

چارچوب فلز-آلی $Zn_3(BTC)_2$: کاتالیزگر قابل بازیافت و هتروژن برای سنتز

ترکیبات ۵،۱-بنزودی آزپین

سامی سجادی فر*، زینب ارزه گر، سبحان رضایتی

دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۴/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۱۸

چکیده

در این مقاله با روشی ساده و ملایم ترکیبات ۵،۱-بنزودی آزپین با استفاده از تراکم مشتقات اورتوفنیلین دی آمین و کتون‌های خطی یا حلقوی در مجاورت مقادیر کاتالیزوری از چارچوب فلز-آلی نانوحفره $Zn_3(BTC)_2$ در حلال اتانول و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. تمام محصولات با بازده‌های بالا (۹۵-۸۶٪) به دست آمدند. چارچوب فلز-آلی نانوحفره $Zn_3(BTC)_2$ به کار برده شده، دارای مزایایی از جمله غیرسمی بودن، پایدار بودن در حلال‌ها و شرایط سخت، سنتز آسان، فعالیت بالا و جداسازی آسان توسط صاف شدن از مخلوط واکنش می‌باشد. در این کار قابلیت استفاده مجدد چارچوب فلز-آلی نانوحفره $Zn_3(BTC)_2$ تا ۵ مورد بررسی قرار گرفت و کاهش چشمگیری در بازده واکنش مشاهده نگردید.

کلمات کلیدی: ۵،۱-بنزودی آزپین، چارچوب فلز-آلی، $Zn_3(BTC)_2$ ، اورتوفنیلین دی آمین‌ها، کتون‌ها.

۱- مقدمه

۵،۱-بنزودی آزپین‌ها، یک دسته مهم از هتروسیکل‌های حاوی نیتروژن هستند که به دلیل استفاده گسترده از آن‌ها به عنوان ضد تشنج، ضد درد، آرام بخش، ضد افسردگی، ضد التهابی و آنتی‌بیوتیک توجه زیادی را جلب کرده اند [۱-۳]. علاوه بر این، ۵،۱-بنزودی آزپین‌ها، به عنوان واسطه‌های مهم برای سنتز ترکیب‌های مهمی مثل تری‌آزولو، اکسازینو، اکسادی‌آزولو و فوران بنزودی آزپین‌ها به کار گرفته شده‌اند [۴]. روش عمومی سنتز این ترکیبات، تراکم مشتقات اورتوفنیلین دی آمین و کتون‌ها در مجاورت یک کاتالیزگر همگن مانند استیک اسید [۵]، سولفانلیک اسید [۶]، بوریک اسید [۷]، بور تری‌فلوئورید [۸]، ایتربوم تریفلات [۹]، اسکاندیم تریفلات [۱۰]، بور سولفوریک اسید [۱۱]، پلی اتیلن گلیکول [۱۲]، مایعات یونی [۱۳] و غیره است. با توجه به دیدگاه شیمی سبز، تلاش بر این بوده است تا از کاتالیزگرهای ناهمگن برای سنتز این ترکیبات استفاده شود، زیرا دارای مزایایی از جمله سهولت دسترسی، فعالیت بالا، جداسازی آسان توسط صاف شدن از مخلوط واکنش و قابلیت استفاده مجدد می‌باشند [۱۴، ۱۵]. اگرچه تاکنون، کاتالیزگرهای ناهمگن متعددی برای سنتز ۵،۱-بنزودی آزپین‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، با این حال، توسعه یک سیستم کاتالیستی ناهمگن کارآمد و قابل بازیافت برای سنتز ۵،۱-بنزودی آزپین‌ها هنوز هم ضروری به نظر می‌رسد.

