

# پیروکلر استرانسیوم آرسنات و نمونه دوپه شده آن ( $Sr_2As_2Eu_xO_{7+\delta}$ ) به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن قابل بازیافت در سنتز تک ظرفی، سه جزئی مشتق‌های ۲-آمینو-۴H-کرومن تحت تابش ریزموج

لیلا کافی احمدی\*

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

شاهین خادمی نیا

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

احمد پورستار مرجانی

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

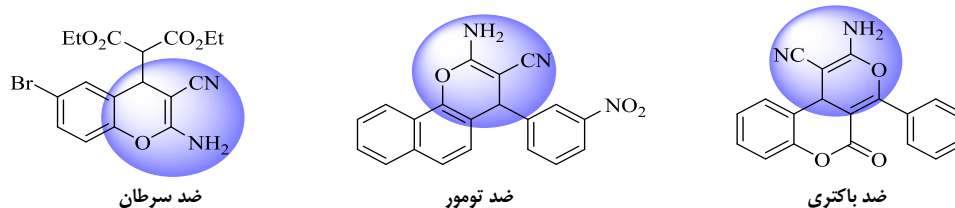
**چکیده:** در این مقاله روشی بسیار موثر برای سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۴H-کرومن گزارش شده است، طی واکنش تراکمی تک ظرفی، سه جزئی بین آلدئیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و  $\beta$ -نفتول در حضور حلال سازگار با محیط زیست آب و تحت تابش ریزموج با استفاده از نانوکاتالیست‌های ناهمگن  $Sr_2As_2O_7$  و  $Sr_2As_2Eu_xO_{7+\delta}$  به دست آمدند. این اولین گزارش استفاده از کاتالیست‌های مذکور در زمینه سنتز مشتق‌های کرومن می‌باشد. این کاتالیست‌ها با استفاده از روش سولوترمال در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت سنتز شدند و توسط تکنیک‌های گوناگون از جمله، EDX, UV-Vis, PXRD, FTIR, FESEM مورد شناسایی قرار گرفتند. برای انجام واکنش کاتالیستی شرایط واکنش بهینه شده و مشخص گردید زمانی که ۱۵ میلی گرم کاتالیست، حلال آب و زمان تابش ریزموج ۶ دقیقه در واکنش نمونه به کار گرفته شود، بازده بالاتری به دست می‌آید. بررسی‌ها نشان داد که آلدئیدهای آروماتیک حاوی گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده می‌توانند محصولات مربوطه را تولید کنند اما بازده واکنش با آلدئیدهای دارای گروه‌های الکترون کشنده بیشتر است (۹۹-۹۷ درصد). کاتالیست‌های سنتز شده را می‌توان به آسانی بازیافت کرد و ۴ بار بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیستی، آنها را مورد استفاده مجدد قرار داد. بعد از مرحله چهارم بازده واکنش برای نمونه بدون دوپه ۷۱ درصد و برای نمونه دوپه شده ۷۳ درصد بدست آمد. استفاده از حلال سازگار با محیط زیست، زمان کوتاه واکنش، جلدسازی آسان و تولید محصولات با بازده بالا از محاسن این روش می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:**  $Sr_2As_2O_7$ ،  $Sr_2As_2Eu_xO_{7+\delta}$ ، کاتالیست، تابش ریزموج، مشتق‌های ۲-آمینو-۴H-کرومن.

**KEYWORDS:**  $Sr_2As_2O_7$ ,  $Sr_2As_2Eu_xO_{7+\delta}$ , catalyst, microwave irradiation, 2-amino-4H-chromene derivatives.

