

# روش موثر و سازگار با محیط زیست جهت تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها در شرایط بدون حلال با استفاده از کاتالیزگر جدید گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزوتیازول و فسفریک اسید

اسماعیل رستمی\*، مریم السادات قریشی نژاد، علی صابری، سید مهدی حقایقی

بخش علوم پایه، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

**چکیده:** در این کار پژوهشی کاتالیزگر گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزوتیازول و فسفریک اسید به عنوان کاتالیزگر ناهمگن جهت تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها استفاده شد. نخست گرافن اکسید تک لایه نانو ساختار به روش اصلاح شده هامر از اکسایش در حضور اکسنده های قوی مانند سولفوریک اسید، سدیم نترات و پتاسیم پرمنگنات تهیه شد و در مرحله بعد بوسیله ۲-آمینوبنزوتیازول عامل دار شد. جهت افزایش خواص کاتالیزگری فسفریک اسید بر روی محصول حاصل قرار داده شد. شناسایی کاتالیزگر و حدواسط گرافن اکسید عامل دار شده توسط روش های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس و آنالیز گرمایی وزن سنجی انجام شد. جهت بررسی کارایی کاتالیزگر در تهیه ترکیبات آلی، واکنش تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها در حضور کاتالیزگر در شرایط بدون حلال از واکنش سه جزئی ۲-نفتول، آلدهیدها و آمیدها (اوره و استامید) بررسی شد. بمنظور بدست آوردن شرایط بهینه، واکنش در حضور ۴-کلروبنزآلدهید با تغییر مقدار کاتالیزگر، دما، زمان و حلال انجام شد که در بهترین حالت مقدار ۰/۰۲ گرم کاتالیزگر در زمان ۲۰ دقیقه، شرایط بدون حلال و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد محصول با بازده ۹۵ درصد بدست آمد. واکنش در حضور آلدهیدها با گروههای عاملی گوناگون با بازده مناسب انجام شد. کاتالیزگر و روش مورد استفاده سازگار با محیط زیست بوده و از مزایای آنها در دسترس و غیر سمی بودن، عدم استفاده از حلال، زمان کم واکنش، خالص سازی آسان و عدم تولید محصولات جانبی می باشد.

**واژگان کلیدی:** کاتالیزگر گرافن اکسید؛ فسفریک اسید؛ ۲-آمینوبنزوتیازول؛ آمیدوآلکیل نفتول؛ واکنش چند جزئی؛ تهیه در شرایط بدون حلال.

**KEYWORDS:** Graphene oxide (GO); catalyst; phosphoric acid; 2-aminobenzothiazole; amidoalkyl naphthol; multicomponent reaction; solvent-free synthesis.

## مقدمه

این دستورالعمل ها از کاتالیزگرهای ناهمگن و واکنش های بدون حلال به عنوان دو ابزار برای انجام فرایندها منطبق با عوامل زیست

در دهه های اخیر محققین شیمی آلی برای واکنش ها و فرایندهای شیمیایی دستورالعمل های سبز را ارائه نموده اند [۱].

\*E-mail: e.rostami@pnu.ac.ir

\*عهدہ دار مکاتبات

نفتول ها را می توان به عنوان ضد درد، آنتی بیوتیک، مسکن، داروی ضد گرفتگی رگها، ضد تومور، داروی مالاریا، داروی رماتیسم و داروی فشارخون نام برد [۱۷].

با توجه به اهمیت آمیدوآلکیل نفتول ها کاتالیزگرهای زیادی برای تهیه این ترکیبات مورد استفاده قرار گرفته است که موارد زیر نمونه ایی از آنها می باشند: اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیکا و عامل دار شده با سولفونیک اسید [۱۸]، اکسید مولیبدن مغناطیسی [۱۹]، کمپلکس مس قرار گرفته بر روی گرافن اکسید مغناطیسی [۲۰]، نانوذرات اکسید آهن عامل دار شده با بورسولفات [۲۱]، گرافن اکسید عامل دار شده با هتروپولی اسید [۲۲]، نانولوله کربنی اسیدی [۲۳]، نانوذرات اکسید روی [۲۴]، پیریدین دی کربوکسیلیک اسید [۲۵]، مایع یونی مغناطیسی [۲۶]، سیکلودکسترین سولفونیک اسید [۲۷] و زئولیت عامل دار شده [۲۸]. بسیاری از روشهای ذکر شده دارای معایبی هستند و از آن جمله می توان زمان زیاد واکنش، جداسازی و خالص سازی مشکل، بازده پایین، شرایط سخت واکنش، بکارگیری کاتالیزگر سمی و گران و استفاده از حلالهای سمی آلی و مضر برای محیط زیست، را بیان نمود. با توجه به موارد بالا پیشنهاد کاتالیزگرهای جدید و همچنین روشهای سنتزی موثرتر می تواند در این زمینه بسیار مفید باشد.

در این کار پژوهشی تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها به کمک کاتالیزگر فسفریک اسید قرار گرفته بر روی گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزنوبتازول در شرایط بدون حلال مورد مطالعه قرار گرفته است.

## بخش تجربی

### مواد

واکنشگرها و حلال های مورد استفاده از شرکت های تهیه کننده مواد شیمیایی مرک، سیگما-آلدریج و شرکتهای ایرانی تهیه شده اند. ۲-نفتول با فرمول بسته  $C_{10}H_8O$  یک جامد کریستالی بی رنگ با جرم مولکولی ۱۴۴/۱۷ گرم بر مول و دارای نقطه ذوب  $123^{\circ}C$  می باشد که قابل احتراق دارد و در صورت استنشاق گلودرد و سرفه ایجاد می نماید. همچنین اگر غبار آن به چشم برسد منجر به درد، قرمزی چشم و تاری دید می شود و اگر بلعیده شود منجر به اسهال و تهوع و درد در ناحیه شکم می شود لذا جهت جلوگیری از این مشکلات باید تدابیر ایمنی را در کار با این ماده رعایت نمود. آلدئیدها نیز سمی هستند و در کار با آنها رعایت اصول ایمنی لازم است. استامید جامد کریستالی سفید رنگ با فرمول مولکولی  $C_5H_5NO$  و جرم مولکولی ۵۹/۰۷ گرم بر مول، چگالی ۱/۱۶ گرم

محیطی و سازگار با اکوسیستم ها استفاده می نمایند [۲]. در طراحی فرایندهای شیمیایی محیط واکنش یک عامل اساسی است زیرا حلال های فرار و سمی آلی می توانند به محیط زیست صدمات جبران ناپذیری وارد کنند ولی عدم وجود آنها یک مزیت ویژه محسوب می شود. از طرف دیگر انجام واکنش ها در شرایط بدون حلال در بیشتر موارد موجب کوتاه تر شدن زمان واکنش و انتخاب گر شدن آن می شود و تولید محصولات جانبی را کاهش می دهد [۳]. با توجه به این عوامل حذف حلال از فرایندهای شیمیایی به ویژه در مقیاس صنعتی کمک شایانی به محیط زیست می نماید.

یک دسته از کاتالیزگرهایی که با اصول شیمی سبز منطبق هستند کاتالیزگرهای برپایه کربن می باشند. از میان کاتالیزگرهای ناهمگن برپایه کربن، کربن فعال، نانوخوشه های کربن، گرافن و گرافن اکسید (GO) و مشتقات آنها به عنوان نمونه هایی از کاتالیزگرهای کارآمد بر پایه کربن در تهیه مواد آلی و سازگار با محیط زیست شناخته شده اند [۴]. عامل دار نمودن گرافن و گرافن اکسید به روش های گوناگون مانند دوپه شدن با فلزات [۵] و اکسیدهای فلزی مغناطیسی [۶] و نانوساختارهای دو فلزی [۷]، تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری به کمک پلیمریزاسیون درجا [۸]، عامل دار نمودن به کمک آمینواسیدها [۹] و دیگر مواد آلی از طریق واکنش های شیمیایی صورت می گیرد. این کار منجر به بهبود کارایی آنها و کاربرد این مواد در شاخه های گوناگون علوم و همچنین در شیمی به عنوان کاتالیزگر، حسگر، جاذب، کاتالیزگر نوری و کاربرد به عنوان الکترولیت باتری های لیتیم و فوق خازن شده است [۱۰]. نانوکامپوزیت های گرافن و پلیمر به عنوان کاتالیزگرهای موثر در تهیه مواد آلی شناخته شده اند [۱۱]. پلی اتیلن و بویژه پلی اتیلن گلیکول به عنوان پلیمر های صنعتی و بسیار مهم جهت تهیه کاتالیزگرها با مواد گوناگون از جمله گرافن و گرافن اکسید بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. از موارد کاربرد پلیمرهای صنعتی جهت کمک به محیط زیست، استفاده از پلی اتیلن ضایعاتی جهت تهیه کاتالیزگر مورد توجه می باشد زیرا اینکار از تجمع مواد سمی و مضر در محیط زیست جلوگیری می نماید [۱۳]. ترکیبات گوناگونی برپایه اصول شیمی سبز تهیه شده اند که آمیدوآلکیل نفتول ها از آن دسته هستند. این ترکیبات از نظر سنتز آلی و شیمی دارویی بسیار مهم می باشند [۱۴] و در ساختار بسیاری از مواد فعال زیستی و دارویی حضور دارند [۱۵] و براحتی قابل تبدیل به ۳-اکسازین ها می باشند که کاربردهای دارویی و فارماکولوژی زیادی دارند [۱۶]. از جمله کاربردهای آمیدوآلکیل

سیلیکاژل شرکت مرک مدل F<sub>254</sub> استفاده شده است. دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker AXSD 8 Advance جهت ثبت الگوهای پراش پودر استفاده شده و از پرتو CuK $\alpha$  با طول موج  $1/54.06 \text{ \AA}$  استفاده شده است. داده ها از زاویه ۵ تا ۸۰ درجه و با سرعت ۰/۱ درجه بر دقیقه ثبت شده است. برای بدست آوردن محلول های همگن از دستگاه مافوق صوت IMECO 34 kHz frequency, 500W sonicate استفاده شده است. نقاط ذوب نیز با دستگاه Stuart Scientific بدست آمده است. همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ها و مطالعه عناصر تشکیل دهنده سطح آنها (EDS) با استفاده از دستگاه TE-SCAN Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) بدست آمده است. آنالیز گرمایی وزن سنجی (TGA) کاتالیزگر با استفاده از دستگاه SDT Q600 V20.9 Build 20 انجام شده است و طیف جرمی با استفاده از دستگاه شرکت آجیلنت تکنولوژی مدل LC-MS-5975C ثبت شده است که دتکتور مورد استفاده MSD و پتانسیل یونش بین ۲۰ تا ۷۰ الکترون ولت بوده است.

