

سنتز تک ظرف از بیس (۴-هیدروکسی کومارین-۳-ایل)-متانها بوسیله هیبرید α - نانو آلومینا- مولیبدن اکسید در آب

بهروز ملکی*، رضا طیبی، مهدی بقایری و زهرا نصرآبادی

دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، سبزوار، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۴/۰۱

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۳/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۱۹

چکیده

یک روش موثر، ساده و سبز برای سنتز بیس (۴-هیدروکسی کومارین-۳-ایل)-متانها از طریق تراکم ۴-هیدروکسی کومارین با آلدهیدها در آب، بوسیله هیبرید α -نانو آلومینا- مولیبدن اکسید به عنوان کاتالیزور هتروژن توسعه داده شده است. بازده های بالا، زمانهای کوتاه واکنش، جداسازی بدون ستون کروماتوگرافی و قابل بازیافت بودن کاتالیزور از مزایای این روش بشمار می رود.

واژگان کلیدی: بیس کومارین، سیستم هتروژن، نانو هیبرید، شیمی سبز

۱- مقدمه

در سالهای اخیر، کاتالیزورهای هتروژن به دلیل ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی توجه زیادی از شیمیدانان را به خود جلب کرده اند [۱-۲]. ایراد عمده چنین کاتالیزورها، پایین بودن سطح تماس آنها با اجزای واکنش دهندها است. بنابراین، افزایش سطح تماس و یا افزایش تعداد مکانهای فعال قابل دسترس کاتالیزور، مهم می باشد. یکی از راههای دستیابی به این هدف، استفاده از سیستمهای نانو محافظ شده روی سطح کاتالیزور اولیه است. در چنین حالتی، رفتار کاتالیزوری ارتباط مستقیمی به خواص عامل محافظت شده دارد. از میان آنها، نانو آلومینا به دلیل ارزان بودن و دارا بودن سطح تماس بالا، از اولویت بالایی برخوردار است [۳-۴].

بیس کومارین ها متعلق به دسته ای از هتروسیکل ها می باشند که حاصل تراکم ۴- هیدروکسی کومارین و آلدهیدهای مختلف می باشند. این ترکیبات به طور طبیعی در دسته بزرگی از گیاهان و ریز جاندارها قرار می گیرند [۵]، اغلب دارای فعالیت زیستی بوده [۶-۹] و در بسیاری از تست های درمانی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۰] که از جمله آنها می توان به تست های ضد میکروبی [۱۱]، ضد انعقادی [۱۲-۱۳]، ضد اشتعالی و تست های مربوط به مجاری قلبی-عروقی [۱۴] اشاره نمود. به علاوه بیس کومارین ها جزء دسته بزرگی از فلئوئورسانس های رنگی به شمار می آیند. همچنین این ترکیبات خواص اپتیکی خوبی را از خود نشان می دهند [۱۵-۱۷]. ضمن اینکه در صنعت لیزر نیز بسیار قابل اهمیت می باشند [۱۸]. مشتقات بیس کومارین در طی مطالعاتی به عنوان عامل اصلی فتوسنتز در رزین ها شناخته شده اند [۱۹-۲۱].

کاربرد دیگر این ترکیبات در پارچه های رنگی می باشد [22]. همچنین قابل ذکر است که تعدادی از بیس کومارین ها به عنوان بازدارنده HIV به کار می روند [23]. نکته قابل توجه در رابطه با این ترکیبات استخلاف روی حلقه بنزنی می باشد که اندازه و الکترون دهنده گی یا الکترون کشندگی آن ها در فعالیت این ترکیبات مؤثر می باشد.

روشهای مختلفی جهت سنتز این مشتقات مورد بررسی قرار گرفته است [24-23]، گرچه برخی از آنها دارای معایبی همچون: بالا بودن دما و طولانی بودن زمان واکنش، راندمان پایین، مصرف زیاد معرف، استفاده از حلال های سمی، به کارگیری کاتالیزورهای گران قیمت و مسائل ایمنی می باشند.