چارچوب‌های فلز-آلی ترکیباتی بلوری هستند که شامل یون‌های فلزی یا خوشه‌ها می‌باشند که اغلب به مولکول‌های صلب آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده متصل شده‌اند. چنین اتصالات متعددی ساختارهای یک، دو و سه‌بعدی را ایجاد می‌نمایند که می‌توانند متخلخل نیز باشند [۱۶]. این ترکیب‌ها به‌دلیل ساختارهای جدید هماهنگ، توپولوژی‌های مختلف و کاربرد بالقوه در ذخیره‌سازی گازها (مانند هیدروژن، متان، استیلن، کربن دی‌اکسید و اکسیژن)، جداسازی اجزاء، فرآیندهای کاتالیزگری، دارورسانی، شناسایی مولکولی، لومینسانس، مغناطیس و رسانایی توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند [۱۷-۲۰].

در دهه اخیر استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان کاتالیزگر ناهمگن با توجه به نسبت سطح به حجم زیاد، قطر حفرات منظم، قابل بازیافت بودن و گزینش‌پذیری بالا مرسوم شده است. چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان کاتالیزگرهای جامد یا به‌عنوان بستر برای تبدیل گروه‌های عاملی مختلف به‌کار برده می‌شوند [۲۱]. برخی از واکنش‌هایی که توسط چارچوب‌های آلی-فلزی انجام می‌شوند عبارتند از: آلکیل‌دار کردن و آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس [۲۲]، اکسیداسیون [۲۳]، اپوکسی‌دار کردن آلکن‌ها [۲۴]، جفت‌شدن متقاطع سوزوکی [۲۵]، واکنش سونوگاشیرا [۲۶]، واکنش تبادل استرها [۲۷]، واکنش تراکمی نووناگل [۲۸] و واکنش حلقه‌گشایی اپوکسیدها [۲۹].

در ادامه کارهای گروه تحقیقاتی ما در زمینه بررسی کاربرد کاتالیزگری چارچوب‌های فلز-آلی و بویژه چارچوب فلز-آلی $Zn_3(BTC)_2$ [۳۰، ۳۱] در این کار، سنتز مشتقات ۵،۱-بنزودی‌آزپین‌ها با استفاده از تراکم مشتقات اورتوفنیلین دی‌آمین و کتون‌های خطی و حلقوی در مجاورت چارچوب فلز-آلی $Zn_3(BTC)_2$ در حلال اتانول و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. چارچوب فلز-آلی نانوحفره $Zn_3(BTC)_2$ [BTC=۵،۳،۱-بنزن تری کربوکسیلات] به‌عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن کارآمد و با مقدار کاتالیزگری تنها ۱۰ میلی‌گرم مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیزگر ۵ بار بدون تغییر قابل توجهی در فعالیت کاتالیزگری مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