#### تهیه گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیازول (GO@ABTZ)

گرافن اکسید (۱ گرم) در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن تتراهیدروفوران خشک (۳۰ میلی لیتر) افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت و یک محلول امولسیون سیاه رنگ بدست آمد. سپس به محلول بدست آمده ۲-آمینوبنزیازول (۰/۵ گرم) و دی سیکلوهاگزیل کربودی ایمید (۰/۵ گرم) و تری اتیل آمین (۱ میلی لیتر) اضافه شد. واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط چرخید و در پایان به آن ۵ میلی لیتر آب دیونیزه و ۳۰ میلی لیتر اتانول افزوده شد و به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد چرخید و بصورت داغ صاف شد. رسوب روی صافی دوبار توسط اتانول داغ و سپس استون شسته شد. در پایان رسوب حاصل در دمای محیط خشک شد و در یک ظرف در بسته و در جای خشک نگهداری شد (شکل ۱).

#### تهیه کاتالیزگر گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیازول و فسفریک اسید (GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

در یک بالن مقدار ۲۰ میلی لیتر کلروفرم خشک ریخته شد و سپس به آن مقدار ۰/۵ گرم گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیازول افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۱ ساعت در حمام مافوق صوت قرار گرفت و یک محلول کلئید بدست آمد. سپس

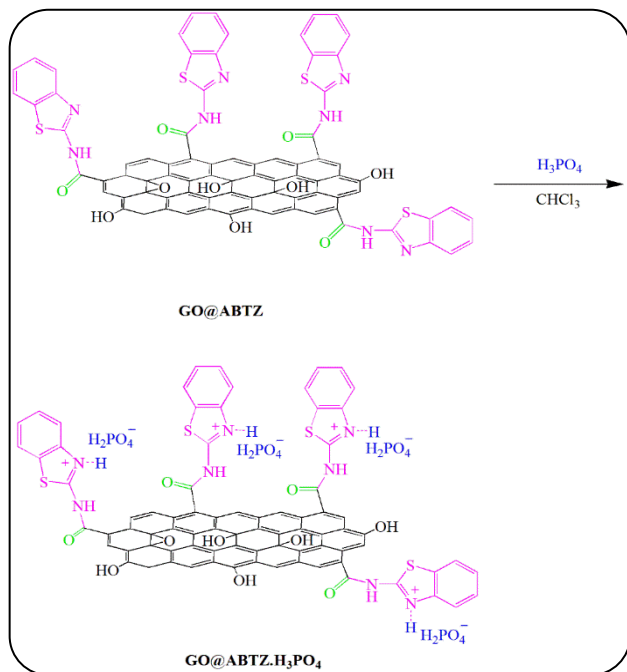
جدول ۱ - مواد و حلال های استفاده شده

کشور	شرکت خریداری شده	سمیت	ماده
آلمان	مرک	سمی	۲- نفتول
آلمان	مرک	سمی	آلدئیدها
آلمان	مرک	سمی	استامید
آلمان	مرک	سمی	اوره
ایران	قطران شیمی	سمی - خورنده	سولفوریک اسید
آلمان	مرک	سمی	گرافیت
آلمان	مرک	سمی	سدیم نیترات
آمریکا	سیگما-الدريج	سمی	پتاسیم پرمنگنات
ایران	دکتر مجلی	سمی	آب اکسیژنه
ایران	نوترون	غیر سمی	آب دیونیزه
آلمان	مرک	غیر سمی	فسفریک اسید
آمریکا	سیگما-الدريج	سمی	۲-آمینوبنزیازول
ایران	نوترون	سمی - خورنده	اسید کلریدریک
آلمان	مرک	سمی	تری اتیل آمین
آلمان	مرک	سمی	DCC
آلمان	مرک	سمی	THF
ایران	نوترون	سمی	کلروفرم
ایران	پارس شیمی	سمی	متانول
ایران	نوترون	غیر سمی	اتانول
ایران	دکتر مجلی	سمی	اتیل استات
ایران	قطران شیمی	سمی	n-هگزان
ایران	نوترون	سمی	استون

بر سانتیمتر مکعب و دارای نقطه ذوب ۷۹ تا ۸۱ درجه سانتیگراد می باشد. استامید از نظر سمیت نیز مشکوک به سرطان زا می باشد. مواد شیمیایی و حلال های استفاده شده به همراه سمیت، شرکت خریداری شده و کشور در جدول ۱ گزارش شده است.

#### دستگاهها

دستگاه طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته مورد استفاده جهت ثبت طیف های پروتون NMR و کربن NMR مدل Bruker Avance 500 MHz بوده است. در این آنالیزها از دی متیل سولفو کسید دوتریوم دار شده به عنوان حلال NMR و از TMS به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است. جهت ثبت طیف های مادون قرمز تبدیل فوریه از دستگاه JASCO, FT/IR-6300 FT-IR استفاده شده و قرص های پتاسیم برومید مورد استفاده قرار گرفته است. پیگیری پیشرفت واکنش ها با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) انجام شد و از صفحات آلومینیومی پوشش داده شده با

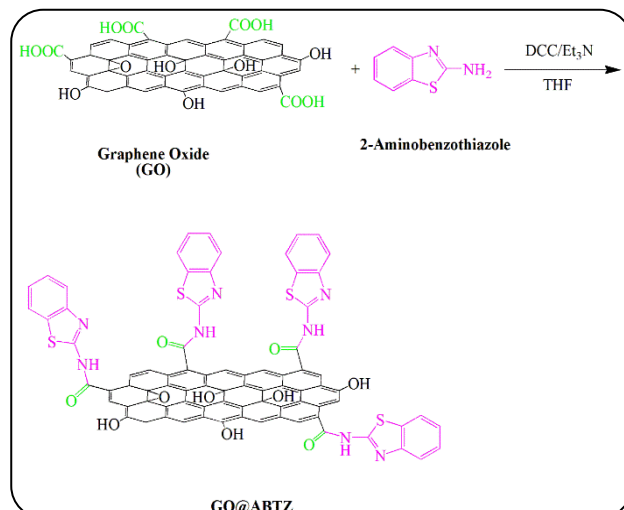
شکل ۲ - تهیه کاتالیزگر GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

2H), 8.41 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, NH), 9.97 (s, 1H, OH) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 169.57, 156.77, 153.53, 147.39, 145.63, 135.57, 132.73, 132.31, 129.59, 128.91, 128.59, 127.80, 126.73, 124.13, 122.82, 119.34, 118.95, 115.79, 114.83, 68.42, 47.88, 23.14 ppm. Mass (EI)(m/z) 442 (M)<sup>+</sup>.

## نتیجه‌ها و بحث

### تهیه و شناسایی کاتالیزگر

در این کار پژوهشی گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیوتیازول تهیه شد و فسفریک اسید بر روی آن تثبیت شد و ساختار آنها شناسایی شد. ترکیب حاصل به عنوان یک کاتالیزگر سبز و سازگار با محیط زیست جهت تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها استفاده شد. نخست گرافن اکسید از اکسایش ناقص گرافیت به روش بهتر شده هامر با استفاده از اکسیدکننده های قوی مانند سولفوریک اسید، سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات و هیدروژن پراکسید تهیه شد [۲۹ و ۳۰]. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) گرافن اکسید در شکل ۳ مشاهده می شود. در ادامه گرافن اکسید توسط ۲-آمینوبنزیوتیازول بطور موفقیت آمیز به کمک دی سیکلوهگزیل کربو دی ایمید (DCC) و تری اتیل آمین عامل دار شد و گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیوتیازول بدست آمد (GO@ABTZ). در پایان بر روی GO@ABTZ فسفریک اسید قرار داده شد تا خواص کاتالیزی آن بهبود یابد.



شکل ۱ - تهیه گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیوتیازول (GO@ABTZ).

به آن ۰/۵ میلی لیتر فسفریک اسید افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط چرخید. در پایان مخلوط حاصل سانتریفیوژ شد و با کلروفرم خشک شسته شد و در دمای محیط خشک شد. رسوب حاصل در ظرف دربسته و در محیط خشک نگهداری شد (شکل ۲).

### روش عمومی تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها در حضور کاتالیزگر

به ۲- نفتول (۱ میلی مول، ۰/۱۴۴ گرم)، آلدئید آروماتیک (۱ میلی مول) و استامید یا اوره (۱ میلی مول) و کاتالیزگر GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> افزوده شد. مخلوط حاصل نخست در دمای محیط به خوبی مخلوط شد و سپس بر روی حمام روغن تا دمای ۷۰ درجه سانتیگراد تا زمان لازم گرما داده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) پیگیری شد. در پایان به مخلوط واکنش اتیل استات افزوده شد و بصورت داغ صاف شد. محلول زیر صافی تبخیر شد و رسوب ناخالص بدست آمده در اتانول داغ نوبلور شد و محصول بصورت رسوب بدست آمد. جهت بازیابی کاتالیزگر رسوب روی صافی که بطور عمده کاتالیزگر می باشد چند بار با اتیل استات بصورت داغ شسته شد و سپس خشک شد و دوباره در واکنش استفاده شد.

### مشخصات طیفی N-[(۲-هیدروکسی نفتالن-۱-یل) (۴)-۴-]

#### نیترونیل اکسی (فیل) متیل] استامید (۴۰) :

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 1.95 (s, 3H), 5.21 (s, 2H), 6.91 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 7.04-7.09 (m, 3H), 7.19-7.25 (m, 3H), 7.33-7.37 (m, 1H), 7.67 (d,  $J = 12.0$  Hz, 2H), 7.75 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 7.77-7.80 (m, 1H), 8.23 (d,  $J = 8.0$  Hz,

جدول ۴ - داده‌های طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به  $GO@ABTZ.H_3PO_4$ .

نوار ( $cm^{-1}$ )	گروه عاملی یا پیوند
~ ۴۸۸	O-P-O و P-O و P-O-(H) [۴۵]
۶۴۵	NH ارتعاش خمشی [۴۶]
۹۹۵	C-O اتری (ارتعاش کششی) [۳۳]
۱۰۸۵	C-O اتری (ارتعاش کششی) [۳۳]
۱۲۴۲	C-O اتری و C-N مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۳۳ و ۳۸]
۱۲۷۰	C=C و C-N مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۴۶ و ۳۸]
۱۳۱۱	C=C مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۴۶ و ۴۰]
۱۴۳۹	C=C مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۴۶]
۱۵۱۴	C=C مربوط به گرافن اکسید (ارتعاش کششی) [۳۲]
۱۵۷۶	C=C مربوط به GO و C=N مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۴۷ و ۴۰]
۱۶۲۷	C=O مربوط به گروه آمید و C=N بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۴۸ و ۴۱]
۱۶۹۵	C=O مربوط به گرافن اکسید گروه آمید (ارتعاش کششی) [۵۰]
۲۸۵۱	C-H مربوط به گرافن اکسید با هیبرید $sp^3$ (ارتعاش کششی متقارن) [۵۰ و ۳۶]
۲۹۲۷	C-H مربوط به گرافن اکسید با هیبرید $sp^3$ (ارتعاش کششی نامتقارن) [۵۰ و ۳۶]
۳۰۵۰	C-H با هیبرید $sp^2$ (ارتعاش کششی) [۵۱]
۳۲۵۰-۳۵۰۰	گروه‌های OH و NH مربوط به GO و آمینوبنزوتیازول و اسید فسفریک [۵۳ و ۵۲]

گرافن اکسید (جدول ۱) اضافه شده است. از طرف دیگر، وجود فسفریک اسید در  $GO@ABTZ.H_3PO_4$  در مقایسه با  $GO@ABTZ$  در جدول ۳ گزارش شده است. در اولین سطر از جدول ۴ فرکانس های پیوندهای موجود در گروه فسفات مشاهده می شود که وجود فسفریک اسید بر روی بستر کاتالیزگر را اثبات می نماید.