\*E-mail: l.kafiahmadi@urmia.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات



شکل ۱. نمونه ای از مشتق‌های کروموفور حاوی فعالیت زیستی

## مقدمه

ناجور حلقه‌های، دارای حلقه‌ی ۴H-کرومنی دسته مهمی از ترکیب-هایی هستند که فعالیت‌های زیستی از قبیل ضد باکتریایی، ضد سرطانی، ضد انعقادی، ضد توموری و ضد التهابی را از خود نشان می‌دهند [۱-۳]. (شکل ۱)

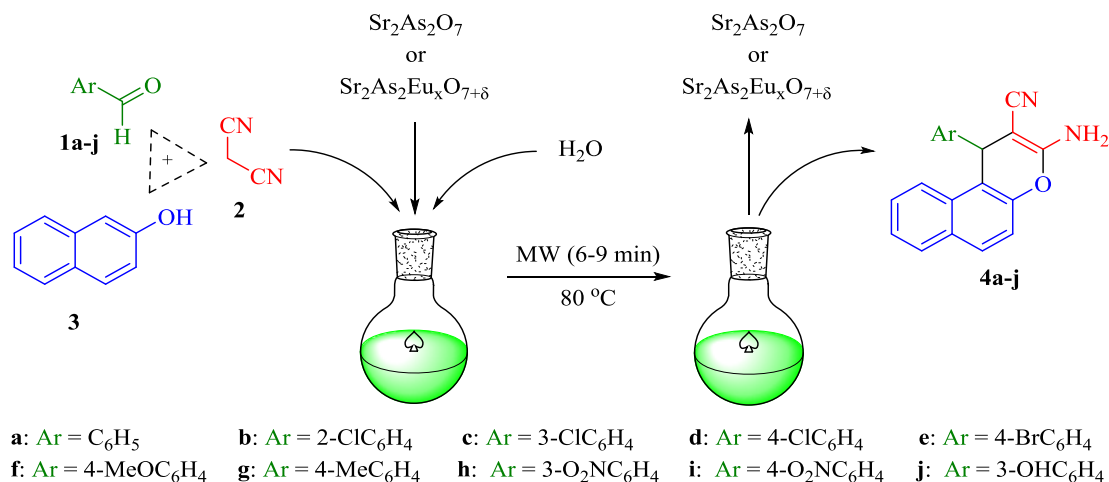
روش‌های بسیاری برای سنتز مشتق‌های کروموفور گزارش شده که در تعدادی از این روش‌ها، زمان واکنش طولانی، دما بالا، بازده پایین، استفاده از حلال‌های آلی و کاتالیست‌های گران قیمت و عدم امکان بازیافت کاتالیزورها دیده می‌شود. در کنار پارامترهایی که واکنش را تحت تاثیر قرار می‌دهند، ماهیت کاتالیست نقش مهمی در بازده واکنش و انتخاب‌گری ایفا می‌کند. در سال‌های اخیر، به ویژه استفاده از نانوکاتالیست‌ها بسیار مورد توجه بوده است [۴-۶]. کاتالیست‌های گوناگونی مانند [۷]  $TiCl_4$ ، متان سولفونیک اسید [۸]،  $InCl_3$  [۹]، تترامیل گوانیدین [۱۰]، پتاسیم فتالیمید-N-اکسید [۱۱]، نانوذرات  $Fe_3O_4$  [۱۲]، Mg-Al hydrotalcite [۱۳]،  $Ag/Fe_3O_4@starch$  [۱۴] و ... برای واکنش تولید ترکیب‌ها ذکر شده گزارش شده‌اند، بررسی‌ها نشان می‌دهد که تاکنون گزارشی در مورد استفاده از  $Sr_2As_2O_7$  دوپه شده آن در سنتز مشتق‌های کروموفور گزارش نشده است. امروزه استفاده از ابزارهای سبز مانند ریزموج یا اولتراسونیک که تکنیک‌های جدیدی برای فعال سازی واکنش دهنده‌ها محسوب می‌شوند در سنتز ترکیب‌های آلی بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش‌ها بازده واکنش بالا، زمان واکنش کوتاه، شرایط ملایم، مزیت‌های محیطی و اقتصادی و همچنین ساده بودن مراحل انجام کار دیده می‌شود. اکسیدهای فلزی مختلط به دلیل کاربرد آنها به عنوان کاتالیست [۱۵]، الکترولیت‌های جامد [۱۶] و تخریب رنگ‌های آلی [۱۷]، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. ترکیب  $A_2B_2O_7$  که پیروکسر نیز نامیده می‌شود یک اکسید فلزی مختلط است که در آن A کاتیون با اندازه متوسط تا بزرگ و B کاتیون به صورت هشت وجهی کنوردینه شده و بار زیاد می‌باشد [۱۸]. این ترکیبات ویژگی‌های فیزیکی جالبی شامل رفتار الکتریکی، مغناطیسی، نوری، دی‌الکتریکی و کاتالیستی دارند. همچنین آنها رفتار پیزوالکتریکی،