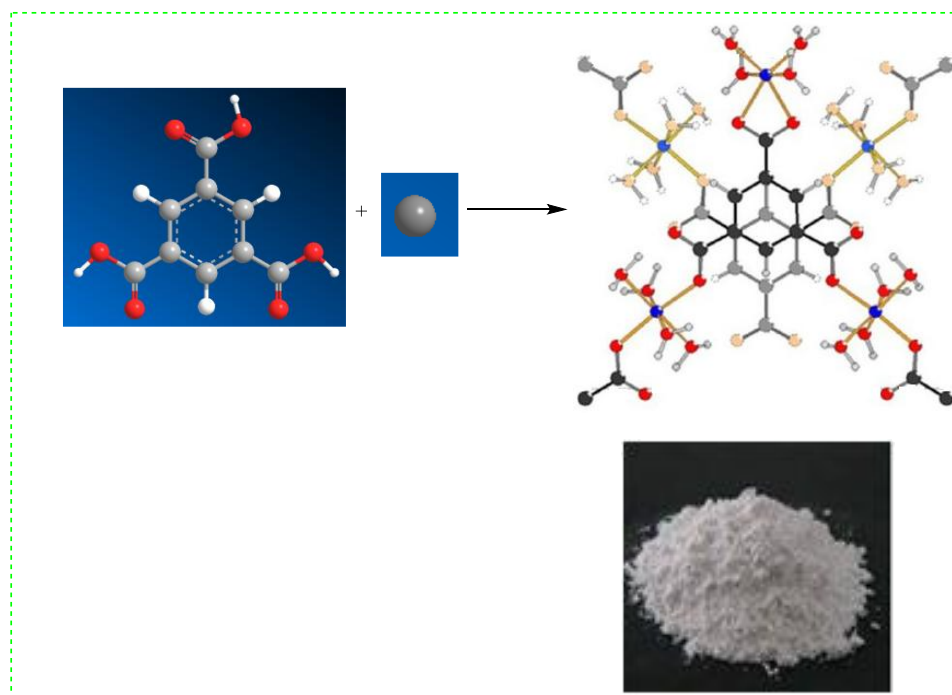
واکنشگرهای مورد استفاده در این مطالعه شامل مشتقات مختلف کتون، مشتقات مختلف اورتوفنیلین دی‌آمین، بنزن ۵،۳،۱-تری‌کربوکسیلیک اسید، استات روی، سدیم سولفات، اتانول، N',N -دی‌متیل فرمامید، استون، استونیتریل، دی‌کلرو متان، نرمال هگزان و اتیل استات هستند. مواد اولیه مورد نیاز از شرکت‌های مرک (merck)، فلوکا (Fluka) و آلدریچ (Aldrich) خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

تمام نقطه ذوب‌هایی که در این پروژه اندازه‌گیری شده‌اند به‌صورت تصحیح‌نشده بوده و برحسب درجه سانتی‌گراد می‌باشند. نقطه ذوب‌ها در لوله‌های موئین سرباز با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب Electrothermal 9100 تعیین شده‌اند.

۲-۲-۲- روش آزمایش

۱-۲-۲- سنتز چارچوب فلز-آلی $Zn_3(BTC)_2$

$Zn_3(BTC)_2$ با بازده ۹۱٪ با استفاده از روش ذکر شده در مقالات پیشین، از واکنش بنزن ۵،۳،۱-تری کربوکسیلیک اسید و استات روی سنتز گردید [۳۰،۳۱]. در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۱/۲ گرم (۵/۴ میلی مول) استات روی در ۲۵ میلی لیتر اتانول حل شد. ۰/۳۱۵ گرم (۱/۵ میلی مول) بنزن ۵،۳،۱-تری کربوکسیلیک اسید حل شده در ۵ میلی لیتر N,N' -دی متیل فرمامید به بالن اضافه شد تا واکنش کامل شود. در ادامه، ظرف واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد درون آون قرار داده شد تا کریستال‌های مورد نظر تشکیل شوند. بعد از سرد شدن، مخلوط واکنش صاف گردید و برای خالص سازی بیش تر با حلال اتانول چندین بار شسته شد. در پایان به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود و بلورهای سفید رنگ محصول به دست آید (شکل ۱).

شکل ۱- ساختار $Zn_3(BTC)_2$

۲-۲-۲- سنتز ۵،۱-بنزودی آزپین‌ها

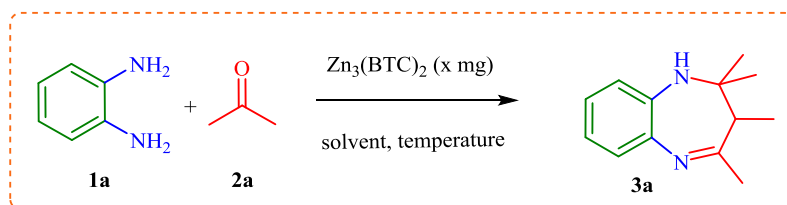
در یک بالن ۱۰ میلی لیتری حاوی حلال ۵ میلی لیتر اتانول مقدار ۱ میلی مول اورتو فنیلن دی آمین اضافه شد. پس از حل شدن اورتو فنیلن دی آمین، ۱۰ میلی گرم از کاتالیزگر $Zn_3(BTC)_2$ به ظرف واکنش اضافه شد. سپس، مقدار ۲ میلی مول کتون به مخلوط واکنش اضافه گردید و تا دمای ۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه‌ی (TLC) نازک توسط مخلوط حلال اتیل استات: نرمال هگزان (۱:۳) کنترل گردید. واکنش تا مصرف شدن کامل مواد اولیه ادامه

