تثبیت یونهای نیکل بر روی نانومزوحفره SBA-15 و کارایی کاتالیزگری آن در تهیهی ۲-آریل بنزایمیدازولها در شرایط بدون حلال

مهدی کلهر*، اکبر دادرس، زهره زرنگار، فهیمه رضایی بارونقی تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۲۶ تاریخ تصحیح:۹۸/۱۱/۰۳ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۲/۰۵

چکیدہ

در این مطالعه، نانوذرات SBA-15 با ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان و سپس با لیگاند آلی تیوکربوهیدرازید (SBA-15 FCH SBA) عامل دار شـد. سپس یونهای نیکل استات بر روی نانوبستر سیلیکاتی تثبیت گردید (Ni/TCH SBA-15). نانوذرات تهیه شده به عنوان یک هیبرید آلی-فلزی با استفاده از روشهای FT-IR و FT-TR و EDX, XRD ر EET و SBA مورد بررسی و شناسایی قرارگرفت. نانوذرات SBA-15 به عنوان نانوکاتالیزگری کارامد و ناهمگن در سنتز آسان و مؤثر ۲-آریل بنزایمیدازولها به کار گرفته شد. در این فرایند کاتالیزوری، ناجورحلقههای بنزایمیدازول از واکنش تراکمی حلقهزایی مشتقهای ۲۰۱-آریلن دیآمین و آلدهیدهای آروماتیک مختلف در شرایط بدون حلال با بازده عالی به دست آمد. این روش

كلمات كليدى: نانومزوحفره نيكل-BA-15& نانوكاتاليزگر، تيو كربوهيدرازيد، ٢،١-أريلن دى آمين، شرايط بدون حلال، ٢-أريل بنزايميدازول.

۱-مقدمه

شیمی ترکیبهای ناجورحلقه، یکی از مهمترین شاخهها در شیمی آلی است. یکی از اعضای مهم این خانواده، بنزایمیدازولها هستند. بنزایمیدازول، یک سیستم حلقهای آروماتیک جوشخورده است که در آن یک حلقهی بنزن به یک حلقهی ایمیدازول متصل شده است. بنزایمیدازولها همچنین به نام بنزایمینازول و ۳،۱- بنزودیازولها نیز خوانده میشوند [۱ و ۲]. این ناجورحلقههای آلی یک جزء ساختاری مهم در بسیاری از عاملهای دارویی محسوب میشوند و ویژگیهای زیست شناختی و دارویی متفاوتی از خود نشان دادهاند. شکل ۱ انواع داروها با هستهی بنزایمیدازول را نشان میدهد [۳ و ۴].

^{*}**.نویسنده مسئوول:** دانشیار شیمی آلی دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

به طور کلی دو روش متداول برای تهیهی بنزایمیدازولهای تک استخلافی وجود دارد. در روش اول از تراکم ارتو- فنیلندی آمینها با کربوکسیلیک اسیدها یا مشتقات آنها (نیتریلها، ایمیداتها یا ارتو استرها) تحت شرایط آبزدایی استفاده شده است [۵]. روش دوم از طریق تراکم ارتو-فنیلن دی آمین با آلدهیدها در شرایط اسیدی و در حضور کاتالیزگر مناسب تحت شرایط مختلف میباشد. به تازگی کاتالیزگرهای مایع یونی اسیدی برونستد، نانوذرات نقره، نانو SnCl4.SiO2، مالیک اسید شرایط مختلف میباشد. به تازگی کاتالیزگرهای مایع یونی اسیدی برونستد، نانوذرات نقره، نانو SnCl4.SiO2، مالیک اسید



Thiabendazole (antiparasitic) **Mebendazole** (antihelminthic agent)

Fenbendazole (antihelmintic)

شکل ۱- ساختار شیمیایی داروهایی با هسته ی بنزایمیدازول

تثبیتشده روی نانوذرات Fe₃O4، نانوذرات آهن اکسید-نشاسته عاملدار شده با بیس فسفونیک اسید، مزوپورهای تیتانیم-آلومینیم اکسید در تراکم کاتالیزگری ارتو-فنیلن دیآمین و آلدهیدها برای تهیه بنزایمیدازولها استفاده شدهاند [۶]. به طورکلی همهی روشهای ساخت بنزایمیدازولها، از مشتقهای بنزن که شامل اتم نیتروژن و هر گونه دیگر که به حالت ارتو میباشد، آغاز میشود. اگرچه در انواع روشهای سنتزی، کاتالیزگرهای متنوعی استفاده شدهاند؛ اما چالشهایی مانند زمان طولانی واکنش، بازده پایین محصول، شرایط اسیدی قوی، استفاده از حلالهای آلی، کاربرد کاتالیزگرهای گران قیمت یا حساس به رطوبت و هوا و تولید ترکیبهای فرعی برای تهیهی بنزایمیدازولها وجود دارند [۱ و ۲]. با توجه به اهمیت بنزایمیدازولها در صنایع دارویی و شیمی سنتزی، بهینهسازی روشهای سنتز بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند [۲]. یکی از روشهای اصلاح سنتزها، تهیهی نانوکاتالیزگرهای ناهمگن با استفاده از بسترهایی در مقیاس نانو است. فرایند جداسازی و مهارت آسان در فرایند تولید در کاربردهای ناهمگن با استفاده از بسترهایی در مقیاس نانو است. فرایند جداسازی و فعالیت آن را میکاهد. بنابراین توسعهی بیشتر سامانههای کاتالیزگر می باعث کاهش سطح فعال کاتالیزگر میشود و فعالیت آن را میکاهد. بنابراین توسعهی بیشتر سامانههای کاتالیزگری برای هدفهای گوناگون صنعتی مورد نیاز است تا بنواند یک فرایند شیمیایی به صورت گزینشی و با فعالیت بالا کاتالیز شود و از طرفی به آسانی جدا و احیا گردد [۸ و ۹]. مواد نانومتخلخل به عنوان بسترهای مناسبی برای کاتالیزگرهای همگن انتخاب و نانوکاتالیزگرها وارد فرایندهای شیمیایی شدند. مواد نانومتخلخل دارای حفرههایی در ابعاد نانو هستند و حجم زیادی از ساختار آنها را فضای خالی تشکیل میدهد. نسبت سطح به حجم بسیار بالا، نفوذپذیری زیاد، گزینشپذیری خوب و مقاومت گرمایی و صوتی از ویژگیهای مهم آنها میباشد. مواد نانومتخلخل بر اساس اندازهی حفرهها به سه گروه تقسیمبندی میشوند. مواد میکرومتخلخل^۱ که دارای حفرههایی با قطر کمتر از دو نانومتر میباشند. مواد مزومتخلخل^۲ که حفرههایی با قطر ۲-۵۰ نانومتر در ساختارشان پایهریزی شده است و مواد ماکرومتخلخل^۳ دارای حفرههایی با قطر بیش تر از ۵۰ نانومتر هستند.

