

## تهیه و شناسایی خاک رس نانومتخلخل و کاربرد آن به عنوان کاتالیست مؤثر در آسیل‌دار کردن فریدل کرافتس حلقه‌های آروماتیک

فریبا سعادت<sup>۱\*</sup>، هادی آقاجانلو<sup>۲</sup> و سمیه پیری<sup>۳</sup>

۱- استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲- کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۳- دکترای شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۵، بازنگری: مهر ۱۳۹۵، پذیرش: آبان ۱۳۹۵

**چکیده:** تهیه مواد زیست‌تخریب‌پذیر و تجدید پذیر یک مسئله چالش‌برانگیز و مهم در کاربردهای صنعتی است. در این راستا، در پژوهش حاضر نیز خاک رس نانومتخلخل با مساحت سطح بالا و با بهره‌گیری از روش اصلاح اسیدی خاک رس طبیعی تهیه شد. شناسایی نمونه تهیه شده با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب نیتروژن و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. نتایج نشان‌دهنده حضور گروه  $\text{SiO}_2$  به عنوان جز اصلی و متخلخل بودن نمونه بود. در ادامه، نقش خاک رس نانو متخلخل به عنوان کاتالیست ناهمگن، کارآمد و قابل بازیافت برای آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس حلقه‌های آروماتیک با کلرید اسید و مشتقات آنیدرید بررسی شد. روش ارائه شده برای بسیاری از حلقه‌های آروماتیک فعال شده کارآمد بوده و از فلزات سنگین و کمک کاتالیست استفاده نمی‌شود. همچنین، جداسازی کاتالیست ناهمگن از مخلوط واکنش به راحتی قابل انجام است. کاتالیست برای ۵ بار در واکنش موردنظر، با موفقیت بازیافت و مجدد استفاده شده است که تأییدی بر پایداری بالای کاتالیست در شرایط واکنش است.

**واژه‌های کلیدی:** سنتز چهارجزیی، پلی‌هیدروکینولین، تانیک اسید، شرایط سازگار با محیط‌زیست

### مقدمه

معمول و شناخته شده خاک، خاک رس است. خاک رس از نظر ریخت‌شناسی به صورت لایه‌ای بوده و دارای ذراتی با ابعاد کوچک‌تر از  $0.002$  میلی‌متر، از گروه کانی‌های متبلور چون کانی‌های رسی و آلومینوسیلیکات‌ها است [۳ و ۴]. به طور کلی، مواد تشکیل‌دهنده خاک به شرایط اقلیمی، جنس سنگ مادر و طول مسیر حمل شده و منطقه آن بستگی دارد [۵]. از نظر شیمیایی، خاک رس از اسیدهای برونستد به شمار می‌رود و به عنوان کاتالیست در تراکم ارتواسترها با آمین‌های آروماتیک استخلاف‌دار در موقعیت ارتو [۶]

امروزه مواد زیستی نانو ساختار با توجه به ویژگی‌هایی مانند زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری و عدم سمیت، برای تولید محصولات در پزشکی، دندانپزشکی، مهندسی بافت، نساجی و فناوری زیستی کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند [۱ و ۲]. در این راستا، استفاده از مواد زیستی طبیعی به دلیل ویژگی‌های ذکر شده، در فرایندهای شیمیایی نیز حائز اهمیت خواهد بود. از جمله مواد طبیعی در دسترس، ارزان و تجدیدپذیر، خاک است. یکی از انواع

و سنتز مؤثر کتالها [۷] استفاده شده است.

## بخش تجربی

### مواد و دستگاه

نمونه خاک رس از شهر زنجان تهیه شد. حلالها و سایر واکنش‌گرهای به کار رفته از شرکت‌های تولیدکننده مواد شیمیایی مرک، فلوکا و مجلی خریداری شده‌اند. پیشرفت واکنش‌ها با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بر روی صفحه سیلیکاژل UV22 SIL 254 Polygrams پیگیری شد.