یافت. مواد آلی در یک قیف جداکننده توسط حلال‌های دی‌کلرومتان و آب، از مخلوط واکنش استخراج شدند و فاز آلی با سدیم سولفات خشک گردید. سپس حلال دی‌کلرومتان تبخیر و برای خالص‌سازی بیش‌تر، رسوب حاصل با تبلور در اتانول خالص شد (جدول ۴). ۵،۱-بنزودی‌آزپین‌ها با خلوص و بازده بالا (۸۹-۹۵٪) به‌دست آمدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر کاتالیزگری $Zn_3(BTC)_2$ در واکنش سنتز ۵،۱-بنزودی‌آزپین‌ها

به‌منظور به‌دست آوردن شرایط بهینه و مناسب جهت سنتز ۵،۱-بنزودی‌آزپین‌ها، ابتدا شرایط واکنش با بررسی نقش حلال مناسب، دما و مقدار کاتالیزگر مورد نیاز انجام شد. برای این منظور واکنش ۱ میلی‌مول اورتو فنیلین دی‌آمین **1a** و ۲ میلی‌مول استون **2a** به‌عنوان واکنش نمونه انتخاب گردید و پارامترهای بهینه‌سازی بر روی این واکنش مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲- شرایط بهینه واکنش سنتز ۵،۱-بنزودی‌آزپین‌ها

برای انتخاب حلال مناسب، حلال‌های مختلفی بررسی شدند از جمله: اتانول، استون، استونیتریل، اتیل استات، آب و N,N' -دی‌متیل فرمامید. آزمایش‌های انجام شده برای سنتز محصول ۵،۱-بنزودی‌آزپین **3a** به‌روشنی نشان می‌دهند که محصول **3a** در مقایسه با حلال‌های دیگر در حضور حلال اتانول در زمان کوتاه‌تری تشکیل شده است و از بازده بیشتری (۹۴٪) برخوردار است (جدول ۱).

جدول ۱. بهینه‌سازی حلال برای سنتز ۵،۱-بنزودی‌آزپین^۱

بازده (%) ^۲	زمان (دقیقه)	حلال	ردیف
۹۴	۹۰	اتانول	۱
۸۵	۱۰۰	استون	۲
۱۵	۱۸۰	استونیتریل	۳
۱۳	۱۸۰	اتیل استات	۴
۷۰	۱۷۵	آب	۵
۸۷	۱۸۰	N,N' -دی‌متیل فرمامید	۶
۴۱	۱۸۰	بدون حلال	۷

^۱ شرایط واکنش: ۱ میلی‌مول اورتو فنیلین دی‌آمین **1a**، ۲ میلی‌مول استون **2a**، ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزگر $Zn_3(BTC)_2$ ، ۵ میلی‌لیتر حلال، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد.
^۲ محصول جداسازی شده.

واکنش تراکم اورتوفنیلن دی‌آمین و استون در مجاورت چارچوب فلز-آلی نانوحفره $Zn_3(BTC)_2$ در حلال اتانول به ترتیب در دمای اتاق، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲).