در میان مواد مزومتخلخل، سیلیکاهای منظم مزو متخلخل، توجه بسیاری را به خود جلب کردهاند که عمده آن به خاطر ویژگیهای منحصر به فرد آنها و هماهنگی حفرهها می باشد. ساختارهای سیلیکاتی MCM-41 و SBA-15 از مهم ترین عضو خانواده مواد مزومتخلخل می باشند. SBA-15 با ساختار هگزاگونال سه بعدی برتریهای بارزی نسبت به MCM دارد از جمله: روش ساخت آسان تر، قابلیت بازیافت و غیرسمی بودن مواد مورد استفاده در تهیهی آنها و پایداری گرمایی بالاتر. این سیلیکای مزوپور منظم در کاربردهای کاتالیزگری بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. نسبت سطح به حجم زیاد، نظم ساختاری قابل ملاحظه در کانالها، پایداری گرمایی و رطوبتی مناسب، قطر حفرههایی در حدود ۲-۳۰ نانومتر و توانایی عالی این نانومواد برای واکنش با گونههای آلی و تولید نانوساختارهای متنوع هیبریدی، آنها را به عنوان کاندیدای مناسبی به منظور تثبیت انواع کاتالیزگرهای هموژن به دنیای شیمی معرفی نموده است. این ویژگی زمانی جالب توجهتر به نظر خواهد رسید که نیاز به تهیهی

با توجه به نکات بالا و و در ادامه کارهای پژوهشی در خصوص سنتز ترکیبات ناجورحلقه به کمک نانوکاتالیزورها [۱۲ و ۱۳] در این پروژه، تهیهی ناجورحلقههای ۲ـآریل بنزایمیدازول از واکنش پیش مادههای ارتوآریلن دیآمین و آلدهیدها با کمک نانوکاتالیزگر یون نیکل تثبیتشده بر روی نانوپور 55-SBA مورد بررسی قرار گرفته است. برای تهیهی این کاتالیزگر، نانوذرات SBA-15 با ۳-کلروپروپیل تریاتوکسی سیلان و سپس با تیوکربوهیدرازید عاملدار شد و سپس یونهای نیکل استات بر روی آن تثبیت گردید. مشخصهیابی نانوساختارهای تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز BET (تعیین سطح ویژه و توزیع اندازهی حفرهها) صورت پذیرفته است. همچنین انواع روشهای طیف بینی برای شناسایی ترکیبها مورد بررسی قرار گرفته است.

1- Microporous

2 -Mesoporous

3 -Macroporous

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد شیمیایی و حلالهای مورد استفاده

۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان، 15-SBA، نیکل استات، پتاسیم یدید، ارتو فنیلن دیآمین، نیترو -اورتو فنیلندی آمین، متیل -اورتو فنیلن دیآمین، مشتقهای بنزآلدهید، استون، استونیتریل، تولوئن، تتراهیدروفوران، اتانول، متانول، دی کلرومتان و گاز نیتروژن از شرکتهای شیمیایی مرک، آلدریچ-سیگما و فلوکا با درجهی خلوص بالا، سفارش و خریداری شدند. تیوکربوهیدرازید در آزمایشگاه ما از واکنش هیدرازید و کربن دیسولفید تهیه گردید. در صورت نیاز، مواد و حلالها بر اساس روشهای ارایه شده در کتابهای علمی آزمایشگاهی خالصسازی و خشک شدند.

۲-۲- دستگاههای مورد استفاده

طیفهای فروسرخ با دستگاه طیفبینی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) از نوع A-O4204 ثبت شدند و از روش تهیهی قرص KBr استفاده شد. طیفها توسط دستگاه طیفبینی ۵۰۰ NMR مگاهرتز ساخت شرکت بروکر آلمان در بسامد ۵۰۰ مگاهرتز برای هستهی پروتون و در بسامد ۱۲۵ مگاهرتز برای هستهی کربن در حلال مناسب، با شاهد داخلی تترا متیل سیلان (TMS) در دمای محیط به ثبت رسیدند. تصویرهای دو بعدی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، با دستگاه TEM از نوع OHD) در دمای محیط به ثبت رسیدند. تصویرهای دو بعدی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، با دستگاه MSI متمرکز شده و پس از عبور از نمونه، باعث تشکیل یک تصویر بزرگتر بر روی صفحهی دوربین ۲۰۱۱ کیلوولت، روی نمونه بزرگنمایی بین ۴۰ تا عبور از نمونه، باعث تشکیل یک تصویر بزرگتر بر روی صفحهی دوربین SEM میشود. این روبشی نشر میدانی (FE-SEM) برای تعیین ریخت شناسی سطح نانومواد، به وسیلهی دستگاه MSI از نوع OLS اکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) برای تعیین ریخت شناسی سطح نانومواد، به وسیلهی دستگاه SEM از نوع OLS اکترونی شرکت الکتروترمال از نوع KMS اندازهگیری شده است. طیف نانومواد، به وسیلهی دستگاه SEM از نوع OLS اکترونی شرکت الکتروترمال از نوع KMS اندازهگیری شده است. طیف نانومواد، به وسیلهی دستگاه MSI از نوع OLS اساخت شرکت الکتروترمال از نوع KMS اندازهگیری شده است. طیفنگاری پراش پرتو ایکس (XRD)، توسط دستگاه تعیین دمای ذوب ساخت شرکت الکتروترمال از نوع KMS اندازهگیری شده است. طیفنگاری پراش پرتو ایکس (XRD)، توسط دستگاه TEM اندازه کیر شود در شرکت الکتروترمال از نوع KMS اندازهگیری شده است. طیفنگاری پراش پرتو ایکس (XRD)، توسط دستگاه TeV میلی آمپر شرکت الکتروترمال از نوع KMS اندازه گیری شده است. طیفنگاری پراش پرتو ایکس (XRD)، توسط دستگاه TeV میلی آمپر شرکت الکتروترمال از نوع در مولی موج پرتو ایکس (آند مس) برابر ۴۵ را آنگستروم، قدرت ۲۰۰۶ کیلوولت و جریان ۲۰ میلی آمپر با سرعت اسکن ۲۰ ر درجه بر ثانیه ثبت شد. گسترهی پراش پرتو ایکس (دره (۲۰۰۱ خاکه که بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع اندازه گیری میشود، با دستگاه مدل BELSORP