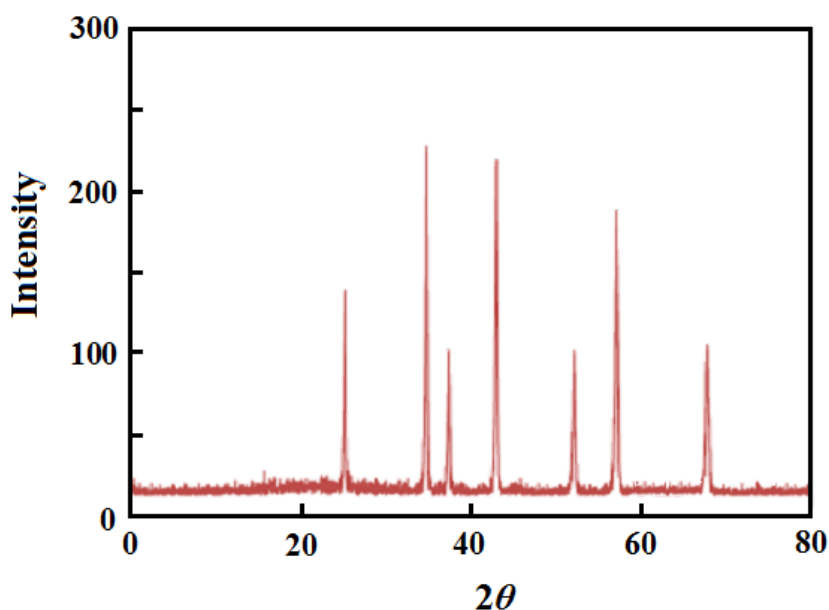
۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

تمامی مواد شیمیایی و حلالهای مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و سیگما آلد ریچ خریداری شده و بدون خلص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته اند. اندازه گیری نقاط ذوب ترکیبات جامد بدست آمده با دستگاه مدل Electrothermal 9200 صورت گرفت که بدون تصحیح در جدول ۲ گزارش شد. طیف های IR با دستگاه طیف سنج مادون قرمز Shimadzu مدل S-8400 و با استفاده از قرص پتاسیم برمید ثبت گردید. همچنین طیف های $^1\text{H NMR}$ توسط دستگاه Bruker با قدرت ۴۰۰ مگاهرتز در حلال دی متیل سولفوکسید و با حضور تترا متیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی به دست آمد.

۲-۲- روش تهیه کاتالیزور α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$)

به درون یک بالن ۵۰ میلی لیتری حاوی آب (۲۵ میلی لیتر)، MoO_3 (۱ گرم) و α -نانو آلومینا (۳،۴ گرم) اضافه گردید و اجازه داده شد تا مخلوط واکنش در دمای ۱۰۰ درجه سانیکراد در حمام پارافین به مدت ۶ ساعت توسط همزن مغناطیسی بهم بخورد. در مرحله بعدی، بعد از نگه داشتن مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، دوباره در دمای ۱۰۰ درجه سانیکراد در حمام پارافین به مدت ۲ ساعت دیگر حرارت داده شد. در نهایت پس از دکانت کردن مخلوط واکنش، کاتالیزور $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۴ ساعت خشک گردید. الگوی XRD کاتالیزور $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ با نمونه های سنتز شده مطابقت کامل دارد [34] (شکل ۱).



شکل ۱: طیف XRD نمونه α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$)

۲-۳- روش عمومی تهیه ترکیبات بیس کومارین در حضور هیبرید α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$) به درون یک بالن ۵۰ میلی لیتری حاوی آب و متانول (۱:۱۰؛ حجمی:حجمی)، ۴- هیدروکسی کومارین (۲ میلی مول)، آلدئید (۱ میلی مول) و ۰,۰۵ گرم از $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ اضافه گردید و اجازه داده شد تا مخلوط واکنش در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در حمام پارافین توسط همزن مغناطیسی بهم بخورد. میزان پیشرفت واکنش و تشکیل محصول توسط کاغذ TLC (نرمال هگزان و اتیل استات به نسبت ۱ به ۱) و در زیر لامپ UV پیگیری شد. پس از اتمام واکنش، حلال آب و متانول از مخلوط واکنش تبخیر گردید و سپس محصول واکنش بوسیله ۳ میلی لیتر متانول رقیق شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ دقیقه به هم زده شد. محتویات بالن صاف گردید و محتویات روی کاغذ صافی، کاتالیزور مورد نظر با ۳ میلی لیتر متانول داغ شستشو داده شد. محتویات زیر کاغذ صافی (بیس کومارینها) به بشر حاوی یخ خرد شده سرریز شد. رسوب به دست آمده صاف گشته و جهت خالص سازی بیشتر در اتانول داغ ۹۶٪ متبلور گردید.