فرومغناطیسی نیز از خود نشان می‌دهند. برخی از ساختارهای پیروکسر هدایت یونی بالایی را که مورد نیاز برای یک الکترولیت است دارا می‌باشند. این رفتارها مربوط به حضور حفره می‌باشد که ویژگی ساختاری اینگونه مواد است. از میان مواد  $A^IIAs^VO$  که A یک عنصر قلیایی خاکی است،  $Sr_2As_2O_7$  در کارهای پژوهشی بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته است. گزارش شده که استرانسیوم پیروآرسنات در سیستم کریستالی تتراگونال با گروه فضایی  $P4_3$  و  $P4_1$  کریستالیزه می‌شود [۱۹-۲۱].

اما به تازگی سیستم کریستالی منوکلینیک با گروه فضایی  $P2_1$  با پارامترهای شبکه  $a = 5.34918 \text{ \AA}$ ،  $b = 11.32062 \text{ \AA}$ ،  $c = 8.20518 \text{ \AA}$  و  $\beta = 91.313^\circ$  نیز توسط گروه پژوهشی ما گزارش شده است [۱۷]. تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر سنتز نمونه‌های استرانسیوم آرسنات دوپه شده با یون‌های فلزی در مقالات مشاهده نشده است که در این کار به طور موفقیت آمیز نمونه  $Sr_2As_2O_7$  دوپه شده با یون‌های  $Eu^{3+}$  سنتز شده است. این ترکیب‌ها با روش‌های گوناگونی همچون حالت جامد [۲۲]، هیدروترمال [۲۳] و سولوترمال [۲۴] سنتز شده‌اند. در کار پژوهشی حاضر سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۴H-کروموفور در حضور نانوذرات  $Sr_2As_2O_7$  و نمونه دوپه شده آن با  $Eu^{3+}$  (سنتز شده به روش سولوترمال در حلال آب و اتانول با نسبت ۱:۱) با استفاده از تابش ریزموج گزارش شده است. (شمای ۱)

## بخش تجربی

الگوهای پراش اشعه ایکس (PXRD) نمونه‌ها با دستگاه دیفرآکترمتر اشعه ایکس پودری (D5000 (Siemens AG, Munich, Germany) با استفاده از تابش  $CuK\alpha$  ثبت شدند. آنالیز ریتولد توسط نرم افزار Fullprof انجام شد. پارامتر شبکه، فاکتور باقیمانده ( $R_f$ )، فاکتور باقیمانده براگ ( $R_{Bragg}$ )، خوب بودن برازش ریتولد ( $\chi^2$ ) و نوع فاز کریستالی از طریق آنالیز ریتولد مشخص گردید. ریخت شناسی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی Hitachi FE-SEM model S-4160 تعیین شد. نقاط ذوب نمونه‌های پودری در لوله موین با استفاده از دستگاه نقطه ذوب



شمای ۱. مسیر سنتز مشتق های ۲-آمینو-۴H-کرومن با استفاده از کاتالیست های  $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$  و  $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{Eu}_x\text{O}_{7+\delta}$

### سنتز سولوترمال $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{Eu}_x\text{O}_{7+\delta}$

ابتدا ۱ میلی مول (۰/۲۱۲ گرم) از استرانسیوم نیترات  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (۲۱۱/۶۲ g/mol = جرم مولکولی)، ۱ میلی مول (۰/۱۹۸ گرم) از  $\text{As}_2\text{O}_3$  (۱۹۷/۸۷ g/mol = جرم مولکولی) و ۰/۱ گرم از  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  در آب مقطر (۱۰ mL) و اتانول مطلق (۱۰ mL) مخلوط گردیده و بهمزده شد. بعد از افزایش ۱۰ قطره محلول پتاسیم هیدروکسید، pH محلول در عدد ۱۲ تثبیت گردید. محلول حاصل شده به مدت ۱ ساعت در همزن مکانیکی و سپس به مدت نیم ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت و سرانجام ترکیب وارد دستگاه اتوکلاو شد و به مدت ۲۴ ساعت در آن و در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. بعد از مدت زمان یاد شده، اتوکلاو توسط آب تا دمای اتاق سرد و پس از صاف کردن با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و در کوره به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد. (بازده ۹۳ درصد)