طیف‌های فروسرخ به وسیله دستگاه طیف‌نورسنج FT-IR Bruker Vector 22 و طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن- $^{13}$  با استفاده از دستگاه Bruker 400MHz ثبت شدند. آزمایش جذب و واجذب نیتروژن با دستگاه Belsorp-max-BEL.Inc و Belsorp-mini-BEL.Inc در دمای  $77$  کلوین انجام شد. مساحت سطح نمونه با روش BET و توزیع اندازه حفرات از طریق منحنی جذب و واجذب نیتروژن با به کارگیری روش BJH تعیین شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه X'PERT Philips MPD با تیوب کبالت و  $1.79 \text{ \AA}$  گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با دستگاه مدل JEOL-JEN2010 مطالعه شده است. خالص‌سازی فراورده‌ها از مخلوط واکنش با ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل  $60$  و تعیین نقطه ذوب با دستگاه Electerothermal انجام شده است.

### روش‌ها

#### تهیه کاتالیست خاک رس نانومتخلخل

ابتدا خاک تهیه شده در آون در دمای  $100$  درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس نمونه به دست آمده، خرد و برای رسیدن به ابعاد  $88$  میکرون، الک شد. فروشویی اسیدی پودر خاک رس به دست آمده در حضور  $5$  گرم از نمونه در  $60$  میلی‌لیتر محلول سولفوریک اسید غلیظ به مدت  $7$  روز انجام شد. سپس مخلوط حاصل صاف شده و پس از شستن فراوان با آب در آون در دمای  $125$  درجه سلسیوس خشک شد.

کتون‌های آروماتیک ترکیبات مهم در شیمی آلی صنعتی و دارویی هستند. روش‌های متفاوتی برای سنتز این ترکیبات وجود دارد که یکی از مفیدترین آن‌ها آسیل‌دار کردن است. واکنش آسیل‌دار کردن، بیشتر با نام آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس که یک جانشینی الکتروفیلی آروماتیک است، شناخته شده است. این واکنش به نام کاشفان آن، فریدل و کرافتس در سال  $1897$  نام‌گذاری شده است [۸]. واکنش آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس یک روش با ارزش در تهیه بسیاری از حدواسط‌های کلیدی در سنتز ترکیبات دارویی، رنگ‌ها، طعم‌دهنده‌ها و پلاستیک‌هاست [۹]. این واکنش در حضور لوئیس اسیدها با حضور عامل‌های آسیله‌کننده متفاوت از جمله مشتقات اسید کلرید [۱۰]، کربوکسیلیک انیدرید [۱۱] و اسید کربوکسیلیک [۱۲ و ۱۳] توسعه یافته است. از مهم‌ترین معایب روش‌های کلاسیک، استفاده از مقدار استوکیومتری لوئیس اسید و پیش‌برنده‌ها، سمیت بالا، خوردگی، حساسیت به رطوبت و مشکل جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش است. برای رفع نقایص ذکر شده، واکنش‌های فریدل کرافتس در حضور کاتالیست‌های متفاوت زئولیت [۱۴ و ۱۵] هتروپولی اسیدها [۱۶ و ۱۷]، مونتموریلونیت تبادل کاتیونی یافته [۱۸]، زیرکونیم اکسید [۱۹]، روی اکسید [۲۰]، ایندیم کلرید، گالیوم کلرید و روی کلرید تثبیت شده بر روی خاک رس تجاری و سیلیکای مزوحفره MCM-41 [۲۱] مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند.

نکته جالب توجه در عصر حاضر، تلاش پژوهشگران برای معرفی و استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن و قابل بازیافت، با قابلیت استفاده مجدد و دوست‌دار محیط‌زیست است [۲۲]. در این پژوهش، ابتدا خاک رس با روشی ساده و آسان به ماده نانومتخلخل تبدیل می‌شود. پس از شناسایی ساختار ترکیب طبیعی نانومتخلخل، ماده حاصل به عنوان کاتالیست اسیدی مؤثر در واکنش آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس حلقه آروماتیک به کار برده می‌شود. از مزایای روش ارائه شده استفاده از مواد در دسترس، ارزان، سازگار با محیط‌زیست و عدم استفاده از فلزات سنگین و همچنین قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست است.

