

سنتر تک ظرف و سه جزئی از مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران ها بوسیله کاتالیزورهای

هتروژن و قابل بازیافت و کارایی آن ها در سنتر نانو ذرات نقره

بهروز ملکی^{۱*}، صدیقه ایازی جنت آبادی^۱، مهدی بقایری^۱، حسین اصغر رهنمای علی آباد^۲، حجت ویسی^۳

^۱دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، سبزوار، ایران

^۲دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، سبزوار، ایران

^۳دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۱۰ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۷/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۱۵

چکیده

یک روش موثر، ساده و سبز برای سنتر مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران ها از طریق تراکم تک ظرف و سه جزئی آلدهیدها، مالونونیتریل و ۵-دی-متیل-۳،۱-سیکلو هگزان دی-اون یا ۳،۱-سیکلو هگزان دی-اون در حضور کاتالیزور هتروژن آنتیموان تری کلراید تثبیت شده بر روی سیلیکا ($SbCl_3-SiO_2$) و نانو کاتالیزور کادمیوم اکسید (CdO) تحت شرایط بازروانی با اتانول تو سعه داده شده است. استفاده از کاتالیزورهای قابل دسترس، جدا سازی ساده محصولات از مخلوط واکنش، بهبود بازده محصولات، زمان واکنش کوتاه، استفاده از حلال هایی که آلودگی زیست محیطی نسبتاً کمتری دارند، روش آسان انجام واکنش، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور از مزایای این روش بشمار می رود.

همچنین در این کار، ۲-آمینو-۳-سیانو-۴-فنیل-۵-اکسو- $H^4-8,7,6,5$ -تتراهیدروبنزو [b] پیران (2A-3C-4P-5O-TBP) به عنوان بستر برای پخش و تثبیت نانو ذرات نقره روی سطح الکتروود کربن شیشه ای استفاده شد. گروه های عاملی تتراهیدروبنزو [b] پیران یک اثر جمع آوری برای یون نقره داشته که اجازه می دهد نانو ذرات نقره روی سطح الکتروود ته نشین الکترو شیمیایی شود. سطح الکتروود اصلاح شده به وسیله میکرو سکوپ الکترون روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان دادند که نانو ذرات نقره به واسطه حضور (2A-3C-4P-5O-TBP) با پراکندگی مناسبی روی سطح الکتروود تثبیت شده اند.

کلمات کلیدی: تتراهیدروبنزو [b] پیران ها، شیمی سبز، آنتیموان تری کلراید تثبیت شده بر روی سیلیکا، کادمیوم اکسید، نانو ذرات نقره، الکتروود کربن شیشه ای.

۱- مقدمه

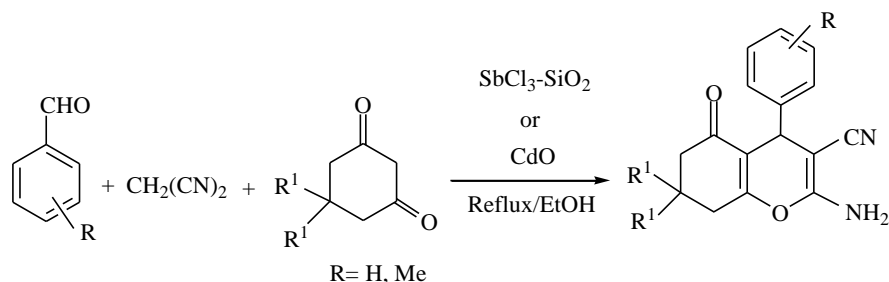
صنایع و فرایندهای شیمیایی علاوه بر نقش مؤثری که در زندگی انسان دارند، می توانند اثرات زیان آوری را روی محیط زیست و سلامت انسان باقی بگذارند که در سال های اخیر به دلیل نگرانی های زیست محیطی، شیمی سبز و گسترش روش های جدید سنتر ترکیبات شیمیایی، که با آلودگی کمتری همراه است، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از اینرو استفاده از حلال های سبز و ایمن مانند آب و اتانول یکی از روش های کاهش آلودگی های زیست محیطی در واکنش های شیمیایی است [۲،۱].

واکنش‌های چندجزئی (MCRs) از جمله زمینه‌های جذاب و مورد علاقه بسیاری از شیمی‌دان‌ها بوده و امروزه از جایگاه ویژه‌ای در شیمی آلی و دارویی برخوردار می‌باشد و به دلیل صرفه جویی اتمی بالا، سادگی و سهولت، بازده بالاتر، سازگار با محیط زیست، زمان کوتاه‌تر واکنش، اجتناب از روش‌های جداسازی سخت محصولات از مخلوط واکنش، عدم نیاز به جداسازی گونه‌های حدواسط و کاهش حلال‌های مصرفی و پسماندها، ابزاری سودمند در شیمی سبز می‌باشند. در تراکم واکنش‌های چندجزئی اغلب بیش از دو ماده اولیه در یک فرایند تک ظرفی به صورت متوالی و هم‌زمان برای تشکیل مولکول‌های پیچیده و متنوع از طریق تشکیل آسان پیوندهای مختلف و با حفظ اکثریت اتم‌های مواد آغازی، واکنش می‌دهند [۳-۵].

علاوه بر این، با توجه به این نکته که شیمی سبز امروزه توجه ویژه‌ای به خود جلب کرده، سنتر ترکیبات ناجور حلقه از طریق روش‌های تمیز و سازگار با محیط زیست تا حد زیادی توسعه یافته است. بر این اساس، توسعه‌ی روشی ساده، سازگار با محیط زیست و سالم برای سنتر مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران دارای اهمیت است [۶، ۷].

ترکیبات تتراهیدروبنزو [b] پیران دسته‌ای از ترکیبات ناجور حلقه‌ی شش‌عضوی از خانواده‌ی پیران‌ها هستند که توجه زیادی به جهت کاربردهای گسترده‌شان در زمینه‌ی دارویی جلب کرده‌اند و به‌طور گسترده به‌عنوان ضدانفقاد، ضد اسپاسم، ادرارآور، ضدسرطان و معرف‌های ضد آنفیلکتیک استفاده می‌شوند [۸، ۹]. همچنین می‌توانند به‌عنوان تقویت مهارت‌های شناختی برای درمان بیماری‌های تخریب اعصاب مانند آلزایمر، اسکروزیس لترال آمیو پروفیک، هانتینگتون، پارکینسون، ایدز، جنون و سندرم‌داون، همچنین در درمان اسکیزوفرنی و میوکلونوس نیز استفاده شوند [۱۰، ۱۱]. همچنین برخی از مشتقات این ترکیبات مانند ۲-آمینو-۴H-پیران‌ها به‌عنوان مواد فعال نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این وجود استخلاف‌ها بر روی حلقه بنزنی که از نظر اندازه و الکترون‌دهندگی یا الکترون‌کشندگی متفاوت است، در فعالیت این ترکیبات مؤثر می‌باشد [۱۲].

تاکنون روش‌های مختلفی برای سنتر این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته [۱۳-۱۷]، اما برخی از این روش‌ها دارای معایبی مانند: بالا بودن دما، زمان طولانی واکنش، بازده کم محصولات، مصرف زیاد معرف، استفاده از حلال‌های سمی و به‌کارگیری کاتالیزورهای گران قیمت می‌باشند. در این مقاله روشی ساده، سبز و کارآمد برای سنتر مشتقات این ترکیبات از واکنش آلدیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و ۵،۵-دی‌متیل-۳،۱-سیکلو هگزان دی‌اون یا ۳،۱-سیکلو هگزان دی‌اون در حضور کاتالیزور هتروژن آنتیموان تری کلراید تثبیت شده بر روی سیلیکا ($SbCl_3-SiO_2$) و نانو کاتالیزور کادمیوم اکسید (CdO) تحت شرایط بازروانی با حلال اتانول ارائه شده است (شکل ۱).



شکل ۱: سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و سیگما آلدریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اندازه‌گیری نقاط ذوب ترکیبات جامد بدست آمده با دستگاه مدل Electrothermal 9200 صورت گرفت که بدون تصحیح در جدول ۲ و ۴ گزارش شد. طیف‌های IR با دستگاه طیف سنج مادون قرمز مدل SHIMADZU-435-U-04 و با استفاده از قرص پتاسیم برمید ثبت گردید. همچنین طیف‌های NMR بر روی Bruker Avance 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz) در حلال DMSO-d_6 ثبت شد و با استفاده از TMS به عنوان مرجع داخلی به دست آمد. مقادیر جابه‌جایی بر اساس ppm گزارش شدند.

