

نانولوله‌های هالوسیت عامل‌دار شده با مایع یونی: کاتالیستی ناهمگن، کارآمد و قابل بازیافت برای تهیه بنزوپیروانوپیرویمیدین‌ها

سماحه السادات سجادی^{۱*} و مجید ممهد هروی^۲

۱. استادیار پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

۲. استاد شیمی دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۷، بازنگری: تیر ۱۳۹۷، پذیرش: تیر ۱۳۹۷

چکیده: در این پژوهش، کاتالیست ناهمگن کارآمد جدیدی براساس عامل‌دار کردن نانولوله‌های هالوسیت با استفاده از مایع یونی سولفوندار طراحی و تهیه شد. ساختار کاتالیست به‌دست‌آمده با استفاده از روش‌های متفاوت مانند SEM/EDS, FTIR, XRD, TGA و BET اثبات شد. همچنین، فعالیت کاتالیستی کاتالیست تهیه‌شده برای پیش بردن تهیه بنزوپیروانوپیرویمیدین‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی بنزالدهیدها، ۴-هیدروکسی‌کومارین و اوره و یا تیواوره بررسی شد. در پایان، توانایی بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست و پایدار ساختار آن در حین انجام واکنش بررسی شد. نتایج اثبات کرد که مقادیر اندک کاتالیست می‌تواند به تولید بهره‌های بالا از فراورده در زمان‌های واکنش به‌طور نسبی کم منجر به شود. همچنین، کاتالیست به‌دست آمده قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را تا حداقل چهار مرتبه و بدون کاهش محسوسی در عملکرد داشت. لازم به یادآوری است که فعالیت کاتالیستی این کاتالیست در مقایسه با بسیاری از کاتالیست‌های همگن رایج برتری داشت.

واژه‌های کلیدی: هالوسیت، کاتالیست ناهمگن، مایع یونی، بنزوپیروانوپیرویمیدین‌ها

مقدمه

گازها، تهیه کاتالیست‌ها، مواد جدید، جاذب‌ها برای تصفیه آب و ... اشاره کرد [۱ تا ۴]. یکی از روش‌های بهبود ویژگی هالوسیت‌ها، عامل‌دار کردن سطح آن‌ها است. تاکنون گزارش‌های متفاوتی در این راستا منتشر شده است [۵]. بنزوپیروانوپیرویمیدین‌ها گروهی از ترکیب‌های ناجورحلقه هستند که به‌طور قابل توجهی دارای فعالیت دارویی مانند ویژگی ضدسرطان و ضدسمیت سلولی هستند [۶] و [۷]. تاکنون تلاش‌های زیادی برای تهیه مشتق‌های متفاوت این ترکیب‌ها انجام شده است تا بتوان روشی ساده، اقتصادی و کارآمد

نانولوله‌های هالوسیت به گروهی از کلی‌های مشابه ساختار کائولین تعلق دارند که فرمول شیمیایی بسته آن‌ها به‌صورت $(\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ است. این گروه از کلی‌ها به دلیل ویژگی منحصربه‌فرد خود مانند مقاومت مکانیکی و سطح تماس بالا، ساختار لوله‌ای شکل، پایداری گرمایی، فراوانی و زیست‌سازگار بودن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله کاربردهای این ترکیب‌ها می‌توان به توسعه سامانه‌های دارورسانی، جداسازی

XRD به کار گرفته شدند.