### روش عمومی برای سنتز مشتق های ۲-آمینو-۴H-کرومن تحت تابش ریزموج

مخلوطی از آلدهیدها (۱ میلی مول)، مالونونیتریل (۱ میلی مول) و  $\beta$ -نفтол (۱ میلی مول) و کاتالیست (۱۵ میلی گرم) در یک بالن ته صاف ریخته شد و ۱۰ میلی لیتر آب به آنها اضافه گردید. روی بالن با شیشه ساعت پوشانده شد و سپس تحت تابش ریزموج با قدرت ۱۶۰۰ وات در دمای ۸۰ °C به مدت زمان مناسب قرار گرفت. پیشرفت واکنش با کمک کروماتوگرافی لایه نازک (حلال اتیل استات: هگزان به نسبت ۳:۲) کنترل گردید. پس از کامل شدن واکنش، رسوب تشکیل شده در اتانول داغ حل شد و سپس صاف گردید (محلول زیر صافی حاوی محصول های مورد نظر و ماده باقی مانده

Philip Harris C4954718 گرفته شد. تمامی محصول های حاصل از واکنش کاتالیستی با مقایسه نقاط ذوب آنها با نقاط ذوب گزارش شده در مقالات شناسایی شدند. طیف FTIR با استفاده از قرص KBr توسط دستگاه Thermo Nicolet Nexus 670 ثبت گردید. اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل UV-1650 PC (Shimadzu, Japan) برای ثبت طیف های جذبی به کار گرفته شد. واکنش ها تحت شرایط تابش ریزموج در آن ریزموج Milestone و با قدرت ۱۶۰۰ وات در دمای ۸۰ °C انجام گرفت.

### سنتز سولوترمال $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$

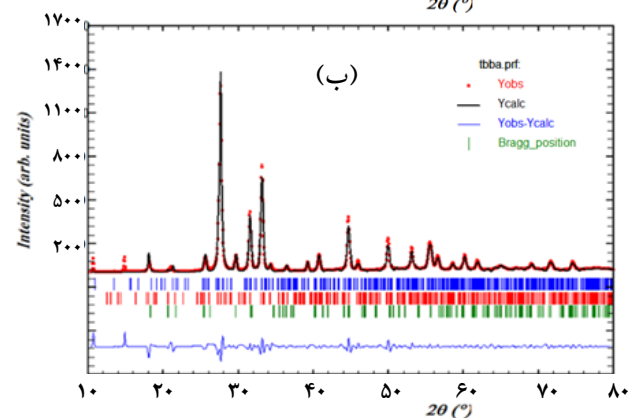
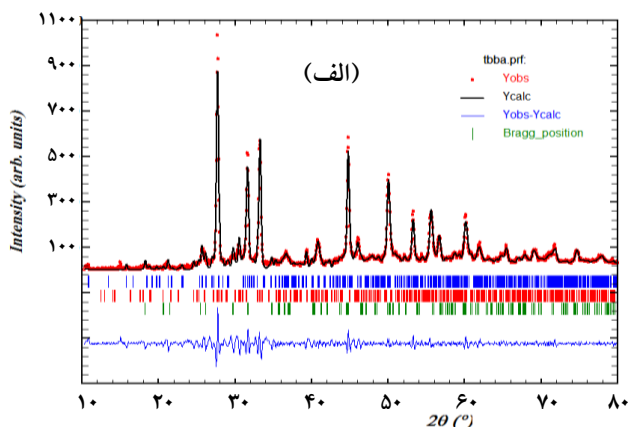
برای سنتز این ترکیب، ۱ میلی مول (۰/۲۱۲ گرم) از استرانسیوم نیترات  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (۲۱۱/۶۲ g/mol = جرم مولکولی) و ۱ میلی مول (۰/۱۹۸ گرم) از  $\text{As}_2\text{O}_3$  (۱۹۷/۸۷ g/mol = جرم مولکولی) به ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر اتانول اضافه گردید (pH محلول ۵ می باشد). محلول به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم زده شد. سپس حجم مشخصی از KOH (۴ مولار) به محلول در حال همزدن اضافه شد و مقدار pH در ۱۲ تثبیت گردید. محلول حاصل دوباره ۱۵ دقیقه همزده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق تحت تابش امواج اولتراسونیک قرار گرفت. محلول نهایی به اتوکلاو منتقل شد و در آن در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت تحت حرارت دهی قرار گرفت. وقتی که زمان واکنش کامل گردید با افزایش آب تا دمای اتاق سرد گردید. پودر سفید رنگ به دست آمده با آب مقطر شستشو داده شده و در ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. (بازده ۹۱ درصد)