۲-۳- داده های طیفی برخی محصولات به دست آمده

جدول ۲، ردیف ۳

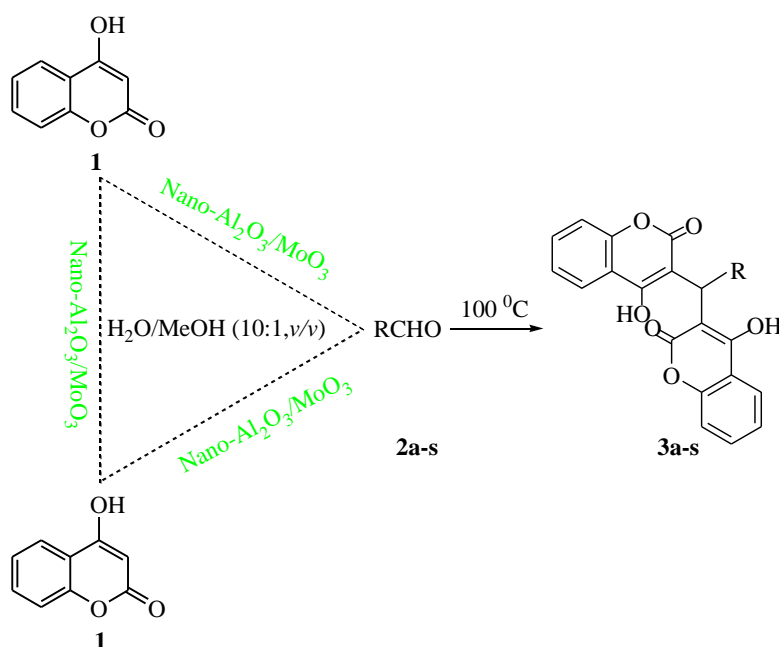
IR (KBr, cm^{-1}): 3427, 3030, 1670, 1605, 1563, 1351, 765; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): 6.40 (s, 1H, CH), 7.32–8.40 (m, 12H, ArH), 11.33 (s, 1H, OH), 11.57 (s, 1H, OH).

جدول 2 ردیف 5

IR (KBr, cm^{-1}): 3420, 2926, 1656, 1616, 1346, 760; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 6.13 (s, 1H, CH), 7.26–8.17 (m, 12H, ArH), 11.58 (s, 2H, OH).

۳- بحث و نتیجه گیری

در ادامه مطالعات ما بر روی توسعه و گسترش سیستمهای کاتالیزوری جدید برای سنتز ترکیبات آلی [۳۵-۴۹]، در تحقیق حاضر سنتز کارآمد مشتقات بیس-(۴-هیدروکسی کومارین-۳-یل)-متان از واکنش تراکمی آلدهیدها با ۴-هیدروکسی کومارین در حضور هیبرید α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید، به عنوان کاتالیزور هتروژن در آب گزارش شد (شکل ۲).



شکل ۲: سنتز مشتقات بیس-(۴-هیدروکسی کومارین-۳-یل)-متان در حضور $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$

در حال حاضر با توجه به اهمیت مباحث شیمی سبز، محققین به دنبال روشهایی برای سنتز مواد هستند که سازگار با محیط زیست باشند [۵۰-۵۵]. آب نقش اساسی در فرایندهای زندگی و همین طور به عنوان حلال برای سنتز آلی دارد. امروزه، تعداد زیادی از محققین شیمی درصدد جایگزین کردن حلالهای خطرناک و سمی با حلالهای دوستدار محیط زیست از جمله آب هستند. ویژگیهای مهم آب به عنوان حلال عبارتند از: غیر سمی، بی ضرر، غیر قابل اشتعال، در دسترس و ارزان. علاوه بر این به دلیل قطبیت، کشش سطحی و ظرفیت گرمایی ویژه بالا و همینطور شبکه پیوندهای هیدروژنی، نقش مهمی در برخی از واکنشهای آلی بازی می کند. پس استفاده از آب به عنوان یک حلال جایگزین حلالهای آلی، به دلیل مسائل زیست محیطی و اقتصادی بسیار باارزش است [۵۶-۵۹].

در ابتدا، بهینه سازی شرایط واکنش توسط پارامترهایی همچون مقدار و نوع کاتالیزور، نوع حلال و دما در واکنش سنتزی بنزآلدئید (۱ میلی مول) و ۴-هیدروکسی کومارین (۲ میلی مول) مورد آزمایش قرار گرفت (جدول ۱، ردیفهای ۱-۱۳). از میان حالت‌های مختلف به کار رفته، بهترین شرایط واکنش شامل مخلوطی از حلال آب و متانول در حضور Al_2O_3/MoO_3 تشخیص داده شد (جدول ۱، ردیف ۷). همینطور برای نشان دادن موثر بودن کاتالیزور مورد نظر، واکنش مدل در غیاب کاتالیزور و در حضور آب و متانول انجام شد که تنها بعد از گذشت ۳۰ دقیقه، تنها ۳۲ درصد از محصول مورد نظر به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۱۴).