در طیفهای مادون قرمز گروههای عاملی گوناگون جهت شناسایی و مقایسه ساختار محصولات استفاده شده است. گروههای کربونیل، هیدروکسیل، آمینو، پیوند دوگانه در گرافن اکسید و ۲-آمینوبنزوتیازول و پیوندهای اکسیژن و فسفر از مهمترین موارد می باشند. البته در جداول فرکانس های مربوط به پیوندهای اتری و C-N نیز گزارش شده اند. گروه کربونیل در گرافن اکسید در  $cm^{-1}$  ۱۷۲۰ مشاهده می شود [۳۵] که در  $GO@ABTZ$  فرکانس های  $cm^{-1}$  ۱۷۲۰ و  $cm^{-1}$  ۱۶۸۰ و  $cm^{-1}$  ۱۶۲۶ مربوط به گروههای

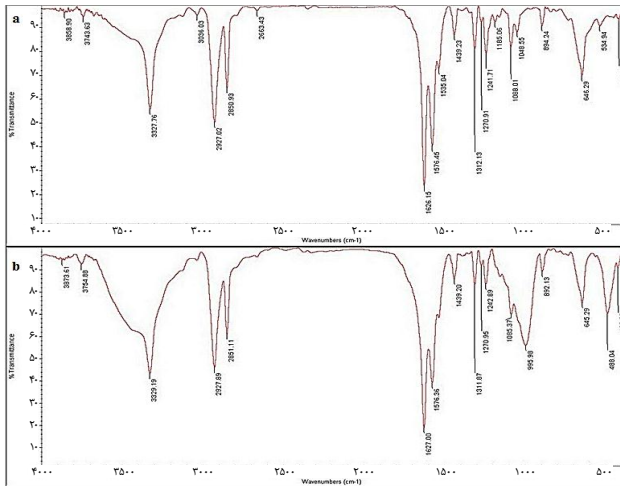
جدول ۲ - داده‌های طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به گرافن اکسید.

نوار ( $cm^{-1}$ )	گروه عاملی یا پیوند	نوار ( $cm^{-1}$ )	گروه عاملی یا پیوند
۵۷۷	C-H، $sp^2$ خمشی [۳۱]	۱۲۸۷	C-O [۳۳]
۸۵۰	C-H، $sp^2$ خمشی [۳۱]	۱۳۳۱	C-H، $sp^3$ خمشی [۳۴]
۸۸۶	C-H، $sp^2$ خمشی [۳۱]	۱۵۷۸	C=C [۳۲]
۱۰۰۸	C=C [۳۲]	۱۶۲۷	C=C [۳۲]
۱۰۶۹	C-O [۳۳]	۱۷۲۰	C=O [۳۵]
۱۱۷۷	O-H، خمشی [۳۴]	۲۹۳۸	CH [۳۶]
۱۲۲۷	C-O [۳۳]	۳۴۱۹	OH [۳۷]

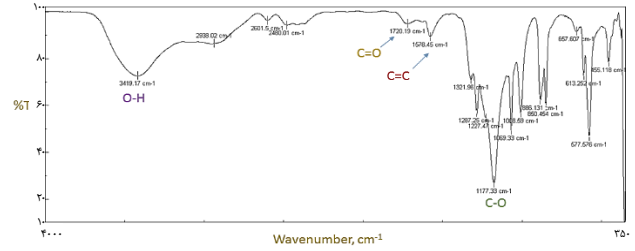
جدول ۳ - داده‌های طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به  $GO@ABTZ$ .

نوار ( $cm^{-1}$ )	گروه عاملی یا پیوند
۱۰۸۸	C-O اتری (ارتعاش کششی) [۳۳]
۱۲۴۱	C-O اتری و C-N مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۳۳]
۱۲۷۰	C-N مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۳۸]
۱۳۱۲	C=C مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۳۹]
۱۴۳۹	C=C مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۳۹]
۱۵۲۳	C=C مربوط به بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۳۹]
۱۵۷۶	C=C مربوط به گرافن اکسید و C=N بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۴۰]
۱۶۲۶	C=O مربوط به آمید و C=N بنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۴۱]
۱۶۸۰	C=O مربوط به گروه آمید (ارتعاش کششی) [۴۲]
۱۷۲۰	C=O مربوط به گرافن اکسید (ارتعاش کششی) [۳۵]
۲۸۵۰	C-H مربوط به گرافن اکسید با هیبرید $sp^3$ (ارتعاش کششی متقارن) [۳۶]
۲۹۲۷	C-H مربوط به گرافن اکسید با هیبرید $sp^3$ (ارتعاش کششی نامتقارن) [۳۶]
۳۰۳۶	C-H با هیبرید $sp^2$ (ارتعاش کششی) [۴۳]
۳۳۱۰-۳۴۵۰	گروه‌های OH و NH مربوط به GO و آمینوبنزوتیازول (ارتعاش کششی) [۴۴]

در جداول ۲ و ۳ و ۴ فرکانس های گروههای عاملی گوناگون برای گرافن اکسید (GO)،  $GO@ABTZ$  و  $GO@ABTZ.H_3PO_4$  و منابع استفاده شده گزارش شده است. با توجه به این فرکانس ها، تغییرات زیادی در طیف های مادون قرمز هنگام واکنش های عامل دار شدن گرافن اکسید رخ داده است. با توجه به جدول (۳) فرکانس پیوندهای C-N و C=C و C=N مربوط به پیوندهای حلقه های بنزوتیازول و فرکانس گروه NH در  $GO@ABTZ$  در مقایسه با گرافن



شکل ۴ - طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) GO@ABTZ (a) و GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b)

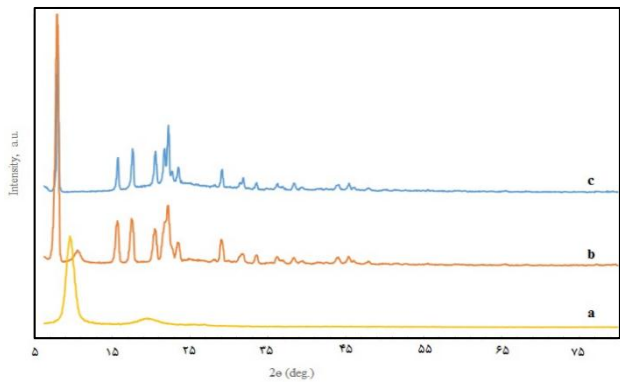


شکل ۳ - طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) گرافن اکسید.

کربونیل می باشند (۴۱ و ۴۲) و در کاتالیزگر فرکانس های  $1627 \text{ cm}^{-1}$  و  $1695 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروههای کربونیل می باشند (۴۸ و ۵۰). با توجه به تغییرات فرکانس گروههای کربونیل، عامل دار شدن توسط آمین اثبات می شود. گروههای C-O اتری در گرافن اکسید نیز در فرکانس های  $1069 \text{ cm}^{-1}$  و  $1222 \text{ cm}^{-1}$  و  $1287 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده اند (۳۳) که در GO@ABTZ این گروهها در فرکانس های  $1088 \text{ cm}^{-1}$  و  $1241 \text{ cm}^{-1}$  (۳۳) و در کاتالیزگر در فرکانس های  $995 \text{ cm}^{-1}$  و  $1285 \text{ cm}^{-1}$  و  $1242 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شوند (۳۸). با توجه به شکل ۳ و شکل ۴ شدت فرکانس های اتری در گرافن اکسید بسیار شدیدتر از GO@ABTZ و کاتالیزگر می باشد. این تغییرات در جریان واکنش های عامل دار شدن مشاهده می شود که عامل دار شدن را تایید می نماید.

با توجه به شکل ۴ و جداول ۳ و ۴ فرکانس های کششی پیوندهای C=N و C=C و C-N مربوط به حلقه های بنزوتیازول تکرار شده است (۳۸-۴۱) که نشان دهنده عامل دار شدن گرافن اکسید توسط بنزوتیازول و پایداری آن می باشد. از طرف دیگر تغییرات در بالاتر از  $3000 \text{ cm}^{-1}$  در این دوطیف نیز نشان دهنده وجود گروههای اسیدی در کاتالیزگر و اضافه شدن فسفریک اسید به سیستم می باشد (۵۲). همچنین فرکانس های فسفریک اسید در  $488 \text{ cm}^{-1}$  به طیف کاتالیزگر اضافه شده اند که در طیف GO@ABTZ موجود نیستند و این تغییرات عامل دار شدن توسط فسفریک اسید را تایید می نماید (۵۳).