آنالیز گرمایی TGA بر روی Perkin Elmer Pyris Diamond SII thermal analyzer (dry N_2 , $10^\circ\text{C}/\text{min}$) در محدوده دمایی $32-800^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شده است. دستگاه پلاروگراف مدل 797 VA computrance ساخت شرکت متروهم از کشور سوئیس به منظور بررسی‌های الکتروشیمیایی استفاده شده است. الکتروده $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ (3M) به عنوان الکتروده شاهد، یک سیم پلاتین به عنوان الکتروده کمکی و الکتروده کربن شیشه‌ای برهنه و اصلاح شده به عنوان الکتروده کار مورد استفاده قرار گرفته است. دستگاه pH متر ساخت تجهیزات آزمایشگاهی پات آریا صنعت ایران، حمام فرا صوت مدل پار سونیک 15s ساخت شرکت مهندسی پارس نهند ایران و آون دیجیتال مدل 70 Lit ساخت شرکت تولیدی تجهیزات پزشکی بهداد در مراحل مختلف به کار گرفته شده‌اند.

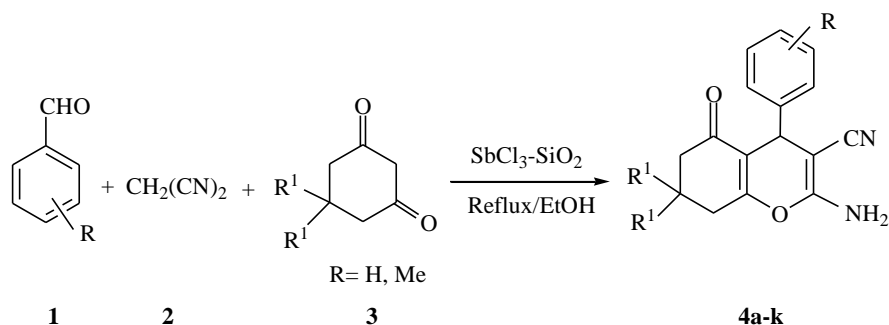
۲-۲- روش سنتز معرف آنتیموان تری کلراید تثبیت شده بر روی سیلیکا ($\text{SbCl}_3\text{-SiO}_2$)

آنتیموان تری کلراید (۲/۲۸ گرم، ۱ میلی‌مول) به سوسپانسیونی از سیلیکا (۲۷/۸ گرم، ۲۵۰-۴۰۰ mesh) در اتانول (۵۰ میلی‌لیتر) اضافه گردید و مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس حلال توسط تبخیرکننده حذف گردید و باقی‌مانده‌ی واکنش در 100°C درجه‌ی سانتی‌گراد تحت خلأ برای ۵ ساعت حرارت داده و پودر سفید رنگ $\text{SbCl}_3\text{-SiO}_2$ تشکیل شد [۱۸].

۲-۳- روش عمومی سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور $SbCl_3-SiO_2$ تحت شرایط بازروانی در حلال

اتانول

کاتالیزور $SbCl_3-SiO_2$ (۰/۲ گرم) به مخلوطی از آلدهید ۱ (۱ میلی‌مول)، مالونونیتریل ۲ (۱/۲ میلی‌مول، ۰/۸ گرم)، ترکیبات ۳،۱-دی‌کربونیل (۵،۵-دی‌متیل-۳،۱-سیکلوهگزان‌دی‌اون یا ۳،۱-سیکلوهگزان‌دی‌اون ۳،۱ میلی‌مول) و ۲ میلی‌لیتر اتانول در یک بالن ته‌گرد ۲۰ میلی‌لیتری مجهز به کندازسور بازروانی اضافه گردید. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط بازروانی (حمام روغن) توسط همزن مغناطیسی برای زمان مناسب (همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده) تا کامل شدن واکنش هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC (حلال: n-هگزان: اتیل استات، ۴:۱) در زیر لامپ UV مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش توسط ۱ میلی‌لیتر اتانول رقیق شد و به مدت ۲ دقیقه هم زده شد. محتویات بالن صاف گردید و محتویات روی کاغذ صافی، کاتالیزور مورد نظر با ۱ میلی‌لیتر اتانول داغ شستشو داده شد. محتویات زیر کاغذ صافی تتراهیدروبنزو[b]پیران‌ها (۴a-k) 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.

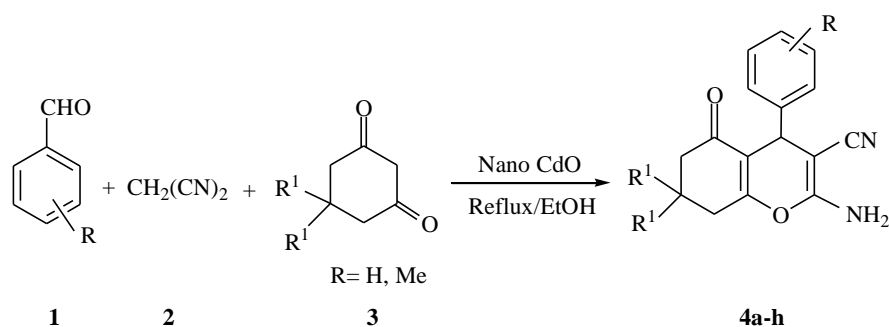
شکل ۲: سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران توسط کاتالیزور $SbCl_3-SiO_2$

۲-۴- بررسی روش سنتز نانوذرات کادمیوم اکسید (CdO)

نانوذرات اکسید کادمیوم بر اساس روش رسوب‌دهی مستقیم در محلول آبی تهیه شدند. در ابتدا ۲/۹۵ گرم نیترات کادمیوم و ۱ گرم هیدروکسید سدیم را جداگانه در درون دو بشر ریخته و به هرکدام آب مقطر اضافه شد و بعد از حل شدن، محلول شفاف به دست آمده با استفاده از قیف به درون بالن انتقال داده و حجم هرکدام از محلول‌ها به ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. محلول سدیم هیدروکسید به شدت هم زده و در ادامه محلول نیترات کادمیوم را به صورت قطره قطره با فاصله زمانی مشخص به آرامی به محلول سدیم هیدروکسید اضافه شد. سپس رسوب به دست آمده چندین بار با آب مقطر شست‌وشو داده شد. در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شد و سپس به مدت ۴ ساعت در کوره در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد [۱۹-۲۰].

۲-۵- روش عمومی سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو**/b**پیران در حضور CdO تحت شرایط بازروانی در حلال اتانول

به درون یک بالن ۲۰ میلی لیتری حاوی اتانول (۲۰ میلی لیتر)، آلدئید ۱ (۱ میلی مول)، مالونونیتریل ۲ (۱/۲ میلی مول، ۰/۰۸ گرم) و ۳،۱- سیکلو هگزان دی اون یا ۵،۵-دی متیل-۱،۳-سیکلو هگزان دی اون ۳ (۱ میلی مول)، ۰/۰۲ گرم کاتالیزور کادمیوم اکساید (CdO) اضافه گردید. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط بازروانی (حمام روغن) تو سب همزن مغناطیسی برای زمان مناسب (همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده) تا کامل شدن واکنش هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC (حلال: n- هگزان: اتیل استات، ۴:۱) در زیر لامپ UV مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش توسط ۱ میلی لیتر اتانول رقیق شد و به مدت ۲ دقیقه هم زده شد. محتویات بالن صاف گردید و محتویات روی کاغذ صافی، کاتالیزور مورد نظر با ۱ میلی لیتر اتانول داغ شستشو داده شد. محتویات زیر کاغذ صافی تتراهیدروبنزو**/b**پیرانها (۴a-h) 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.