عامل‌دار کردن سطح نانولوله هالویسیت

ابتدا، مقدار ۱ گرم هالویسیت را در ۱۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک ریخته و به طور کامل هم‌زده شد تا تعلیق‌های یکنواخت تهیه شود. سپس، (۳-کلروپروپیل)تری متوکسی سیلان به مقدار ۱۰ میلی‌مول به این تعلیق افزوده و مخلوط به‌دست آمده به مدت نیم ساعت تحت امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات قرار گرفت تا مخلوط همگنی ایجاد شود. سپس، مخلوط به مدت یک روز در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شد. در پایان واکنش، جامد به‌دست آمده صاف و پس از شستشو با تولوئن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

پیوند ایمیدازول به سطح هالویسیت عامل‌دار شده

در این مرحله، مقدار ۱ گرم هالویسیت عامل‌دار شده با کلر (مرحله پیش) را در حلال تولوئن ریخته و مخلوط به مدت نیم ساعت هم‌زده شد. سپس، ایمیدازول (۱ گرم) به مخلوط به‌دست آمده افزوده و مخلوط به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شد. در پایان واکنش، جامد به‌دست آمده صاف و پس از شستشو با تولوئن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، در مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

ایجاد مایع یونی سولفوندار بر سطح هالویسیت

ابتدا، ۱ گرم از هالویسیت عامل‌دار شده را با ایمیدازول (فراورده مرحله پیش) در حلال تولوئن خشک ریخته و پس از اختلاط کامل ۲،۱-اکساتیولان-۲،۲-دی‌اکسید (۱ گرم) به مخلوط افزوده شد. سپس، مخلوط به‌دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط شد. در پایان واکنش، جامد به‌دست آمده صاف و پس از شستشو با تولوئن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۱۲ ساعت خشک شد. طرح‌واره مراحل تهیه کاتالیست در شکل ۱ آورده شده است.

را توسعه داد. اگرچه در این راستا موفقیت‌هایی نیز به‌دست آمده است، بیشتر روش‌های توسعه‌یافته از مشکل‌هایی مانند استفاده از محیط واکنش سمی، دما و زمان‌های واکنش بالا، عدم قابلیت بازیافت کاتالیست و ... رنج می‌برند. بنابراین، توسعه روشی نوین و کارآمد برای تهیه این گروه از نانو حلقه‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است [۸ تا ۱۱].

در ادامه پژوهش‌ها و تلاش‌ها برای توسعه کاتالیست‌های ناهمگن و قابل بازیافت برای کاتالیست کردن واکنش‌های شیمیایی متفاوت [۱۲ تا ۱۴]، در این مقاله به تهیه و شناسایی یک کاتالیست جدید ناهمگون می‌پردازیم که از عامل‌دار کردن سطح هالویسیت با مایع یونی به‌دست می‌آید. همچنین، افزون بر شناسایی ساختار این کاتالیست، فعالیت کاتالیستی آن برای کاتالیست کردن تهیه بنزوپیرانوپیرویمیدین‌ها از طریق واکنش سه‌جزئی بنزالدهیدها، ۴-هیدروکسی کومارین و اوره و یا تیواوره تحت شرایط فراصوت به‌عنوان روشی دوستدار محیط زیست، کارآمد و سریع بررسی شد.

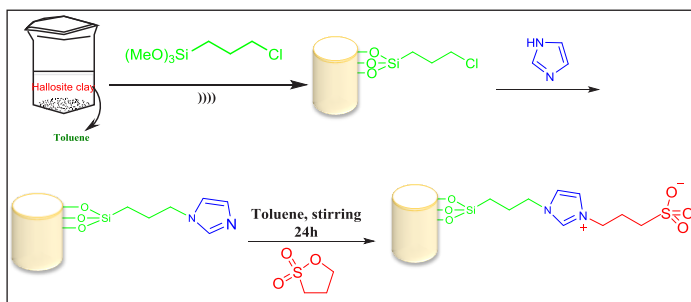
بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، تمام مواد شیمیایی به کاررفته برای تهیه کاتالیست و بررسی ویژگی کاتالیستی که شامل بنزالدهیدها، ۴-هیدروکسی کومارین، اوره، تیواوره، هالویسیت، ایمیدازول، (۳-کلروپروپیل) تری متوکسی سیلان و ۲،۱-اکساتیولان-۲،۲-دی‌اکسید بودند، از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند.