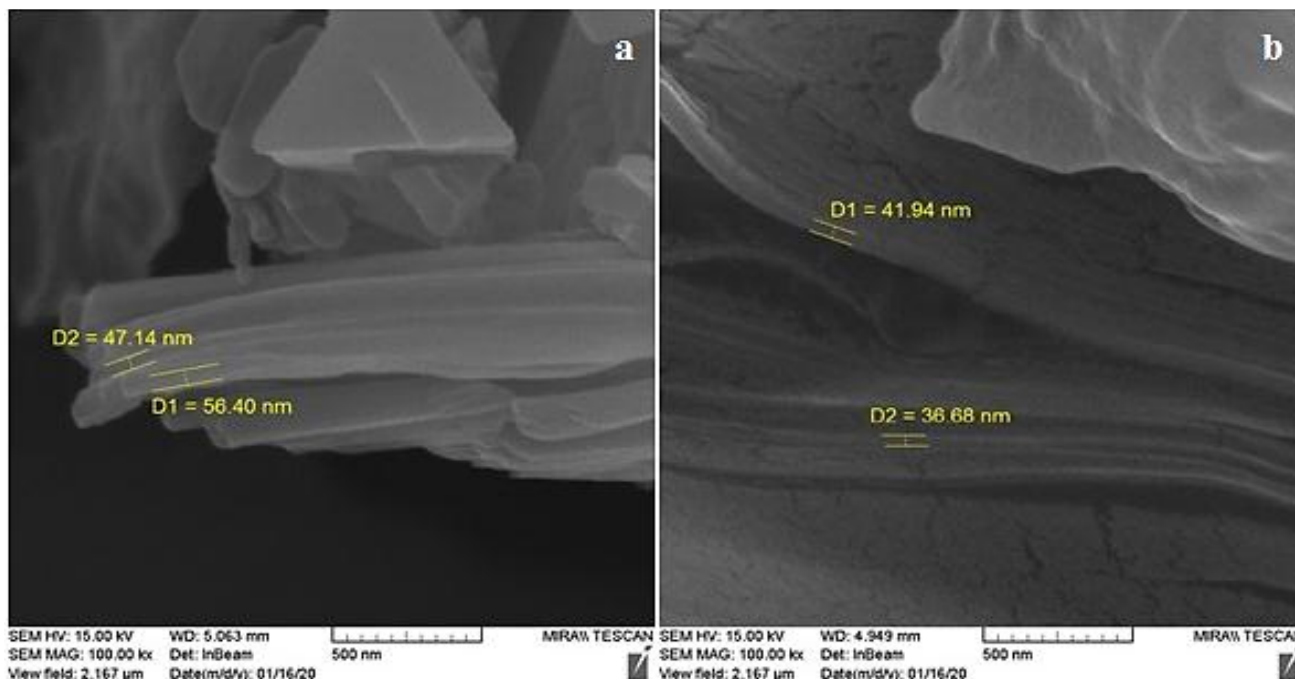
طیف های XRD در شکل ۵ مشاهده می شود که طیف XRD گرافن اکسید در شکل ۵a گزارش شده است. شکل های ۵b و ۵c نیز طیف های XRD مربوط به گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزوتیازول و کاتالیزگر را نشان می دهد. بدلیل گسترش نواحی بلوری در نمونه ها طیف های XRD دارای قله های متعددی می باشند. طیف XRD گرافن اکسید یک قله در زاویه ۱۱ درجه (۵۴) و یک قله ضعیف بین ۱۵ و ۲۵ درجه را نشان می دهد که مربوط به مقدار جزئی گرافن اکسید احیاء شده در نمونه می باشد (۵۵).



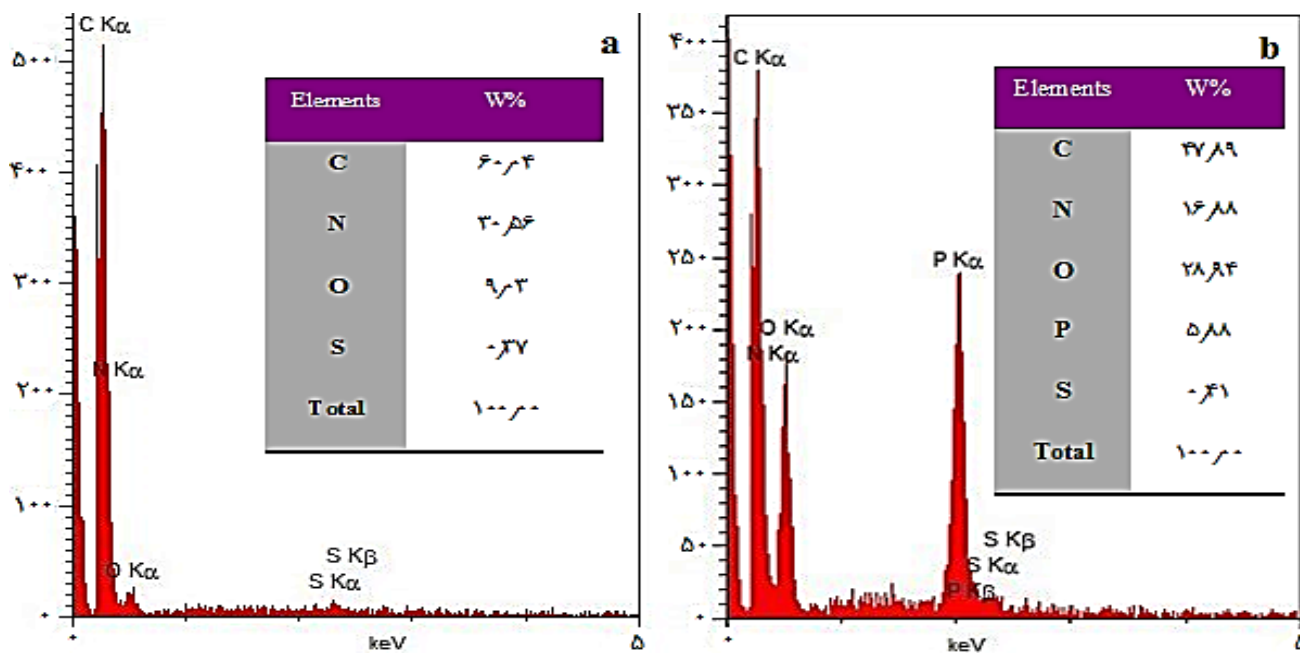
شکل ۵ - طیف XRD GO (a) و GO@ABTZ (b) و GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (c)

در طیف های ۵b و ۵c نیز قله های متعدد بویژه در محدوده ۱۵ تا ۲۵ درجه پدیدار شده است و قله ۱۱ درجه که در طیف گرافن اکسید بود از بین رفته است که مشخص کننده تبدیل ساختار گرافن اکسید به ساختارهای به شدت بلوری در واکنش های عامل دار شدن می باشد. طیف های ۵b و ۵c از نظر شکل و زاویه قله ها مشابه می باشند که نشان می دهد در هنگام واکنش با فسفریک اسید ساختار بلوری GO@ABTZ و کاتالیزگر دچار تغییرات نشده است و ثابت مانده است که هماهنگ با تغییرات مشابه برای دیگر کاتالیزگرها می باشد (۵۶).

شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزوتیازول و کاتالیزگر را نشان می دهد. با توجه به شکل ساختار لایه ایی گرافن اکسید مشاهده می شود. در شکل ۷ نیز آنالیز عنصری پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزوتیازول



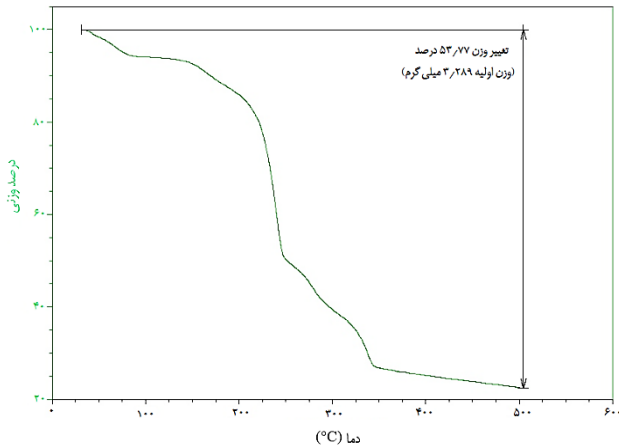
شکل ۶ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) GO@ABTZ (a) و GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b)



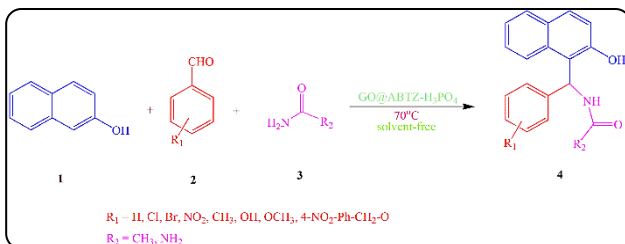
شکل ۷ - آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) GO@ABTZ (a) و GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b)

در شکل ۸ نمودار تجزیه گرمایی وزن سنجی حرارتی (TGA) کاتالیزگر مشاهده می شود. با توجه به شکل نمونه تا دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در جو آرگون گرما داده شد. بررسی نمودار، ۴ مرحله تغییر وزن را نشان می دهد که دو مرحله آن بین ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد بسیار به هم نزدیک هستند. مرحله اول تغییر وزن بین ۸۰

و کاتالیزگر مشاهده می شود. در شکل ۷a وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد اثبات شده و درصد آنها نیز گزارش شده است و در شکل ۷b علاوه بر عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد وجود عنصر فسفر نیز در نمونه اثبات شده است و در جدول درصد عناصر نیز گزارش شده است.



شکل ۸ - تجزیه گرمایی وزن سنجی (TGA)  $GO@ABTZ.H_3PO_4$



شکل ۹ - تهیه آمیدو آلکیل نفتولها در حضور کاتالیزگر  $GO@ABTZ.H_3PO_4$

۴- کلروبنزآلدئید استفاده شد و چهار متغیر دما، زمان، مقدار کاتالیزگر و حلال مورد بررسی قرار گرفت. طبق جدول ۵، واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و مقدار کاتالیزگر ۰/۰۲ گرم، بدون حضور حلال در زمان ۲۰ دقیقه انجام شد و ۹۵ درصد محصول آمیدوآلکیل نفتول مشتق ۴- کلرو بدست آمد (جدول ۵).

جهت بررسی میزان عمومیت کاتالیزگر در تهیه آمیدوآلکیل نفتولها، آلدئیدها با گروههای عاملی گوناگون در سنتز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹ و جدول ۶). طبق یافته های موجود در جدول ۶ بازده بالاتری از این ترکیبات در حضور آلدئیدها با گروههای الکترون کشنده و در زمان کمتر، نسبت به آلدئیدهای با گروههای الکترون دهنده حاصل شده است [۶۳]. طبق مکانیسم واکنش (شکل ۱۱) اولین حمله ۲-نفتول به آلدئید صورت پذیرفته که نیاز به کربن با بار مثبت بیشتر دارد و لذا گروههای الکترون کشنده واکنش را تسریع می نمایند از طرف دیگر توتومری کتو انول در حدواسط III و همچنین حذف آب در حدواسط V و تشکیل حد واسط VI در حضور کاتالیزگر تسریع می شود [۶۴]. بویژه حذف آب در حدواسط V در حضور گروههای الکترون دهنده بر روی آلدئید تسریع می شود زیرا کربوکاتیون را پایدار می نمایند. از طرف

جدول ۵ - بهینه سازی شرایط واکنش تهیه آمیدو آلکیل نفتول ۴f در حضور کاتالیزگر گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیازول و فسفریک اسید ( $GO@ABTZ.H_3PO_4$ ).

