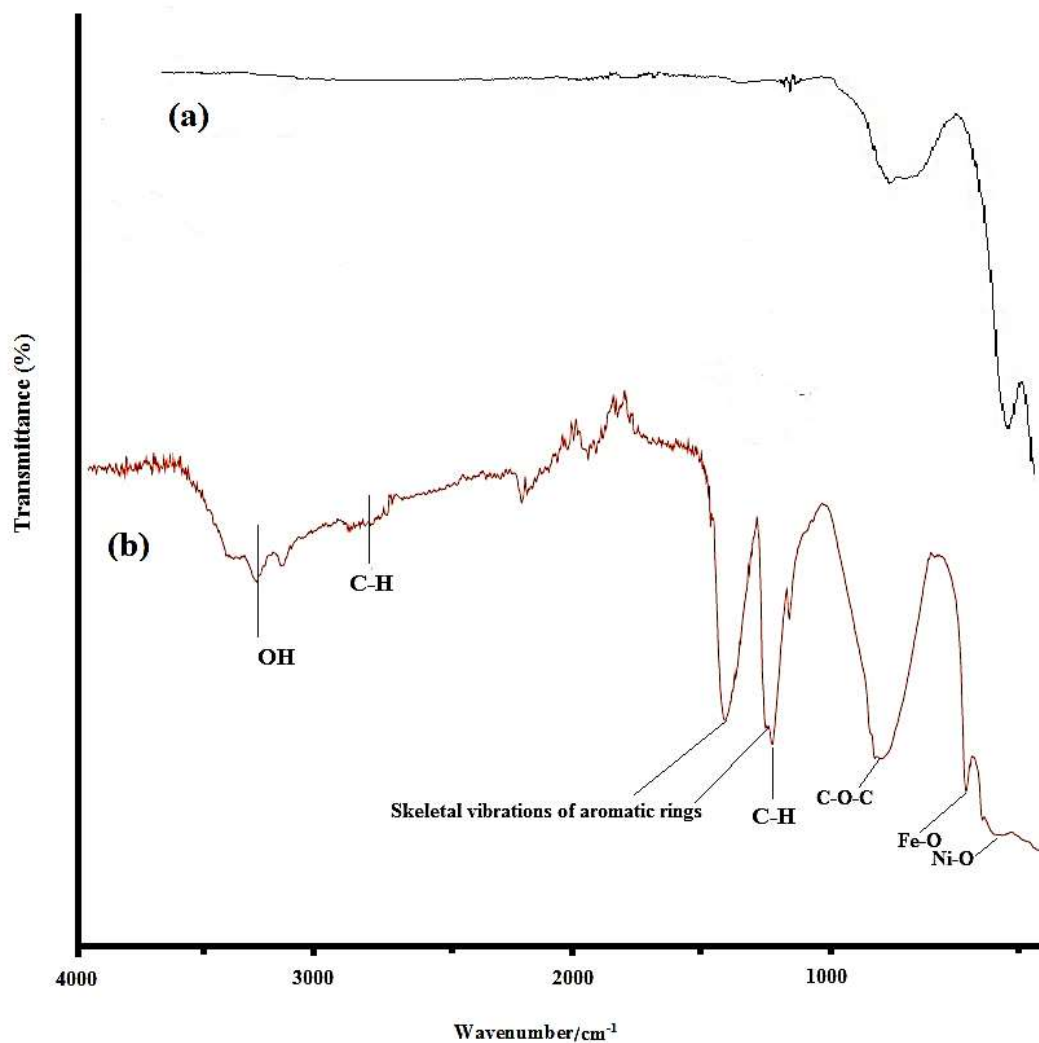
شکل ۳- (a) طیف جذبی UV-Vis نقاط کوانتومی گرافنی و (b) طیف های فلورسانس نقاط کوانتومی گرافنی



شکل ۴- طیف های فلورسانس $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

۳-۲- تحلیل طیف سنجی FTIR

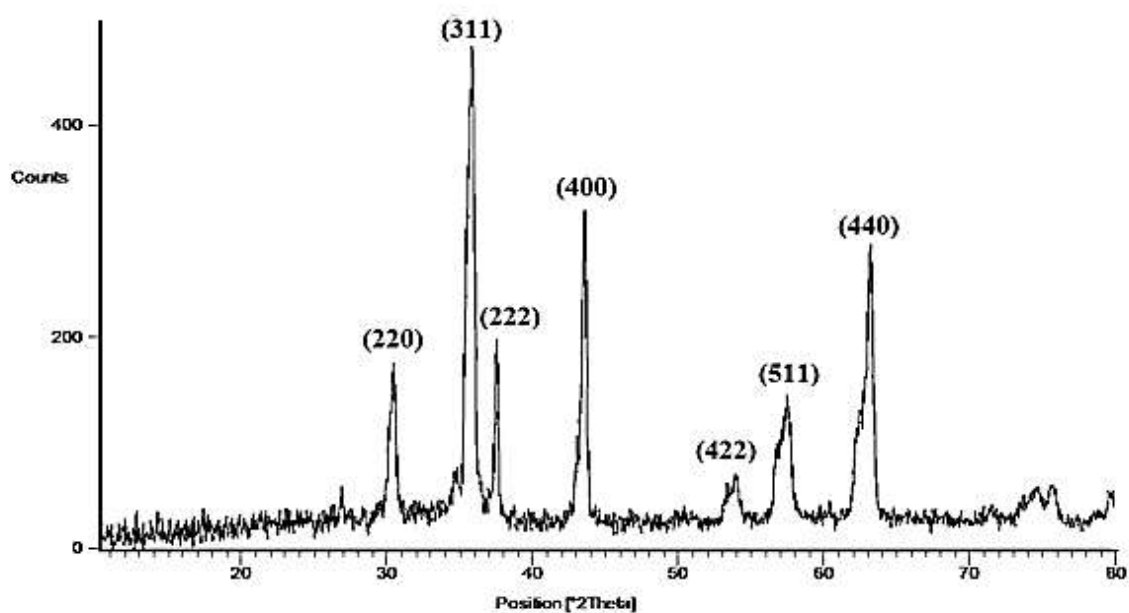
تأیید چارچوب خارجی نانو کاتالیست ساخته شده بوسیله تکنیک طیف سنجی FTIR مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ طیف‌های FTIR نانو ذرات مغناطیسی NiFe_2O_4 و نانو کاتالیست ساخته شده $(\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4)$ را به ترتیب نشان می‌دهد. پیک پهن واقع در $3362/97 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند O-H است که نشانگر جذب آب توسط $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ است. نوارهای جذبی واقع در 2981 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی پیوند C-H ناشی از سیتریک اسید باقی مانده هستند که نشانگر کربونیزه شدن ناقص سیتریک اسید را نشان می‌دهند [۲۶]. پیک ظاهر شده در $101/35 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش های پیوند C-O-C است. پیک های واقع شده در $1415/34$ و $1594/81 \text{ cm}^{-1}$ نتیجه ارتعاش های اسکلتی حلقه های آروماتیک در نقاط کوانتومی گرافنی هستند [۲۷]. حضور NiFe_2O_4 توسط نوارهای جذبی ظاهر شده در $550/64$ و $685/24 \text{ cm}^{-1}$ اثبات می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاش های پیوندهای Ni-O و Fe-O هستند [۴۴]. نتایج حاصل از این تحلیل ساخته شدن موفقیت آمیز نانو کاتالیست مغناطیسی را تأیید می‌کنند.