جدول ۱. بهینه سازی شرایط واکنش برای سنتز α و α' -بنزیلیدن-بیس-۴-هیدروکسی کومارین

ردیف	شرایط واکنش	کاتالیزور (گرم)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	Solvent-Free/100°C	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۱۰۰	۷۰
۲	Solvent-Free/110°C	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۷۰	۷۲
۳	MeOH/Reflux	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۱۰۰	۶۵
۴	EtOH/Reflux	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۱۰۰	۶۲
۵	H ₂ O/Reflux	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۴۰	۷۸
۶	CH ₃ CN/Reflux	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۱۸۰	۴۰
۷	MeOH:H ₂ O(1:10, v/v)/100°C	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۳۰	۸۵
۸	MeOH:H ₂ O(1:10, v/v)/100°C	$(0.05) SiO_2/H_2SO_4$	۵۰	۶۲
۹	MeOH:H ₂ O(1:10, v/v)/100°C	$(0.05) Al_2O_3/H_2SO_4$	۵۰	۶۸
۱۰	MeOH:H ₂ O(1:1, v/v)/ 100°C	$(0.03) Al_2O_3/MoO_3$	۳۰	۸۰
۱۱	MeOH:H ₂ O(1:10, v/v)/ 100°C	$(0.07) Al_2O_3/MoO_3$	۳۰	۸۴
۱۲	MeOH:H ₂ O(1:10, v/v)/ 90°C	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۳۰	۸۲
۱۳	MeOH:H ₂ O(1:10, v/v)/ 80°C	$(0.05) Al_2O_3/MoO_3$	۳۰	۷۶
۱۴	MeOH:H ₂ O(1:10, v/v)/ 100°C	-----	۳۰	۳۲

جدول ۲ نتایج حاصل از سنتز مشتقات بیس کومارین به کمک Al_2O_3/MoO_3 در حلال آب و متانول نشان می دهد. همانطوریکه در جدول ۲ نشان داده شده است، آلدیهای آروماتیک با استخلافهای گیرنده و دهنده الکترون، آلدیهای

الیفاتیک و همین طور هتروآروماتیکها با راندمانهای خوب تا عالی در واکنش سنتزی مورد نظر بکار گرفته شده اند. نکته قابل توجه در این واکنشها، استفاده از آلدهیدهای آروماتیک با استخلاف گروههای گیرنده در زمان کمتر و بازده بیشتری تهیه شده اند.

جدول ۲: سنتز مشتقات بیس کومارین در حضور کاتالیزور هیبرید α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسیداً

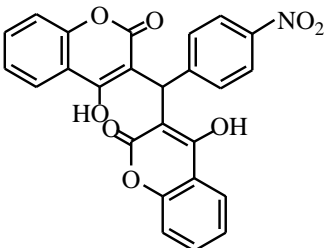
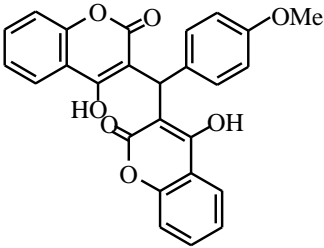
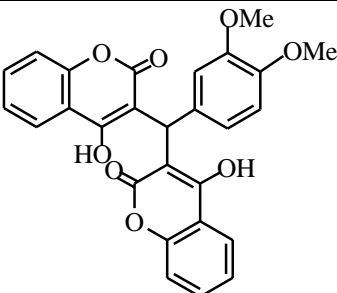
ردیف	R	زمان (دقیقه)	بازده ^ب (%)	نقطه ذوب (°C) گزارش شده ^ج	به دست آمده
۱	C ₆ H ₅	۳۰	۸۵	۲۲۹-۲۳۰	۲۲۸-۲۳۰
۲	۲-ClC ₆ H ₄	۶۰	۸۰	۱۹۸-۲۰۰	۱۹۸-۱۹۹
۳	۴-ClC ₆ H ₄	۲۵	۸۹	۲۵۳-۲۵۵	۲۵۸-۲۵۹
۴	۲-NO ₂ C ₆ H ₄	۳۰	۸۷	۲۰۳-۲۰۴	۲۰۰-۲۰۲
۵	۳-NO ₂ C ₆ H ₄	۲۵	۸۷	۲۲۹-۲۳۱	۲۳۴-۲۳۶
۶	۴-NO ₂ C ₆ H ₄	۲۰	۹۲	۲۳۳-۲۳۵	۲۳۲-۲۳۴
۷	۲-CH ₃ C ₆ H ₄	۵۰	۷۸	۲۱۴-۲۱۶	۲۱۸-۲۲۰
۸	۴-CH ₃ C ₆ H ₄	۴۰	۸۰	۲۶۵-۲۶۷	۲۶۹-۲۷۰
۹	۴-FC ₆ H ₄	۲۵	۸۳	۲۰۹-۲۱۰	۲۱۱-۲۱۲
۱۰	۴-BrC ₆ H ₄	۳۰	۸۳	۲۶۵-۲۶۸	۲۶۵-۲۶۷
۱۱	۳-CH ₃ OC ₆ H ₄	۲۵	۸۹	۲۳۷-۲۳۹	۲۳۸-۲۴۰
۱۲	۴-OCH ₃ C ₆ H ₄	۲۰	۹۰	۲۴۵-۲۴۷	۲۴۴-۲۴۸
۱۳	۲-OHC ₆ H ₄	۴۰	۷۴	۲۴۹-۲۵۱	۲۵۴-۲۵۶
۱۴	۳,۴-(OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃	۲۵	۹۰	۲۶۷-۲۶۸	۲۶۴-۲۶۶
۱۵	۴-(NCH ₃) ₂ C ₆ H ₄	۳۵	۸۱	۲۱۷-۲۱۹	۲۲۲-۲۲۴
۱۶	Fural	۲۵	۹۰	۲۰۲-۲۰۴	۲۰۵-۲۰۷
۱۷	Pyridin-۴-carbaldehyde	۳۰	۸۵	۲۷۵-۲۷۷	۲۷۲-۲۷۴
۱۸	H	۴۰	۷۶	۲۷۵-۲۷۶	۲۷۳-۲۷۵
۱۹	CH ₃	۵۰	۷۴	۱۷۰-۱۷۲	۱۷۳-۱۷۵