برای شناسایی کاتالیست و فراورده‌های شیمیایی، گرموزن سنجی^۱ با دستگاه METTLER TOLEDO با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه و در جو نیتروژن در گستره دمای ۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، دستگاه PERKIN-ELMER برای ثبت طیف‌های FTIR، پوشش‌دهی طلا به منظور آماده سازی نمونه‌ها برای ثبت تصاویر SEM با دستگاه Tescan و تجزیه عنصری به روش EDS، دستگاه BELSORP Mini II برای بررسی ویژگی سطحی و دستگاه Simences با لامپ مس برای ثبت الگوی

1. Thermogravimetry

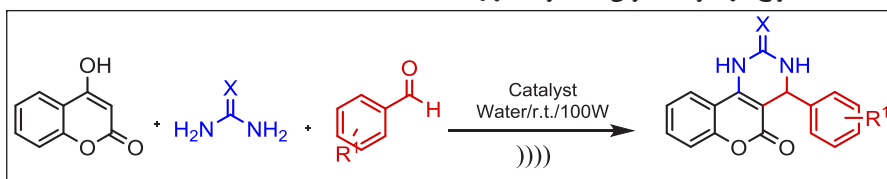


شکل ۱ طرحواره مراحل تهیه کاتالیست

گرفت. پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد. در پایان واکنش، ابتدا مخلوط با ۱۰ میلی لیتر اتانول رقیق شده و پس از جداسازی کاتالیست، فرآورده به دست آمده با تبلور مجدد با اتانول به دست آمد. در شکل ۲ تهیه مشتق‌های بنزوپیروانوپیرویمیدین آورده شده است.

تهیه بنزوپیروانوپیرویمیدین‌ها

مخلوطی از ۴-هیدروکسی کومارین (۱ مول)، بنزالدهید (۱ مول)، اوره و یا تیواوره (۱ مول) و کاتالیست تهیه شده (۴ میلی گرم) با هم در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر همزده شد. سپس، مخلوط به دست آمده تحت امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات قرار

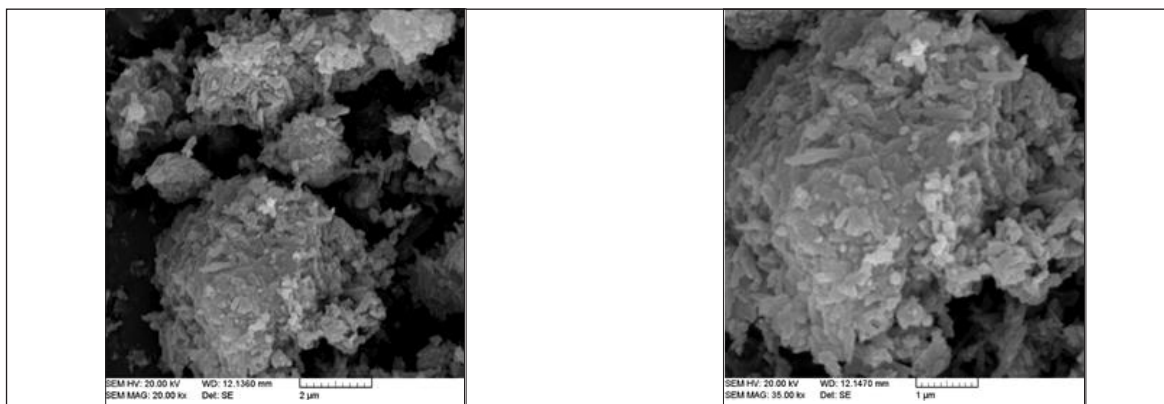


شکل ۲ تهیه مشتق‌های بنزوپیروانوپیرویمیدین

وجود جاذبه‌های الکترواستاتیک بین نانولوله‌های عامل دار شده با هالوسیت باشد. به بیان دیگر، عامل دار کردن نانولوله‌های هالوسیت با مایع یونی باعث از بین رفتن ساختار لوله‌ای شکل هالوسیت نمی‌شود. در طیف EDS کاتالیست (شکل ۴)، مشاهده عناصر Si, Al و O نشانگر ساختار هالوسیت است. در حالی که مشاهده عناصر C و N و S بیانگر پیوند مایع یونی است.