ردیف	حلال	کاتالیزور (گرم)	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	اتانول	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۶۴
۲	متانول	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۶۹
۳	کلروفرم	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۷۳
۴	استونیتربیل	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۴۲
۵	دی متیل فرم آمید	۰/۰۲	۸۰	۶۰	۲۶
۶	تتراهیدروفوران	۰/۰۲	رفلاکس	۶۰	۶۹
۷	بدون حلال	۰/۰۱	۸۰	۳۰	۸۱
۸	بدون حلال	۰/۰۲	۸۰	۱۵	۹۵
۹	بدون حلال	۰/۰۲	۷۰	۲۰	۹۵
۱۰	بدون حلال	۰/۰۲	۹۰	۱۵	۹۶
۱۱	بدون حلال	۰/۰۳	۷۰	۱۵	۹۵
۱۲	بدون حلال	۰/۰۴	۷۰	۱۰	۹۲

<sup>۱</sup> فراورده جداسازی شده

تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد روی داده که احتمالاً مربوط به تبخیر حلال و مولکول های جذب شده بصورت فیزیکی بر روی سطح کاتالیزگر می باشد [۵۷]. مرحله دوم کاهش وزن بین ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد روی داده که احتمالاً مربوط به جدا شدن فسفریک اسید و دیگر مولکول های جذب سطحی شده می باشد. مرحله سوم و چهارم که بین ۲۵۰ تا ۳۵۰ روی داده احتمالاً مربوط به جدا شدن گروههای عاملی از سطح گرافن اکسید و حتی قطعات خود گرافن اکسید می باشد [۵۸]. تغییر جرم نمونه و باقیمانده به ترتیب ۷۷/۵۳ و ۲۲/۴۷ درصد است که نشان دهنده پایداری کاتالیزگر می باشد و دمای پایداری آن نیز ۲۰۰ درجه سانتیگراد می باشد زیرا تا این دما کاهش جرم مربوط به جدا شدن مولکول های جذب سطحی شده می باشد.

### گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیازول و فسفریک اسید ( $GO@ABTZ.H_3PO_4$ ) به عنوان کاتالیزگر واکنش تهیه آمیدو آلکیل نفتولها

از واکنش ۲ - نفتول و مشتقات بنزآلدئید و استامید (یا اوره) در حضور کاتالیزگر گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیازول و فسفریک اسید ( $GO@ABTZ.H_3PO_4$ ) در شرایط بدون حلال مشتقات آمیدوآلکیل نفتول با بازده بالا تهیه شد (شکل ۹). نخست جهت یافتن بهترین شرایط واکنش متغیرهای تاثیر گذار بر بازده واکنش بهینه سازی شد. جهت بهینه سازی از مشتق

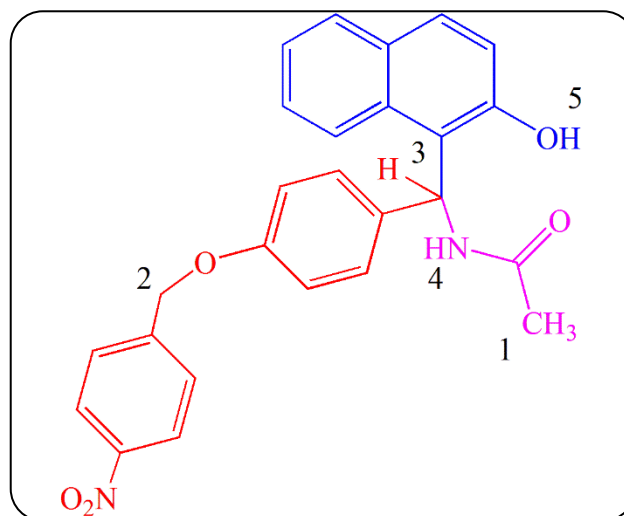


جدول ۶ - محصولات آمیدو آلکیل نفتول تهیه شده در حضور کاتالیزگر گرافن اکسید عامل دار شده با ۲-آمینوبنزیوتیازول و فسفریک اسید (GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

ردیف	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)	
						اندازه گیری شده	گزارش شده [منبع]
۱	H	CH <sub>3</sub>	۴a	۲۰	۹۲	۲۳۰-۲۳۱	[۵۹] ۲۳۰-۲۳۲
۲	4-Me	CH <sub>3</sub>	۴b	۲۵	۹۰	۲۲۰-۲۲۱	[۵۹] ۲۲۱-۲۲۳
۳	4-MeO	CH <sub>3</sub>	۴c	۲۵	۹۲	۲۰۳-۲۰۴	[۶۰] ۲۰۲-۲۰۴
۴	4-Br	CH <sub>3</sub>	۴d	۲۰	۹۴	۲۲۹-۲۳۰	[۵۹] ۲۲۷-۲۲۹
۵	2-Cl	CH <sub>3</sub>	۴e	۲۰	۹۳	۱۹۳-۱۹۴	[۶۱] ۱۹۴-۱۹۶
۶	4-Cl	CH <sub>3</sub>	۴f	۲۰	۹۵	۲۳۷-۲۳۸	[۶۰] ۲۳۶-۲۳۸
۷	2,4-di-Cl	CH <sub>3</sub>	۴g	۲۰	۹۴	۲۰۰-۲۰۱	[۵۹] ۲۰۱-۲۰۳
۸	3-O <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	۴h	۱۵	۹۶	۲۳۸-۲۳۹	[۶۱] ۲۴۰-۲۴۲
۹	4-O <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	۴i	۱۵	۹۷	۲۴۴-۲۴۵	[۵۹] ۲۴۳-۲۴۵
۱۰	4-HO	CH <sub>3</sub>	۴j	۳۰	۸۶	۲۳۰-۲۳۱	[۶۰] ۲۳۲-۲۳۴
۱۱	H	NH <sub>2</sub>	۴k	۲۰	۹۱	۱۷۸-۱۷۹	[۲۰] ۱۷۶-۱۷۸
۱۲	4-Cl	NH <sub>2</sub>	۴l	۲۰	۹۴	۱۷۲-۱۷۳	[۲۰] ۱۷۱-۱۷۳
۱۳	3-NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	۴m	۱۵	۹۵	۱۸۶-۱۸۷	[۲۰] ۱۸۶-۱۸۸
۱۴	4-Me	NH <sub>2</sub>	۴n	۲۵	۹۱	۲۰۰-۲۰۱	[۲۰] ۲۰۲-۲۰۳
۱۵	4-(4-NO <sub>2</sub> -Ph-CH <sub>2</sub> -O) [۶۲]	CH <sub>3</sub>	۴o	۳۵	۸۸	۲۱۴-۲۱۵	-

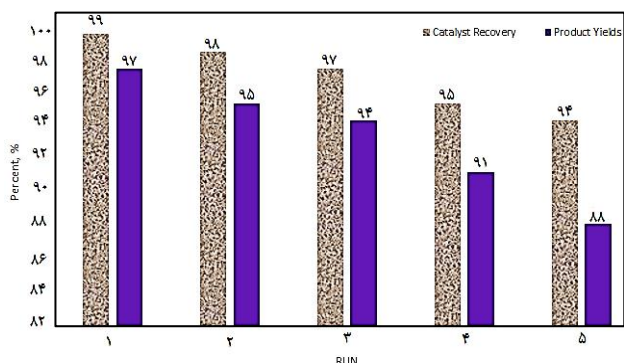
<sup>۱</sup> فرآورده جداسازی شده

جهت تعیین ساختار محصول جدید تهیه شده (جدول ۶) ردیف ۱۵ محصول ۴o، شکل ۱۰) از طیف سنجی NMR و طیف جرمی کمک گرفته شد. طیف <sup>1</sup>H NMR که در حلال دی متیل سولفوکسید دوتریوم دار شده (DMSO-d<sub>6</sub>) ثبت شده سه پروتون بصورت یکتایی در ۱/۹۵ ppm مربوط به گروه متیل (شماره ۱) و دوپروتون نیز بصورت یکتایی در ۵/۲۱ ppm مربوط به گروه متیلن (شماره ۲) را نشان می دهد. از طرف دیگر دوپروتون در ۶/۹۱ ppm بصورت دوتایی با شکافتگی ۶/۶ هرتز در ناحیه آروماتیک مشاهده می شود. همچنین سه پروتون در ناحیه آروماتیک بصورت چندتایی در بازه ۷/۰۴-۷/۰۹ ppm و سه پروتون آروماتیک نیز بصورت چندتایی در بازه ۷/۲۵ - ۷/۱۹ ppm و یک پروتون نیز در ناحیه آروماتیک بصورت چندتایی در بازه ۷/۳۷ - ۷/۳۳ ppm مشاهده می شود. در ادامه دوپروتون آروماتیک بصورت دوتایی در ۷/۶۷ ppm با ثابت شکافتگی ۱۲ هرتز و یک پروتون نیز در ناحیه آروماتیک بصورت دوتایی با ثابت شکافتگی ۴ هرتز در ۷/۷۵ ppm ظاهر شده است. از طرف دیگر یک پروتون در ناحیه آروماتیک بصورت چندتایی در بازه ۷/۸۰ - ۷/۷۷ ppm و دو پروتون آروماتیک نیز بصورت دوتایی با ثابت شکافتگی ۸ هرتز در ۸/۲۳ ppm و پروتون NH (شماره ۴) نیز بصورت دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸ هرتز در ۸/۴۱ ppm



شکل ۱۰ - محصول ۴o.

دیگر حمله استامید به کربن با بار مثبت در حدواسط VI بسیار محتمل تر می باشد که در حضور کاتالیزگر و حضور گروههای الکترون دهنده تسریع می شود. لذا با توجه به نتایج در جدول ۶ و مکانیسم واکنش در شکل ۱۱ هم گروههای الکترون کشنده و هم گروههای الکترون دهنده باعث تسریع واکنش می شوند ولی گروههای الکترون کشنده بازده نسبتا بالاتری را نشان می دهند [۶۵].



شکل ۱۲ - بررسی بازیابی کاتالیزگر GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> و استفاده مجدد در واکنش تهیه آمیدو آلکیل نفتول (۴i).

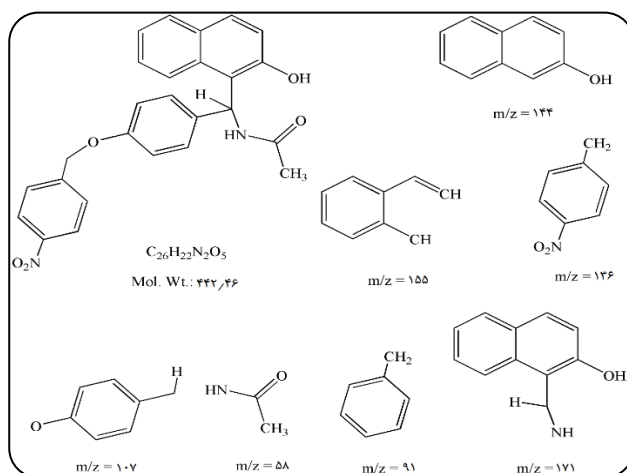
صورت نگرفته است که نشان دهنده پایداری ساختار کاتالیزگر و فعال بودن گروههای فعال پس از چند بار بازیابی می باشد.