جدول ۲. بهینه‌سازی دما برای سنتز ۵،۱-بنزودی‌آزین^۱

ردیف	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	بازده (%) ^۲
۱	دمای اتاق	۲۴۰	بدون واکنش
۲	۳۰	۱۸۰	۵۷
۳	۴۰	۱۸۰	۷۲
۴	۵۰	۱۵۰	۹۴
۵	۶۰	۱۵۰	۹۴

^۱ شرایط واکنش: ۱ میلی‌مول اورتو فنیلن دی‌آمین **1a**، ۲ میلی‌مول استون **2a**، ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزگر $Zn_3(BTC)_2$ ، ۵ میلی‌لیتر اتانول.
^۲ محصول جداسازی شده.

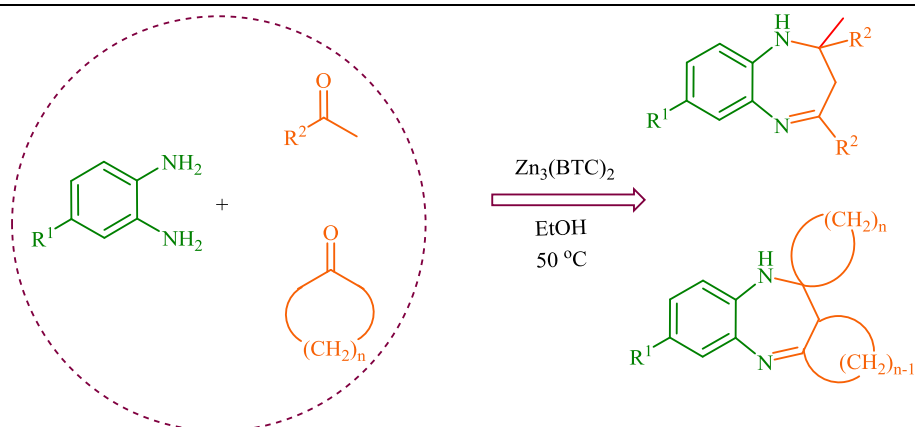
در ادامه، به منظور بررسی اثر مقدار کاتالیزگر بر واکنش سنتز ۵،۱-بنزودی‌آزین مقادیر مختلف کاتالیزگر بررسی شدند. مشاهده گردید بهترین نتایج در مجاورت ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیزگر به دست آمد (جدول ۳).

جدول ۳. بهینه‌سازی مقدار کاتالیزگر برای سنتز ۵،۱-بنزودی‌آزین^۱

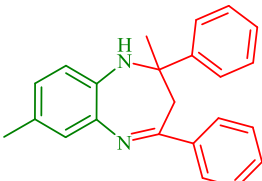
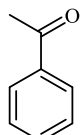
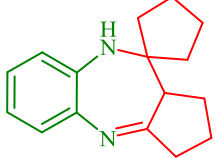
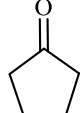
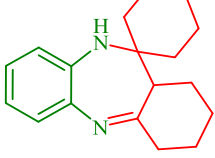
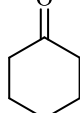
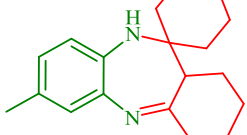
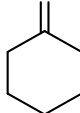
ردیف	مقدار کاتالیزگر (میلی-گرم)	زمان (دقیقه)	بازده (%) ^۲
۱	۶	۱۸۰	۷۰
۲	۸	۱۸۰	۸۶
۳	۱۰	۱۵۰	۹۴
۴	۱۲	۱۵۰	۹۴

^۱ شرایط واکنش: ۱ میلی‌مول اورتو فنیلن دی‌آمین **1a**، ۲ میلی‌مول استون **2a**، X میلی‌گرم کاتالیزگر $Zn_3(BTC)_2$ ، ۵ میلی‌لیتر اتانول، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد.
^۲ محصول جداسازی شده.

بررسی نتایج مشخص کرد که بهترین شرایط برای انجام واکنش استفاده از ۱ میلی‌مول اورتو فنیلن دی‌آمین، ۲ میلی‌مول کتون، ۵ میلی‌لیتر حلال اتانول، ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیزگر $Zn_3(BTC)_2$ و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. بنابراین پس از به دست آوردن شرایط بهینه، برای بررسی گسترش دامنه کاربرد کاتالیزور، مشتقات متنوعی از ۵،۱-بنزودی‌آزین‌ها (**3a-3k**) سنتز شدند که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است.