کاتالیست خاک رس نانومتخلخل به عنوان واکنش الگو، انجام گرفت. پس از کامل شدن واکنش، بستر مورد استفاده با ۵ میلی لیتر کلروفرم شسته شد. سپس ۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به آن افزوده و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. رسوب به دست آمده پس از شستشو با آب مقطر، در آن در دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس خشک شد. برای بار دوم، واکنش آسیل دار کردن آنیسول با استیل کلرید در حضور خاک رس با شرایط مشابه مرحله قبل، انجام و بازده فرآورده ثبت شد. واکنش با استفاده از کاتالیست بازیافت شده تا ۵ مرتبه تکرار شد.

### نتیجه‌ها و بحث

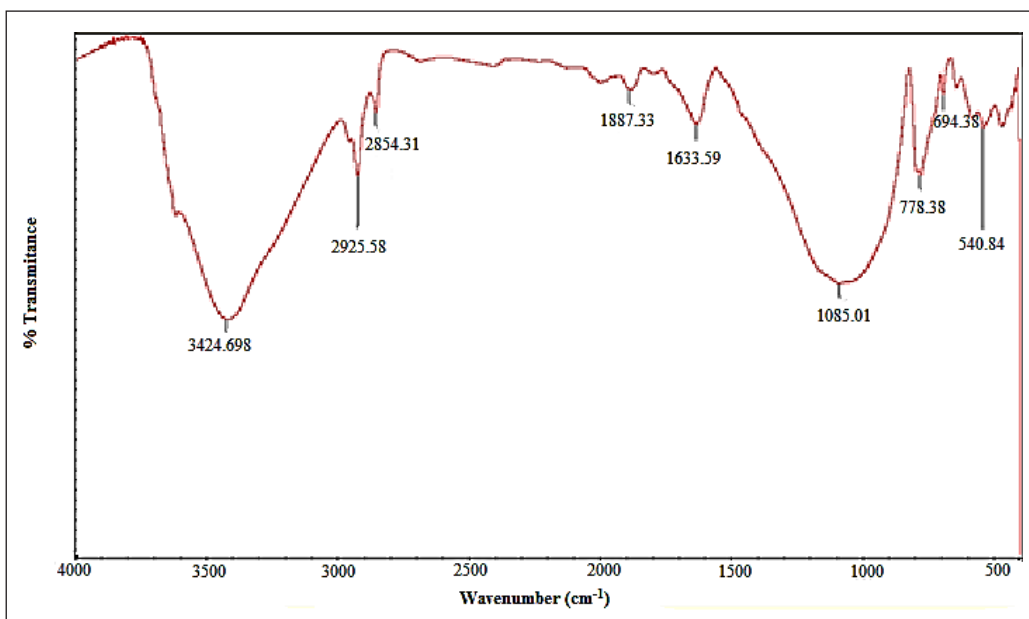
در فرایند اسیدشویی خاک رس تهیه شده از سولفوریک اسید غلیظ استفاده شد. در حضور محلول اسیدی، ناخالصی‌های محلول و همچنین، برخی کاتیون‌های فلزی مانند گونه  $Al^{3+}$  خارج می‌شوند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در طیف فروسرخ خاک رس پس از فروشویی با اسید، پیک پهن ناحیه  $3424.698\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی O-H آب جذب شده در حرارت و لایه‌های کاتالیست است. در ناحیه  $1633.59\text{ cm}^{-1}$  پیک