شکل ۵- طیف FTIR مربوط به NiFe_2O_4 (a) و $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ (b)

۳-۳- مطالعات XRD

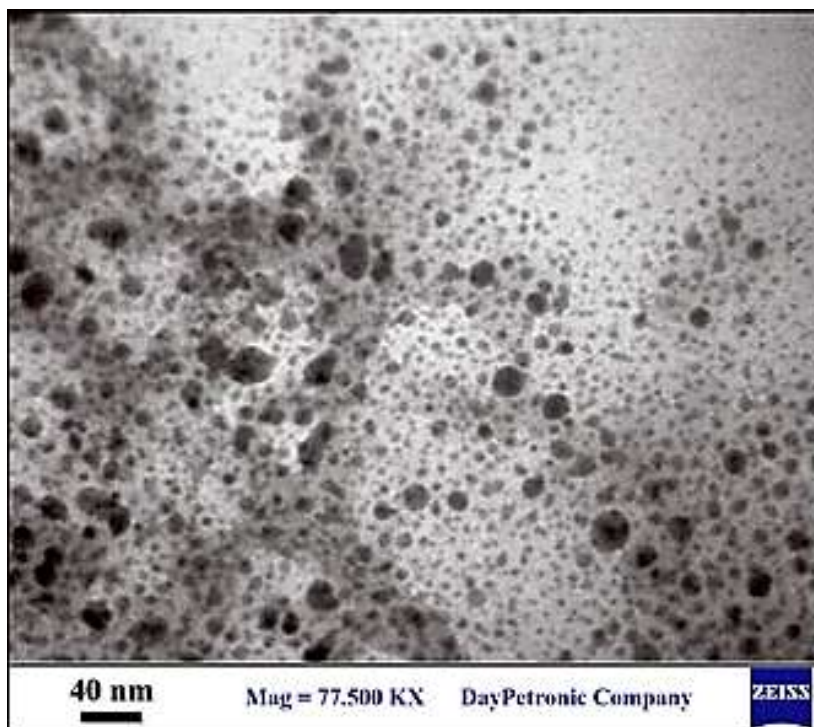
شکل ۶ الگوی پراش پرتوی X نانو کاتالیست ساخته شده را نشان می‌دهد. موقعیت و شدت پیک های الگوی پراش $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ به خوبی با NiFe_2O_4 استاندارد (JCPDS 10-325) مطابقت دارد. پیک تفرقی نقاط کوانتومی گرافنی (004) (JCPDS 26-1080) قابل تشخیص نیست که ممکن است به دلیل پراکندگی بسیار زیاد و کریستاله شدن بسیار کم آنها در $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ باشد [۴۵ و ۲۱].



شکل ۶- الگوی XRD مربوط به $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

۳-۴- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

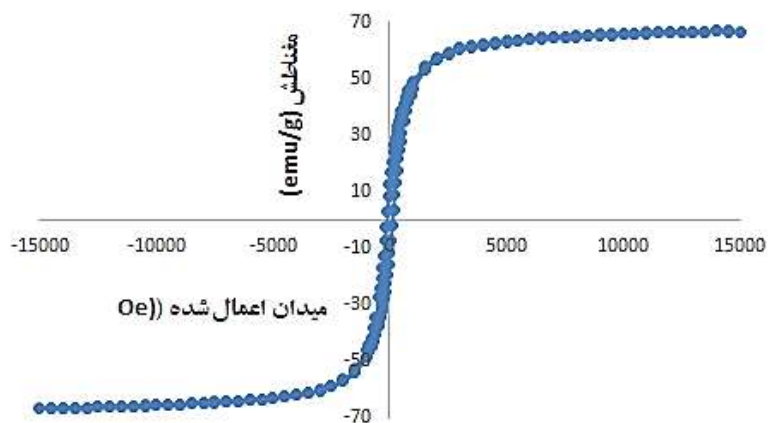
مورفولوژی و خصوصیات ساختاری نانو کاتالیست ساخته شده در شکل ۷ نشان داده شده است. نواحی تیره تر در تصویر TEM مربوط به آگلومره شدن نانو ذرات NiFe_2O_4 بر روی نقاط کوانتومی گرافنی هستند. همچنین تصویر TEM نشان می‌دهد که اندازه متوسط $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ کمتر از ۴۰ نانومتر است. مساحت ویژه نانو کاتالیست $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ با استفاده از روش BET برابر با $423/5 \text{ m}^2/\text{g}$ بدست آمد.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