Ni/TCH@SBA-15 روش تهیهی نانوکاتالیزگر Ni/TCH@SBA-15

ابتدا ۱/۵ گرم از 51-SBA با ۲۰ میلیلیتر تولوئن و ۹۲/۰ میلیلیتر از ۳ کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان در بالن ته گرد مخلوط شده و به مدت ۲۴ ساعت در شرایط بازروانی با گاز نیتروژن قرار گرفت. سپس مخلوط به دستآمده صاف شده و با ۱۰ میلیلیتر تولوئن، دی کلرومتان و متانول شسته شد. رسوب حاصل به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک گردید. جامد حاصل SBA-15 عاملدارشده با ۳ کلرو پروپیل تری اتوکسی سیلان (SBA-15-CI) است [۴1]. در ادامه، در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلیلیتری، مقدار ۱/۴۴ گرم از تیوکربوهیدرازید ریخته و ۲۱ میلیلیتر استونیتریل به آن اضافه شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از گذشت یک ساعت، ۱/۴۳ گرم IX و ۱/۴۳ گرم از SBA-15-CI به آن ها افزوده شد. مخلوط به مدت ۵۱ساعت در شرایط بازروانی قرار گرفت. سپس حلال استونیتریل از رسوب جدا شده و باقیمانده رسوبی که در حلال وجود داشت با سانتریفیوژ جدا گردید. رسوب به مدت یک ساعت با آب مقطر هم زده شد. سپس با قیف بوخنر و تحت خلا صاف گردیده، با آب مقطر و استون شستشو داده و جامد حاصل (TCH@SBA-15) خشک شد. در مرحلهی پایانی، ۸/۰ گرم از رسوب حاصل صاف گردیده و با ۸ میلی لیتر استون و ۲۱/۰ گرم نیکل استات به مدت سه ساعت در دمای محیط هم زده شد و سپس رسوب حاصل صاف گردیده و با ۸ میلی لیتر استون و تتراهیدروفوران شستشو داده شد. رسوب حاصل به مدت سه ساعت در دمای محیط هم زده شد و می محیط هم زده شد و سپس درمی با ۲۰ میلی لیتر استون و ۲۱/۰ گرم نیکل استات به مدت سه ساعت در دمای محیط هم زده شد و سپس در ۲۰ میلی لیتر آب حل گردیده و با ۸ میلی لیتر استون و تتراهیدروفوران شستشو داده شد. رسوب حاصل به مدت سه ساعت در دمای ۲۰ در ۲۰ میلی لیتر استون و تراهیدروفوران شستشو داده شد. رسوب حاصل به مدت سه ساعت در (Ni/TCH@SBA-15)



طرح ۱- مراحل تهیهی نانوذرات Ni/TCH @SBA-15

۴-۲-تهیهی مشتقهای ۲-آریل بنزایمیدازول با Ni/TCH@SBA-15 در شرایط بدون حلال

مقدار یک میلی مول از ارتوفنیلن دی آمین، یک میلی مول مشتقهای بنزآلدهید و ۲/۰۰۰ گرم (۲/۵ درصد وزنی) از نانو کاتالیزگر ناهمگن Ni/TCH@SBA-15 به ظرف واکنش اضافه شده و در دمای ۸۰ درجهی سانتی گراد در حمام روغن قرار داده شد. بعد از کامل شدن واکنش (پیشرفت انجام واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک TLC کنترل شد)، رسوب در حلال اتانول حل شد، کاتالیزگر با صاف کردن جدا و به محلول یخ/آب اضافه شد. رسوب حاصل نیز با صاف کردن جدا و با مخلوط آب و اتانول (۲۰:۸۰) شسته شده و سپس خشک گردید و محصول به طور خالص به دست آمد.

۲-۵- دادههای طیف بینی برخی محصولات به دست آمده:

جدول ۳، رديف ۱

(**3a**) - فنیلH-بنزو[d]ایمیدازول (-۲

IR (KBr) (v_{max}): 3439 (N-H), 3051 (C-H), 1623 (C=N), 1462, 1445, 1411, 1315, 1277 (C=C), 970 (C-N), 744, 702 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta_{\rm H}$ 12.94 (s, 1H, NH), 8.23 (t, *J* = 7.02 Hz, 2H, H-Ar), 7.69-7.46 (m, 5H, H-Ar), 7.25 (t br, 2H, H-Ar) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 153.4, 142.6, 137.3, 130.2, 129.2, 127.9, 126.5, 123.1, 122.7, 119.7, 111.5 ppm.

جدول ۳، رديف ۳

(**3c**) -۲-بنزو[d]ایمیدازول (**3**c) -۲-

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3447 (-NH), 1624 (C=N), 1520, 1348 (NO₂), 1452 (C=C), 741 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta_{\rm H}$ 13.37 (s, 1H, -NH), 9.03 (t, *J* = 1.68 Hz, 1H, H-Ar), 8.65 (t, *J* = 7.89 Hz, 1H, H-Ar), 8.35 (m, 1H, H-Ar), 7.89 (t, *J* = 8.01 Hz, 1H, H-Ar), 7.65 (s, 2H, H-Ar), 7.29-7.24 (m, 2H, H-Ar) ppm.

جدول ۳، رديف ۴

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3422 (N-H), 3061 (C-H), 1598, 1431 (C=N, C=C), 1514, 1343 (-NO₂), 1120, 1030 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ_H 13.30 (s, 1H, N-H), 8.40 (s br, 4H, H-Ar), 7.74 (d, J = 7.20 Hz, 1H, H-Ar), 7.60 (d, J = 7.26 Hz, 1H, H-Ar), 7.29 (t, J = 7.26 Hz, 2H, H-Ar) ppm.

جدول ۳، رديف ۷

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3429 (N-H), 1598 (C=N), 1449, 1429, 1273 (C=C), 1090, 1015, 832 (C-Cl), 741 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ_H (NH of the imidazole ring was not observed that probably due to the effect of exchange of this acidic proton with deuterium in small amounts of D₂O, which is

present in DMSO-*d*₆), 8.18 (s br, 2H, H-Ar), 7.54 (s br, 4H, H-Ar), 7.26 (s br, 2H, H-Ar) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): 150.2, 138.4, 135.6, 129.6, 128.8, 128.2, 123.4, 115.4 ppm.