روش عمومی انجام واکنش آسیل دار کردن در حضور خاک رس نانومتخلخل

در بالن ۲۵ میلی لیتری دارای مخلوط کاتالیست (۰.۲ گرم) و حلال کلروفرم (۳ میلی لیتر)، در دمای صفر درجه سلسیوس، ۲ میلی مول کلرید اسید در مدت زمان ۲۰ دقیقه به محیط واکنش افزوده شده و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد. در ادامه ۲ میلی مول از ترکیب آروماتیک قطره قطره افزوده شده و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم زده می‌شود. سپس مخلوط واکنش به مخلوط یخ و هیدروکلریک اسید افزوده شد و فرآورده به دست آمده با ۱۰ میلی لیتر کلروفرم استخراج و فاز آلی، با پتاسیم کربنات اشباع ( $3 \times 10$  میلی لیتر) و آب مقطر ( $3 \times 10$  میلی لیتر) شسته شد. پس از عبور فاز آلی از روی پودر کربن فعال و منیزیم سولفات و تبخیر حلال، فرآورده کتون متناظر به دست آمد. داده‌های طیفی مشتقات آسیله با داده‌های گزارش شده مطابقت داشت.

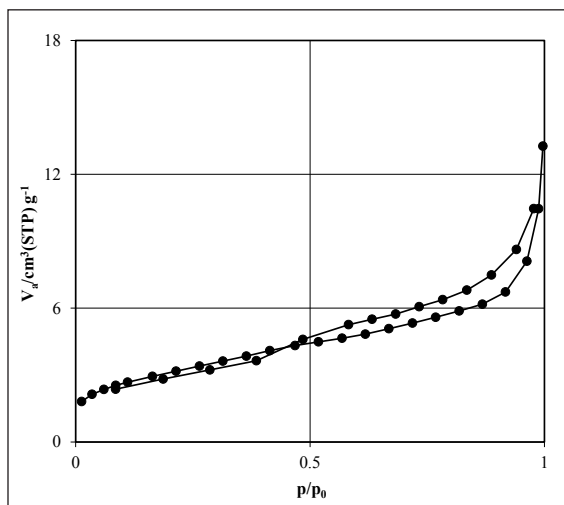
روش بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست خاک رس نانومتخلخل برای تهیه ۴-متوکسی استوفنون

واکنش آسیل دار کردن، آنیسول با استیل کلرید در حضور

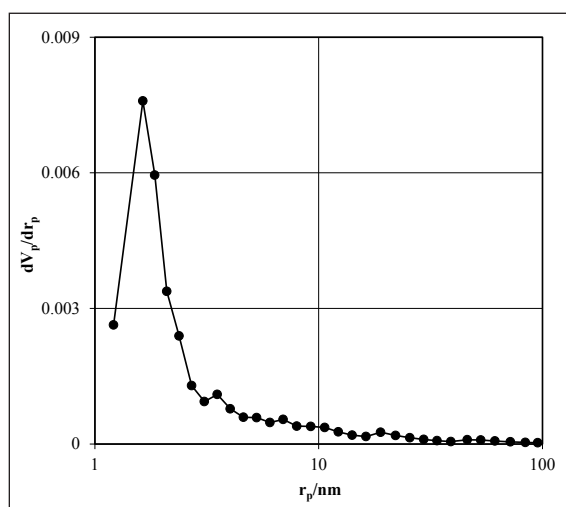


شکل ۱ طیف فروسرخ خاک رس نانومتخلخل

مطالعه همدمای جذب و واجذب، وجود یک همدمای نوع I با حلقه جذب و واجذب کم شیب و مقادیر  $P/P_0$  به نسبت کم را نشان می‌دهد. نکته جالب توجه پسماند مشاهده شده در نمودار همدمای است که نشان‌دهنده حضور مزوخره در نمونه است (شکل ۳). نمودارهای توزیع اندازه حفرات (DH) نشان‌گر وجود حفره‌هایی با اندازه و تخلخل به نسبت منظم و همگن است (شکل ۴).