جدول ۱- داده‌های پارامترهای سلولی، حجم سلول واحد،  $\beta$  (زاویه بین دو بردار a و c در سلول واحد مونوکلینیک)، فاصله بین صفحه‌ای نمونه‌های سنتز شده

نمونه	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\beta^\circ$	$\delta$ (Å)	D (nm)
Sr <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	۵/۳۶	۱۱/۱۹	۸/۱۶	۴۸۹/۳۰	۹۱/۲۸	۳/۱۸	۲۲
Sr <sub>2</sub> As <sub>2</sub> Eu <sub>x</sub> O <sub>7+δ</sub>	۵/۳۳	۱۱/۲۲	۸/۱۹	۴۸۹/۶۵	۹۱/۳۱	۳/۱۷	۲۴

جدول ۲- داده‌های آنالیز ریتولد، شدت فاز اصلی، اندازه کریستالی، دانسیته جابجایی و درصد فازهای گوناگون

نمونه	R <sub>F</sub>	R <sub>B</sub>	$\chi^2$	شدت فاز مونوکلینیک	$\delta$ (lines/m <sup>2</sup> )	$\epsilon$	تتراگونال (%)	مونوکلینیک (%)	SrCO <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sr <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	۱/۰۸	۲/۱۴	۲/۵۶	۸۶۰	۰/۰۰۲۰۶	۱/۱۱	۵	۸۹	۶	-
Sr <sub>2</sub> As <sub>2</sub> Eu <sub>x</sub> O <sub>7+δ</sub>	۰/۹۴	۱/۹۷	۱/۳۶	۱۳۵۰	۰/۰۰۱۷۳	۱/۱۰	-	۹۲	۳	۵



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس و آنالیز ریتولد نمونه Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (الف) و Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>7+δ</sub> (ب)

در این جدول حجم سلول واحد (V) توسط معادله ۱ برای سیستم کریستالی مونوکلینیک محاسبه شده است.

$$V = a.b.c.\sin(\beta) \quad (1)$$

همانطور که از داده‌های مربوط به حجم سلول واحد در جدول ۱ مشخص است با دوپه شدن Eu<sup>3+</sup> به سیستم کریستالی حجم سلول واحد تغییر زیادی نمی‌کند.