۵-۳- بررسی خاصیت مغناطیسی $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

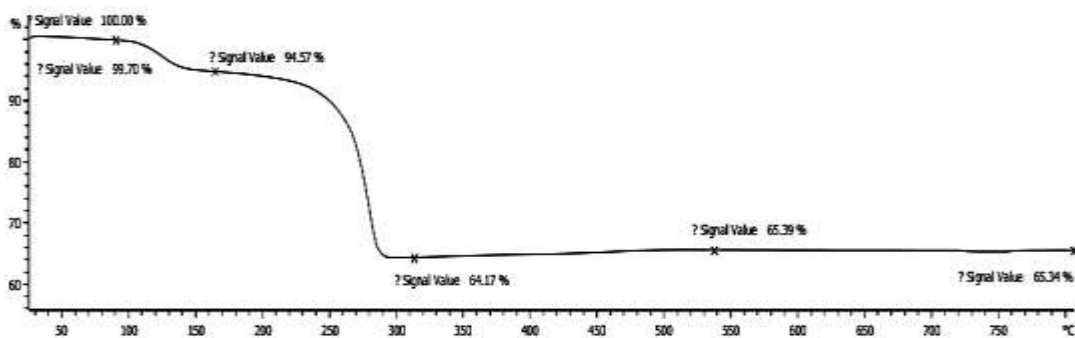
ویژگی مغناطیسی $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ توسط VSM مطالعه گردید. همانگونه که در شکل ۸ مشاهده می‌گردد مقدار اشباع شدگی مغناطیسی $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ (۶۰/۸۲ emu/g) تقریباً برابر با مقدار مربوط به Fe_3O_4 (۶۱/۶۰ emu/g) است که نشانگر آن است که نانو ذرات ساخته شده به اندازه کافی دارای خاصیت مغناطیسی هستند که بتوان آنها را توسط یک آهنربای معمولی جدا نمود.



شکل ۸- منحنی VSM مربوط به $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

۳-۶- بررسی آنالیز توزین حرارتی (TGA)

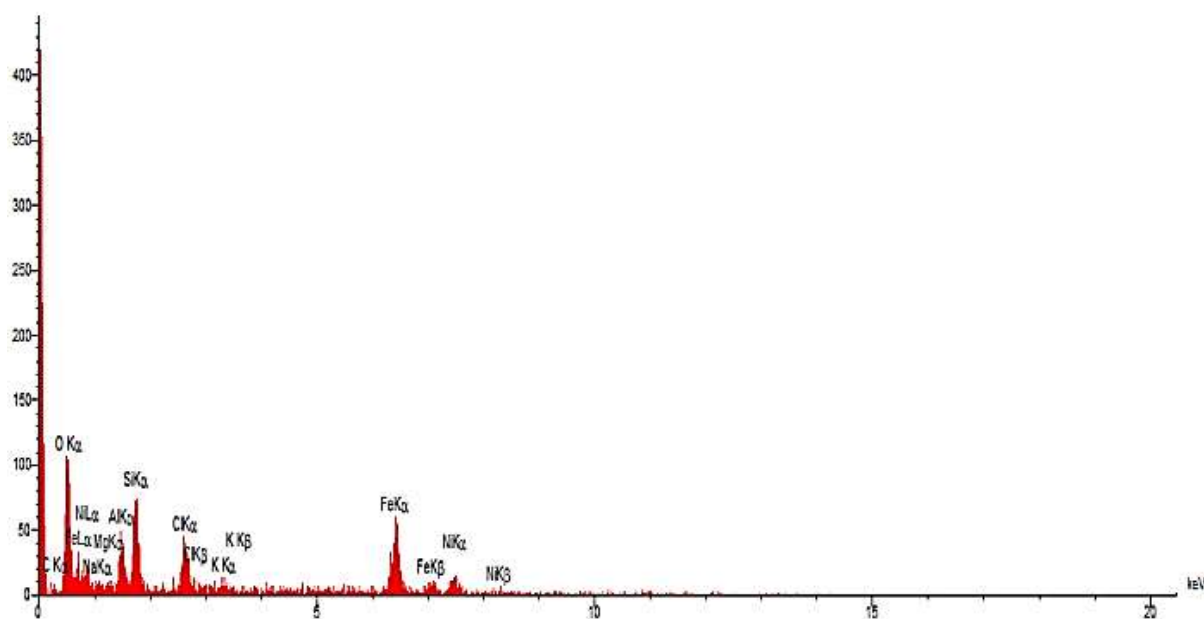
آنالیز توزین حرارتی بر روی نانو کامپوزیت $\text{GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ تحت گاز نیتروژن انجام گردید که گواه بیشتری برای تأیید انکپسوله شده نقاط کوانتومی گرافنی درون نانو بلورهای NiFe_2O_4 فراهم می‌نماید (شکل ۹). همانگونه که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، در نانو کامپوزیت $\text{GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ در محدوده دمایی $300-230^\circ\text{C}$ ، حدود ۳۰٪ کاهش وزن اولیه رخ می‌دهد که مربوط به فروپاشی GQDs درون بلورهای NiFe_2O_4 است [۴۶ و ۴۷]. بنابراین، می‌توان تخمین زد که مقدار GQDs در $\text{GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ حدود ۳۰٪ وزنی/وزنی است.



شکل ۹- نمودار TGA مربوط به $\text{GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

۳-۷- بررسی EDS

طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) روشی موثر برای شناسایی ترکیب شیمیایی نانو کاتالیست تولید شده است. نتایج تجزیه عنصری توسط EDS حضور عناصر نیکل، آهن، اکسیژن، کربن و آلومینیوم را نشان می‌دهند (شکل ۱۰).