شکل ۳: سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو**/b**پیران توسط کاتالیزور CdO

۲-۶- داده های طیفی برخی محصولات به دست آمده

جدول ۲، ردیف ۳

2-Amino-3-cyano-4-(3-Nitrophenyl)-7,7-dimethyl-5-oxo-4H-5,6,7,8-tetrahydrobenzo [b]pyran (4d)

¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆); 0.96-1.05 (s, 6H), 2.14-2.27 (m, 4H), 4.32 (s, 1H), 7.18 (s, 2H, NH₂, exchangeable with D₂O), 7.65-8.09 (m, 4H); ¹³CNMR (100 MHz, DMSO-d₆); 27.21, 28.78, 32.31, 35.88, 50.34, 57.66, 112.28, 122.13, 122.28, 130.51, 134.67, 146.17, 146.98, 159.19, 168.18, 196.24. IR (KBr disc, cm⁻¹): 3431, 3330, 3199, 2190, 1664, 1529, 1352, 1211, 1035, 821, 688.

جدول ۲، ردیف ۵

2-Amino-3-cyano-4-(3-Bromophenyl)-5-oxo-4H-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[b]pyran (4e)

¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆); 0.96-1.04 (s, 6H), 2.11-2.28 (m, 2H), 2.50-2.53 (m, 2H), 4.22 (s, 1H), 7.09 (s, 2H, NH₂, exchangeable with D₂O), 7.16-7.18 (m, 1H), 7.25-7.32 (m, 2H), 7.38-7.40 (m, 1H); ¹³CNMR (100 MHz, DMSO-d₆); 27.26, 28.80, 32.30, 35.82, 112.58, 119.97, 122.03, 126.84, 129.99, 130.41, 131.09, 147.94, 159.01, 163.31, 196.15. IR (KBr disc, cm⁻¹): 3342, 3309, 3163, 2190, 1656, 1604, 1369, 1215, 1033, 692.

جدول ۲، ردیف ۷

2-amino-3-cyano-4-(3-hydroxyphenyl)-7,7-dimethyl-5-oxo-4H-5,6,7,8-tetrahydrobenzo [b]pyran (4g)

¹HNMR (400 MHz, DMSO-d₆); 0.97-1.04 (s, 6H), 2.09-2.13 (m, 2H), 2.45-2.56 (m, 2H), 4.07 (s, 1H), 6.56-6.58 (m, 3H), 6.97 (s, 2H, NH₂, exchangeable with D₂O), 7.06-7.08 (m, 1H), 9.32 (s, 1H, OH); ¹³CNMR (100 MHz, DMSO-d₆); 27.26, 28.94, 39.56, 39.94, 50.47, 58.85, 63.56, 113.34, 114.03, 114.57, 118.22, 129.69, 146.62, 157.78, 158.99, 162.82, 196.08. IR (KBr disc, cm⁻¹): 3456, 3309, 2196, 1640, 1589, 1460, 1367, 1211, 1035, 760.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری SbCl₃-SiO₂

در ادامه‌ی مطالعات اخیر ما بر روی توسعه و گسترش سیستم‌های کاتالیزوری جدید برای سنتز ترکیبات آلی [۲۱-۲۷]، در تحقیق حاضر سنتز کارآمد مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران‌ها از واکنش تراکمی آلدهیدها، مالونونیتریل و ۵،۵-دی‌متیل-۳،۱-سیکلوهگزاندی‌اون یا ۳،۱-سیکلوهگزاندی‌اون در حضور SbCl₃-SiO₂ به عنوان کاتالیزور هتروژن تحت شرایط بازروانی با اتانول گزارش شد (شکل ۲).

در ابتدا، بهینه سازی شرایط واکنش توسط پارامترهایی همچون مقدار کاتالیزور و نوع حلال مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور برای به دست آوردن بهترین شرایط، واکنش بنزالدهید (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱/۲ میلی مول) و ۵،۵-دی‌متیل-۳،۱-سیکلوهگزاندی‌اون (۱ میلی مول) در حضور مقادیر مختلف از SbCl₃-SiO₂ تحت شرایط بازروانی در حلال اتانول (۲ میلی لیتر) به عنوان مدل واکنش برای سنتز ترکیب **4a** انتخاب شد (جدول ۱، ردیف‌های ۱-۳). در ادامه، واکنش با ۰/۰۲ گرم SbCl₃-SiO₂ در حضور ۲ میلی لیتر از حلال‌های مختلف مانند آب، اتانول و استونیتریل انجام شد (جدول ۱، ردیف ۴-۶). همچنین واکنش در شرایط بدون حلال انجام شد (جدول ۱، ردیف ۷) که تنها بازده ۵۳٪ از محصول مورد نظر به دست آمد. به منظور موثر نشان دادن سنتز تتراهیدروبنزو [b] پیران‌ها، واکنش در غیاب کاتالیزور انجام شد که تنها بازده ناچیزی از محصول مورد نظر به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۸). در نهایت با توجه به اطلاعات موجود در جدول (۱)، بهترین شرایط واکنش، در حضور ۰،۰۲ گرم از کاتالیزور تحت شرایط بازروانی در حلال اتانول می باشد (ردیف ۱).

جدول ۱: بهینه سازی شرایط واکنش برای سنتز تتراهیدروبنزو/ب/پیران توسط کاتالیزور $SbCl_3-SiO_2$

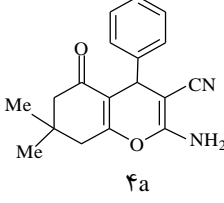
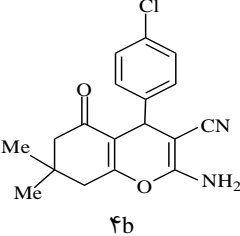
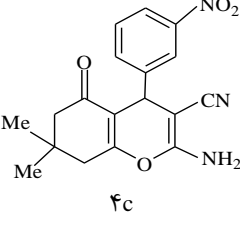
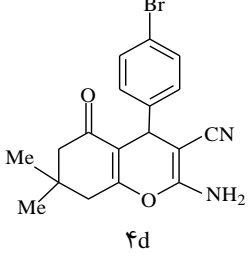
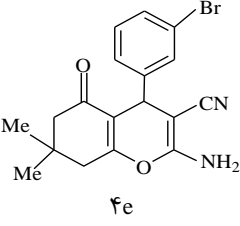
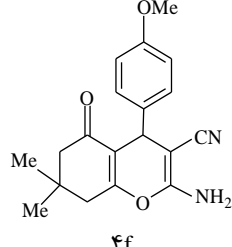
ردیف	$SbCl_3-SiO_2$ (g)	شرایط واکنش	زمان (min)	بازده (%) ^۱
۱	$SbCl_3-SiO_2$ (۰/۰۲ g)	بازروانی/اتانول	۶۰	۸۴
۲	$SbCl_3-SiO_2$ (۰/۰۳ g)	بازروانی/اتانول	۶۰	۷۵
۳	$SbCl_3-SiO_2$ (۰/۰۱ g)	بازروانی/اتانول	۶۰	۶۶
۴	$SbCl_3-SiO_2$ (۰/۰۲ g)	بازروانی/آب	۶۰	۵۴
۵	$SbCl_3-SiO_2$ (۰/۰۲ g)	بازروانی/متانول	۶۰	۷۰
۶	$SbCl_3-SiO_2$ (۰/۰۲ g)	بازروانی/استونیتریل	۶۰	۳۲
۷	$SbCl_3-SiO_2$ (۰/۰۲ g)	بدون حلال / ۸۰ °C	۶۰	۵۳
۸	-- ^۲	بازروانی/اتانول	۶۰	مقدار ناچیز

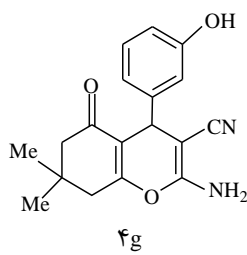
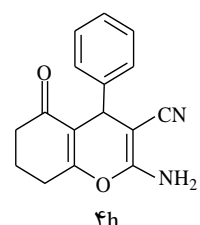
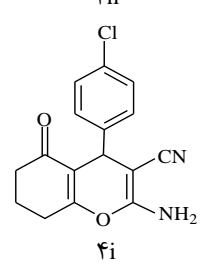
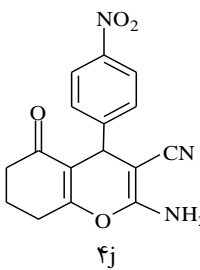
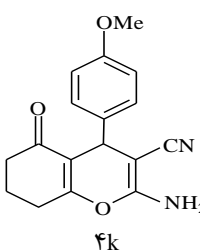
^۱بازده بر اساس محصول جدا شده است.