جدول ۳، رديف ۱۰

۲-(۲-هیدروکسی فنیل)-۱*H*-بنزو[*d*]ایمیدازول (**3**j)

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3329, 3236 (OH, -NH), 1627 (C=N), 1489 (C=C), 1261 (C-O) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H : 13.25 (br, 2H, -NH, -OH), 8.08-7.68 (m, 3H, H-Ar), 7.38-7.29 (m, 3H, H-Ar), 7.07-6.99 (m, 2H, H-Ar) ppm; ¹³C NMR ((DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ_c : 158.1 (C-O), 152.9, 132.7, 126.9, 123.6, 123.0, 119.1, 117.8, 113.8, 112.2 ppm.

جدول ۳، رديف ۱۱

(3k) -(۵-برمو-۲-هیدروکسی فنیل)-۱*H*-بنزو[*d*]ایمیدازول (

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3276 (N-H), 2928 (C-H), 1638, 1615, 1592 (C=N), 1486, 1459, 1442, 1390, 1305 (C=C), 1265, 1204 (C-O), 1154, 1035, 956, 805 (C-Br), 522 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ_H 13.32 (br, 1H, N-H), 13.15 (br, 1H, O-H), 8.24 (d, J = 2.45 Hz, 1H, H-Ar), 7.56-7.38 (m, 3H, H-Ar), 7.09 (s br, 1H, H-Ar), 7.00-6.97 (m, 1H, H-Ar), 2.42 (s, 3H, Me) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ_C 157.5, 150.4, 138.4, 134.2, 128.5, 124.7, 122.9, 119.6, 119.5, 118.6, 115.1, 111.7, 110.5, 21.7 ppm.

جدول ۳، رديف ۱۲

(3l) ایمیدازول ([d]ایمیدازو[d]ایمیدازو[d]

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3336 (OH, -NH), 3085, 2931 (C-H), 1639, 1606 (C=N), 1546, 1492, 1454, 1396 (C=C), 1269 (C-O), 1203 (O-CH₂), 1033, 819, 723 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ_H : 13.19 (br, 2H, OH, NH), the OH and NH protons disappeared on D₂O addition, 7.99 (s, 1H, H-Ar), 7.62-6.98 (m, 4H, H-Ar), 6.62-6.24 (m, 2H, H-Ar), 3.79 (s, 3H, OMe) ppm; ¹³C NMR ((DMSO- d_6 , 75 MHz) δ_c : 162.7 (C-O), 160.5, 152.6, 138.2, 127.7, 122.9, 114.3, 106.9, 106.2, 101.9, 55.7 (OMe) ppm.

جدول ۳، رديف ۱۳

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3227 (N-H), 1622 (C=N), 1442, 1428, 1394 (C=C), 1049, 788, 740 (C-Cl) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ_H 12.79 (br s, 1H, N-H), 7.93-7.60 (br q, 5H, H-Ar), 7.24 (br s, 2H, H-Ar) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ_C 148.5, 143.6, 135.4, 133.7, 133.0, 130.3, 129.3, 128.2, 123.4, 122.4, 119.6 (2C), 112.3 ppm.

جدول ۳، رديف ۱۵

(30) -4 - 4-هیدروکسی فنیل)-4 - -1 -بنزو[d]ایمیدازول (30)

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3276 (N-H), 2928 (C-H), 1638, 1615, 1592 (C=N), 1486, 1459, 1442, 1390, 1305 (C=C), 1265, 1204 (C-O), 1154, 1035, 956, 805 (C-Br), 522 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ_H 13.32 (br, 1H, N-H), 13.15 (br, 1H, O-H), 8.24 (d, J = 2.45 Hz, 1H, H-Ar), 7.56-7.38 (m, 3H, H-Ar), 7.09 (s br, 1H, H-Ar), 7.00-6.97 (m, 1H, H-Ar), 2.42 (s, 3H, Me) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ_C 157.5, 150.4, 138.4, 134.2, 128.5, 124.7, 122.9, 119.6, 119.5, 118.6, 115.1, 111.7, 110.5, 21.7 ppm.

(3p) ایمیدازول ([d]ایمیدازو[d]ایمیدازول ([d]

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3107 (N-H), 2911 (C-H), 1635, 1558, 1540 (C=N), 1444, 1424, 1317 (C=C), 1048, 977, 848, 804, 785 (C-Cl), 715, 598 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ_H 12.67 (s, 1H, N-H), 7.83 (t, J = 6.35 Hz, 2H, H-Ar), 7.59-7.35 (m, 3H, H-Ar), 7.07 (s br, 1H, H-Ar), 2.44 (s, 3H, CH₃) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ_C 143.7, 142.3, 133.1, 133.0, 131.9, 131.1, 128.8, 124.9, 123.8, 119.2, 111.7, 21.7 (Me) ppm.

جدول ۳، رديف ۱۸

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3383 (N-H), 1621, 1611 (C=N), 1505, 1312 (-NO₂), 1487, 1294 (C=C), 1178, 1070, 782 (C-Cl) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ_H 13.38 (br, 1H, N-H), 8.39 (s, 1H, H-Ar), 8.01-7.40 (t br, 5H, H-Ar) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ_C 153.5, 143.4, 135.8, 133.4, 132.9, 131.8, 131.4, 130.6, 129.1, 128.7, 128.0, 120.7, 118.7 ppm.

جدول ۳، رديف ۱۸

(3s) ایمیدازول ([d]ایمیدازو[d]ایمیدازول ([d]

FT-IR (KBr) (v_{max}): 3382 (N-H), 1745, 1615, 1611 (C=N), 1505, 1332 (-NO₂), 1483 (C=C), 842, 759 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ_H 13.70 (br, 1H, N-H), 8.82 (s, 1H, H-Ar), 8.33-7.61 (m, 5H, H-Ar), 6.79-6.60 (m, 1H, H-Ar) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ_C 157.6, 151.8, 148.5, 143.5, 141.9, 136.2, 133.1, 130.4, 128.4, 125.4, 124.6, 124.1, 118.7, 113.7 ppm.