### مکانیسم تهیه آمیدو آلکیل نفتولها در حضور کاتالیزگر GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

مکانیسم انجام واکنش تهیه آمیدو آلکیل نفتول ۴a در شکل ۱۳ آمده است. نخست بنزآلدئید توسط کاتالیزگر پروتون دار می شود و آلدئید پروتون دار (I) بدست می آید. در این حالت گروه آلدئید جهت حمله نوکلئوفیلی فعال می شود. در ادامه ۲-نفتول به آلدئید پروتون دار شده حمله نوکلئوفیلی انجام می دهد تا حالت گذار II بدست آید [۶۶]. در ادامه حدواسط III بدست می آید که با توتومری کتو-انول به حدواسط IV تبدیل می شود. در مرحله بعد حدواسط IV توسط کاتالیزگر پروتون دار می شود (V) و آب حذف می شود [۶۷]. محصول این مرحله که یک ترکیب کتون غیر اشباع می باشد توسط استامید مورد حمله ۴و۱ (افزایش مایکل) قرار می گیرد (VI) و محصول ۴a حاصل می شود.

### مقایسه کارایی کاتالیزگر مورد استفاده و کاتالیزگرهای گزارش شده در منابع جهت تهیه آمیدو آلکیل نفتولها

با توجه به جدول ۷ کاتالیزگر مورد استفاده در مقایسه با دیگر کاتالیزگرها کارایی مناسبی جهت تهیه آمیدو آلکیل نفتولها دارد. از نظر ساختار کاتالیزگر این کاتالیزگر از مواد غیر سمی تشکیل شده است و مقدار کاتالیزگر مورد استفاده ۰/۰۲ گرم می باشد که تنها از مقدار استفاده شده در ردیف ۴ بیشتر است. مقایسه این شرایط واکنش از نقطه نظر حلال تفاوت چندانی وجود ندارد و ردیف شماره ۹ در اتانول و در زمان ۳۰ دقیقه انجام شده است. همچنین مقایسه از نظر دمای واکنش ردیف های ۲، ۴، ۵، ۷ و ۸ دمای بالاتری را نشان می دهند



شکل ۱۱ - قطعات (R<sup>+</sup>) موجود در طیف جرمی محصول ۴و.

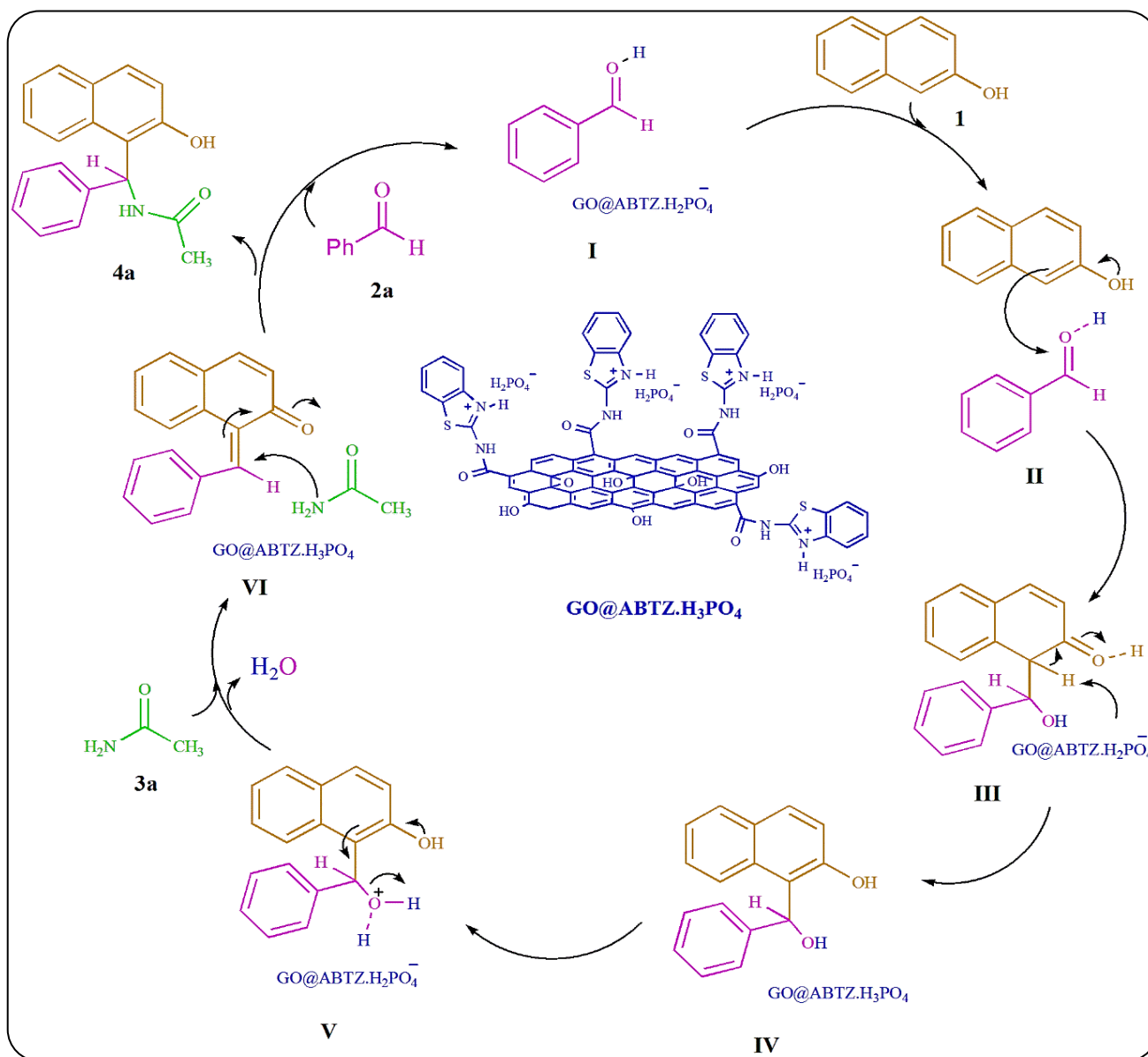
مشاهده می شود. در پایان پروتون OH (شماره ۵) نیز بصورت یکتایی در ۹/۹۷ ppm ظاهر شده است. طیف <sup>13</sup>C NMR نیز در حلال دی متیل سولفوکسید دوتریوم دار شده ثبت شده که سه کربن آلیفاتیک مربوط به متیل و متیلن و متین و ۱۹ کربن آروماتیک و کربن کربونیل گروه آمید را نشان می دهد. با توجه به نتایج بدست آمده از طیف های NMR ساختار ۴و تایید می شود. از طرف دیگر طیف جرمی نیز جرم مولکولی این ترکیب را در m/z مطابق با ۴۴۲ بصورت (M)<sup>+</sup> نشان می دهد. با بررسی قطعات در طیف جرمی (شکل ۱۱) مشخص می شود که قطعات تشکیل دهنده محصول ۴و در طیف جرمی حضور دارند که از مهمترین قطعات می توان به قطعه رادیکال کاتیون با m/z برابر با ۱۴۴ مربوط به ۲-نفتول، قطعه رادیکال کاتیون با m/z برابر با ۹۱ مربوط به بنزیل، قطعه رادیکال کاتیون با m/z برابر با ۱۳۶ مربوط به ۴-نیتروبنزیل، m/z برابر با ۵۸ مربوط به رادیکال کاتیون استامید، قطعه رادیکال کاتیون با m/z برابر با ۱۰۷ مربوط به ۴-متیل فنوکسید و m/z برابر با ۱۷۱ مربوط به رادیکال کاتیون آمینومتیل ۲-نفتول و قطعه رادیکال کاتیون با m/z برابر با ۱۱۵ مربوط به متیل استایرن حاصل از ۲-نفتول می باشد (شکل ۱۱).

### بازیابی کاتالیزگر و استفاده مجدد در واکنش

در شکل ۱۲ بازیابی کاتالیزگر GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> و استفاده مجدد از آن در واکنش تهیه محصول ۴i بررسی شده است. همانطور که مشاهده می شود در طول چهار بار بازیابی و استفاده مجدد در واکنش هم بازده بازیابی کاتالیزگر تغییر شدیدی نداشته است که نشان دهنده پایداری کاتالیزگر در شرایط واکنش می باشد و هم در فعالیت آن جهت انجام واکنش و تهیه محصول ۴i تغییر موثری

جدول ۷ - تهیه محصول ۴f در شرایط و در حضور کاتالیزگرهای گوناگون.

ردیف	کاتالیزگر (گرم)	حلال واکنش	دمای واکنش (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)	مرجع
۱	GO@ABTZ.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (۰/۰۲)	بدون حلال	۷۰	۲۰	۹۵	کار حاضر
۲	CSC-SO <sub>3</sub> H (۰/۱)	بدون حلال	۱۲۵	۱۰	۹۱	[۶۸]
۳	SBF-MNPs (۰/۱)	بدون حلال	۶۰	۶۰	۸۷	[۶۱]
۴	(۰/۰۱۵)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @B(OSO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	بدون حلال	۹۰	۱۰	۹۴	[۲۱]
۵	(۰/۰۳) RGO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Cu(II)	بدون حلال	۱۲۰	۳۰	۹۱	[۲۰]
۶	Silica Sulfuric Acid (SSA, ۰/۰۲)	بدون حلال	دمای محیط	۹۶	۸۹	[۶۹]
۷	(۱۰w%) Activated Fuller's earth	بدون حلال	۱۱۰	۱۰	۹۱	[۷۰]
۸	S-PNP (0.05)	بدون حلال	۸۰	۳۰	۹۰	[۷۱]
۹	نانوذرات نقره (۰/۰۳)	اتانول	رفلاکس	۳۰	۹۶	[۷۲]



شکل ۱۳ - مکانیسم فرضی تهیه آمیدو آلکیل نفتول ۴a در حضور GO@ABTZ.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

زمان ۲۰ دقیقه که در این شرایط بازده محصول ۹۵ درصد بوده است. در ساختار این کاتالیزگر فلز استفاده نشده و سازگار با محیط زیست می باشد. غیر سمی بودن، قابلیت نگهداری، ارزان بودن، راحتی تهیه، بازیابی آسان و پایداری در دمای مناسب از مزایای این کاتالیزگر می باشد. همچنین سازگاری با محیط زیست، واکنش بدون حلال، عدم وجود محصولات جانبی، خالص سازی آسان و یک مرحله ایی بودن از مزایای روش مورد استفاده می باشد. با توجه به کارایی این کاتالیزگر در تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها این کاتالیزگر گزینه مناسبی جهت تهیه دیگر ترکیبات آلی و بطور کلی کاربرد در سنتز آلی می باشد.