^۲این واکنش در غیاب $SbCl_3-SiO_2$ انجام شده است.

بعد از بهینه سازی شرایط واکنش، واکنش مشتقات آلدهیدهای مختلف با مالونونیتریل و ترکیبات ۳،۱-دی کربونیل (۵،۵-دی متیل-۳،۱-سیکلو هگزان دی اون یا ۳،۱-سیکلو هگزان دی اون) در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۲ قابل مشاهده است.

جدول ۲: سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران در حضور کاتالیزور $SbCl_3-SiO_2$ در شرایط رفلکس

ردیف	محصولات (۴a-k)	بازده '(./)	زمان (min)	Mp (°C) گزارش شده	Mp (°C) مشاهده شده
۱		۸۴	۶۰	۲۳۹-۲۲۷ ^{۳۲}	۲۲۸-۲۲۷
۲		۷۴	۶۰	۲۰۹-۲۰۷ ^{۳۲}	۲۰۸-۲۰۶
۳		۸۸	۵۰	۲۱۱-۲۱۰ ^{۳۲}	۲۰۸-۲۰۶
۴		۸۰	۷۰	۱۹۷-۱۹۵ ^{۳۲}	۲۰۸-۲۰۷
۵		۸۶	۷۰	۲۳۰-۲۲۸ ^{۳۲}	۲۲۷-۲۲۶
۶		۸۵	۷۰	۲۱۸-۲۱۶ ^{۳۲}	۱۹۷-۱۹۵

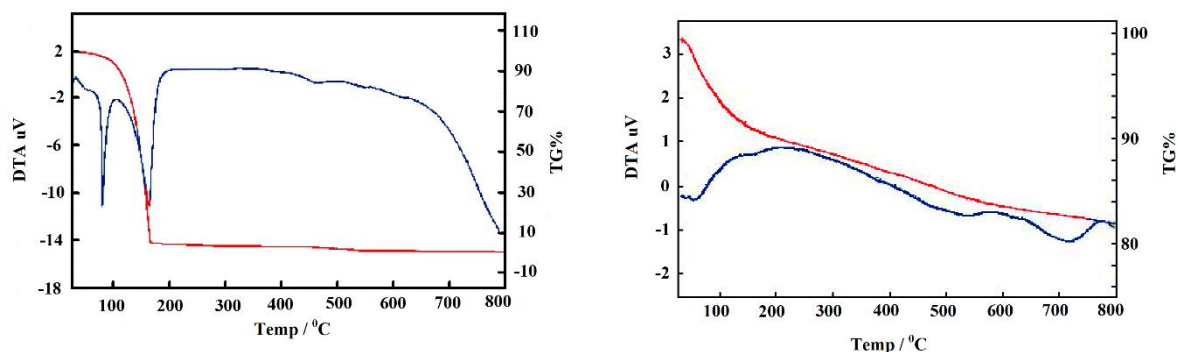
۲۱۵-۲۱۳	۲۳۸-۲۳۶ ^{۲۲}	۸۰	۷۲	 ۴g	۷
۲۳۱-۲۲۹	۲۳۶-۲۳۴ ^{۲۵}	۷۰	۹۰	 ۴h	۸
۲۲۲-۲۲۰	۲۲۶-۲۲۴ ^{۲۵}	۶۰	۷۰	 ۴i	۹
۲۳۶-۲۳۴	۲۳۲-۲۳۰ ^{۲۵}	۷۰	۹۲	 ۴j	۱۰
۱۹۲-۱۹۰	۱۹۲-۱۹۰ ^{۲۵}	۸۰	۸۲	 ۴k	۱۱

^۱بازده بر اساس محصول جدا شده است.

همان طور که در جدول (۲) مشاهده می شود، برای سنتز محصولات (۴a-k)، استخلاف های الکترون کشنده و استخلافهایی با ممانعت فضایی کمتر، بازده بالاتری را نسبت به استخلاف های الکترون دهنده و استخلافهایی با ممانعت فضایی بیشتر تولید می کنند.

پس از سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو/ب/پیران، بازیافت کاتالیزور یک مرحله ای کلیدی در سنتزهای شیمی می باشد و در راستای شیمی سبز است، بازیابی کاتالیزور هتروژن $SbCl_3-SiO_2$ با استفاده از واکنش تولید ۴a مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. بعد از کامل شدن واکنش، کاتالیزور $SbCl_3-SiO_2$ بوسیله صاف کردن از مخلوط واکنش جداسازی شد و در واکنش بنزآلدئید (۱)

میلی مول) مالونونیتریل و ۵،۵-دی متیل-۳،۱-سیکلو هگزان دی اون برای ۴ اجرای متوالی بدون کاهش قابل توجهی در فعالیت کاتالیزوری مورد استفاده ی مجدد قرار گرفت و محصول مورد نظر در بازده های ۰.۸۴٪، ۰.۸۰٪، ۰.۷۹٪، ۰.۷۲٪ بدست آمد. کاتالیزور $SbCl_3-SiO_2$ سنتز شده توسط روش TG-DTA مورد شناسایی قرار گرفت (شکل ۴). از مقایسه دو نمودار با همدیگر و همینطور در نمودار سمت راست، کاهش وزن تدریجی در محدوده دمایی ۱۳۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد، تاییدی بر وجود $SbCl_3$ روی SiO_2 می باشد.

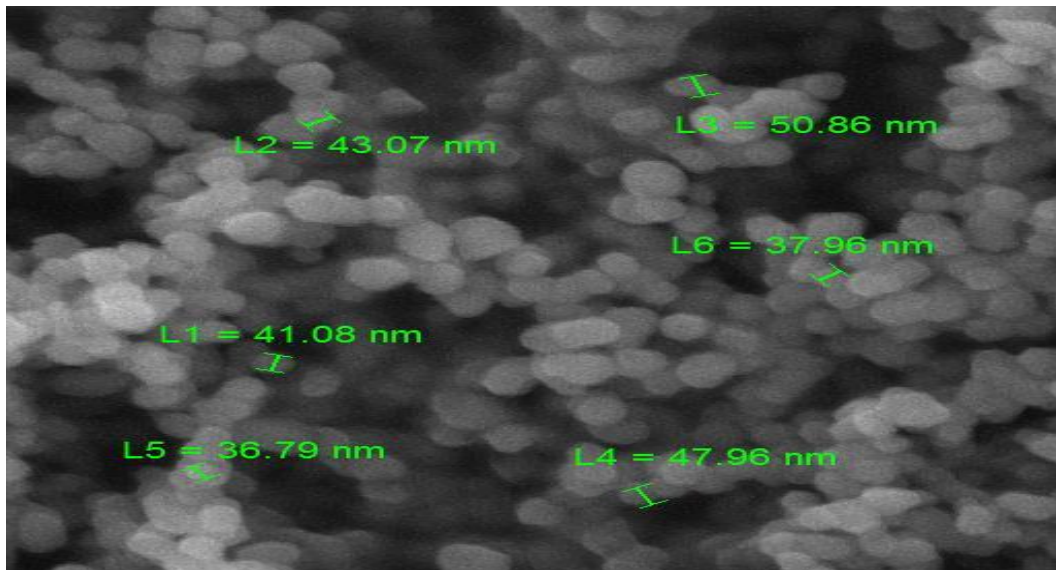


شکل ۴: نمودار TG-DTA برای $SbCl_3$ (سمت چپ) و $SbCl_3-SiO_2$ (سمت راست)

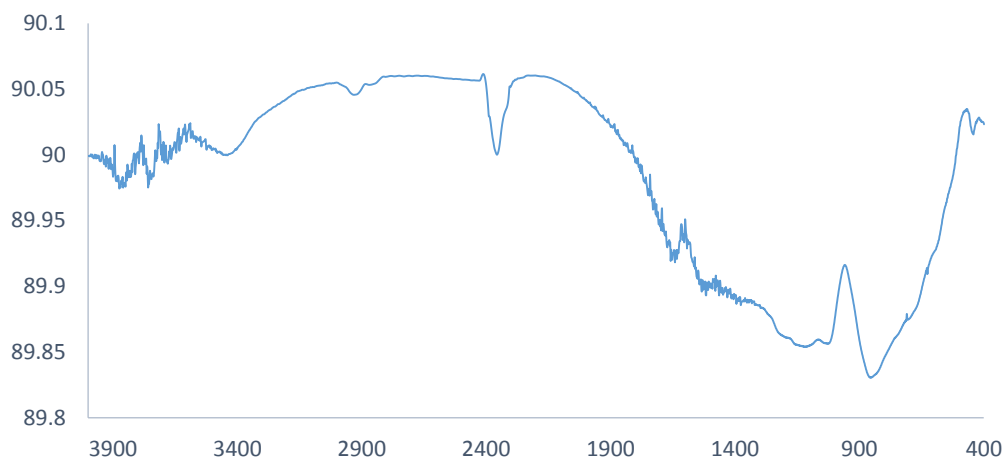
۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری CdO

در ادامه ی این کار تحقیقاتی ما برای سنتز این ترکیبات، به بررسی شرایط واکنش و بهینه سازی آن در حضور نانوکاتالیزور کادمیوم اکسید (CdO) پرداختیم.