۳- بحث و نتیجه گیری

Ni/TCH@SBA-15 - شناسایی نانوذرات Ni/TCH@

طیف فروسرخ نمونهها با کمک قرصسازی با نمک پتاسیم برمید تهیه گردید. طبق شکل ۲-الف، در طیف SBA-15 نوار موجود در ^۱-۱۳۵ متعلق به ارتعاش موجود در ^۱-۱۴۳ متعلق به گروههای Si-OH ساختار سیلیکاتی میباشد. نوار ظاهر شده در ^۱-۱۴۳ متعلق به ارتعاش کششی نامتقارن در پیوند کششی مولکولهای آب پیوندشده به ساختار SBA-15 و نوار موجود در ^۱-۱۰۹۶ دسان گر ارتعاش کششی نامتقارن در پیوند SBA-15 است. در شکل ۲-الف، در عده موجی SBA-15 میباشد، ارتعاشهای کششی پیوند در SBA-15 در عده موجود در SBA-15 میباشد، در طیف SBA-15 متعلق به ارتعاش

¹-۳۲۷۳ و ¹-۳۲۰۵ به وضوح مشاهده میشود. نوارهای نزدیک ¹-۳۰۰ و ^۱-۳۰۰ و ۱۳۰۰ به ترتیب، تاییدکنندهی پیوندهای C-H در زنجیرهای (CH₂) و C=S میباشند. نوارهای موجود در ¹-۱۶۳۹ و ¹-۱۶۹۷ به ترتیب نشان گر حرکتهای خمشی پیوندهای N-H و N-H و C-H هستند. همانند SBA-15-TCH، در طیف نانوذرات Ni/TCH@SBA-15 در شکل ۲-ج نیز نوارهای مشابهی در ¹-۳۳۰ ۳۰۰ برای گروه NH₂، ¹-۳۰ ۱۵۰۹ برای پیوند H-C و ¹-۲۰۰ ۲۰۰ برای پیوندهای -O-Si Si-O- نیز نوارهای مشابهی در ¹-۲۰۰ ۳۰۰ برای گروه SBA-15-TCH، در طیف نانوذرات N-۸۶ در ایرای پیوندهای -O-Si Si-O مشاهده می شوند. با توجه به ماهیت شیمیایی یکسان دو ترکیب شباهت ظاهری طیفها امری طبیعی و قابل پیش بینی میباشد، با این حال میتوان تفاوت مهمی در کاهش عدد موجی ¹-۱۶۳۹ دm⁻¹ به ۱۶۳۹ ملاحظه نمود که مربوط به برهم کنش یونهای (II) با اتمهای نیتروژن در پیوندهای H-۱۰ است [۱۴ و ۱۵].



شكل ٢- طيف فروسرخ الف) SBA-15، ب)TCH@SBA-15 و ج) Ni/TCH@SBA-15 و ج)

تصویر FE-SEM از نانوذرات SBA-15-TCH و SBA-15 و Ni/TCH@SBA-15 به ترتیب در شکل ۳-الف و ب، قرار گرفتهاند. اندازه گیری ابعـاد ذرات در SBA-15-TCH نشـان دهنـده یقطـر میـانگین ۳۰-۴۵ نـانومتر بـرای ایـن نـانوذرات مـیباشـد. تصویر Ni/TCH@SBA-15 در شکل ۳-ب نشان میدهد، ساختار کروی نانوذرات SBA-15 در مرحله عامل دار شدن و تثبیت یون فلزی حفظ شده است. همچنین در TEM نانوساختار Ni/TCH@SBA-15 در شکل ۳-ج، مشخص اسـت کانالهای مـنظم ساختار مزوحفره بعد از اصلاح سطح نانوذرات بدون تغییر است. الگوی EDAX در شکل ۴، حضور عنصرهای کـربن، نیتـروژن، اکسیژن، سیلیسیم، گوگرد و نیکل را برای Ni/TCH@SBA-15 تایید مینماید. مقدار نیکل با استفاده از جذب اتمی برابـر ۲۱ درصد وزنی-وزنی تخمین زده شد.

شکل ۵ نمودار جذب و واجذب همدمای نیتروژن یا BET نانوذرات SBA-15 و Ni/TCH@SBA-15 نشان میدهد که دارای منحنی جذب نوع IV میباشند و برای ترکیبهای مزوحفره کاربرد دارند. هیسترسیس در این منحنیها مشخص میکند که ساختاری مزوحفره و کانال مانند دارند [۱۴–۱۶].





شكل ٣-تصويرهاى FE-SEM (الف) Ni/TCH@SBA-15، ب) Ni/TCH@SBA-15 و NEM ج) Ni/TCH@SBA-15 (



شكل ۴- الكوى EDAX نانوذرات Ni/TCH@SBA-15

دادههای ساختاری نانوذرات سیلیکاتی در جدول ۱ مشخص شده است. سطح ویژه برای SBA-15 برابـر SBA-15 و بـرای دادههای ساختاری نانوذرات سیلیکاتی در جدول ۱ مشخص شده است. سطح ویژه برای Ni/TCH@SBA-15 برابر Ni/TCH@SBA-15 و بـرای در اثر عاملدارشدن با گروههای آلی و تثبیت یـون نیکل در این ساختار مزوحفره است. متوسط قطـر حفرههـا بـرای ۱۰۸ SBA-15 مارد این ساختار مزوحفره است. متوسط قطـر حفرههـا بـرای ۱۰۶ SBA-15 نـانومتر و بـرای داده است. نانومتر میباشد که حضور گروههای آلی و یون فلزی نیکل باعث کوچکتر شدن حفرهها شده است.



شكل ۵- نمودار جذب و واجذب همدماي نيتروژن يا BET نانوذرات SBA-15 و SBA-15 و Ni/TCH@SBA-15

نمونه	${S_{\text{BET}} \over (m^2.g^{-1})^*}$	V_{BJH} $(cm^3.g^{-1})^{**}$	${ m D}_{ m Temkin}$ $(nm)^{***}$	V_{Max} (cm ³ .g ⁻¹) ****	D_{Aap} $(nm)^{*****}$
SBA-15	859/88	۱/•٨	٩/۵٢	•/۲۵۸	۵/• ۲ ۹ ۲ ۹
Ni/TCH@SB	176/68	۱/۰۴	26/27	•/•∀١	9/95.5.
A-15					
طح ويژه مخصوص					
عجم حفره					
متوسط اندازهی ذرات (محا	سبه شده از روش	(Temkin			
*ماکزیمم جذب حفرہ					
**متوسط قطر حفره (منحن	ی جذب BET)				

جدول ۱. دادههای ساختاری نانوذرات سیلیکاتی (SBA-15) .