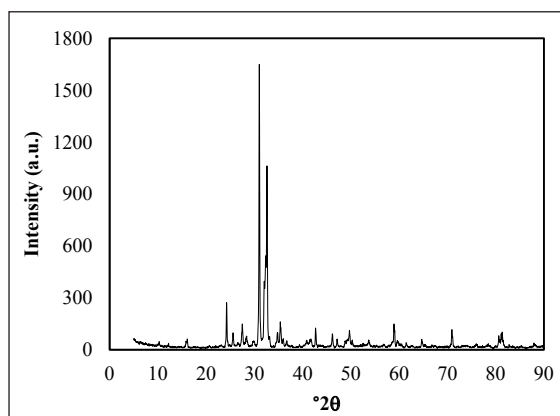


شکل ۳ منحنی جذب و واجذب نیتروژن بر خاک رس نانومتخلخل در ۷۷ کلوین



شکل ۴ نمودار توزیع اندازه حفرات خاک رس نانومتخلخل

مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های هیدروکسیل و در ناحیه  $1085 \text{ cm}^{-1}$  پیک مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O مشاهده می‌شود. همچنین، ارتعاشات کششی و خمشی متقارن Si-O در نواحی  $778 \text{ cm}^{-1}$  و  $694 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است (شکل ۱). الگوی پراش پرتو X خاک رس نانومتخلخل نشان‌دهنده وجود نظم در بستر است. پیک‌های مشاهده شده در ۲ (برابر با  $81/39$ ،  $81/33$ ،  $80/61$ ،  $70/95$ ،  $64/67$ ،  $58/93$ ،  $53/67$ ،  $47/13$ ،  $46/15$ ،  $42/67$  و  $31/01$  و  $24/23$  تأیید حضور کوآرتز (شماره JCPDS برابر با  $0795-85$ ) و همچنین، پیک‌هایی که در ۲ (برابر با  $45/69$ ،  $41/67$ ،  $35/37$ ،  $32/63$ ،  $28/39$ ،  $27/49$  و  $16/09$  مشاهده می‌شوند) نشانه وجود لابرادوریت (شماره JCPDS برابر با  $1367-83$ ) است (شکل ۲). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که یکی از اجزای اصلی کاتالیست تهیه شده سیلیکا است (شکل ۲).



شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس خاک رس نانومتخلخل

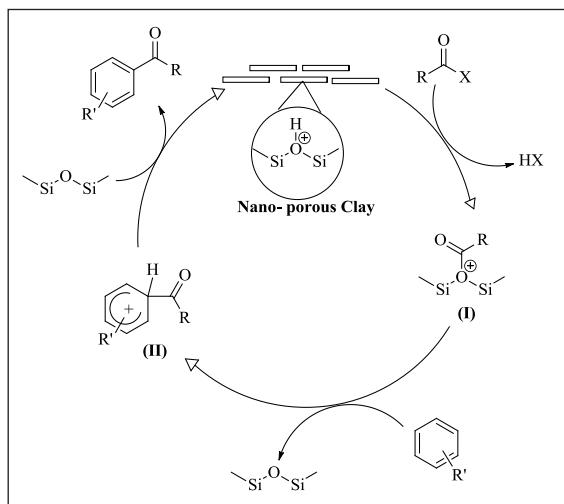
در جدول ۱ اطلاعات به دست آمده از جذب و واجذب نیتروژن آمده است. بررسی‌ها نشان‌دهنده وجود حفرات با قطر  $6.23 \text{ nm}$  نانومتر است.

جدول ۱ داده‌های به دست آمده از تخلخل سنجی خاک رس نانومتخلخل

حجم کل حفرات ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	میانگین قطر حفرات (nm)	مساحت سطح ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
۰٫۰۱۷	۶٫۲۳۱	۱۱

بالاتری دارد. واکنش آنیسول با بنزوئیل کلرید بیشترین بازده را دارد که به دلیل فعالیت بالاتر بنزوئیل کلرید است (جدول ۲ ردیف ۴). لازم به ذکر است، در بررسی واکنش در حضور استیک اسید فرآورده‌ای مشاهده نشده است (جدول ۲، ردیف ۳).