(ا) مقدار ۲ میلی مول ترکیب ۴-هیدروکسی کومارین و ۱ میلی مول آلدئید در حضور ۰/۰۵ گرم کاتالیزور هیبرید α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید (ب) بازده جدا شده (ج) مرجع ۳۳

در جدول ۳ کارایی روش حاضر جهت ساخت مشتقات بیس (۴-هیدروکسی کومارین-۳-ایل) متانها با دیگر مقالات منتشر شده مقایسه گردیده است. همانطور که از داده های جدول ۳ بر می آید، کاتالیزور هیبرید α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید جهت انجام این واکنش در آب، در اکثر موارد زمان و راندمان بهتری را در مقایسه با سایر کاتالیزورها فراهم می کند.

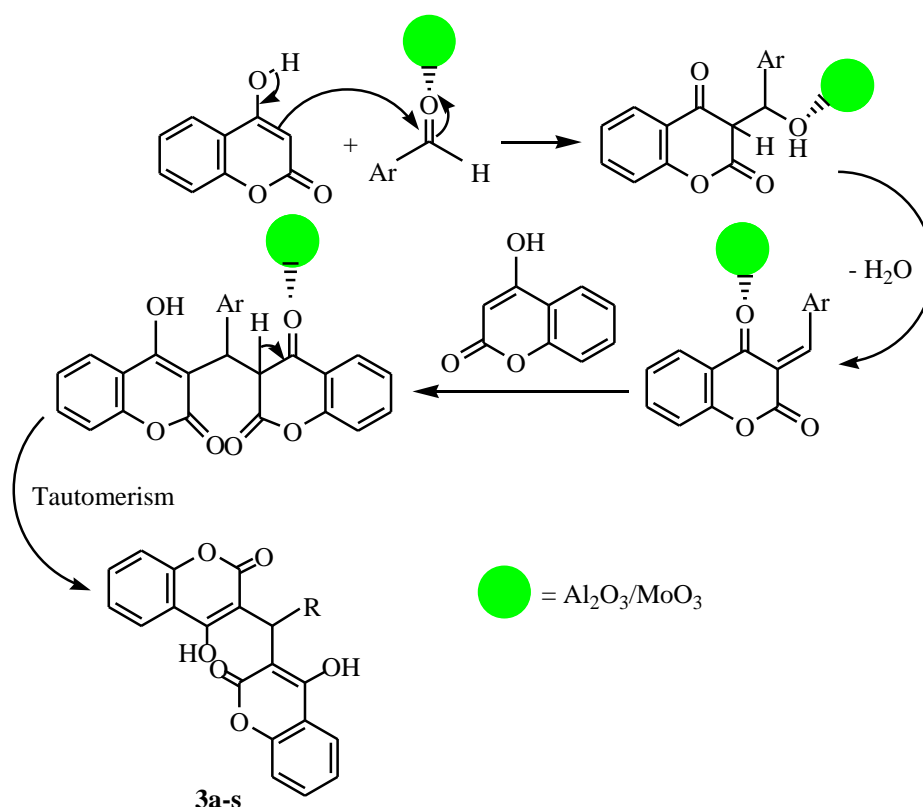
جدول ۳: مقایسه روش حاضر با سایر روشهای گزارش شده جهت ساخت مشتقات بیس (۴-هیدروکسی کومارین-۳-یل)متانها در حضور کاتالیزور هیبرید