طیفنگاری پراش پرتو ایکس Ni/TCH@SBA-15 در شکل ۶ مشاهده می شود. ساختار آمورف SBA-15 بعد از عامل دار شدن



حفظ شده است. مقدار ناچیز یونهای نیکل در ساختار مزوحفره، باعث می شود تا در الگوی XRD مشاهده نشود.

شكل ۶- طيفنگارى XRD نانوذرات Ni/TCH@SBA-15

Ni/TCH@SBA-15 رفتار كاتاليزگرى-۳-۲

انواع روشهای طیفبینی، طیفنگاری و تصویربرداری ثابت کرد که نانوذرات Ni/TCH@SBA-15 به صورت همسان تهیه شدهاند. بررسی فعالیت کاتالیزگری نانوذرات Ni/TCH@SBA-15 در تهیهی بنزایمیدازولها در شرایط بدون حلال ارزیابی شد طرح ۲).



طرح ۲- تهیهی بنزایمیدازولهای در حضور کاتالیز گرNi/TCH@SBA-15

واکنش مدل از تراکم بین ۴-نیتروبنزالدهید و ۲،۱-دی آمینوبنزن انتخاب گردید. واکنش در شرایط گرمایی و بدون حلال بهینه شد. طبق جدول ۲، شرایط بهینه، مقدار ۲/۵ درصد وزنی از کاتالیزگر Ni/TCH@SBA-15 و دمای ۸۰ درجهی سانتی گراد به دست آمد. این واکنش در دمای محیط و شرایط بدون حلال نتایج رضایت بخشی را نشان نداد. در این فرایند کاتالیزگری، با توجه به آن که واکنش در شرایط بدون حلال با بهرهی مناسبی از محصول انجام شد، از حلالهای آلی برای بهینه نمودن واکنش استفاده نشد. شرایط بدون حلال با بهرهی مناسبی از محصول انجام شد، از حلالهای آلی برای کاهش زمان انجام واکنش می شود. همچنین رفتار کاتالیزگری Ni/TCH@SBA-15، با 21-SBA بهینه نمودن واکنش می شود. همچنین رفتار کاتالیزگری Ni/TCH@SBA-15، با 21-SBA Ni/OAc)ء کاهش زمان انجام واکنش می شود. نمی دهد که بستر نانوذره و یا نمک فلز نیکل به تنهایی نمی توانند در بهبود بازده محصول خالص واکنش خیلی موثر باشند و محصولات بدست آمده در عین کم بودن بازده، بصورت ناخالص بدست آمد.

CHO + NO ₂	NH ₂ NH ₂	Ni/TCH@SBA-15	\mathbb{A}	NO ₂
بازده** (درصد)	زمان (دقيقه)	درجه (سانتیگراد)	کاتالیز گر (درصد وزنی)	رديف
بسیار کم	۵	دمای محیط	۵ (۰۰۰۵ گرم)	١
٧٠	۵	۵۰	۵ (۰۰۰۵ گرم)	٢
۷۵	۵	٧٠	۵ (۰۰۰۵ گرم)	٣
٨۵	۵	٨٠	۵ (۰۰۰۵ گرم)	۴
٩٣	۵	٨٠	۳ (۰۰۰۳ گرم)	۵
٨٢	۵	٨٠	۲ (۰۰۲۲ گرم)	۶
٩٨	۵	٨٠	۲/۵ (۲۰۰۲۵ گرم)	۷
٩۵	۵	٩٠	۲/۵ (۲۰۰۲۵ گرم)	٨
۲.	۵	٨٠	(^۲ /°) SBA-15	٩***
۳۵	۵	٨٠	(^۲ /°) TCH@SBA-15	***
40	۵	٨٠	$(1/\circ)$ Ni(OAc) ₂	11***
۲.	۲.	٨٠	-	١٢

جدول ۲- بهینهسازی شرایط واکنش مدل، برای تهیهی بنزایمیدازول های در حضور Ni/TCH@SBA-15*

*شرایط واکنش: ۴-نیتروبنزآلدهید (یک میلی مول)، ۲،۱-دیآمینوبنزن (یک میلی مول)، و کاتالیزگر در شرایط بدون حلال **محصول جداسازی شده خالص

*** محصولات جداسازی شده دارای ناخالصی است.

مشتقهای گوناگون ۲-آریل بنزایمیدازولها در شرایط بهینه با انواع آلدهیدها و آریل-۲،۱-دیآمینها تهیه شدند. مقایسهی انواع مشتقهای آلدهید در جدول ۳، نشان میدهد، گروههای کشندهی و دهندهی الکترون تاثیری بر بهرهی واکنش ندارند. همچنین مقایسهی ارتوفنیلن دیآمین با گروههای کشنده و دهندهی الکترون مورد ارزیابی قرار گرفت. گروه دهنده متیل بازده بیش ر و زمان کم تری در مقایسه با گروه کشنده نیترو نشان داد. بازده رضایت بخش محصول، شرایط ملایم واکنش و پایداری کاتالیزگر از مزایای این واکنش دوجزیی است.

R ₁ NH ₂ +	CHO R ₂	i/TCH@SBA)°C, Solvent-	-15 free	R ₁ N H	R ₂	
دمای ذوب مشاهده شده	بازده (درصد)	زمان	محصول	R2	R1	رديف
(دمای ذوب مرجع) (°C)	*	(دقيقه)				
۲۹۲-TN9 (۲۹۴-۲۹۳) [۶]	٩٠	٣	3a	Н	Н	١
784-785 (211-789) [8]	٩۵	١.	3b	$2-NO_2$	Н	٢
۲۰۷-۲۰۵ (۲۰۷-۲۰۵) [۶]	٩٢	۵	3c	3-NO ₂	Н	٣
W17-W1+ (W18-W14) [8]	٩٨	۵	3d	$4-NO_2$	Н	۴
TFT-TF• (TFF-TFF) [18]	٩٢	۵	3e	2-C1	Н	۵
[۶] (۳۳۵-۲۳۳) ۲۲۴-۲۲۲	**	٧	3f	3-C1	Н	۶
۲۹۴-۲۹۲ (۲۹۴-۲۹۲) [۶]	٩۵	۵	3g	4-C1	Н	٧
T99-T9& (T99-T9V) [18]	٩٨	۵	3h	4-Br	Н	٨
۲۲۸ (۲۳۲-۲۳۱) [۱۳]	٩۴	۵	3i	4-OMe	Н	٩
TFF-TF1 (TFT-TFT) [1T]	**	٧	3ј	2-OH	Н	١٠
TD9-TDN (TDY) [8]	٩۵	٨	3k	2-OH, 5-Br	Н	۱۱
۲۲۳-۲۲۱ (۲۲۶-۲۲۴) [۱۳]	٨٩	۱.	31	2-OH,4-OMe	Н	١٢
۲۲۲ (۱۹۵–۱۹۰) [۱۷]	٩٠	۵	3m	2,3-Cl	Н	۱۳
۲۴۰-۲۳۸ (۲۴۲-۲۴۰) [۱۸]	٩٢	٨	3n	Н	Me	14
۲۰۸	۸۵	١٢	30	2-OH,5-Br	Me	۱۵
142-141	٩٢	١.	3p	2,3-Cl	Me	18
١٧٠-١۶٩ (٢٣٨-٢٣٧) [١٩]	۸۵	۱۵	3q	4-OMe	NO_2	١٧
188	٨٨	۱۵	3r	2,3-Cl	NO_2	۱۸
TAA (TAF-TAA) [11]	٨٩	١.	3s	$4-NO_2$	NO_2	۱۹