شکل ۱۰- الگوی EDS مربوط به $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

۳-۸- مطالعه ICP

مقدار آلومینیوم بارگذاری شده بر روی نانو کاتالیست توسط روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) اندازه‌گیری شد و برابر با 0.95 mmol/g بدست آمد.

۳-۹- بررسی ویژگی کاتالیستی $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$

پس از تعیین موفقیت آمیز ساختار نانو کاتالیست ساخته شده با استفاده از روش های مختلف، قابلیت کاتالیستی آن در سنتز بنزوتیازول ها مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، بنزالدهید و ۲-آمینوتیوفنل به عنوان واکنشگرهای نمونه جهت بهینه سازی عوامل موثر بر پیشرفت واکنش مانند نوع حلال، مقدار نانو کاتالیست و دما انتخاب شدند. در آغاز، واکنش بدون حضور و در حضور مقادیر مختلف نانو کاتالیست انجام شد (جدول ۱). نتایج نشان دادند که واکنش در غیاب نانو کاتالیست در بعضی از حلال های قطبی و نا قطبی و نیز در شرایط بدون حلال حتی پس از گذشت ۲۴ ساعت پیشرفت نمی کند (ردیف های ۱ تا ۶). افزایش مقدار نانو کاتالیست به ۱۰ میلی گرم منجر به ازدیاد بازده واکنش گردید (ردیف های ۷-۱۴). علاوه بر آن، بازده واکنش در حلال های قطبی بهتر از حلال های ناقطبی مشاهده گردید. در نهایت، بیشترین مقدار بازده واکنش در حضور مقدار ۱۰ میلی گرم از نانو کاتالیست، در حلال آب و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد بدست آمد (ردیف ۱۵). به منظور نشان دادن نقش آلومینیوم در پیشبرد واکنش، عملکرد سایر اجزای تشکیل دهنده ساختار نانو کاتالیست مانند NiFe_2O_4 ، نقاط کوانتومی گرافنی (GQDs) و $\text{GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ در شرایط بهینه بدست آمده مورد آزمون قرار گرفت. نتایج در جدول ۱ آمده‌اند (ردیف های ۱۷-۱۹). همانگونه که مشاهده می شود هیچگونه پیشرفتی در واکنش نمونه در غیاب آلومینیوم و در حضور سایر اجزای تشکیل دهنده نانو کاتالیست

شناسایی نشد. این نتایج بیانگر آن هستند که وجود آلومینیوم برای پیشبرد و کاتالیز واکنش ضروری است. همچنین واکنش نمونه در حضور $AlCl_3$ به مدت ۱ ساعت و در حلال آب در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد انجام شد و بهره واکنش در حدود ۲۰ درصد بدست آمد. این نتیجه نشان می‌دهد که در شرایط بهینه بدست آمده، $AlCl_3$ فعالیت کاتالیزگری کمی در مقایسه با $Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4$ دارد. علاوه بر این، واکنش نمونه در حضور $Al(III)/GQDs$ بررسی نگردید. به این دلیل که با فرض انجام واکنش، کاتالیزور ایرادهایی مانند مشکل جداسازی آن از محیط واکنش دارد. نویسندگان بر این باورند هنگام استفاده از $Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4$ به عنوان کاتالیزور در واکنش، به دلیل ویژگی‌های نانویی $GQDs$ و جذب واکنش دهنده‌ها روی سطح کاتالیزور، غلظت موضعی واکنش دهنده‌ها در اطراف جایگاه‌های فعال $Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4$ افزایش می‌یابد که موجب پیشرفت مؤثر واکنش می‌شود.

جدول ۱- بهینه سازی دما، حلال و مقدار نانو کاتالیست

ردیف	شرایط	مقدار نانو کاتالیست (میلی گرم)	دما ($^{\circ}C$)	زمان (ساعت)	بازده (%) ^۱	TON ^۲	TOF ^۳
۱	H ₂ O	-	محیط	۲۴	ناچیز	-	-
۲	MeOH	-	محیط	۲۴	ناچیز	-	-
۳	EtOH	-	محیط	۲۴	ناچیز	-	-
۴	n-هگزان	-	محیط	۲۴	ناچیز	-	-
۵	بدون حلال	-	محیط	۲۴	ناچیز	-	-
۶	H ₂ O/EtOH	-	محیط	۲۴	ناچیز	-	-
۷	MeOH($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۵	محیط	۵	۱۲	۲۵/۲۶	۵/۰۵
۸	EtOH ($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۵	محیط	۵	۱۵	۳۱/۵۸	۶/۳۲
۹	n-هگزان($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۵	محیط	۵	ناچیز	-	-
۱۰	بدون حلال($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۵	محیط	۵	ناچیز	-	-
۱۱	H ₂ O/EtOH($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۵	محیط	۵	۱۸	۳۷/۸۹	۷/۵۸
۱۲	H ₂ O ($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۵	محیط	۵	۳۰	۶۳/۱۶	۱۲/۶۳
۱۳	H ₂ O ($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۱۰	۴۰	۲/۵	۴۰	۴۲/۱۰	۱۶/۸۴
۱۴	H ₂ O ($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۱۰	۶۰	۲/۵	۶۰	۶۳/۱۶	۲۵/۲۶
۱۵	H ₂ O ($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۱۰	۸۰	۰/۲۵	۹۸	۱۰۳/۱۶	۴۱۲/۶۳
۱۶	H ₂ O ($Al/GQDs/NiFe_2O_4$)	۱۰	۱۰۰	۰/۲۵	۹۸	۱۰۳/۱۶	۴۱۲/۶۳
۱۷	H ₂ O ($NiFe_2O_4$)	۱۰	۸۰	۱/۰	بدون	-	-
۱۸	H ₂ O (GQDs)	۱۰	۸۰	۱/۰	بدون	-	-
۱۹	H ₂ O (GQDs/ $NiFe_2O_4$)	۱۰	۸۰	۱/۰	بدون	-	-
۲۰	$AlCl_3$	۱۰	۸۰	۱/۰	۲۰	۲/۶۷	۲/۶۷