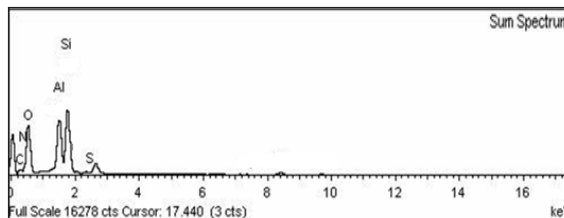
نتیجه‌ها و بحث

در شکل ۳ تصاویر SEM کاتالیست تهیه شده ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، برای کاتالیست تهیه شده، ساختار لوله‌ای شکل که نشان‌دهنده هالوسیت است، قابل مشاهده است. این نانولوله‌ها در کنار هم جمع شده تا مجتمع‌های بزرگ‌تری را تولید کنند. دلیل این تجمع می‌تواند

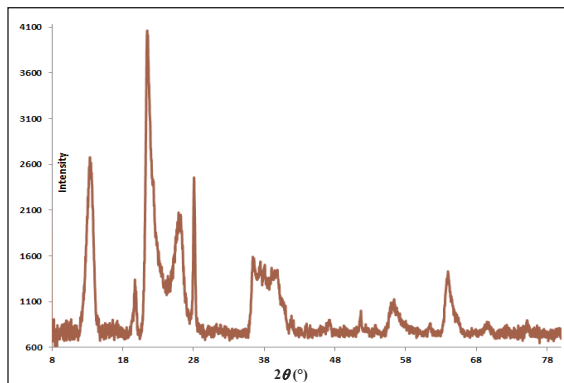


شکل ۳ تصاویر SEM کاتالیست تهیه شده

به‌بیان دیگر، با عامل‌دار کردن کاتالیست با مایع یونی، ساختار لوله‌ای هالوسیت فرو نمی‌ریزد. همچنین، نتایج نشان دادند که فاصله بین لایه‌ای هالوسیت دست‌نخورده باقی می‌ماند. این امر اثبات می‌کند که نهش مایع یونی در فاصله بین لایه‌ای رخ نمی‌دهد بلکه بر سطح هالوسیت اتفاق می‌افتد.

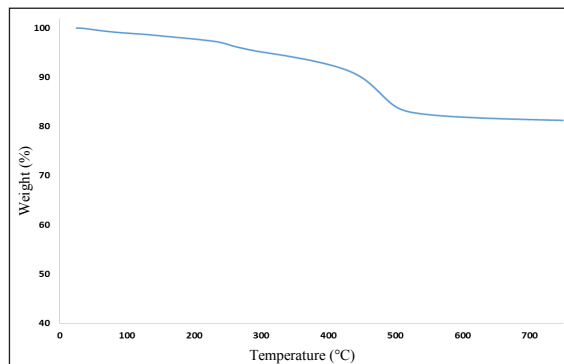


شکل ۴ طیف EDS کاتالیست تهیه شده



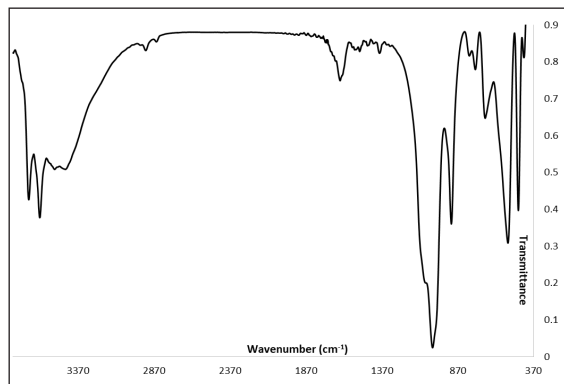
شکل ۶ الگوی XRD کاتالیست تهیه شده

برای محاسبه مقدار مایع یونی بر سطح هالوسیت، آزمون گرمایی بر ترکیب کاتالیست انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، دو مرحله تخریب را می‌توان در گستره ۵۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده کرد. اولین تخریب (کاهش وزن در حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) می‌تواند به علت از دست دادن مولکول‌های جذب شده آب باشد [۱۶ و ۱۷]. کاهش وزن دوم را می‌توان به تجزیه گرمایی مایع یونی نسبت داد. با استفاده از این آزمون محتوای مایع یونی موجود بر سطح به مقدار ۱۵٪ تعیین شد.