جدول ۳- تهیهی ۲-آریل بنزایمیدازولها در حضور کاتالیزگر NI/TCH@SBA-15.

*شرایط واکنش: آلدهید (یک میلی مول)، ارتوآریلن دیآمین (یک میلی مول)، و کاتالیزگر Ni/TCH@SBA-15 (۲/۵ درصد وزنی) در شرایط بدون حلال در دمای ۸۰ درجهی سانتی گراد **محصول جداسازی شده

سازوکار واکنش کاتالیزوری در طرح ۳، نمایش داده شده است. در مرحله نخست، Ni/TCH@SBA-15 به عنوان یک لوییس اسید باعث فعال شدن گروه کربونیل در آلدهید می گردد. در مرحلهی دوم، ۲۰۱–دی آمینوبنزن در یک واکنش تراکمی با آلدهید فعال شده و حذف یک مولکول آب، تولید حدواسط ایمین می کند.. در مرحلهی سوم، گروه دیگر NH2 در فنیلن دی آمین با C=N در حدواسط، تراکم درون مولکولی انجام داده و دی هیدروایمیدازول تشکیل شده که با یک فرایند اکسایش به ۲۰ آریل بنزایمیدازول تبدیل می شود [۱۲].



طرح ۳- سازوکار تهیهی ۲-آریل بنزایمیدازولها در حضور Ni/TCH@SBA-15

فرایند بازیافت کاتالیزگر Ni/TCH@SBA-15 برای واکنش مدل آزمایش شد و دادههای آن در شکل ۷ نشان داده شده است. تکرارپذیری واکنش مدل تا پنج دوره توانست پایداری این کاتالیزگر را ثابت نماید.



شكل ۳- تكرارپذيرى Ni/TCH@SBA-15 براى واكنش مدل در تهيهى بنزايميدازول.

به عنوان مقایسه، رفتار کاتالیزگری Ni/TCH@SBA-15 با کاتالیزگرهای گزارش شده در منابع گوناگون در جدول ۴ به نمایش گذاشته شده است. عدم استفاده از حلال، زمان کوتاه فرایند و بازده موثر محصول بنزایمیدازول و استفاده از یک نانوکاتالیزگر ناهمگن و پایدار از سودمندیهای این روش میباشد.

مرجع	بازده (درصد)	زمان (دقيقه)	دما (درجه	كاتاليز گر/حلال	رديف
			سانتی گراد)		
[7.]	98	۱۸۰	۴۰	MTF-1E (۲۰ میلیگرم)، آب	١
[7]	۷۸	۲۴ ساعت	۲.	ZnCl ₂ (۱۰۰ میلیگرم)، متانول، آب	۲
[77]	٧٠	17.	٨٠	نانو Fe ₂ O3 (۱۰ مول درصد)، آب	٣
[77]	٩٠	٩٠	۶.	siO ₂ /Co@Fe ₂ O ₄)، (یک میلیگرم)	۴
				اتانول–آب	
[۶a]	٩٢	١٢	دمای محیط	۱۰) Mn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	۵
				اتانول	
[74]	१۶	١.	دمای محیط	Ni(OAc) ₂ (یک میلیمول)، کلروفرم	۶
[٢۵]	۲١	17.	17.	K10Ti Clay (۲۵۰ میلیگرم)، بدون حلال	٧
اين	٩٨	۵	٨٠	Ni/TCH@SBA-15 (۵) مول درصد)،	٨
پژوهش				بدون حلال	

یدول ۴– مقایسهی رفتار کاتالیزگری Ni/TCH@SBA-15 با کاتالیزگرهای گزارش شده در منابع گوناگون در تهیهی d

۴-نتیجه گیری

در این پژوهش سعی بر آن شد تا با معرفی نانوکاتالیزگر جدید Ni/TCH@SBA-15، یک روش آسان و سبز برای تهیهی ۲_آریل بنزایمیدازول ها معرفی گردد. برای این منظور، نانوکاتالیزگر نیکل استات با استفاده از یک لیگاند آلی تیوکربوهیدرازید بر روی نانوذرات SBA-15 تثبیت شد و ساختار آن با انواع روشهای شناسایی تایید گردید. سپس رفتار کاتالیزگری آن در یک واکنش تراکمی بین مشتقهای آلدهید و ارتوفنیلین دیآمین مورد سنجش قرار گرفت. این روش دارای مزیتهایی مانند عدم استفاده از حلالهای آلی، تنوع مواد واکنش گر، کوتاهی زمان واکنش، جداسازی آسان محصولات خالص، بازده عالی محصولات و کاربرد یک کاتالیزگر ناهمگن و قابل بازیافت میباشد.

۵-مراجع

[1] O. Ravi, A. Shaikh, A. Upare, K. K. Singarapu, S. R. Bathula. J. Org. Chem, 82 (2017) 4422.

[2] (a) A. Mobinikhaledi, A. Hamta, M. Kalhor, M. Shariatzadeh. *Iran. J. Pharm. Res*, **13** (2014) 95;
(b) S. Tahlan, S. Kumar, B. Narasimhan, *BMC Chem*, **13** (2019) 101.