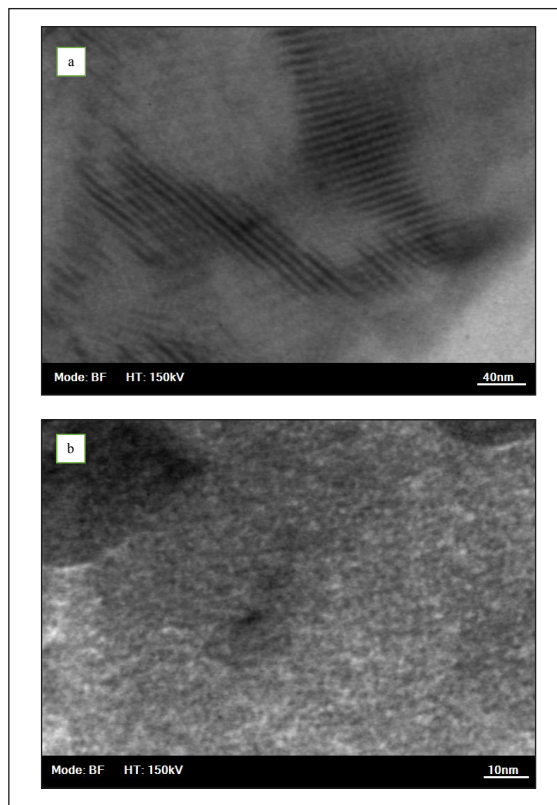
سازوکار پیشنهادی برای واکنش آسیل‌دار شدن حلقه‌های آروماتیک در شکل ۶ ارائه شده است. در ابتدا عامل آسیله‌کننده با کاتالیست واکنش داده و کمپلکس کاتیون آسیل-کاتالیست (I) تشکیل می‌شود و سپس حمله الکتروفیلی حلقه آروماتیک به کاتیون آسیل انجام شده و حدواسط بنزونیم (II) به دست می‌آید. در نهایت با خروج  $H^+$  فرآورده آسیل‌دار شده تشکیل می‌شود.



شکل ۶ طرح‌واره سازوکار پیشنهادی برای واکنش آسیل‌دار شدن حلقه‌های آروماتیک در حضور خاک رس نانومتخلخل

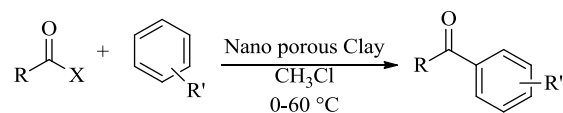
یکی از مهم‌ترین مزایای استفاده از کاتالیست ناهمگن سهولت جداسازی و امکان بازیافت آن از مخلوط واکنش و استفاده مجدد است. برای بررسی امکان بازیافت و استفاده مجدد و مقدار تغییرات در کارایی کاتالیستی در انجام مجدد واکنش، آسیل‌دار کردن آنیسول با استیل کلرید در حضور کاتالیست خاک رس نانومتخلخل به‌عنوان واکنش الگو مورد مطالعه قرار گرفت. بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست تا ۵ مرتبه انجام شد و فرآورده ۴-متوکسی استوفنون با بازده مناسب به دست آمد (شکل ۷).

برای اطلاعات دقیق‌تر از ساختار خاک رس نانومتخلخل، تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۵ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری خاک رس نانومتخلخل (a) تصویر عرضی (b) تصویر عمودی

پس از تهیه و شناسایی کاتالیست خاک رس نانومتخلخل، واکنش آسیل‌دار کردن، ترکیبات آروماتیک در حضور آسیله‌کننده‌های متفاوت انجام شد (واکنش زیر).



واکنش برای حلقه‌های بنزن فعال شده با عوامل آسیله‌کننده کلرید اسید، کربوکسیلیک اسید و انیدرید انجام شده است. همان‌طور که از داده‌های جدول ۲ مشاهده می‌شود. واکنش در حضور کلرید اسیدها در مقایسه با انیدریدهای متناظر آن‌ها بازده