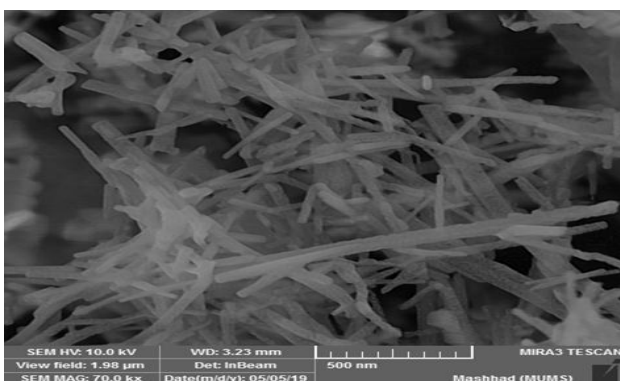
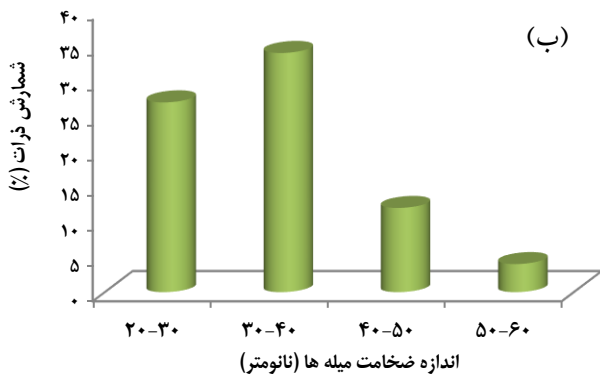
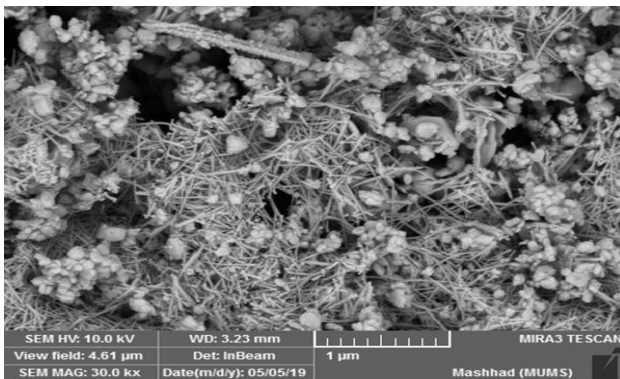
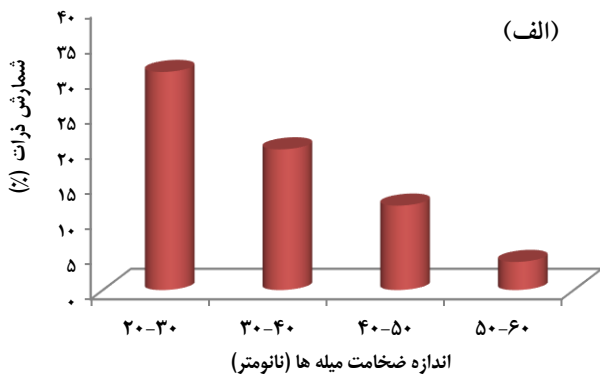
در صافی حاوی کاتالیست است) و دوباره در اتانول نوبلور شد (بازده ۹۸-۷۸ درصد). کاتالیست نامحلول در اتانول شستشو داده شد و خشک گردید.

## بحث و نتیجه‌گیری

### آنالیزهای PXRD

جهت انجام کار کاتالیستی بر روی سنتز مشتق‌های کرومن ابتدا لازم است که کاتالیست‌های سنتز شده مورد شناسایی و تایید قرار گیرند. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در محدوده ۲θ برابر با ۱۰-۸۰ در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در شکل ۲ نشان داده شده است. آنالیز ساختاری توسط برنامه Fullprof و با به‌کارگیری فاکتور مقیاس ثابت انجام شده است. خطوط قرمز رنگ شدت تجربی و خطوط سیاه داده‌های محاسباتی می‌باشند. خط آبی نیز اختلاف بین شدت محاسباتی و تجربی را نشان می‌دهد. موقعیت انعکاس‌های براگ نیز توسط میله‌های آبی، قرمز و سبز مشخص شده است. نتایج نشان می‌دهند که نمونه Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> دارای فاز اصلی مونوکلینیک با گروه فضایی P2<sub>1</sub> (۸۹ درصد)، تتراگونال (۵ درصد) و SrCO<sub>3</sub> (۶ درصد) و نمونه Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>7+δ</sub> دارای فاز اصلی مونوکلینیک با گروه فضایی P2<sub>1</sub> (۹۲ درصد)، SrCO<sub>3</sub> (۳ درصد) و As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (۵ درصد) می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد خلوص فاز کریستالی مونوکلینیک با دوپه شدن Eu<sup>3+</sup> افزایش پیدا کرده است. علاوه بر این دیده می‌شود که با دوپه شدن Eu<sup>3+</sup> ماهیت کریستالی ماده حاصل به طور چشمگیری افزایش یافته است.