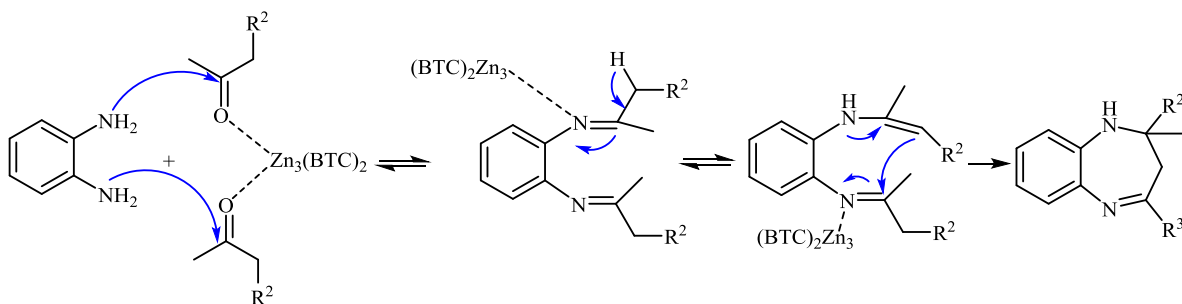
جدول ۴. مشتقات ۵،۱-بنزودی‌آزین‌های سنتز شده در مجاورت چارچوب فلز-آلی نانوحفره $Zn_3(BTC)_2$ ^۱

ردیف	R ¹	کتون	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (درصد) ^۳	نقطه ذوب (°C) [منبع]
۱	H			۱۵۰	۹۴	[۳۲] ۱۲۱-۱۲۳
۲	H			۱۷۵	۹۱	[۳۳] ۱۳۶-۱۳۸
۳	H			۱۵۰	۹۳	[۱۱] ۱۱۷-۱۱۹
۴	H			۱۵۰	۹۵	[۱۱] ۱۵۸-۱۶۰
۵	Me			۱۶۰	۹۴	[۳۴] ۱۳۶-۱۳۸
۶	NO ₂			۱۵۰	۹۳	[۱۱] ۱۱۴-۱۱۵
۷	H			۱۶۰	۹۲	[۳۳] ۹۹-۱۰۱

[۱۱] ۱۵۱-۱۵۳	۸۹	۱۷۵		3h		Me	۸
[۱۱] ۱۴۰-۱۴۲	۹۱	۱۸۰		3i		H	۹
[۳۳] ۱۳۷-۱۳۹	۹۰	۱۷۵		3j		H	۱۰
[۱۱] روغنی	۸۶	۱۸۰		3k		Me	۱۱

^۱ شرایط واکنش: ۱ میلی مول اورتو فنیلن دی آمین، ۲ میلی مول کتون، ۱۰ میلی گرم کاتالیزگر $Zn_3(BTC)_2$ ، ۵ میلی لیتر اتانول، دمای ۵۰ درجه سانتی گراد. ^۲ محصول جداسازی شده.

مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ترکیبات ۵،۱-بنزودی آزپین در مجاورت کاتالیزگر $Zn_3(BTC)_2$ احتمالاً شامل فعال شدن اکسیژن کتونی توسط کاتالیزگر می باشد. سپس، حمله اولیه جفت الکترون های نیتروژن به دو گروه کربونیل کتون می باشد که منجر به تشکیل حد واسط ایمنی می شود. در نهایت، حلقه زایی درون مولکولی با توتومر شدن ایمنی-انامین صورت گرفته تا حلقه هفت عضوی مربوطه را بدست دهد [۳۵].