کاتالیزور کادمیوم اکسید سنتز شده توسط روش های SEM و FT-IR مورد شناسایی قرار گرفت. شکل (۵) نشان دهنده تصویر SEM نانوذرات کادمیوم اکسید است و با توجه به شکل، نانوذرات کادمیوم اکسید سنتز شده دارای شکل کروی منظم و اندازه ی یکنواخت بوده و دارای میانگین حدود ۴۳ nm هستند، علاوه بر این تجمع و انباشته شدن (کلوخته ای شدن) نانوذرات مشاهده نمی شود. در طیف FT-IR کادمیوم اکسید شکل (۶)، پیک های مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $Cd-O$ در نواحی cm^{-1} ۸۰۰-۹۰۰ ظاهر می شود [۱۷].



شکل ۵: SEM نانوذرات کادمیوم اکسید



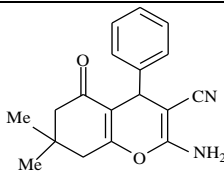
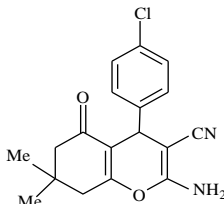
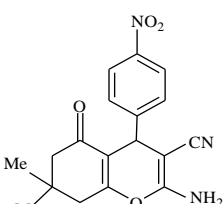
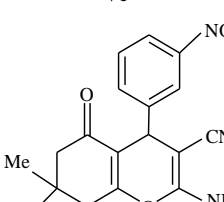
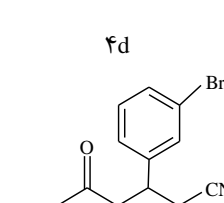
شکل ۶: FT-IR نانو ذرات کادمیوم اکسید

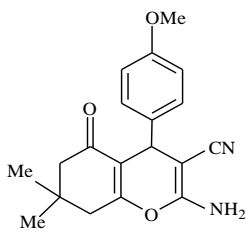
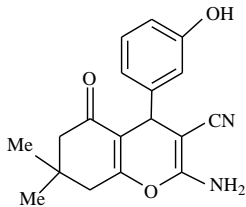
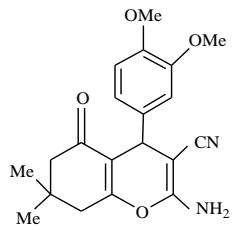
در ابتدا، واکنش بنزالدهید (۱ میلی مول) با مالونونیتریل (۱/۲ میلی مول) و ۵،۵-دی متیل-۳،۱-سیکلووهگزان دی اون (۱ میلی مول) در حضور کاتالیزور نانو کادمیوم اکسید به عنوان واکنش مینا انتخاب گردید. سپس انجام این واکنش با مقادیر مختلف نانو کادمیوم اکسید و با حلالهای گوناگون تحت شرایط بازروانی انجام گرفت که بالاترین بازده مربوط به مقدار ۰،۰۲ گرم از کاتالیزور نانو کادمیوم اکسید تحت شرایط بازروانی در حلال اتانول می باشد.

به منظور بسط و توسعه روش ارائه شده، مشتقات متفاوتی از این ترکیبات با استفاده از آلدهیدهای مختلف آروماتیک، مالونونیتریل و ترکیبات ۳،۱-دی کربونیل ها مطابق واکنش شکل ۳ در حضور کاتالیزور نانو CdO سنتز گردید که نشان دهنده

کارایی واکنش مورد نظر می باشد جدول (۳).

جدول ۳: سنتز تتراهیدروبنزو[*b*]پیران‌ها در حضور نانو کاتالیزور CdO تحت شرایط بازروانی در حلال اتانول

ردیف	محصولات (۴a-h)	بازده (%) ^۱	زمان (min)	Mp (°C) گزارش شده	Mp (°C) مشاهده شده
۱	 ۴a	۹۱	۷	۲۳۹-۲۲۷ ^{۳۲}	۲۲۸-۲۲۶
۲	 ۴b	۸۶	۴	۲۰۹-۲۰۷ ^{۳۲}	۲۰۵-۲۰۳
۳	 ۴c	۹۱	۵	۱۷۸-۱۷۷ ^{۳۲}	۱۷۶-۱۷۵
۴	 ۴d	۹۴	۷	۲۱۲-۲۱۰ ^{۳۲}	۲۱۰-۲۰۸
۵	 ۴e	۹۲	۷	۲۳۰-۲۲۷ ^{۳۲}	۲۲۷-۲۲۵

۱۹۸-۱۹۶	۲۰۱-۱۹۹ ^{۳۳}	۱۰	۹۱		۶
			۴f		
۲۳۵-۲۳۳	۲۳۸-۲۳۶ ^{۳۳}	۱۲	۸۲		۷
			۴g		
۱۷۵-۱۷۳	۱۷۳-۱۷۰ ^{۳۴}	۱۰	۸۶		۸
			۴h		

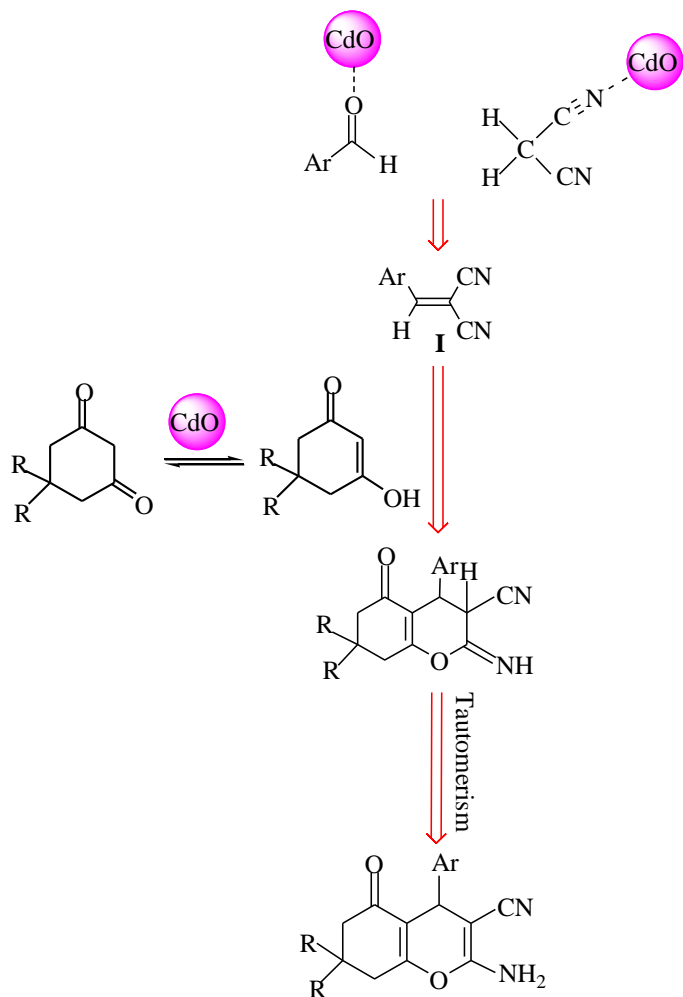
^۱ بازده بر اساس محصول جدا شده است.