جدول ۲ آسیل دار کردن ترکیبات آروماتیک در حضور کاتالیست طبیعی خاک رس نانومتخلخل\*

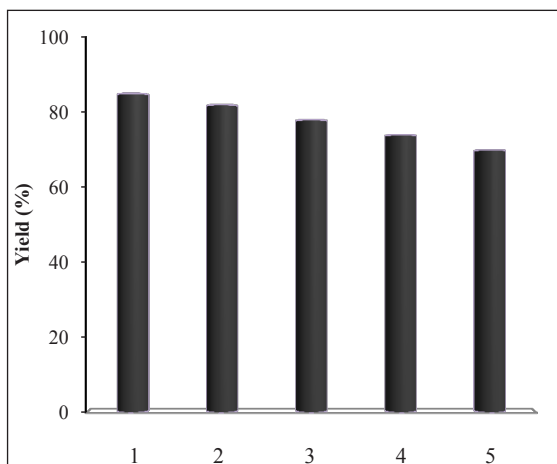
ردیف	فراورده	ماده اولیه	عامل آسیله کننده	بازده (%)	زمان (h)
۱				۸۵	۱۲
۲				۵۵	۲۴
۳				NR	۲۴
۴				۹۰	۱۲
۵				۶۴	۲۴
۶				۷۵	۱۲
۷				۷۳	۱۲
۸				۶۷	۲۴
۹				۴۷	۲۴
۱۰				۶۳	۱۲
۱۱				۴۲	۲۴

\* شرایط واکنش: ترکیب آروماتیک (۲ میلی مول)، عامل آسیله کننده (۲ میلی مول)، کاتالیست (۰/۲ گرم)، حلال کلروفرم، دما صفر تا ۶۰ °C

دسترس با روشی ساده، غیر سمی بودن، شرایط واکنش ملایم، حلال مناسب و امکان بازیافت و استفاده مجدد برجسته شده است.

### نتیجه گیری

تولید مواد با ابعاد نانو، شرایطی عالی را برای علم کاتالیست‌ها مهیا کرده است، زیرا بالا رفتن سطح فعال و گزینش پذیری باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می‌شود. در این راستا، امکان جداسازی و تغییر در عملکرد مواد طبیعی توسط اصلاح شیمیایی برای نمونه خاک رس به‌عنوان واکنشگر در دسترس و ارزان، مورد مطالعه قرار گرفت. خاک رس طبیعی با استفاده از روش فروشویی اسیدی به یک ماده زیستی حاوی حفراتی در ابعاد نانو تبدیل شد. ترکیب تهیه شده، به‌عنوان کاتالیست در واکنش آسیل‌دار کردن فریدل کرافتس بررسی شد که در واکنش‌های انجام شده در حضور عوامل آسیله کننده کلرید اسید و انیدرید فراورده کتون آروماتیک با بازده مناسب به‌دست آمد. همچنین، کاتالیست زیست‌تخریب‌پذیر و تجدیدپذیر حاصل پایداری بالایی در شرایط واکنش داشته و تا ۵ بار امکان بازیافت و استفاده مجدد آن وجود دارد.



شکل ۷ بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست خاک رس نانومتخلخل در واکنش تهیه ۴- متوکسی استوفنون

در بخش آخر مطالعه‌ای برای مقایسه نانو کاتالیست خاک رس نانومتخلخل تهیه شده با کاتالیست‌های گزارش شده پیشین در واکنش آسیل دار شدن ترکیب آنیسول در حضور استیل کلرید انجام شد. همان‌طور که از داده‌های جدول ۳ استنباط می‌شود، کاتالیست معرفی شده به دلیل امکان تهیه از واکنشگرهای در

جدول ۳ مقایسه نانو کاتالیست خاک رس نانومتخلخل با کاتالیست‌های گزارش شده پیشین در واکنش آسیل دار شدن ترکیب آنیسول در حضور استیل کلرید

ردیف	کاتالیست	شرایط	استفاده مجدد	بازده (%)	مرجع
۱	ایندیم (III) سولفونات پلیمر	نیترومتان، ۱۰۰ °C، ۱ ساعت	۵	۹۶	[۲۳]
۲	روی اکسید	خشک، سایش، ۵ دقیقه	-	۹۷	[۲۰]
۳	مواد هیبریدی مزوساختار- زئولیت*	نیترومتان، ۱۲۰ °C، ۵ ساعت	۲	۹۸	[۲۴]
۴	مس (II) تریفلات	۱- متیل، ۳- بوتیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات، ۸۰ °C، ۱۲ ساعت	-	۸۷	[۲۵]
۵	خاک رس نانومتخلخل	کلروفورم، ۶۰ °C، ۱۲ ساعت	۵	۸۵	کار حاضر