^۱ بر اساس محصول جداسازی شده

^۲ Turnover number

^۳ Turnover frequency = TON/time

پس از یافتن شرایط بهینه انجام واکنش، دامنه انجام واکنش توسط آلدئیدهای مختلف و ۲-آمینوتیوفنل گسترش یافت. بر اساس نتایج منتشر شده در جدول ۲ و بر اساس شکل ۲، آلدئیدهای آروماتیک با استخلاف های الکترون کشنده ای مانند نیترو، کلرو و فلورو، در مقایسه با آلدئیدهای واجد گروه های دهنده الکترونی مانند متیل، متوکسی و هیدروکسی، در زمان کوتاه تری محصول مربوطه را تولید نمودند. بدیهی است که گروه های کشنده الکترون با مثبت تر کردن اتم کربن گروه کربونیل آلدئیدی، آن را برای حمله هسته دوستی در واکنش مستعد تر می سازند.

جدول ۲- تهیه ی مشتق های بنزوتیازول در حضور $Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4$ به عنوان کاتالیست^۱

ردیف	Ar	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب گزارش شده (°C) [منبع]
۱	فنیل	3a	۱۵	۹۸	۱۱۲-۱۱۰	[۴۸] ۱۱۴-۱۱۲
۲	۴-کلرو فنیل	3b	۱۵	۹۶	۱۰۷-۱۰۵	[۴۹] ۱۰۴-۱۰۳
۳	۴-فلورو فنیل	3c	۱۰	۹۶	۹۹-۹۸	[۵۰] ۹۹-۹۸
۴	۳-نیترو فنیل	3d	۱۴	۹۵	۱۸۳-۱۸۲	[۵۱] ۱۸۱-۱۸۰
۵	۴،۲-دی کلرو فنیل	3e	۸	۹۸	۱۴۵-۱۴۴	[۵۲] ۱۴۵-۱۴۴
۶	۴-نیترو فنیل	3f	۵	۹۶	۲۲۶-۲۲۴	[۴۸] ۲۲۶-۲۲۵
۷	۴-متوکسی فنیل	3g	۲۵	۹۵	۱۲۰-۱۱۸	[۴۸] ۱۲۰-۱۱۹
۸	۲-متوکسی فنیل	3h	۲۰	۹۴	۱۲۲-۱۲۰	[۴۸] ۱۲۳-۱۲۲
۹	۴-هیدروکسی فنیل	3i	۲۰	۹۵	۲۳۰-۲۲۸	[۴۸] ۲۳۲-۲۳۱
۱۰	۴-متیل فنیل	3j	۲۰	۹۷	۸۶-۸۴	[۴۸] ۸۶-۸۵
۱۱	۲-کلروفنیل	3l	۱۵	۹۷	۸۸-۸۷	[۵۳] ۸۸-۸۶

^۱ شرایط واکنش: آلدئید (۱ میلی مول)، ۲-آمینو تیو فنول (۱ میلی مول)، ۰/۰۱ گرم نانو کاتالیست در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و حلال آب.

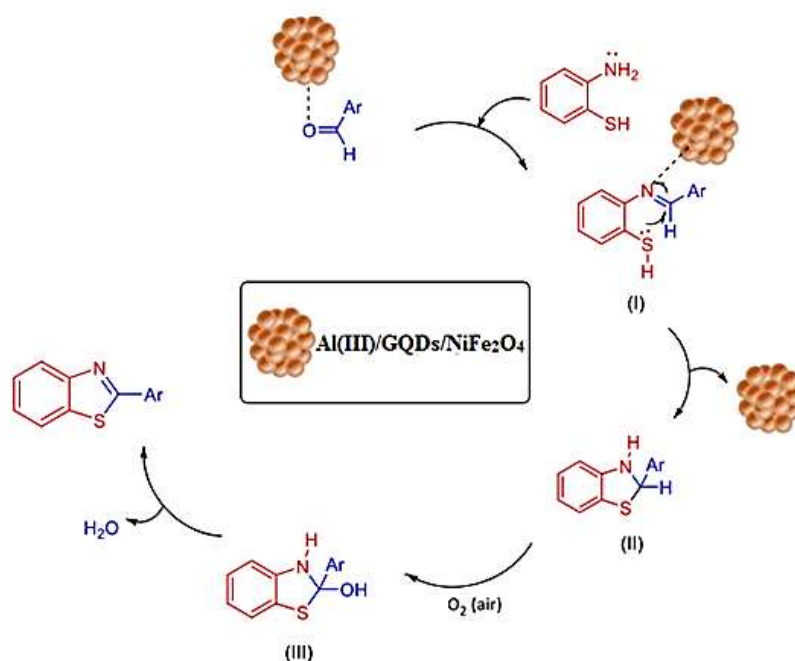
^۲ بر اساس محصول جداسازی شده

به منظور نشان دادن مزیت این پژوهش، فعالیت کاتالیستی نانو کاتالیست ساخته شده $(Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4)$ با سایر کاتالیست ها مقایسه گردید. همان گونه که در جدول ۳ نشان داده شده است نانو کاتالیست معرفی شده در پژوهش حاضر، فعالیت بهتری تحت شرایط سازگار با محیط زیست (حلال آب) در مقایسه با سایرین در تهیه ی مشتق های بنزوتیازول از خود نشان داد.