α -نانو آلومینا- مولیبدن اکسید

ردیف	بیس (۴-هیدروکسی کومارین-۳-یل) متانها	شرایط واکنش	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)
۱		Phospho sulfonic acid/solvent-free/100°C [27]	۴۵	۹۶
		[BMIm]BF ₄ -LiCl/solvent-free/80°C [28]	۲۵	۸۶
		[P ₄ VPy-BuSO ₃ H]HSO ₄ /Toluene/80°C [31]	۴۵	۹۵
		[PSebim][HSO ₄]/solvent-free/70°C [32]	۱۲۰	۹۶
		<i>o</i> -Benzenedisulfonimide/Water/reflux [33]	۲۵	۹۱
		روش حاضر	۲۰	۹۲
۲		PTTH/solvent-free/80°C [25]	۱۰	۸۵
		TSA/water/80°C [26]	۴۰	۹۸
		Phospho sulfonic acid/solvent-free/100°C [27]	۷۰	۸۰
		[BMIm]BF ₄ -LiCl/solvent-free/80°C [28]	۱۵	۸۹
		CuO-CeO ₂ /water/reflux [30]	۲۵	۹۰
		[P ₄ VPy-BuSO ₃ H]HSO ₄ /Toluene/80°C [31]	۶۰	۹۰
	[PSebim][HSO ₄]/solvent-free/70°C [32]	۱۵۰	۹۰	
	<i>o</i> -Benzenedisulfonimide/Water/reflux [33]	۲۵	۸۸	
	روش حاضر	۲۰	۹۳	
۳		PTTH/solvent-free/80°C [25]	۱۰	۸۵
		SSA/solvent-free/80°C [29]	۱۰	۸۰
		<i>o</i> -Benzenedisulfonimide/water/reflux [33]	۲۰	۸۳
		روش حاضر	۲۵	۹۰

پس از سنتز مشتقات بیس-(۴-هیدروکسی کومارین-۳-یل)-متانها، از آنجا که بازیافت کاتالیزور یک مرحله کلیدی در سنتزهای شیمی می باشد و در تطابق با شیمی سبز است، بازیابی کاتالیزور هیبرید α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. بعد از کامل شدن واکنش، هیبرید α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید بوسیله صاف کردن از مخلوط واکنش جدا شد و برای مثال در واکنش بنزالدهید (۱ میلی مول) با ۴-هیدروکسی کومارین (۲ میلی مول)، مورد استفاده قرار گرفت. محصول مورد نظر در بازده های ۸۵٪، ۸۵٪، ۸۲٪، ۷۶ و ۷۲٪ در مدت زمان ۳۰ دقیقه، بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری قابل توجهی چهار بار قابل استفاده مجدد می باشد.

مکانیسم پیشنهادی این واکنش در شکل ۳ نشان داده شده است. ابتدا گروه کربونیل در آلدهیدها در حضور کاتالیزور هیبریدی α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید فعال می شود. مرحله بعدی این واکنش شامل افزایش ۴-هیدروکسی کومارین به گروه کربونیل آلدهید فعال شده می باشد. پس از آن افزایش مایکل از طریق مولکول دیگر ۴-هیدروکسی کومارین صورت می گیرد که در نهایت پس از عمل توتومری، به محصول مورد نظر تبدیل می شود.



شکل ۳: مکانیسم سنتز مشتقات بیس-(۴-هیدروکسی کومارین-۳-یل)-متان در حضور Al₂O₃/MoO₃

۴- خلاصه

به طور خلاصه در این تحقیق سنتز مشتقات بیس(۴-هیدروکسی کومارین-۳-یل)متان از طریق واکنش آلدهید آروماتیک یا آلیفاتیک با ترکیب ۴-هیدروکسی کومارین به کمک هیبرید α -نانو آلومینا-مولیبدن اکسید در محیط آبی گزارش شده است. از جمله مزایای این روش درصد بازده بالای محصول در زمان کوتاه، جداسازی آسان کاتالیزور، مقرون به صرفه بودن و شرایط سبز واکنش می باشد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه حکیم سبزواری صمیمانه تشکر می نمایند.