همان طور که در جدول (۳) مشاهده می شود، برای سنتز مشتقات تراهایدروبنزو/پیرانها هر دو استخلاف الکترون کشنده و الکترون دهنده روی حلقه ی آلدهید، واکنش در زمان کوتاه و بازده عالی انجام می شود. به خاطر اینکه کاتالیزور با فعال کردن گروه کربونیل آلدهید در پیشرفت واکنش مؤثر بوده و استخلافهایی که باعث فعال تر شدن گروه کربونیل آلدهیدی شوند، باعث سرعت بیشتر واکنش تراکمی می شوند.

به منظور بررسی قابلیت بازیافت و استفاده ی مجدد کاتالیزور CdO، واکنش سنتز **۴a** به عنوان واکنش مبنا انتخاب شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیزور توسط صاف کردن از مخلوط واکنش جدا شد، مواد روی کاغذ صافی را چندین بار با اتانول داغ شستشو داده شد. کاتالیزور باقی مانده روی کاغذ صافی را در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱ ساعت خشک کردیم و در واکنش مبنا مورد استفاده قرار گرفت. محصول مورد نظر در بازده های ۹۱٪، ۸۸٪، ۸۶٪ و ۸۱٪ در مدت زمان ۷ دقیقه، بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری قابل توجهی چهار بار قابل استفاده مجدد می باشد.

مکانیسم پیشنهادی این واکنش در شکل ۷ نشان داده شده است. در ابتدا کادمیوم اکسید به اکسیژن گروه کربونیلی آلدهیدها کئوردینه شده و باعث افزایش فعالیت گروه کربونیلی برای حمله هسته دوست می شود. وجود استخلافهای الکترون کشنده بر روی حلقه ی آروماتیک باعث کم شدن دانسیته ی الکترونی حلقه می شود در نتیجه حمله ی هسته دوستی را آسان تر می کند.

بعد از حمله‌ی هسته دوست، حدواسط I تشکیل شده و در مرحله بعد ترکیبات ۱،۳-دی‌کربونیلی به فرم انولی تبدیل شده و سپس حمله به حدواسط I و به دنبال آن یک حلقه‌زایی درون مولکولی صورت می‌گیرد و محصولات مورد نظر بعد از توتومری شدن حاصل می‌شود.

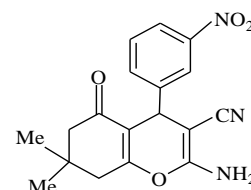


شکل ۷: مکانیسم واکنش از طریق کاتالیزور CdO

در جدول ۴ کارایی روش حاضر جهت ساخت مشتقات تتراهیدروبنزو [b] پیران‌ها با دیگر مقالات منتشر شده مقایسه گردیده است. همانطور که از داده های جدول ۴ بر می آید، کاتالیزورهای CdO جهت انجام این واکنش تحت شرایط بازروانی در حلال اتانول، در اکثر موارد زمان و راندمان بهتری را در مقایسه با سایر کاتالیزورها فراهم می کند. همینطور از مقایسه کاتالیزورهای CdO و SbCl₃-SiO₂ با یکدیگر به این نتیجه می رسیم که CdO کاتالیزور بهتری نسبت به SbCl₃-SiO₂ از نظر زمان و راندمان واکنش می باشد.

جدول ۴: مقایسه روش حاضر با سایر روشهای گزارش شده جهت ساخت مشتقات تتراهیدروبنزو/ب/پیرانها در حضور کاتالیزورهای $SbCl_3-SiO_2$ و CdO

ردیف	تتراهیدروبنزو/ب/پیرانها	شرایط واکنش	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)
۹۳		$Fe_3O_4@SiO_2-imid-PMA/H_2O/reflux$ [14]	۱۵	
۹۲		Tetra-methyl ammonium hydroxide/ H_2O/rt [15]	۱۲۰	
		Potassium phosphate/ $EtOH: H_2O (80:20, v:v)/rt$ [16]		
۸۹		$Fe_3O_4@SiO_2@NH-NH_2-PW/H_2O/Reflux$ [17]	۴۵	
۹۰		$NH_4H_2PO_4/Al_2O_3/EtOH/Reflux$ [22]	۲۰	
۹۰		Nano-structured diposphate ($Na_2CaP_2O_7$) Water/reflux [23]	۱۵	
۹۴		$NiFe_2O_4@SiO_2@H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]/EtOH/Us/rt$ [24]	۱۰	
۷۸		Nano $CdO/EtOH/reflux$ [present work]	۱۵	
		$SbCl_3-SiO_2/EtOH/reflux$ [present work]		
۹۴			۷	
۸۸			۵۰	



۳-۲- تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با ۲- آمینو- ۳- سیانو-۴- (فنیل)- ۵- اکسو- H۴- ۸,۷,۶,۵-

تتراهیدروبنزو/ب/پیران (2A-3C-4P-5O-TBP) و بررسی عملکرد آن در سنتز نانوذرات نقره

سطح الکتروود کربن شیشه‌ای پیش از اصلاح باید عاری از هرگونه آلودگی باشد. برای این منظور الکتروود کربن شیشه‌ای را با کمک دوغابی از پودر آلومینا بر سطح صفحه پولیش مخصوص الکتروود، صیقل داده می‌شود. در نهایت برای رفع آلودگی احتمالی و پیش تیمار، الکتروود به ترتیب به طور جداگانه در اتانول، استون، محلول سدیم هیدروکسید و آب مقطر در حمام فراصوت به مدت ۳ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار می‌گیرد. سپس الکتروود در آون با دمای ۳۵ درجه سانتیگراد خشک شده و برای مراحل بعدی اصلاح آماده می‌شود.

برای اصلاح سطح الکتروود با (2A-3C-4P-5O-TBP) از روش قطره‌گذاری استفاده می‌شود. در این روش ابتدا یک مخلوط همگن از (2A-3C-4P-5O-TBP) در اتانول را با نسبت مشخص (۰/۳ درصد وزنی-حجمی) با کمک حمام فراصوت تهیه شده، سپس ۵ میکرولیتر از مخلوط را برداشته و روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای، قطره‌گذاری شده است. پس از تبخیر حلال در آون با دمای ۳۵ درجه سانتیگراد، (2A-3C-4P-5O-TBP) در سطح الکتروود تثبیت می‌شود.

الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با ۲- آمینو- ۳- سیانو-۴- (فنیل)- ۵- اکسو- H۴- ۸,۷,۶,۵- تتراهیدروبنزو/ب/پیران (2A-3C-4P-5O-TBP/GCE) بعد از شستشو با آب مقطر و خشک شدن در آون برای تثبیت نانوذرات نقره مورد استفاده قرار

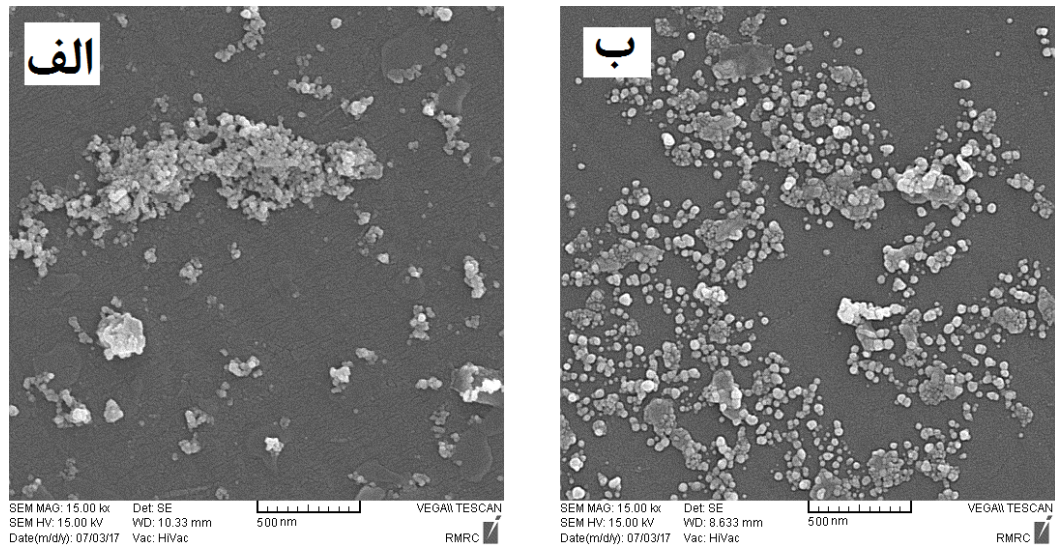
گرفت.