داده‌های موجود در جدول‌های ۱ و ۲ بعضی از پارامترهای کریستالوگرافی نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل ۳. تصاویر FESEM به همراه پروفایل توزیع اندازه ضخامت میله های نمونه های Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (الف) و Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>7+δ</sub> (ب)

داده های اندازه ذرات (D) نمونه سنتز شده توسط معادله ۲ با استفاده از پارامترهای به دست آمده از آنالیز ریتولد محاسبه و در جدول ۱ گزارش شده است:

$$D = K\lambda/B_{1,2}CO \quad (۲)$$

دانسیته جابجایی ( $\delta$ ) نیز از معادله ۳ محاسبه شده که به تعداد نقص های بلور مربوط می شود.

$$\delta = 1/D^2 \quad (۳)$$

همانطور که داده ها نشان می دهد با افزایش خلوص فاز مونوکلینیک دانسیته جابجایی کاهش یافته است. داده های فاصله بین صفحه ای نمونه به دست آمده توسط معادله براگ محاسبه و با داده های محاسبه شده برای سیستم های کریستالی مونوکلینیک که از معادله ۴ به دست می آید مقایسه گردید:

$$= \left( \frac{1}{a^2} + \frac{4}{c^2} + \frac{0.184}{ac} \right) \frac{1}{d^2} \quad (۴)$$

مقادیر  $\epsilon$  (تنش) نیز در جدول توسط معادله ۵ محاسبه شده است:

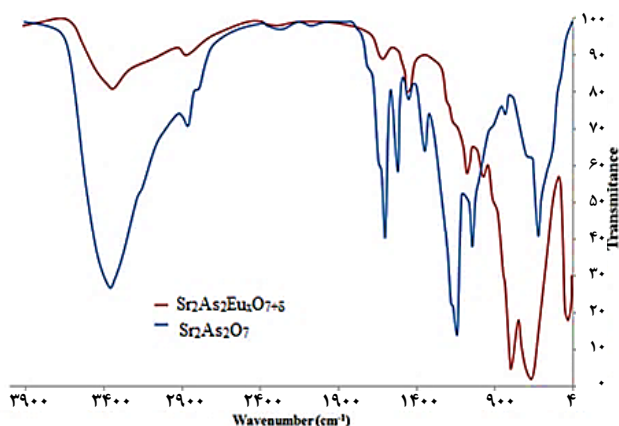
$$\epsilon = \beta_{hkl} \cos \theta / 4 \quad (۵)$$

داده ها نشان داد که فرآیند دوپه شدن نتوانسته تنش قابل ملاحظه ای در سیستم کریستالی ایجاد کند.

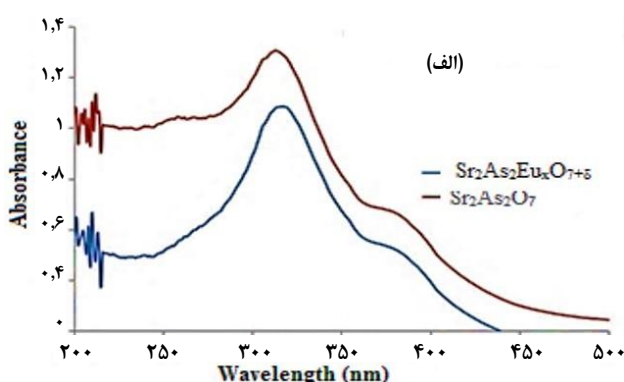
### آنالیز ریخت شناسی

شکل ۳، تصاویر FESEM را به همراه پروفایل توزیع اندازه ضخامت میله ها که با نرم افزار اندازه گیری رسم شده، نشان می دهد. همانطور که دیده می شود ریخت شناسی نمونه استرانسیوم آرسنات بدون دوپه مخلوطی از توده ها و میله است که تاییدکننده وجود مخلوطی از فازهای مونوکلینیک، تتراگونال و فاز ناخالص است. در حالی که با دوپه شدن  $Eu^{3+}$  در سیستم کریستالی ریخت شناسی میزان حضور ذرات توده ای کاهش یافته و میله های با طول زیاد افزایش یافته اند که این مورد می تواند به دلیل افزایش درصد خلوص فاز کریستالی مونوکلینیک باشد.