شکل ۷ آزمون گرمایی کاتالیست تهیه شده

در شکل ۵ طیف FTIR کاتالیست تهیه شده نشان داده شده است. در این طیف دو گروه نوارهای مشخصه مربوط به ساختار هالوسیت و ساختار مایع یونی قابل مشاهده است. به طور واضح، نوارهای مشاهده شده در 3702 cm^{-1} و 3693 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل درونی و بیرونی نانولوله هالوسیت است. همچنین، نوارهای مشاهده شده در 1022 cm^{-1} و 535 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده وجود گروه‌های Si-O و Al-O-Si در ساختار نانولوله‌های هالوسیت است [۱۵]. نوار مشاهده شده در ناحیه 3527 cm^{-1} نشانگر ارتعاش‌های کششی گروه N-H است. همچنین، نوارهای مشاهده شده در 2923 cm^{-1} و 1634 cm^{-1} به ترتیب نشانگر ارتعاش‌های مربوط به CH_2 و C=N بوده و اثبات کننده پیوند گروه ایمیدازول هستند.



شکل ۵ طیف FTIR کاتالیست تهیه شده

ساختار کاتالیست با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۶) مورد بررسی قرار گرفت. در الگوی XRD کاتالیست وجود پیک‌هایی در 2θ برابر با ۱۴، ۲۳، ۲۷، ۳۹، ۵۹ و 68° نشان‌دهنده ساختار هالوسیت است (JCPDS No.= 29-1487) [۳ و ۴].

مشق‌های بنزوپیرانوپیریمیدین، ابتدا واکنش بنزآلدهید، ۴-هیدروکسی‌کومارین و اوره به‌عنوان واکنش مدل برگزیده شد. برای اثبات لزوم وجود کاتالیست در این واکنش، ابتدا واکنش مدل بدون حضور کاتالیست انجام شد. بهره‌فرآورده مدنظر بدون کاتالیست بسیار اندک بود. بنابراین، ضرورت وجود کاتالیست برای پیشبرد واکنش مورد تأیید قرار گرفت. سپس، شرایط واکنش (مقدار کاتالیست، توان امواج فراصوت، حلال و دمای واکنش) بهینه شد. نتایج نشان دادند که بهترین بهره‌فرآورده با استفاده از شرایط حلال آب و امواج فراصوت با توان ۱۰۰ W در دمای محیط به‌دست می‌آید. از آنجایی‌که امواج فراصوت باعث گرم‌شدن مخلوط واکنش می‌شود، برای تنظیم دما از حمام آب و یخ استفاده شد و چون دستگاه فراصوت دارای حسگر و نشانگر دما بود، تنظیم دما با حمام آب و یخ به‌راحتی امکان‌پذیر بود. در مرحله بعدی و با استفاده از شرایط بهینه واکنش، تعمیم‌پذیری این روش بررسی شد. برای این منظور، مشتق‌های متفاوت بنزوپیرانوپیریمیدین تهیه شدند. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، انواع متفاوت آلدهیدها با گروه‌های استخلافی متفاوت، از هر دو گروه الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده، می‌توانند با موفقیت به‌کار گرفته شوند و به تولید فراورده با بهره بالا منجر شوند.