با فرو بردن (2A-3C-4P-5O-TBP/GCE) در ۱۰ میلی لیتر از محلول آبی نیترات نقره ۲ میلی مولار و پتاسیم نیترات ۵ میلی مولار و اعمال پتانسیل صفر ولت نسبت به الکتروود مرجع (3M) Ag/AgCl/KCl به مدت ۱۸۰ ثانیه، نانوذرات نقره در سطح الکتروود پیران (2A-3C-4P-5O-TBP/GCE) به روش تر سبب الکترو شیمیایی^۱ سنتز شد. در این روش با اعمال پتانسیل به الکتروود اصلاح شده با (2A-3C-4P-5O-TBP/GCE) (یعنی برقراری بار منفی روی آن)، کاتیون‌های نقره موجود در الکتروولیت به سمت این الکتروود رفته و با گرفتن الکترون، به صورت یک لایه‌ی فلزی روی سطح نشانده می‌شوند. به این صورت الکتروود اصلاح شده با نانوذرات نقره ساخته می‌شود. به منظور افزایش خواص کاتالیستی نانوذرات نقره، الکتروود اصلاح شده با نانوذرات نقره، با روبش پتانسیل در محدوده بین ۰/۵- تا ۱ ولت در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه، لایه‌های اکسید نقره بر روی آن ایجاد می‌شود. در ضمن ولتاگرام چرخه‌ای آن تا رسیدن به یک پاسخ ثابت و تکرارپذیر ثبت گردید.

۳-۳- بررسی ریخت شناسی سطح الکتروود

به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در بستر الکتروود اصلاح شده از تکنیک میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. شکل ۸ بررسی سطح الکتروودهای مختلف را به کمک میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۸-الف مشاهده می‌شود، در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده نانوذرات نقره نتوانسته‌اند به طور یکنواخت پراکنده شده و در نواحی خاصی تجمع یافته‌اند. در شکل ۸-ب، تصویر میکروسکوپ الکترونی توزیع مناسب نانوذرات نقره را در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت نقره را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، با اصلاح سطح الکتروود با (2A-3C-4P-5O-TBP/GCE)، گروه‌های عامل دار در بستر الکتروود پراکنده شده و جایگاه‌های مناسبی را برای توزیع مناسب نانوذرات نقره فراهم کرده و در نهایت سطح فعال بیشتری را برای تثبیت نانوذرات نقره ایجاد می‌کنند.

¹ Electrochemical deposition



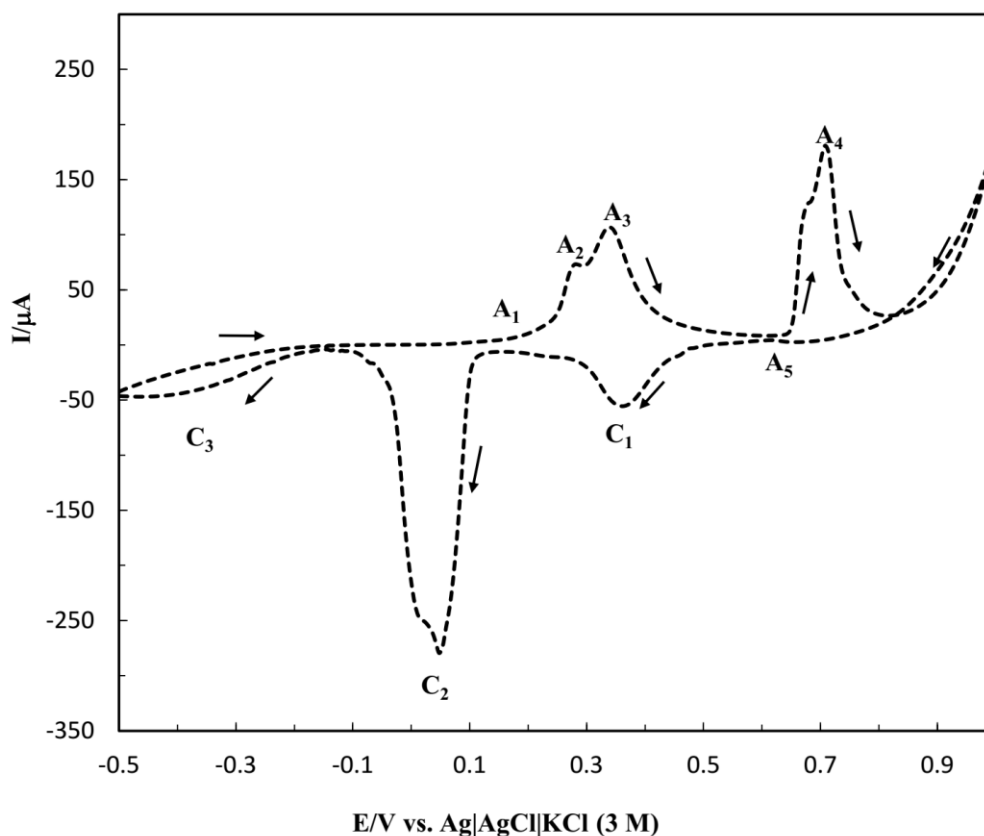
شکل ۸: الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نقره، ب) کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (2A-3C-) و نانوذرات نقره. (4P-5O-TBP/GCE) و نانوذرات نقره.

۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی نانوذرات نقره با استفاده از الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده

شکل ۹ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (2A-3C-4P-5O-TBP/GCE) و نانوذرات نقره

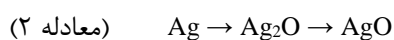
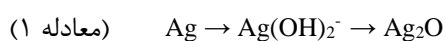
(AgNPs/2A-3C-4P-5O-TBP/GCE) را در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی ولت بر

ثانیه در محدوده‌ی پتانسیل بین ۰/۵- تا ۱ ولت نشان می‌دهد.

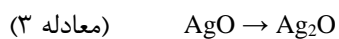


شکل ۹: ولتاموگرامهای چرخه‌ای (AgNPs/2A-3C-4P-5O-TBP/GCE) در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ M با سرعت روبش پتانسیل 50 mVs^{-1} با توجه به ولتاموگرامهای چرخه‌ای نشان داده شده در شکل ۹، انتقالی که در طی روبش متوالی پتانسیل می‌تواند ایجاد شود، به طور خلاصه به صورت زیر است:

انتقالات آندی:



انتقالات کاتدی:



دماغه‌های آندی و کاتدی مشاهده شده در ولتاموگرام شکل ۹ به واکنش‌های زیر نسبت داده می‌شود [۲۸-۳۰]:
در طی روبش آندی، اولین دماغه آندی خیلی کوچک (A_1) که در حدود $0/2 \text{ V}$ ظاهر شده است، مربوط به اکسیداسیون اولیه Ag به $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ می‌باشد، که طبق معادله‌های زیر، طی جذب سطحی OH^- و واجذب گونه قابل حل $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ که به دور از سطح الکتروود منتشر می‌شود.



دومین دماغه آندی کوچک (A_2) در پتانسیل حدود 0.27 V به تشکیل الکتروشیمیایی و ته نشست یک تک لایه Ag_2O از محلول اشباع $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ نسبت داده می‌شود، که مانع پیشرفت واکنش انحلال Ag به $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ می‌شود.

دو دماغه آندی اصلی، A_3 و A_4 به ترتیب در پتانسیل حدود 0.34 V و 0.71 V قرار دارند. دماغه آندی A_3 مربوط به تشکیل لایه‌های چندگانه Ag_2O و یا به عبارتی دیگر به اکسیداسیون نقره (O) به نقره (I) نسبت داده می‌شود. بر طبق معادله زیر:



دماغه آندی A_4 طبق معادله زیر مربوط به تشکیل لایه چندگانه AgO و یا اکسیداسیون مستقیم Ag به AgO می‌باشد.