۶- مراجع

1. B. Maleki, S. Barzegar, Z. Sepehr, M. Kermanian, R. Tayebee, *J. Iran. Chem. Soc.* **9** (2012) 757.
2. R. Tayebee, B. Maleki, M. Ghadamgahi, *Chin. J. Catal.* **33** (2012) 659.
3. N. Koukabi, S. Otokesh, A. Amoozadeh, E. Kolvari, *J. Appl. Chem.* **9** (2014) 31.
4. B. Maleki, S. Sedigh Ashrafi, *RSC Adv.* **4** (2014) 42873.
5. R. D. H. Murray, J. Medez, S. A. Brown, *The natura, coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry.* Willey. 1982.
6. M. I. Choudhary, N. Fatima, K. M. Khan, S. Jalil, S. Iqbal, A. Rahman, *Bioorg. Med. Chem.* **14** (2006) 8066.
7. C. X. Su, J. F. Mouscadet, C. C. Chiang, H. J. Tsai, L. Y. Hsu, *Chem. Pharm. Bull.* **54** (2006) 682.
8. S. S. Li, Z. Gao, X. Feng, S. M. Hecht, *J. Nat. Prod.* **67** (2004) 1608.
9. B. Y. Park, B. S. Min, S. R. Oh, J. H. Kim, K. H. Bae, K. H. Lee, *Phytother. Res.* **67** (2006) 1608.
10. F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana, E. Uriarte, *Curr. Med. Chem.* **12** (2005) 887.
11. R. S. Sheelavantar, G. N. Alawandi, M. V. Kulkarni, *Proc. Natl. Acad. Sci. Ind. Phys. Sci.* **74** (2004) 87.
12. A. Romeo, M. Prosdociami, Synthesis and spectroscopic study of new biscoumarin dyes based on 7-(4-methylcoumarinyl) diesters. Patent no. WO 9222545. 1992.
13. I. Manolov, C. Maichle-Moessmer, I. Nicolova, N. Danchev, *Arch. Pharm.* **339** (2006) 319.
14. M. Mercep, I. Malvar, B. Hrvacic, S. Markovic, A. Filipovic-Sucic, B. Bosnjak, A. Cempuh-Klonkay, R. Rucpic, A. Hutinec, I. J. Elenkov, M. Mesic, Synthesis and spectroscopic study of

- new biscoumarindyes based on 7-(4-methylcoumarinyl) diesters. Patent no. WO 2006111858. 2006.
15. M. V. R. Reddy, R. E. Premkumar, Synthesis and spectroscopic study of new biscoumarin dyes based on 7-(4-methylcoumarinyl) diesters. Patent no. WO 2006132947. 2006.
 16. I. Kostova, G. Momekov, *Eur. J. Med. Chem.* **41** (2006) 717.
 17. I. Kostova, G. Momekov, M. Zaharieva, M. Karaivanova, *Eur. J. Med. Chem.* **40** (2005) 542.
 18. R. T. Kuznetsova, N. S. Savenkova, T. N. Kopylova, A. V. Reznichenko, M. A. A. Tavrizova, *High Energy Chem.* **37** (2003) 246.
 19. E. G. Tsatsaroni, S. M. Lin, A. T. Peters, *J. SOC. Dyers. Col.* **115** (1999) 62.
 20. M. M. Asimov, V. M. Nikitchenko, A. I. Nivikon, A. N. Rubinov, Z. Bor, L. Gaty, *Chem. Phys. Lett.* **149** (1988) 140.
 21. M. R. Padhey, T. S. Varadarajan, A. V. Deshpande, *Spect. Lett.* **17** (1984) 369.
 22. A. Ootsuji, R. Suzuki, T. Uragami, H. Takuma, Synthesis and spectroscopic study of new biscoumarin dyes based on 7-(4-methylcoumarinyl) diesters. Patent no. JP 09208574. 1997.
 23. G. Appendino, G. Cravotto, S. Tagliaoietra, S. Ferraro, G. M. Nano, G. Palmisano, *Helv. Chim. Acta.* **74** (1991) 1451.
 24. M. A. Zolfigol, A. R. Moosavi-Zare, M. Zarei, *C. R. Chim.* **17** (2014) 1264.
 25. R. Rezaei, F. Moezzi, M. M. Doroodmand, *Chin. Chem. Lett.* **25** (2014) 183.
 26. F. Shirini, M. Abedini, S. Abroon Kiaroudi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **189** (2014) 1279.
 27. A. R. Kiasat, L. Hemat-Alian, *Res. Chem. Intermed.* **41** (2015) 873.
 28. S. C. Azimi, K. Rad-Moghadam, *Iran. Chem. Commun.* **3** (2015) 356.
 29. R. Rezaei, M. R. Sheikhi, *Res. Chem. Intermed.* **41** (2015) 1283.
 30. Jalal Albadi, Azam Mansournezhad, Sara Salehnasab, *Res. Chem. Intermed.* **41** (2015) 5713.
 31. K. Parvanak Boroujeni, P. Ghasemi, Z. Rafienia, *Monatsh Chem.* **145** (2014) 1023.
 32. W. Li, Y. Wang, Z. Wang, L. Dai, Y. Wang, *Catal. Lett.* **141** (2011) 1651.
 33. B. Maleki, *Org. Prep. Proced. Int.* **48** (2016) 303.
 34. F. Barath, M. Turki, V. Keller, G. Maire, *J. Catal.* **185** (1999) 1.
 35. B. Maleki, H. Eshghi, A. Khojastehnezhad, R. Tayebee, S. Sedigh Ashrafi, G. Esmailian Kahoo, F. Moeinpour, *RSC Adv.* **5** (2015) 64850.
 36. B. Maleki, E. Rezaei-Seresht, Z. Ebrahimi, *Org. Prep. Proced. Int.* **47** (2015) 149.
 37. B. Maleki, A. Davoodi, M. Vakili Azghandi, M. Baghayeri, E. Akbarzadeh, H. Veisi, S. Sedigh Ashrafi, M. Raei, *New J. Chem.* **40** (2016) 1278.
 38. B. Maleki, S. Barat Nam Chalaki, S. Sedigh Ashrafi, E. Rezaei Seresht, F. Moeinpour, A. Khojastehnezhad, R. Tayebee, *Appl. Organomet. Chem.* **29** (2015) 290.
 39. B. Maleki, S. Sedigh Ashrafi, R. Tayebee, *RSC Adv.*, **4** (2014) 41521.
 40. B. Maleki, F. Taimazi, *Org. Prep. Proced. Int.* **46** (2014) 252.