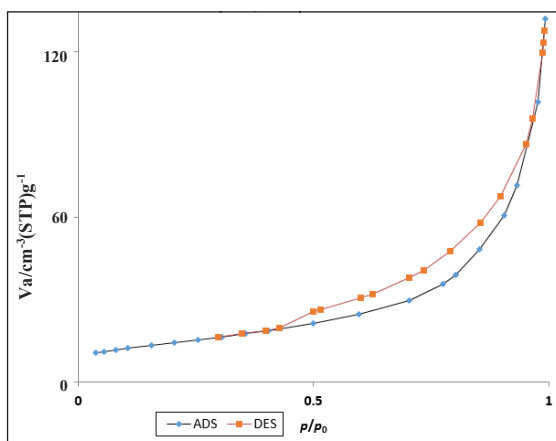
ردیف	R ¹	X	زمان (دقیقه)	بهره (%)	نقطه ذوب درجه سانتی‌گراد
۱	H	O	۲۷	۹۵	۱۶۱
۲	<i>p</i> -Cl	O	۳۱	۹۰	۱۶۲
۳	<i>o</i> -Cl	O	۳۱	۸۵	۲۰۳
۴	<i>m</i> -NO ₂	O	۳۵	۸۵	۱۷۳
۵	<i>p</i> -N,N(CH ₃) ₂	O	۲۶	۹۰	۲۴۰
۶	H	S	۳۵	۸۱	۱۸۹
۷	<i>p</i> -Cl	S	۴۲	۸۲	۱۹۰
۸	<i>o</i> -Cl	S	۵۰	۸۹	۱۸۵
۹	<i>o</i> -OH	S	۳۵	۹۰	۱۷۰
۱۰	<i>p</i> -N,N(CH ₃) ₂	S	۳۵	۹۱	۱۶۱
۱۱	<i>p</i> -OCH ₃	S	۳۰	۹۵	۱۶۰

جدول ۲ تهیه مشتق‌های بنزوپیرانوپیریمیدین

برای بررسی ویژگی سطحی کاتالیست، هم‌دما جذب-وا جذب نیتروژن کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). نمودار هم‌دما به‌دست‌آمده بر اساس گروه‌بندی IUPAC، هم‌دما جذب-وا جذب نیتروژن نوع II با حلقه پسماند H3 را نمایش می‌دهد [۴]. ویژگی سطحی کاتالیست مانند مساحت ویژه سطح، حجم منافذ و متوسط قطر آن‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. افزون‌براین، به منظور بررسی اثر نقره بر سطح کاتالیست، این عامل‌ها با مقادیری که از ترکیب هالوسیت خالص به‌دست آمده‌اند، مقایسه شدند. همان‌طور که در جدول ۱ آورده شده است با عامل‌دار کردن سطح هالوسیت با مایع یونی، مساحت ویژه سطح کاهش می‌یابد. این نتیجه نشانگر قرارگیری مایع یونی بر سطح هالوسیت است. همچنین، حجم کل حفره نیز کاهش یافته است که بیانگر احتمال حضور مایع یونی در حفره درونی نانولوله هالوسیت است.

جدول ۱ ویژگی سطحی کاتالیست و مقایسه آن با هالوسیت خالص

نمونه	حجم کل حفره (cm ³ g ⁻¹)	متوسط قطر حفره (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
کاتالیست	۰٫۱۵	۳۶	۴۵
هالوسیت	۰٫۲۰	۱۵	۵۱



شکل ۸ هم‌دما جذب و وا جذب نیتروژن کاتالیست

بررسی ویژگی کاتالیستی

برای بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه تهیه‌شده در سنتز

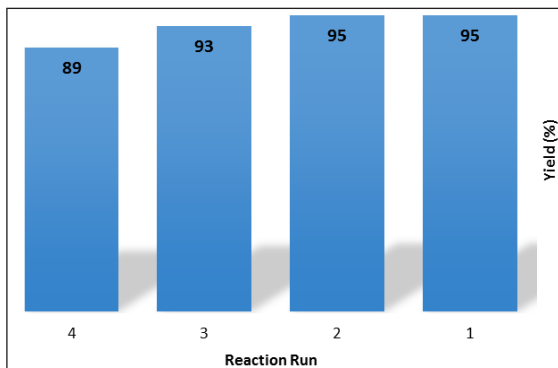
انجام شده است. برخی از این کاتالیست‌ها مانند کلریدریک اسید و کلروسولفونیک اسید همگن بوده و همچنین، بسیار سمی هستند. این درحالی است که کاتالیست معرفی شده در این پژوهش افزون بر ویژگی زیست سازگار و قابل بازیافت بودن، امکان جداسازی آسان و به‌کارگیری دوباره از آن نیز وجود دارد.