### قدردانی

از دانشگاه پیام نور به دلیل حمایت های مالی و فراهم کردن زمینه پژوهشی تشکر و قدردانی می شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۱۳

و تنها ردیف های ۳ و ۶ دمای پایین تری دارند. از طرف دیگر مقایسه این کاتالیزگرها از نظر زمان مورد نیاز، ردیف های ۳، ۵، ۶، ۸ و ۹ زمان بالاتری را نشان می دهند و ردیف های ۲، ۴ و ۷ زمان کمتری را نشان می دهند. مقایسه از نظر بازده نیز تنها این کاتالیزگر بازده پایین تری از ردیف ۹ دارد و بازده بالاتری از دیگر کاتالیزگرها دارد. بطور کلی در مقایسه همزمان این کاتالیزگرها از جنبه های ساختار کاتالیزگر، مقدار مورد استفاده، دما، زمان و بازده واکنش به این نتیجه می رسیم که این کاتالیزگر از دیگر موارد کارایی بهتری دارد.

### نتیجه گیری

در این کار پژوهشی گرافن اکسید توسط ۲-آمینوبنزیازول عامل دار شد و محصول حاصل با اسید فسفریک واکنش داد. کاتالیزگر بدست آمده برای تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها بسیار موثر و کارآمد است. مقدار کاتالیزگر مورد استفاده جهت تهیه آمیدوآلکیل نفتول حاوی مشتق ۴-کلرو ۰/۰۲ گرم بود و دمای مورد استفاده ۷۰ درجه سانتیگراد در

### مراجع

- [1] Zimmerman J.B., Anastas P.T., Erythropel H.C., Leitner W., *Designing for a Green Chemistry Future, Science*, **367(6476)**: 397-400 (2020).
- [2] Sheldon R.A., *Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future, ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6(1)**: 32-48 (2018).
- [۳] صفایی م.، معینی مهر م.، سنتز چند جزئی مشتق های زانتن با استفاده از تانیک اسید و آلزینیک اسید به عنوان کاتالیست های طبیعی، شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۹: ۷۳-۸۶ (۱۳۹۹).
- [4] Rai V.K., Mahata S., Kashyap H., Singh M., Rai A., *Bio-Reduction of Graphene Oxide: Catalytic Applications of (Reduced) GO in Organic Synthesis, Curr. Organ. Synth.*, **17(3)**: 164-191 (2020).
- [۵] ژبانی م.، قاسمی شروانی ز.، کمالی س.، ساخت، بهینه سازی و ارزیابی الکتروکاتالیست آهن کبالت بر روی بستر گرافن در واکنش آزادسازی هیدروژن، شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۸: ۱۱۷-۱۲۵ (۱۳۹۸).
- [۶] حسینی س. ق.، خدادادی پور ز.، سنتز نانوکامپوزیت گرافن/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و بررسی فعالیت کاتالیستی آن بر رفتار سوختن آمونیوم پرکلرات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۷: ۷۱-۷۹ (۱۳۹۷).
- [۷] قاسمی میر ش.، حسینی زوارمحلله س.، حسن پور ف.، نبی پور ش.، حسگر آمپرومتری بیسفنول A بر پایه نانورقه های گرافنی دارای نانوذره های دو فلزی پلاتین-پالادیوم، شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۹: ۱۱۹-۱۳۲ (۱۳۹۹).
- [۸] پورستار مرجانی ا.، محمودیان م.، نوزاد ا.، محمدی ه.، اصلاح گرافن اکسید به روش پلیمریزاسیون درجا و استفاده از آن به عنوان نانوذره موثر در بهبود ویژگی های مکانیکی نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات، شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۸: ۴۳-۵۲ (۱۳۹۸).

- [۹] بهار س.، نوروزی آ.، سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت مغناطیسی گرافن-L آرژینین و کاربرد آن در استخراج و پیش تغلیظ کاتیون مس، شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۹: ۲۱-۳۲ (۱۳۹۹).
- [10] Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C., Perman J.A., Bourlinos A.B., Kim K.S., Zboril R., Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, *Chemical Reviews*, **116(9)**: 5464-5519 (2016).
- [11] Emami A., Ghafuri H., Kenari M.K., Maleki A., Investigating the Catalytic Performance of Graphene Oxide-Polyaniline-Lignosulfonate Nanocomposite in the Synthesis of Polysubstituted Pyridines via a Four-Component Reaction, *ChemistrySelect*, **3(23)**: 6349-6357 (2018).
- [12] Barrera E.G., dos Santos J.H., Designing Polyethylene Characteristics by Modification of the Support for FI Catalyst, *Molecular Catalysis*, **434**: 1-6 (2017).
- [13] Keane M.A., Catalytic Transformation of Waste Polymers to Fuel Oil, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, **2(3)**: 207-214 (2009).
- [14] Boudebbous K., Boulebd H., Boulcina R., Bendjeddou L., Bensouici C., Merazig H., Debache A., Synthesis, Crystal Structure, Biological Evaluation, Docking Study, and DFT Calculations of 1-Amidoalkyl-2-Naphthol Derivative, *Journal of Molecular Structure*, **1212**: 128179 (2020).
- [15] Abou-Elmagd W.S., Hashem A.I., Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols and Oxazine Derivatives with Study of Their Antibacterial and Antiviral Activities, *Med. Chem. Res.*, **22(4)**: 2005-2013 (2013).
- [16] Ghomi J.S., Zahedi S., Ghasemzadeh M.A., AgI Nanoparticles as a Remarkable Catalyst in the Synthesis of (Amidoalkyl) Naphthol and Oxazine Derivatives: An Eco-Friendly Approach, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **145(7)**: 1191-1199 (2014).
- [17] Boudebbous K., Boulebd H., Bensouici C., Harakat D., Boulcina R., Debache A., Synthesis, Docking Study and Biological Activities Evaluation of 1-Amidoalkyl-2-Naphthol Derivatives as Dual Inhibitors of Cholinesterase and  $\alpha$ -Glucosidase, *ChemistrySelect*, **5(19)**: 5515-5520 (2020).
- [18] Rahimizadeh R., Mobinikhaledi A., Moghanian H., Kashaninejad S. S., Design and Synthesis of Some New Biologically Active Amidoalkyl Naphthols in the Presence of Sulfonic Acid Functionalized Silica-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, *Res. Chem. Inter.*, **48(2)**: 607-627 (2022).
- [19] Bankar S.R., Shelke S.N., Nanomagnetite-Supported Molybdenum Oxide (Nanocat-Fe-Mo): An Efficient Green Catalyst for Multicomponent Synthesis of Amidoalkyl Naphthols, *Research on Chemical Intermediates*, **44(5)**: 3507-3521 (2018).
- [20] Kooti M., Karimi M., Nasiri E., A Novel Copper Complex Supported on Magnetic Reduced Graphene Oxide: An Efficient and Green Nanocatalyst for the Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthol Derivatives, *Journal of Nanoparticle Research*, **20(2)**: 1-14 (2018).
- [21] Li F., Zhang J., Wang L., Liu W., Yousif Q.A., Solvent-Free Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthol and 3-Amino-1-Phenyl-1H Benzo [f] Chromene-2-Carbonitrile Derivatives by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Enamine-B (OSO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> as an Efficient and Novel Heterogeneous Magnetic Nanostructure Catalyst, *Polish Journal of Chemical Technology*, **22(2)**: 9-19 (2020).

- [22] Hoseini Z., Davoodnia A., Khojastehnezhad A., Pordel M., [Phosphotungstic Acid Supported on Functionalized Graphene Oxide Nanosheets \(GO-SiC<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>PW\): Preparation, Characterization, and First Catalytic Application in the Synthesis of Amidoalkyl Naphthols](#), *Eurasian Chemical Communications*, **2(3)**: 398-409 (2020).
- [23] Ahmadi M., Moradi L., Sadeghzadeh M., [Solvent-Free Synthesis of Amidoalkyl Naphthols in the Presence of MWCNTs@SiO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>H as Effective Solid Acid Catalyst](#), *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **150(6)**: 1111-1119 (2019).
- [24] Abera D., Tesso H., Belay A., [Synthesis of Some Amidoalkyl Naphthol and Benzoxanthene Derivatives by Zinc Oxide Nanoparticles Catalyst Under Solvent-Free Condition and Evaluation of Their Antimicrobial and Antioxidant Activities](#), *Synthesis*, **11(7)**: 15-25 (2019).
- [25] Govindhan C., Nagarajan P.S., [2,6-Pyridinedicarboxylic Acid \(PDCA\) Catalyzed Improved Synthetic Approach for 1-Amidoalkyl Naphthols, Dihydropyrimidin-2 \(1H\)-ones and Bis-Indoles](#), *ChemistrySelect*, **6(33)**: 8716-8726 (2021).
- [26] Bahrami S., Jamehbozorgi S., Moradi S., Ebrahimi S., [Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthol Derivatives Using a Magnetic Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Hexamethylenetetramine-Supported Ionic liquid as a Catalyst Under Solvent-Free Conditions](#), *J. Chin. Chem. Soci.*, **67(4)**: 603-609 (2020).
- [27] Madankumar N., Pitchumani K., [β-Cyclodextrin-Monosulphonic Acid Catalyzed Efficient Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols](#), *ChemistrySelect*, **2(33)**: 10798-10803 (2017).
- [28] Dipake S.S., Gadekar S.P., Thombre P.B., Lande M.K., Rajbhoj A.S., Gaikwad S.T., [ZS-1 Zeolite as a Highly Efficient and Reusable Catalyst for Facile Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols Under Solvent-Free Conditions](#), *Catalysis Letters*, **151**: 1-16 (2021).
- [29] Hummers W.S., Offeman R.E., [Graphene Oxide](#), *Journal of the American Chemical Society*, **80**: 1339 (1958).
- [30] Santamaría-Juárez G., Gómez-Barojas E., Quiroga-González E., Sánchez-Mora E., Quintana-Ruiz M., Santamaría-Juárez J.D., [Safer Modified Hummers' Method for the Synthesis of Graphene Oxide with High Quality and High Yield](#), *Mater. Res. Express*, **6(12)**: 125631 (2020).
- [31] Priyadarshini E., Pradhan N., Sukla L.B., Panda P.K., [Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles Using Aspergillus Terreus IF0 and Its Antibacterial Potential Against Gram Negative Pathogenic Bacteria](#), *Journal of Nanotechnology*, **2014**: 1-9 (2014).
- [32] Errahali M., Gatti G., Tei L., Canti L., Fraccarollo A., Cossi M., Marchese L., [Understanding Methane Adsorption in Porous Aromatic Frameworks: An FTIR, Raman, and Theoretical Combined Study](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **118(19)**: 10053-10060 (2014).
- [33] Guan L., Xu H., Huang D., [The Investigation on States of Water in Different Hydrophilic Polymers by DSC and FTIR](#), *Journal of Polymer Research*, **18(4)**: 681-689 (2011).
- [34] Kvarnström C., Petr A., Damlin P., Lindfors T., Ivaska A., Dunsch L., [Raman and FTIR Spectroscopic Characterization of Electrochemically Synthesized Poly \(Triphenylamine\), PTPA](#), *Journal of Solid State Electrochemistry*, **6(8)**: 505-512 (2002).