\*Hybrid zeolite-mesostructure materials

### مراجع

- [1] Karn, B.; J. Ind. Ecol., 12 (3), 263-266, 2008.  
 [۲] صبوری، ع.ا؛ درخشان خواه، ح؛ علایی، ل؛ "کتاب کاربردهای زیستی نانومواد"، انتشارات دانشگاه تهران، تهران، ۱۳۹۴.  
 [3] Bergaya, F.; Lagaly, G.; "Developments in clay science", Elsevier Ltd., 2006.  
 [4] Ramprakash Upadhyay, P.; Srivastava, V.;

- Curr. Catal., 5 (3), 162-181, 2016.
- [5] Das, B.M.; Sobhan, K.; "Principles of geotechnical engineering", Cengage Learning, USA, 8 ed., 2013.
- [6] Villemin, D.; Hammadi, M.; Martin, B.; Synth. Commun., 26 (15), 2895-2899, 1996.
- [7] Timofeeva, M.N.; Panchenko, V.N.; Krupskaya, V.V.; Gil, A.; Vicente, M.A.; Catal. Commun., 90 65-69, 2017.
- [8] Friedel, A.; Crafts, J.; Ador, E.; Ber. Dtsch. Chem. Ges., 10 (2), 1854-1858, 1877.
- [9] Desmurs, J.-R.; Ratton, S.; "The roots of organic development", Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1996.
- [10] Motiwala, H.F.; Vekariya, R.H.; Aube, J.; Org. Lett., 17 (21), 5484-5487, 2015.
- [11] Alizadeh, A.; Khodaei, M.; Nazari, E.; Bull. Korean Chem. Soc., 28 (10), 1854, 2007.
- [12] Kobayashi, S.; Moriwaki, M.; Hachiya, I.; Tetrahedron Lett., 37 (24), 4183-4186, 1996.
- [13] Mamone, P.; Danoun, G.; Gooßen, L.J.; Angew. Chem. Int. Ed., 52 (26), 6704-6708, 2013.
- [14] Venkatesan, C.; Jaimol, T.; Moreau, P.; Finiels, A.; Ramaswamy, A.; Singh, A.; Catal. Lett., 75 (1-2), 119-123, 2001.
- [15] Gaare, K.; Akporiaye, D.; J. Mol. Catal. A: Chem., 109 (2), 177-187, 1996.
- [16] Kaur, J.; Griffin, K.; Harrison, B.; Kozhevnikov, I.; J. Catal., 208 (2), 448-455, 2002.
- [17] Kozhevnikov, I.; Appl. Catal., A., 256 (1), 3-18, 2003.
- [18] Tateiwa, J.-i.; Horiuchi, H.; Hashimoto, K.; Yamauchi, T.; Uemura, S.; J. Org. Chem., 59 (20), 5901-5904, 1994.
- [19] Arata, K.; Nakamura, H.; Shouji, M.; Appl. Catal., A., 197 (2), 213-219, 2000.
- [20] Sarvari, M.H.; Sharghi, H.; J. Org. Chem., 69 (20), 6953-6956, 2004.
- [21] Choudhary, V.R.; Jana, S.K.; Patil, N.S.; Catal. Lett., 76 (3-4), 235-239, 2001.
- [22] Sartori, G.; Maggi, R.; Chem. Rev., 106 (3), 1077-1104, 2006.
- [23] Morizur, V.; Hector, D.; Olivero, S.; Desmurs, J.R.; Duñach, E.; Eur. J. Org. Chem., 2016 (18), 3126-3129, 2016.
- [24] Serrano, D.; García, R.; Otero, D.; Appl. Catal., A., 359 (1), 69-78, 2009.
- [24] Ross, J.; Xiao, J.; Green Chem., 4 (2), 129-133, 2002.