41. B. Maleki H. Veisi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **32** (2011) 4367.
42. B. Maleki, *Org. Prep. Proced. Int.* **47** (2015) 173.
43. B. Maleki, S. Shiekh, *RSC Adv.* **5** (2015) 42997.
44. B. Maleki, F. Mohammadi Zonoz, H. A. Akhlaghi, *Org. Prep. Proced. Int.* **47** (2015) 361.
45. R. Tayebee, M. Jarrahi, B. Maleki, M. K. Razi, Z. B. Mokhtari, S. M. Baghbanian, *RSC Adv.* **5** (2015) 10869.
46. B. Maleki, M. Raei, E. Akbarzadeh, H. Ghasemnejad-Bosra, A. R. Sedrpoushan, S. Sedigh Ashrafi, M. Nabi Dehdashti, *Org. Prep. Proced. Int.* **48** (2016) 62.
47. B. Maleki, M. Baghayeri, J. Baedi, S. Sedigh Ashrafi, *J. Appl. Chem.* **11** (2016) 107.
48. B. Maleki, E. Akbarzadeh, S. Babae. *Dyes Pigmet.* **123** (2015) 222.
49. B. Maleki, *Org. Prep. Proced. Int.* **48** (2016) 81.
50. M. Bitaraf, A. Amoozadeh, *J. Appl. Chem.* **10** (2014) 109.
51. E. Kolvari, A. Amoozadeh, S. Azhari, S. Otokesh, *J. Appl. Chem.* **9** (2014) 79.
52. B. Maleki, G. Esmailian Kahoo, R. Tayebee, *Org. Prep. Proced. Int.* **47** (2015) 461.
53. B. Maleki, E. Sheikh, E. Rezaei-Seresht, H. Eshghi, S. Sedigh Ashrafi, A. Khojastehnezhad, H. Veisi, *Org. Prep. Proced. Int.* **48** (2016) 37.
54. E. Tabrizian, A. Amoozadeh, *J. Appl. Chem.* **9** (2014) 23.
55. B. Maleki, S. Babae, R. Tayebee, *Appl. Organomet. Chem.* **29** (2015) 408.
56. C. J. Li, *Chem. Rev.* **105** (2005) 3095.
57. B. Maleki, M. Baghayeri, S. M. Vahdat, A. Mohammadzadeh, S. Akhoondi, *RSC Adv.* **5** (2015) 46545.
58. H. Veisi, P. Mohammadi, J. Gholami, *Appl. Organomet. Chem.* **28** (2014) 868.
59. H. Veisi, R. Ghorbani-Vaghei, S. Hemmati, M. Haji Aliani, T. Ozturk, *Appl. Organomet. Chem.* **29** (2015) 26.