برای بررسی کارآمد بودن روش ارائه شده در این پژوهش، بهره واکنش مدل برای تهیه فرآورده مدل از طریق کاتالیست ناهمگن مایع یونی نهش یافته بر هالوسیت، با برخی از نتایج گزارش شده پیشین مقایسه شد. همان‌طور که در جدول ۳ مشخص شده است، این واکنش با کاتالیست‌های متفاوت و در شرایط گوناگون

جدول ۳ مقایسه عملکرد کاتالیست بر پایه هالوسیت با برخی از کاتالیست‌های گزارش شده

کاتالیست	شرایط واکنش	بهره (%)	زمان (دقیقه)	مرجع
(mol ۲,۵%) کلروسولفونیک اسید	فراصوت/ دمای محیط	۹۶	۵	[۱۸].
(۰,۵ ml) هیدروکلریک اسید	مایکروویو	۹۴	۶	[۱۹]
(mol ۲,۵%) پاراتولون سولفونیک اسید	۶۰ °C / فراصوت	۷۵	۶۰	[۱۸]
(mol ۲,۵%) سولفوریک اسید	۶۰ °C / فراصوت	۷۰	۴۰	[۱۸]
مایع یونی نهش یافته بر هالوسیت	فراصوت/ دمای محیط	۹۵	۲۷	کار حاضر

واکنش، کاتالیست جداسازی شده و با اتانول شسته و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه‌روز خشک شد. سپس، برای ترویج واکنش‌های متوالی به‌کار گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، کاتالیست بازیافت شده در مقایسه با کاتالیست تازه با از دست‌دادن مقدار بسیار اندکی از فعالیت کاتالیستی می‌تواند با موفقیت تا چهار مرتبه به‌کار گرفته شود.



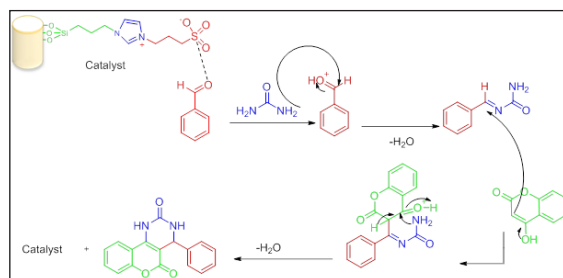
شکل ۹ سازوکار واکنش تهیه مشتق‌های بنزوپیرانوپیریمیدین

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه و با توجه به نتایج به‌دست آمده در این پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت که هالوسیت عامل‌دار شده با مایع یونی

سازوکار واکنش

بر اساس گزارش‌های پیشین [۲۰]، سازوکار پیشنهادی برای انجام واکنش مدنظر را می‌توان به صورت شکل ۹ به تصویر کشید. به‌طور مشروح، واکنش با فعال شدن بنزآلدئید با کاتالیست شروع می‌شود. در مرحله بعدی، یک واکنش تراکمی بین آلدئید فعال شده و اوره (و یا تیواوره) انجام شده و حدواسطی تولید می‌شود. که در مرحله بعدی با ۴-هیدروکسی کومارین واکنش می‌دهد. فرآورده نهایی از طریق حلقوی شدن و حذف آب به دست می‌آید.



شکل ۱۰ نمودار تکرار به‌کارگیری کاتالیست تهیه شده

بازیافت کاتالیست

برای بررسی قابلیت تکرار به‌کارگیری کاتالیست، پس از اتمام

مدنظر در زمان‌های کم منجر شد.

سیاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و دانشگاه الزهرا تشکر می‌کنند.