- [35] Yao S.F., Chen X.T., Ye H.M., Investigation of Structure and Crystallization Behavior of Poly (Butylene Succinate) by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, **121(40)**: 9476-9485 (2017).
- [36] Dunkhunthod B., Thumanu K., Eumkeb G., Application of FTIR Microspectroscopy for Monitoring and Misdiscrimination of the Anti-Adipogenesis Activity of Baicalein in 3T3-L1 Adipocytes, *Vibrational Spectroscopy*, **89**: 92-101 (2017).
- [37] Jin S., Qian L., Qiu Y., Chen Y., Xin F., High-Efficiency Flame Retardant Behavior of Bi-DOPO Compound with Hydroxyl Group on Epoxy Resin, *Polymer Degradation and Stability*, **166**: 344-352 (2019).
- [38] Das P.K., Mohapatra R.K., Patjoshi S.B., El-ajaily M.M., Dash D.C., Synthesis, Spectral Characterization and Antimicrobial Studies of Transition Metal Complexes of Benzothiazole Based Schiff Bases, *Asian Journal of Chemistry*, **30(12)**: 2608-2614 (2018).
- [39] Mary Y.S., Varghese H.T., Panicker C.Y., Ertan T., Yildiz I., Temiz-Arpaci O., Vibrational Spectroscopic Studies and Ab initio Calculations of 5-Nitro-2-(p-Fluorophenyl) Benzoxazole, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71(2)**: 566-571 (2008).
- [40] Tawiah B., Yu B., Yuen R.K., Hu Y., Wei R., Xin J.H., Fei B., Highly Efficient Flame Retardant and Smoke Suppression Mechanism of Boron Modified Graphene Oxide/Poly (Lactic acid) Nanocomposites, *Carbon*, **150**: 8-20 (2019).
- [41] Baran N.Y., Generation and Characterization of Palladium Nanocatalyst Anchored on a Novel Polyazomethine Support: Application in Highly Efficient and Quick Catalytic Reduction of Environmental Contaminant Nitroarenes, *Journal of Molecular Structure*, **1220**: 128697 (2020).
- [42] Hirashima Y., Sato H., Suzuki A., ATR-FTIR Spectroscopic Study on Hydrogen Bonding of Poly (N-Isopropylacrylamide-Co-Sodium Acrylate) Gel, *Macromolecules*, **38(22)**: 9280-9286 (2005).
- [43] Li R.W., Ventura L., Gruber J., Kawano Y., Carvalho L.R., A Selective Conductive Polymer-Based Sensor for Volatile Halogenated Organic Compounds (VHOC), *Sensors and Actuators B: Chemical*, **131(2)**: 646-651 (2008).
- [44] Kojio K., Nakashima S., Furukawa M., Microphase-Separated Structure and Mechanical Properties of Norbornane Diisocyanate-Based Polyurethanes, *Polymer*, **48(4)**: 997-1004 (2007).
- [45] Wang F., Liao Q., Chen K., Pan S., Lu M., The Crystallization and FTIR Spectra of ZrO<sub>2</sub>-Doped 36Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-54P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses and Crystalline Compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, **611**: 278-283 (2014).
- [46] Hakiri R., Ameer I., Abid S., Derbel N., Synthesis, X-ray Structural, Hirshfeld Surface Analysis, FTIR, MEP and NBO Analysis Using DFT Study of a 4-Chlorobenzylammonium Nitrate (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sup>+</sup>(NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, *Journal of Molecular Structure*, **1164**: 486-492 (2018).
- [47] Samouhos M., Tsakiridis P., One-Step Synthesis of Amino-Functionalized Carbon Nanoparticles and Their Dispersion in Graphene Oxide. A Physicochemical Study, *Mater. Lett.*, **254**: 133-136 (2019).

- [48] Chen M., Chen Y., Zhou X., Lu B., He M., Sun S., Ling X., [Improving Water Resistance of Soy-Protein Wood Adhesive by Using Hydrophilic Additives](#), *BioResources*, **10(1)**: 41-54 (2015).
- [49] Khiabani A.B., Rahimi S., Yarmand B., Mozafari M., [Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide on Plasma Electrolytic Oxidized-Magnesium Implants for Bone Tissue Engineering Applications](#), *Materials Today: Proceedings*, **5(7)**: 15603-15612 (2018).
- [50] Vimala P.P., Mathew L., [Biodegradation of Polyethylene Using Bacillus Subtilis](#), *Procedia Technology*, **24**: 232-239 (2016).
- [51] Baig N., Shetty S., Moustafa M.S., Al-Mousawi S., Alameddine B., [Selective Removal of Toxic Organic Dyes Using Tröger Base-Containing Sulfone Copolymers Made from a Metal-Free Thiol-Yne Click Reaction Followed by Oxidation](#), *RSC Advances*, **11(34)**: 21170-21178 (2021).
- [52] Asensio J.A., Borrós S., Gómez-Romero P., [Proton-Conducting Polymers based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles](#), *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, **40(21)**: 3703-3710 (2002).
- [53] Qin Z.H., Chen H., Yan Y.J., Li C.S., Rong L.M., Yang X.Q., [FTIR Quantitative Analysis Upon Solubility of Carbon Disulfide/N-Methyl-2-pyrrolidinone Mixed Solvent to Coal Petrographic Constituents](#), *Fuel Processing Technology*, **133**: 14-19 (2015).
- [54] Zhang Q., He Y., Chen X., Hu D., Li L., Yin T., Ji L., [Structure and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-Graphene Oxide Intercalated Composite](#), *Chinese Science Bulletin*, **56(3)**: 331-339 (2011).
- [55] Cong H.P., He J.J., Lu Y., Yu S.H., [Water-Soluble Magnetic-Functionalized Reduced Graphene Oxide Sheets: In Situ Synthesis and Magnetic Resonance Imaging Applications](#), *Small*, **6(2)**: 169-173 (2010).
- [56] Zhang F., Jin J., Zhong X., Li S., Niu J., Li R., Ma J., [Pd Immobilized on Amine-Functionalized Magnetite Nanoparticles: A Novel and Highly Active Catalyst for Hydrogenation and Heck Reactions](#), *Green Chemistry*, **13(5)**: 1238-1243 (2011).
- [57] Xiao R., Yang W., Cong X., Dong K., Xu J., Wang D., Yang X., [Thermogravimetric Analysis and Reaction Kinetics of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis](#), *Energy*, **201**: 117537 (2020).
- [58] Jaikumar A., Kandlikar S.G., Gupta A., [Pool Boiling Enhancement through Graphene and Graphene Oxide Coatings](#), *Heat Transfer Engineering*, **38(14-15)**: 1274-1284 (2017).
- [59] Zhang Q., Gao Y.H., Qin S.L., Wei H.X., [Facile One-Pot Synthesis of Amidoalkyl Naphthols and Benzopyrans Using Magnetic Nanoparticle-Supported Acidic Ionic Liquid as a Highly Efficient and Reusable Catalyst](#), *Catalysts*, **7(11)**: 351 (2017).
- [60] Torabi M., Yarie M., Zolfigol M.A., Azizian S., [Magnetic Phosphonium Ionic Liquid: Application as a Novel Dual Role Acidic Catalyst for Synthesis of 2'-Aminobenzothiazolomethylnaphthols and Amidoalkyl Naphthols](#), *Research on Chemical Intermediates*, **46(1)**: 891-907 (2020).
- [61] Ghorbani F., Kiyani H., Pourmousavi S.A., Ajloo D., [Solvent-Free Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols Using Magnetic Nanoparticle-Supported 2-\(\(\(4-\(1-Iminoethyl\) Phenyl\) Imino\) Methyl\) Phenol Cu \(II\) or Zn \(II\) Schiff Base Complexes](#), *Res. Chem. Inter.*, **46(6)**: 3145-3164 (2020).



- [62] Rostami E., Hamidi Zare S., [Double Brønsted Acidic Media Immobilized on Carbonized Sugarcane Bagasse \(CSCB\) as a New and Efficient Solid Acid Catalyst for the Synthesis of Coumarins, Dicomarols and Xanthenes](#), *ChemistrySelect*, **4(45)**: 13295-13303 (2019).
- [63] Sapkal S.B., Shelke K.F., Madje B.R., Shingate B.B., [Shingare M.S., 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Hydrogen Sulphate Promoted One-Pot Three-Component Synthesis of Amidoalkyl Naphthols](#), *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **30(12)**: 2887-2889 (2009).
- [64] Dorehgirae A., Khabazzadeh H., Saidi K., [Heteropoly Acid Catalyzed Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols in the Presence of Molten Tetraethylammonium Chloride](#), *Arkivoc*, **7**: 303-310 (2009).
- [65] Safari J., Zarnegar Z., [Ultrasound Mediation for One-Pot Multi-Component Synthesis of Amidoalkyl Naphthols Using New Magnetic Nanoparticles Modified by Ionic Liquids](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **21(3)**: 1132-1139 (2014).
- [66] Supal A.R., Gokavi G.S., [An Environmentally Benign Three Component One-Pot Synthesis of Amidoalkyl Naphthols Using  \$H\_4SiW\_{12}O\_{40}\$  as a Recyclable Catalyst](#), *Journal of Chemical Sciences*, **122(2)**: 189-192 (2010).
- [67] Khabazzadeh H., Saidi K., Seyedi N., [Cu-Exchanged Heteropoly Acids as Efficient and Reusable Catalysts for Preparation of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols](#), *J. Chem. Sci.*, **121(4)**: 429-433 (2009).
- [68] Narayanan D.P., Cherikallinmel S.K., Sankaran S., Narayanan B.N., [Functionalized Carbon Dot Adorned Coconut Shell Char Derived Green Catalysts for the Rapid Synthesis of Amidoalkyl Naphthols](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **520**: 70-80 (2018).
- [69] Srihari G., Nagaraju M., Murthy M.M., [Solvent-Free One-Pot Synthesis of Amidoalkyl Naphthols Catalyzed by Silica Sulfuric Acid](#), *Helvetica Chimica Acta*, **90(8)**: 1497-1504 (2007).
- [70] Rekunge D.S., Bendale H.S., Chaturbuj G.U., [Activated Fuller's Earth: an Efficient, Inexpensive, Environmentally Benign, and Reusable Catalyst for Rapid Solvent-Free Synthesis of 1-\(Amido/Amino\) Alkyl-2-Naphthols](#), *Mona. für Chem.-Chem. Mon.*, **149(11)**: 1991-1997 (2018).
- [71] Pourmousavi S.A., Moghimi P., Ghorbani F., Zamani M., [Sulfonated Polynaphthalene as an Effective and Reusable Catalyst for the One-Pot Preparation of Amidoalkyl Naphthols: DFT and Spectroscopic Studies](#), *Journal of Molecular Structure*, **1144**: 87-102 (2017).
- [72] Hakimi F., [Silver nanoparticles: an Efficient and Versatile Reagent for the Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols](#), *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **47(7)**: 994-998 (2017).