[3] (a) W. A. Denny, G. W. Rewcastle, B. C. Baguley, *J. Med. Chem*, **33** (1990) 814; (b) C. Pabba, H. J. Wang, S. R. Mulligan, Z. J. Chen, T. M. Stark, B. T. Gregg. *Tetrahedron Lett*, **46** (2005) 7553; (c) M. Tunçbilek, T. Kiper, N. Altanlar. *Eur. J. Med. Chem*, **44** (2009) 1024; (d) P. K. Ranjith, P. Rajeesh, K. R. Haridas, N. K. Susanta, T. N. Guru Row, R. Rishikesan, N. Suchetha Kumari. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, **23** (2013) 5228; (e) E. Menteşe, M. Emirik, B. B. Sökmen, *Bioorg. Chem*, **86** (2019) 151.

[4] (a) G. Navarrete-Vázquez, L. Yépez, A. Hernández-Campos, A. Tapia, F. Hernández-Luis, R. Cedillo, J. González, A. Martínez-Fernández, M. Martínez-Grueiro, R. Castillo. *Bioorg. Med. Chem*,

11 (2003) 4615; (b) J. Valdez, R. Cedillo, A. Hernández-Campos, L. Yépez, F. Hernández-Luis, G. Navarrete-Vázquez, A. Tapia, R. Cortés, M. Hernández, R. Castillo. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 12 (2002) 2221; (c) M. M. Sirim, V. S. Krishna, D. Sriram, O. U. Tan, *Eur. J. Med. Chem*, 188 (2020) 112010.

[5] N. Dubois, D. Glynn, T. McInally, B. Rhodes, S. Woodward, D.J. Irvine, C. Dodds, *Tetrahedron.*, 69 (2013) 9890.

[6] (a) M. Kalhor, A. Mobinikhaledi, J. Jamshidi. Res Chem Intermed, **39** (2013) 3127; (b) W. Senapak, R. Saeeng, J. Jaratjaroonphong, V. Promarak, U. Sirion, Tetrahedron, **75** (2019) 3543; (c) A. Arya, V. Mishra, T. S. Chundawat, Chemical Data Collections, **20** (2019) 100190; (d) L. Zamani, Z. Faghih, K. Zomorodian, B. B. F. Mirjalili, A. Jalilian, S. Khabnadideh, Res Pharma Sci, **14** (2019) 496; (e) G. M. Martins¹ T. Puccinelli¹ R. A. Gariani¹ F. R. Xavier C. C. Silveira, S. R. Mendes, Tetrahedron Lett, **78** (2017) 1969; (f) A. J. Kadhim, A. C. Kazim, Orient J Chem, **34** (2018) 2131; (g) S. Najari, M. Jafarzadeh, K. Bahrami, J. Heterocycl. Chem, **56** (2019) 2853; (h) S. Habibzadeh, G. Firouzzadeh Pasha, M. Tajbakhsh, N. Amiri Andi, E. Alaee, J. Chin. Chem. Soc, **66** (2019) 934; (i) M. Shah Hosseini, H. Ghafuri, H. R. Esmaili Zand, J. Chin. Chem. Soc, **65** (2018) 850; (j) A. Farrokhi, M. Jafarpour, F. Feizpour, Chem. Select, **3** (2018) 1234; (k) K. Bahrami, M. Bakhtiarian, Chem. Select, **3** (2018) 10875.

[7] M. Asif, Chem. Methodol, 3 (2019) 684.

[8] (a) J. Hagen, Industrial catalysis: A practical approach, Second Edition ed.; WILEY-VCH, (2006);

(b) M. Kalhor, Z. Zarnegar, F. Janghorban, S.A. Mirshokraei, Res. Chem. Intermed, 46 (2020) 821.

[9] (a) S. B. Singh, P. K. Tandon, J. Energy. Chem. Eng, 2 (2014) 106; (b) H. Rostami Monjezi, Z.
 Zarnegar, J. Safari, J. Saud. Chem. Soc, 23 (2019) 973.

[10] (a) S. Singh, R. Kumar, H. D. Setiabudi, S. Nanda, D. V. N. Vo, *Appl. Cata. A: Gen*, **559** (2018)
57; (b) Y.Q. Yeh, H.P. Lin, C.Y. Tang, C. Y. Mou, *J. Colloid. Interf. Sci*, **362** (2011) 354; (c) I. Diaz,
A. Mayoral, *Micron*, **42** (2011) 512.

[11] (a) A. Mirabi, S. Shirdel-Ghadikalaei, J. Appl. Chem, **38** (1395) 9, in Persian; (b) F. Boorboor-Ajdari, M. Behzad, J. Appl. Chem, **37** (2016) 101, in Persian.

[12] M. Kalhor, F. Rezaee-Baroonaghi, A. Dadras, Z. Zarnegar, Appl. Organometal. Chem, 33 (2019) e4784.

[13] M. Kalhor, Z. Zarnegar, RSC Advanc, 9 (2019) 19333.

[14] A. Alizadeh, M. M. Khodaei, D. Kordestania, M. Beygzadeh. J. Mol. Catal. A: Chem, 372 (2013)167.

[15] J. Hu, Y. Zou, J. Liu, J. Sun, X. Yang, Q. Kan, J. Guan, Res. Chem. Intermed, 41 (2015) 5703.

[16] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Adsorption by powder and porous aolids, Academic press: San Diego, 1 (1999).

[17] S. Sajjadifar, S. A. Mirshokraie, N. Javaherneshan, O. Louie. Am. J. Org. Chem, 2 (2012).

- [18] B. B. F. Mirjalili, A. Bamoniri, M. Rahimi Kazerouni. Chem. Heterocycl. Compd, 50 (2014) 35.
- [19] L. Fan, L. Kong, W. Chen, *Heterocycl*, **91** (2015) 2306.
- [20] S. Roy, B. Banerjee, N. Salam, A. Bhaumik, S. M. Islam, Chem. Cat. Chem, 7 (2015) 2689.
- [21] A. Dhakshinamoorthy, K. Kanagaraj, K. Pitchumani, Tetrahedron Lett, 52 (2011) 69.
- [22] D. Kommula, S.R.M. Madugula, J. Iran. Chem. Soc, 14 (2017) 1665.
- [23] K. S. Jithendra Kumara, G. Krishnamurthy, N. Sunil Kumar, N. Naik, T. M. Praveen, *J. Magn. Magn. Mater*, **451** (2018) 808.
- [24] V. D. Patil, K. P. Patil, Int. J. Chem. Tech. Res, 8 (2015) 457.
- [25] S. Kannan, J. Mol. Catal. A: Chem, 376 (2013) 34.