جدول ۳- مقایسه فعالیت کاتالیستی نانو کاتالیست ساخته شده $(Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4)$ با سایر کاتالیست ها

ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	زمان/بازده (%)	منبع
۱	Ag_2O	آب/تابش ریز موج	۵ دقیقه/۹۸	[۴۹]
۲	نانو ذرات Bi_2O_3	اتانول/باز روانی	۶۰ دقیقه/۹۵	[۵۳]
۳	نانو ZnO	اتانول/باز روانی	۱۰۰ دقیقه/۸۶	[۵۴]
۴	کلاژن/ $Fe_3O_4@SiO_2$	اتانول/باز روانی	۱۰۰ دقیقه/۷۰	[۵۱]
۵	$Cu(II)$ -Glycerol/MCM-41	اتانول/دمای محیط	۱۸۰ دقیقه/۹۸	[۵۵]
۶	$Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4$	آب/ ۸۰ °C	۱۵ دقیقه/۹۸	پژوهش حاضر

ساز و کار پیشنهادی برای تهیه‌ی بنزوتیازول‌ها در حضور نانو کاتالیست $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در تطابق با گزارش‌های پیشین منتشر شده [۵۳ و ۵۴]، پیش‌بینی می‌شود که نانو کاتالیست به عنوان اسید لوییس عمل نموده و موجب فعال شدن اتم اکسیژن گروه کربونیل موجود در آلدهید می‌شود که در این حالت اتم کربن گروه کربونیل مستعد حمله هسته دوستی می‌گردد. در ادامه، زوج الکترون‌های آزاد اتم نیتروژن در گروه NH_2 به عنوان هسته دوست به اتم کربن فعال گروه کربونیل آلدهید که دارای بار جزئی مثبت است حمله نموده و با از دست دادن یک مولکول آب، ایمین (I) تولید می‌شود. پس از آن اتم گوگرد در گروه SH به کربن مجاور اتم نیتروژن حمله کرده حلقه بسته شده و حد واسط (II) تشکیل می‌شود. در انتها با اکسایش در حضور اکسیژن هوا، حد واسط (III) تشکیل شده که با از دست دادن آب ترکیب بنزوتیازولی مورد نظر حاصل می‌شود.

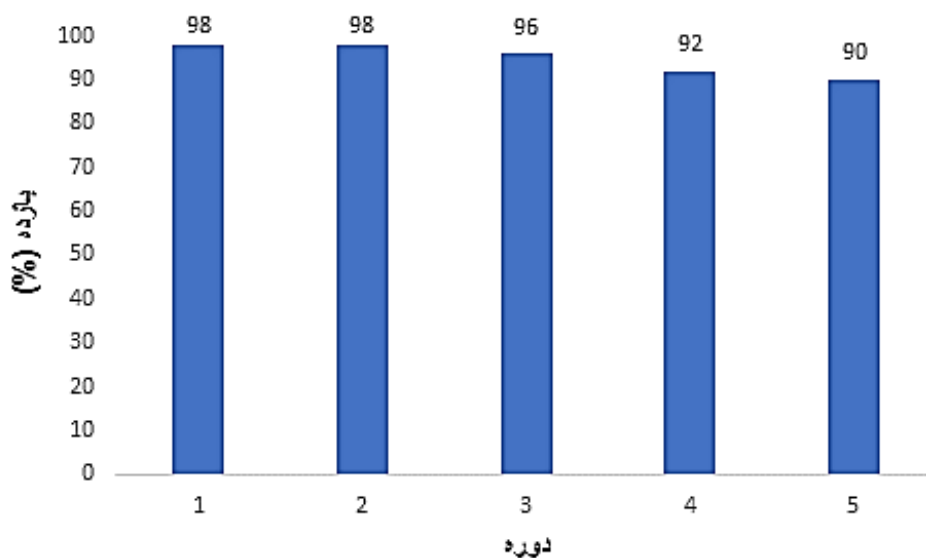


شکل ۱۱- سازو کار پیشنهادی برای تهیه‌ی مشتق‌های بنزوتیازول

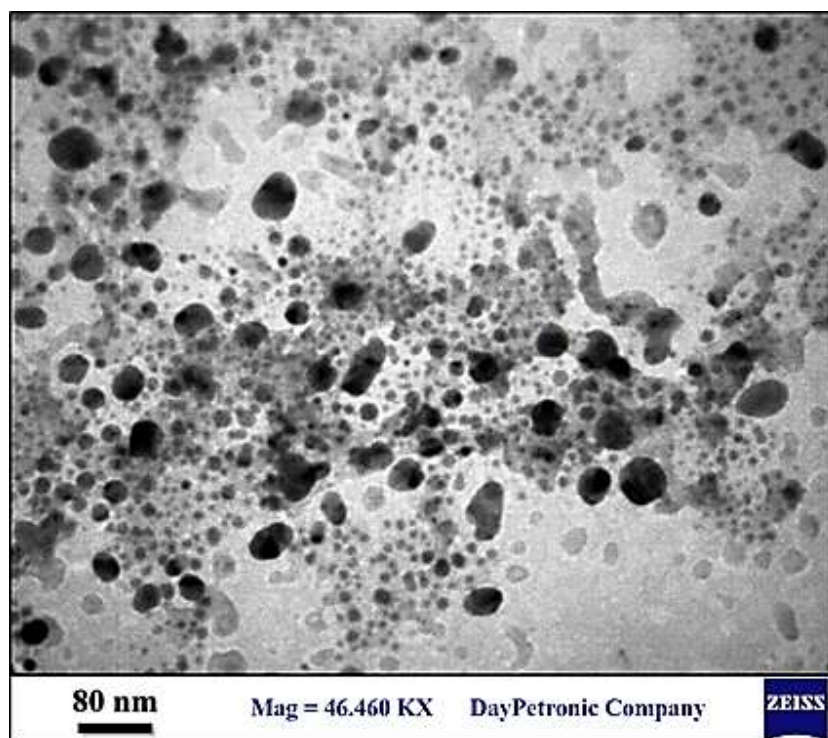
۱۰-۳- مطالعه قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست