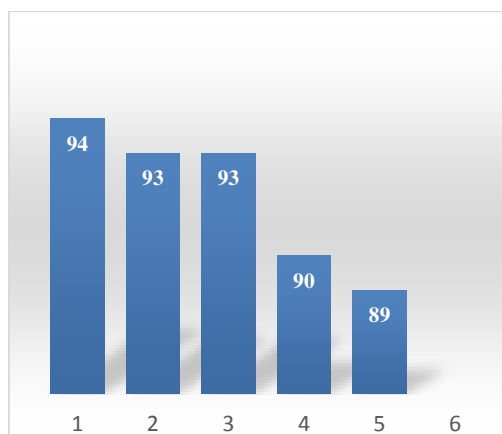


شکل ۵- مکانیسم پیشنهادی تهیه ۵،۱-بنزودی آزپین ها

۳-۳- بازیافت کاتالیزگر و استفاده مجدد از آن

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر یک فاکتور مهم در واکنش های کاتالیزگری می باشد و این واکنش ها را برای کاربردهای صنعتی مطلوب می سازد. بنابراین در این مرحله، سنتز مشتق ۴،۲-تری متیل-۳،۲-دی هیدرو-۱H-بنزودی آزپین (**3a**) به عنوان واکنش مدل انتخاب گردید. بعد از اتمام واکنش، کاتالیزگر با سرریز کردن از محصول واکنش جدا و پس از شستشو با استفاده

از نرمال هگزان و خشک شدن برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت. مشخص شد کاتالیزگر $Zn_3(BTC)_2$ به تعداد حداقل ۵ بار بدون کاهش چشم‌گیری در فعالیت کاتالیزگری‌اش قابل استفاده مجدد می‌باشد. این کاهش ناچیز در بازده واکنش ممکن است به دلیل استفاده از روش سرریز کردن جهت جداسازی کاتالیزور از مخلوط واکنش، به دلیل هدررفت کاتالیزور، در طی فرآیند بازیافت باشد (شکل ۳).



شکل ۳- بازیافت مجدد کاتالیزگر

۴- نتیجه گیری

در این مقاله، یک روش سنتزی آسان و کارآمد برای سنتز ۵،۱-بنزودی‌آزپین‌ها از اورتوفنیلن دی‌آمین و کتون‌های خطی و حلقوی در مجاورت چارچوب فلز-آلی نانوحفره $Zn_3(BTC)_2$ در حلال اتانول و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. مهم‌ترین ویژگی این کار استفاده از $Zn_3(BTC)_2$ به‌عنوان یک نانوحفره با قابلیت بازیافت مجدد بدون از دست دادن خصلت قابل توجهی از فعالیت آن می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده در این کار تحقیقاتی در مجموع می‌توان گفت که کاتالیزگر چارچوب فلز-آلی نانوحفره $Zn_3(BTC)_2$ سنتز شده، کاتالیزگری با پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، سطح مؤثر و فعالیت کاتالیزوری بالاست.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] V. R. Jumde, E. Cini, A. Porcheddu, M. Taddei, *European Journal of Organic Chemistry*, **2015** (2015)1068.
- [2] L. -Z. Wang, X. -Q. Li, Y. -S. An, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **13** (2015)5497.
- [3] Y. Huang, K. Khoury, T. Chanas, A. Dömling, *Organic Letters*, **14** (2012)5916.
- [4] D.V. Jarikote, S.A. Siddiqui, R. Rajagopal, T. Daniel, R.J. Lahoti, K.V. Srinivasan, *Tetrahedron Letters*, **44**(2003)1835.