سولفون‌دار می‌تواند به‌عنوان کاتالیستی کارآمد برای تهیه مشتق‌های بنزوپیرانوپیپریمیدین مدنظر قرار گیرد. همچنین، این کاتالیست قابل بازیافت بوده و امکان استفاده دوباره از آن برای حداقل چهار واکنش متوالی وجود دارد. به‌کارگیری امواج فراصوت نیز برای پیشبرد واکنش بسیار مؤثر بود و به تولید فراورده‌های

مراجع

- [1] Szczepanik, B.; Słomkiewicz, P.; *Applied Clay Science* 124-125, 31–38, 2016.
- [2] Grabka, D.; RaczynskaŻak, M.; Czech, K.; Słomkiewicz, P.M.; Józwiak, M.A.; *Applied Clay Science* 114, 321–329, 2015.
- [3] Zhu, H.; Du, M.L.; Zou, M.L.; Xu, C.S.; Fu, Y.Q.; *Dalton Trans.* 41, 10465-10471, 2012.
- [4] Yuan, P.; Southon, P.D.; Liu, Z.; Green, M.E.R.; Hook, J.M.; Antill, S.J.; Kepert, C.J.; *J. Phys. Chem. C* 112, 15742–15751, 2008.
- [5] Massaro, M.; Colletti, C.G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Noto, R.; Riela, S.; *J. Mater. Chem. A* 5, 13276–13293, 2017.
- [6] Schmid, P.; Krockner, J.; Jehn, C.; Michniewicz, K.; Lehenbauer-Dehm, S.; Eggemann, H.; Heilmann, V.; Kümmel, S.; Schulz, C.O.; Dieing, A.; Wischnewsky, M.B.; Hauptmann, S.; Elling, D.; Possinger Flath, K.B.; *Annals of Oncology* 16, 1624-1631, 2005.
- [7] Baraldi, P.G.; Tabrizi, M.A.; Gessi, S.; Borea, P.A.; *Chem. Rev.* 108, 238-263, 2008.
- [8] Al-Kadasi, A.M.A.; Nazeruddin, G.M.; *J. Chem. Pharm. Res.* 5, 204-210, 2013.
- [9] Heravi, M.M.; Zakeri, M.; *Synth. React. Inorg. Metal Org. Nano-Metal Chem.* 43, 211-216, 2013.
- [10] Kidwai, M.; Saxena, S.; Mohan, R.; *Synth. Comm.* 42, 52–55, 2006.
- [11] Thirupathaiah, B.; Veerananayana Reddy, M.; Jeong, Y.T.; *Tetrahedron* 71, 2168-2176, 2015.
- [12] Sadjadi, S.; Heravi, M.M.; Daraie, M.; *Res. Chem. Intermed.* 43, 843–857, 2017.
- [13] Sadjadi, S.; Heravi, M.M.; Daraie, M.; *Res. Chem. Intermed.* 43, 2201–2214, 2017.
- [14] Sadjadi, S.; Heravi, M.M.; *RSC Adv.* 6, 88588-88624, 2016.
- [15] Zhang, Y.; He, X.; Ouyang, J.; Yang, H.; *Sci. Rep.* 1-6, 2013.
- [16] Bordeepong, S.; Bhongsuwan, D.; Pungrasami, T.; Bhongsuwan Songklanakarin, T.; *J. Sci. Technol.* 33, 599-607, 2011.
- [17] Zatta, L.; da Costa Gardolinski, J.E.F.; Wypych, F.; *Applied Clay Science* 51, 165–169, 2011.
- [18] Al-Kadasi, A.M.A.; Nazeruddin, G.M.; *J. Chem. Pharm. Res.* 5(7), 204-210, 2013.
- [19] Kidwa, M.; Saxena, S.; Mohan, R.; *Russ. J. Org. Chem.* 42(1), 52-55, 2006.
- [20] Sadjadi, S.; Heravi, M.M.; Malmir, M.; *Res. Chem. Intermed.* 43, 6701–6717, 2017.