قابلیت بازیابی و استفاده دوباره از کاتالیست در واکنش نمونه بررسی شد. بدین منظور، پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست به کمک یک آهن ربای خارجی از محیط واکنش جدا شده و توسط استون و آب شسته شد. پس از آن خشک گردیده و در واکنش نمونه، دوباره استفاده شد. نتایج نشان دادند که نانو کاتالیست مورد استفاده بدون مشاهده افت قابل ملاحظه‌ای در عملکرد آن، دست کم ۵ مرتبه قابل استفاده است (شکل ۱۲). به منظور بررسی نشت آلومینیوم از نانو کاتالیست ساخته شده، مطالعه ICP نیز انجام گردید. بر اساس نتایج بدست آمده، کاهش قابل توجهی در مقدار آلومینیوم موجود در کاتالیست مشاهده نگردید. مقدار آلومینیوم در نانوکاتالیست تازه و بازیابی شده به ترتیب برابر با ۰/۹۵ و ۰/۹۱ mmol/g بدست آمد که بیانگر این مطلب است که

مقدار آلومینیوم آزاد شده بسیار ناچیز است. علاوه بر این، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو کاتالیست بازیابی شده در شکل ۱۳ آمده است. همانگور که مشاهده می‌گردد ساختار نانو کاتالیست تازه (شکل ۷) و بازیافت شده بسیار به هم شبیه هستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حین انجام واکنش، تغییرات ساختاری قابل توجهی در نانو کاتالیست رخ نداده است. به منظور بررسی ویژگی ناهمگونی نانو کاتالیست مورد استفاده در واکنش، آزمون صاف کردن داغ برای واکنش نمونه در حضور $Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4$ انجام شد. بدین صورت که واکنش نمونه در نیمه راه کامل شدن متوقف شد و کاتالیست توسط یک آهن ربای خارجی به دقت از محیط واکنش جدا گردید و مجدد واکنش ادامه یافت (۸ دقیقه). با بررسی روند انجام واکنش توسط TLC، هیچگونه محصولی تشکیل نشد. بدین ترتیب ویژگی ناهمگونی نانو کاتالیست تأیید گردید.



شکل ۱۲- بازیابی کاتالیست $Al(III)/GQDs/NiFe_2O_4$



شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به کاتالیست بازیابی شده

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، از نانو کاتالیست ناهمگن $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ به عنوان کاتالیستی بسیار پایدار و قابل بازیافت در تهیهی سبز مشتق های بنزوتیازول در محیط آبی استفاده شد. واکنش مذکور، که در آن نانو کاتالیست $\text{Al(III)/GQDs/NiFe}_2\text{O}_4$ به عنوان یک کاتالیست قابل بازیافت به کار رفته است، به دلایل زیر منطبق بر اصول شیمی سبز است: عدم سمیت، طول عمر و پایداری زیاد، قابلیت بازیابی، زمان های کوتاه واکنش، محیط آبی واکنش و بازده های عالی بدست آمده. علاوه بر موارد فوق، نانو کاتالیست ساخته شده دست کم ۵ مرتبه قابلیت استفاده مجدد دارد بدون آن که در عملکرد آن کاهش قابل توجهی پدیدار شود. بنابراین، به نظر می رسد نانو کاتالیست مغناطیسی ناهمگن ساخته شده در این تحقیق، توانایی بکارگیری در صنایع مرتبط را داشته باشد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد بندر عباس قدردانی و تشکر می نمایند.

۶- مراجع

- [1] Y. Li, Y. Hu, Y. Zhao, G. Shi, L. Deng, Y. Hou, L. Qu. *Adv. Mater.* **23** (2011) 776.
- [2] Y. Du, S. Guo. *Nanoscale* **8** (2016) 2532
- [3] P.B. Koli, K.H. Kapadnis, U.G. Deshpande, M.R. Patil. *J. Nanostruct. Chem.* **8** (2018) 453.
- [4] S. Azadi, R. Zare-Dorabi, F. Hamidi, V. Safarifard. *J. of Applied Chemistry* **15** (1399) 327 in Persian.