لازم به ذکر است، دماغه آندی خیلی کوچک دیگر (A_5) که در طول روبش کاتدی، قبل از پیدایش اولین دماغه کاهش در پتانسیل حدود 0.62 V که در شکل نشان داده شده، که به طور واضح قابل مشاهده نیست. این دماغه به هسته زایی و رشد فیلم Ag_2O در نتیجه الکترواکسیداسیون مستقیم نقره فلزی و یا به یک فرآیند اتوکاتالیستی Ag_2O به AgO نسبت داده می‌شود. در حقیقت هنگامی که در طول اسکن آندی هسته AgO در سطح Ag_2O تشکیل شد، تشکیل بیشتر AgO آسان‌تر می‌شود و در یک پتانسیل پایین‌تر از پتانسیل تشکیل اولیه هسته AgO اتفاق می‌افتد. بنابراین در طول اسکن کاتدی، تشکیل بیشتر و راحت‌تر AgO سبب پیدایش این دماغه آندی کوچک می‌شود. لازم به ذکر است که دلیل عدم وضوح جریان مربوط به دماغه آندی A_5 را می‌توان به تجمع نانوذرات نقره تشکیل شده در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای برهنه نسبت داد، که سبب می‌شود نانوذرات کمتری در واکنش اکسایش-کاهش^۳ شرکت نمایند. همان گونه که شکل (۸-الف) نشان می‌دهد، نانوذرات نقره در سطح به طور یکنواخت پراکنده نشده و در نواحی خاصی از سطح الکتروود تجمع یافته‌اند.

دماغه کاتدی (C_1) که در پتانسیل حدود 0.36 V در طول روبش کاتدی مشاهده شده، به کاهش الکتروشیمیایی AgO به Ag_2O نسبت داده می‌شود.



² Autocatalytic

³ Redox

دماغه کاتدی (C₂) که در پتانسیل حدود ۰/۰۴ V در طول روبش کاتدی ظاهر شده است مربوط به کاهش الکتروشیمیایی Ag₂O به فلز Ag می باشد.



یک دماغه پهن و نامتقارن (C₃) در بیش تر پتانسیل های منفی (حدود ۰/۳۶ V-) در طول روبش کاتدی مشاهده می شود، به فرآیند جذب سطحی یون OH⁻ روی سطح ذرات نقره نسبت داده می شود [۳۱].

۴- خلاصه

به طور خلاصه در این تحقیق سنتز مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران از طریق واکنش آلدهیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و ۵،۵-دی متیل-۳،۱-سیکلو هگزان دی اون یا ۳،۱-سیکلو هگزان دی اون به کمک دو کاتالیزور آنتیموان تری کلراید تثبیت شده بر روی سیلیکا (SbCl₃-SiO₂) و نانوکاتالیزور کادمیوم اکسید (CdO) تحت شرایط بازروانی در حلال اتانول گزارش شده است. از جمله مزایای این روش می توان بازده بالای محصولات، زمان کوتاه واکنش، جدا سازی آسان کاتالیزور، مقرون به صرفه بودن و شرایط سبز واکنش اشاره کرد.

استفاده از الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح شده با مشتقات تتراهیدروبنزو[b]پیران سبب افزایش سطح مؤثر و بهبود خواص الکتروود در تثبیت نانوذرات نقره می شود. پراکندگی یکنواخت نانوذرات نقره و افزایش میزان جذب نانوذرات نقره در سطح الکتروود اصلاح شده را می توان به افزایش تعداد گروه های عاملی فعال در سطح الکتروود نسبت داد. این امر سبب می شود تا میزان دسترسی گونه آزمایشی مورد نظر به سطح الکتروود افزایش یافته و مقدار بیشتری از آنها در واحد زمان در سطح الکتروود وارد واکنش الکتروشیمیایی مربوطه شوند.

۵- تقدیر و تشکر

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

۶- مراجع

- [1] IT. Horvath, PT. Anastas, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2169.
- [2] PT. Anastas, JC. Warner, *Principles of green chemistry 'Green chemistry theory and practice*, (1998) 29.
- [3] J. Sun, EY. Xia, Q. Wu, CG. Yan, *ACS Comb. Sci.* **13** (2011) 421.
- [4] NM. Evdokimov, IV. Magedov, AS. Kireev, A. Kornienko, *Org. Lett.* **8** (2006) 899.
- [5] XS. Fan, YZ. Li, XY. Zhang, GR. Qu, JJ. Wang, XY Hu, *Heteroatom Chem.* **17** (2006) 382.
- [6] AM. Hameed, *Environment. Chem. Let.* **13** (2015) 125.
- [7] Z. Liu, L. Tan, Q. Wu, X. Lin, *Chin. J. Chem.* **30** (2012) 2343.

- [8] FN. Sadeh, MT. Maghsoodlou, N. Hazeri, M. Kangani, *Res. Chem. Intermed.* **41** (2015) 5907.
- [9] E. Sheikhhosseini, D. Ghazanfari, V. Nezamabadi, *Iran. J. Catal.* **3** (2013) 197.
- [10] S. Habibi-khorassani, M. Shahraki, A. Ebraiimi, SS. Pourpanah, *Physic.Chem. Res.* **4** (2016) 379.
- [11] E. Tabrizian, A. Amoozadeh, *Catal. Sci. Tech.* **6** (2016) 6267.
- [12] AS. Waghmare, SS. Pandit, *Iran. Chem. Commun.* **3** (2015) 291.
- [13] AR. Kiasat, S. Hamid, SJ. Saghanezhad, *Nanochem. Res.* **1** (2016) 157.
- [14] M. Esmaeilpour, J. Javidi, F. Dehghani, F. Nowroozi Dodeji, *RSC Adv.* **5** (2015), 26625.
- [15] S. Balalaie, M. Sheikh-Ahmadi, M. Bararjanian, *Catal. Commun.* **8** (2007) 1724.
- [16] DM. Pore, KA. Undale, BB. Dongare, UV. Desai, *Catal. Lett.* **132** (2009) 104.
- [17] F. Shahbazi, K. Amani, *Catal. Commun.* **55** (2014) 57.
- [18] HR. Darabi, K. Aghapoor, F. Mohsenzadeh, F. Taala, N. Asadollahnejad, A. Badiei, *Catal. lett.* **133** (2009) 84.
- [19] AV. Borhadea, BK. Uphadeb, *Iran. J. Catal.* **6** (2016) 197.
- [20] R. Suresh, P. Moganavally, M. Deepa, In National conference on Nanomaterials for Environmental [NCNER-2015]. **8** (2015) 113.
- [21] B. Maleki, M. Baghayeri, J. Baedi, S. Sedigh Ashrafi, *J. Appl. Chem.* **40** (2016) 107.
- [22] B. Maleki, S. Sedigh Ashrafi, *RSC Adv.* **4** (2014) 42873.
- [23] B. Maleki, N. Nasiri, R. Tayebee, A. Khojastehnezhad, HA. Akhlaghi, *RSC Adv.* **6** (2016) 79128.
- [24] B. Maleki, M. Baghayeri, S. Ayazi Jannat Abadi, R. Tayebee, A. Khojastehnezhad, *RSC Adv.* **6** (2016) 96644.
- [25] B. Maleki, H. Eshghi, M. Barghamadi, N. Nasiri, A. Khojastehnezhad, S. Sedigh Ashrafi, O. Pourshiani, *Res. Chem. Intermed.* **42** (2016) 3071.
- [26] B. Maleki, R. Tayebee, M. Baghayeri, Z. Nasrabadi, *J. Appl. Chem.* **43** (2017) 81.
- [27] M. Baghayeri, B. Maleki, S. Farhadi, *J. Appl. Chem.* **38** (2016) 101.
- [28] R. Ojani, S. Safshekan, JB. Raoof, *Chin. J. Catal.* **35** (2014) 1565.
- [29] M. Jia, T.Wang, F. Liang, JA. Hu, *Electroanalysis* **24** (2012) 1864.
- [30] S. Luo, Y. Chen, A. Xie, Y. Kong, B. Wang, C. Yao, *ECS Electrochem. Lett.* **3** (2014) 20.
- [31] IG. Casella, M. Ritorti, *Electrochimica Acta.* **55** (2010) 6462.
- [32] D. Azarifar, SM. Khatami, R. Nejat-Yami, *J. Chem. Sci.* **126** (2014) 95.
- [33] YB. Wagh, YA. Tayade, SA. Padvi, BS. Patil, NB. Patil, DS. Dalal, *Chin. Chem. Lett.* **26** (2015) 1273.
- [34] GM. Ziarani, A. Abbasi, A. Badiei, Z. Aslani, *J. Chem.* **8** (2011) 293.