- [5] M. Pozarentzi, J. Stephanidou-Stephanatou, C.A. Tsoleridis, *Tetrahedron Letters*, **43** (2002)1755.
- [6] J.N. Sangshetti, N.D. Kokare, D.B. Shinde, *Chinese Chemical Letters*, **18** (2007)1305.
- [7] X. Zhou, M.Y. Zhang, S.T. Gao, J.J. Ma, C. Wang, C. Liu, *Chinese Chemical Letters*, **20** (2009)905.
- [8] G.K.S. Prakash, F. Paknia, A. Narayan, T. Mathew, G.A. Olah, *Journal of Fluorine Chemistry*, **152** (2013)99.
- [9] M. Curini, F. Epifano, M.C. Marcotullio, O. Rosati, *Tetrahedron Letters*, **42** (2001)3192.
- [10] K. De, R.A. Gibbs, *Tetrahedron Letters*, **46** (2005)1811.
- [11] S. Sajjadifar, S. Rezayati, *International Journal of ChemTech Research*, **5** (2013)1964.
- [12] R. X. Shi, Y. K. Liu, Z. Y. Xu, *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, **11** (2010)102.
- [13] D. V. Jarikote, S. A. Siddiqui, R. Rajagopal, D. Thomas, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *Tetrahedron Letters*, **44** (2003)1835.
- [14] V.V.K.M. Kandepi, N. Narender, *Catalysis Science & Technology*, **2** (2012)471.
- [۱۵] آقا بابازاده، میرزا؛ حسین زاده خانمیری، رحیم؛ ذخیره، سولماز، مجله شیمی کاربردی، شماره ۱۰ (۱۳۹۴) ص ۶۱.
- [16] D.J. Tranchemontagne, M.O.k. Ni, O.M. Yaghi, *Angewandte Chemie International Edition*, **47** (2008)5136.
- [17] Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.-Y. Wu, X. Jiang, *Materials Letters*, **63** (2009) 78.
- [18] B. Chen, S. Xiang, G. Qian, *Accounts of Chemical Research*, **43** (2010)1115.
- [19] Z.-Y. Gu, J. Park, A. Raiff, Z. Wei, H.-C. Zhou, *ChemCatChem*, **6** (2014)67.
- [۲۰] ساعدی، زهرا؛ روشنی، محمود؛ افضل‌نی، احمد؛ موسی بیگی، طاهره، مجله شیمی کاربردی، شماره ۱۳ (۱۳۹۷) ص ۲۹.
- [21] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, A. Corma, H. Garcia, *Dalton Transactions*, **40** (2011)634.
- [22] L. T. L. Nguyen, C. V. Nguyen, GH. Dang, KKA. Le, NTS. Phan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **349** (2011)28.
- [23] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *ACS Catalysis*, **1** (2011) 48.
- [24] F. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *Journal of the American Chemical Society*, **152** (2011)15390.
- [25] F. Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *Journal of Catalysis*, **250** (2007)294.
- [26] S. Gao, N. Zhao, M. Shu, S. Che, *Applied Catalysis A: General*, **388** (2010)196.
- [27] Y. Zhou, J. Song, S. Liang, S. Hu, H. Liu, T. Jiang, B. Han, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **308** (2009)68.
- [28] S. Neogi, M. K. Sharma, P. K. Bharadwaj, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **299** (2009)1.
- [29] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry*, **49** (2010)6766.
- [30] S. Sajjadifar, Z. Arzehgar, S. Khoshpoori, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mate.* (2017)1-10.S.
- [31] S. Sajjadifar, Z. Arzehgar, A. Ghayuri, *J. Chin. Chem. Soc.*, **65**(2017)205.

-
- [32] K. Reddy, Ch.Reddy, M. Mahesh, K. Reddy, P. V. K. Raju, V. V. Reddy, *Can. J. Chem.*, **85**(2007)184.
- [33] S. V. Goswami, P. B. Thorat, S. R. Bhusare, *J. Chem. Sci.* **125**(2013)745.
- [34] B. Das, M. R. Reddy, R. Ramu, K. R. Reddy, M. Geethangili, *J. Chem. Res.*, **9**(2005)598.
- [34] A. Maleki, N. Ghamari, M. Kamalzare, *RSC Adv.*, **4**(2014) 9416.