- [5] S. Narayanan, B.N. Sathy, U. Mony, M. Koyakutty, S.V. Nair, D. Menon. *ACS Appl. Mat. Interf.* **4** (2012) 251.
- [6] F. Omidvar-Hosseini, F. Moeinpour. *J. Water Reuse Desali.* **6** (2016) 562.
- [7] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, S. Seraphin. *Script. Mater.* **56** (2007) 797.
- [8] A. Khojastehnezhad, F. Moeinpour, A. Javid. *Polycycl. Arom. Comp.* **39** (2019) 404.
- [9] S. Ramachandran, M. Sathishkumar, N.K. Kothurkar, R. Senthilkumar. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **310**, IOP Publishing, (2018) 012139.
- [10] A.D. Borthwick, D.E. Davies, P.F. Ertl, A.M. Exall, T.M. Haley, G.J. Hart, D.L. Jackson, N.R. Parry, A. Patikis, N. Trivedi. *J. Med. Chem.* **46** (2003) 4428.
- [11] A. Bartovič, D. Ilavský, O. Šimo, L. Zalibera, A. Belicová, M. Seman. *Collec. Czech. Chem. Commun.* **60** (1995) 583.
- [12] S. Badne, D. Swamy, V. Bhosale, S. Kuberkar. *J. Heterocycl. Chem.* **48** (2011) 849.
- [13] M.M.M. Gineinah. *Sci. Pharm.* **69** (2001) 53.
- [14] A. Pavlenko, K.S. Shikhaliev, A.Y. Potapov, D. Krylsky. *Chem. Heterocycl. Comp.* **5** (2005) 689.
- [15] Z. Ghadamyari, A. Khojastehnezhad, S.M. Seyedi, A. Shiri. *ChemistrySelect* **4** (2019) 10920.
- [16] F. Tajfirooz, A. Davoodnia, M. Pordel, M. Ebrahimi, A. Khojastehnezhad. *Appl. Organomet. Chem.* **32** (2018) e3930.
- [17] A. Khojastehnezhad, M. Bakavoli, A. Javid, M.M. Khakzad Siuki, F. Moeinpour. *Catal. Lett.* **149** (2019) 713.
- [18] N. Hosseininasab, A. Davoodnia, F. Rostami-Charati, A. Khojastehnezhad. *Russ. J. Gen. Chem.* **87** (2017) 2436.
- [19] M. Rohaniyan, A. Davoodnia, S.A. Beyramabadi, A. Khojastehnezhad. *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019) e4881.
- [20] Z. Ghadamyari, A. Khojastehnezhad, S.M. Seyedi, A. Shiri. *Appl. Organomet. Chem.* **33** (2019) e5091.
- [21] A.H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 4303.
- [22] P.K. Sahu, S.K. Gupta, D.D. Agarwal. *Indust. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 2085.
- [23] P. K. Sahu, J. Lal, D. Thavaselvam, D. Agarwal. *Med. Chem. Res.* **21** (2012) 3826.
- [24] M.M. Heravi, E. Hashemi, Y.S. Beheshtiha, K. Kamjou, M. Toolabi, N. Hosseintash. *J. Mol. Catal. A* **392** (2014) 173.
- [25] S. Benítez-Martínez, M. Valcárcel. *Anal. Chim. Act.* **78** (2015) 896.
- [26] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, G. Chen. *Carbon* **50** (2012) 4738.
- [27] H. Teymourinia, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, H. Safardoust-Hojaghan. *J. Mol. Liq.* **242** (2017) 447.
- [28] C. Chen, Y.-J. Chen. *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 113.

- [29] A.A. Spasov, I.N. Yozhitsa, L.I. Bugaeva, V.A. Anisimova. *Pharm. Chem. J.* **33** (1999) 232.
- [30] J.S. Kim, B. Gatto, C. Yu, A. Liu, L.F. Liu, E.J. LaVoie. *J. Med. Chem.* **39** (1996) 992.
- [31] T. Roth, M.L. Morningstar, P.L. Boyer, S.H. Hughes, R.W. Buckheit Jr., C.J. Michejda. *J. Med. Chem.* **40** (1997) 4199.
- [32] I. Hutchinson, T.D. Bradshaw, C.S. Matthews, M.F.G. Stevens, A.D. Westwell. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **13** (2003) 471.
- [33] S.-T. Huang, I.-J. Hsei, C. Chen. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **14** (2006) 6106.
- [34] A. Figge, H.J. Altenbach, D.J. Brauer, P. Tielmann. *Tetrahedron: Asymmetry* **13** (2002) 137.
- [35] Y. Bai, J. Lu, Z. Shi, B. Yang, *Synlett* (2001) 544.
- [36] Y.H. Cho, C.Y. Lee, D.C. Ha, C.H. Cheon. *Adv. Synth. Catal.* **354** (2012) 2992.
- [37] N. Park, Y. Heo, M.R. Kumar, Y. Kim, S. Lee. *Eur. J. Org. Chem.* **2012** (2012) 1984.
- [38] K. Bahrami, M. Bakhtiarian. *ChemistrySelect* **3** (2018) 10875.
- [39] G. H. Sung, I.H. Lee, B.R. Kim, D. S. Shin, J.J. Kim, S.G. Lee, Y.J. Yoon. *Tetrahedron* **69** (2013) 3530.
- [40] B. Maleki. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **76** (2011) 27.
- [41] B. Maleki, H. Salehabadi, M. Khodaverdian Moghaddam. *Acta Chim. Slov.* **57** (2010) 741.
- [42] D. Azarifar, B. Maleki, M. Setayeshnazar. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **184** (2009) 2097.
- [43] B. Maleki, D. Azarifar, S.F. Hojati, H. Veisi, M. Gholizadeh, H. Salehabadi, M. Khodaverdian Moghadam. *J. Heterocycle. Chem.* **48** (2011) 449.
- [44] M. Yamaura, R. Camilo, L. Sampaio, M. Macedo, M. Nakamura, H. Toma. *J. Magn. Magn. Mater.* **210** (2004) 279.
- [45] M. Alvand, F. Shemirani. *Microchim. Acta* **184** (2017) 1621.
- [46] B.P. Biswal, D.B. Shinde, V.K. Pillai, R. Banerjee. *Nanoscale* **5** (2013) 10556.
- [47] T. Hu, X. Chu, F. Gao, Y. Dong, W. Sun, L. Bai. *J. Solid State Chem.* **237** (2016) 248.
- [48] K. Bahrami, M.M. Khodaei, A. Nejati, *Green Chem.* **12** (2010) 1237.
- [49] B. Sakram, S. Rambabu, K. Ashok, B. Sonyanaik, D. Ravi. *Russ. J. Gen. Chem.* **86** (2016) 2737.
- [50] H. Naeimi, S. Rahmatinejad, Z.F. Nazifi. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **58** (2015) 1.
- [51] H. Ghafuri, E. Esmaili, M. Talebi. *C. R. Chim.* **19** (2016) 942.
- [52] V.Z. Shirinian, S.Y. Melkova, L.I. Belenkii, M.M. Krayushkin. *Russ. Chem. Bull.* **49** (2000) 1859.
- [53] J. Sharma, R. Bansal, P.K. Soni, S. Singh, A.K. Halve. *Asian J. Nanosci. Mater.* **1** (2018) 135.
- [54] A. Teimouri, A.N. Chermahini, H. Salavati, L. Ghorbanian. *J. Mol. Catal. A* **373** (2013) 38.
- [55] N. Noroozi Pesyan, H. Batmani, F. Havasi. *Polyhedron* **158** (2019) 248.