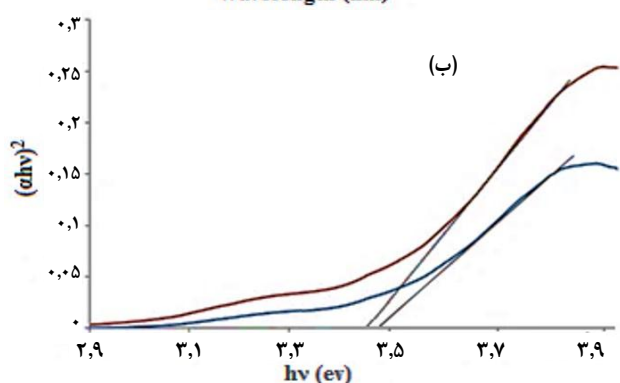
آنالیز EDS نمونه های سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. در این طیف ها عناصر As, Sr, O, Eu علامت گذاری شده اند. شکل ۴-ب تاییدکننده ورود یون های  $Eu^{3+}$  به سیستم کریستالی استرانسیوم آرسنات می باشد.



شکل ۵- طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده



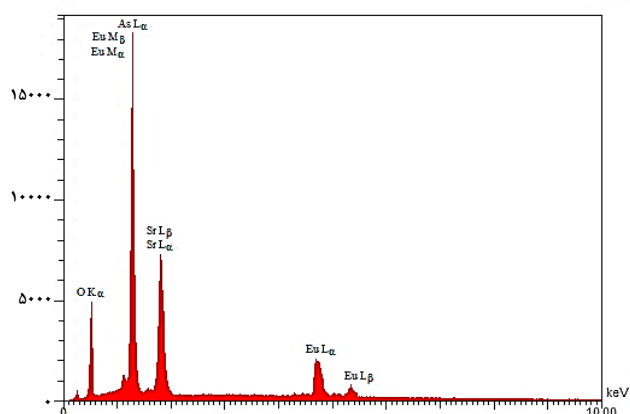
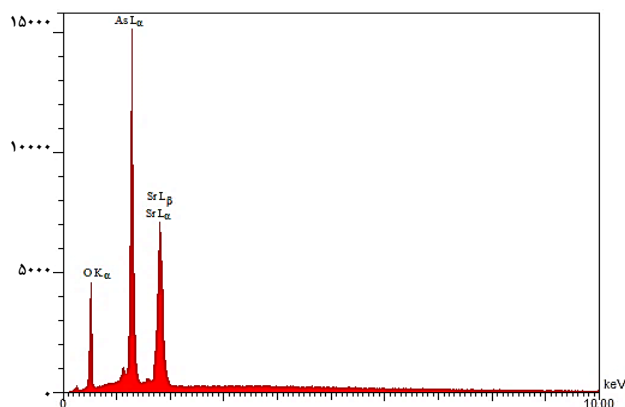
(الف)



(ب)

شکل ۶- طیف UV-Vis (الف) و انرژی‌های باند گپ مستقیم (ب)

ضریب جذب و انرژی فوتون ورودی توسط رابطه  $(ahv)^2 = A(hv - E_g)$  نشان داده می‌شود که در این رابطه  $A$  و  $E_g$  به ترتیب مقدار ثابت و انرژی باند گپ مستقیم می‌باشد. پارامتر  $\alpha$  ضریب جذب می‌باشد [۲۸]. برای اندازه‌گیری انرژی باند گپ مستقیم، قسمت خطی منحنی به محور انرژی برون یابی می‌شود. شکل ۶-ب، نشان می‌دهد که نمونه‌ها ساختارهایی با باند گپ قوی در حدود ۳/۵ eV دارند. داده‌ها نشان می‌دهند که افزودن یوروپوم در ساختار کریستالی سبب کاهش جزئی در میزان باند گپ شده است.



شکل ۴- طیف‌های EDS نمونه Sr2As2O7 (الف) و Sr2As2Eu7+5 (ب)

### طیف FTIR

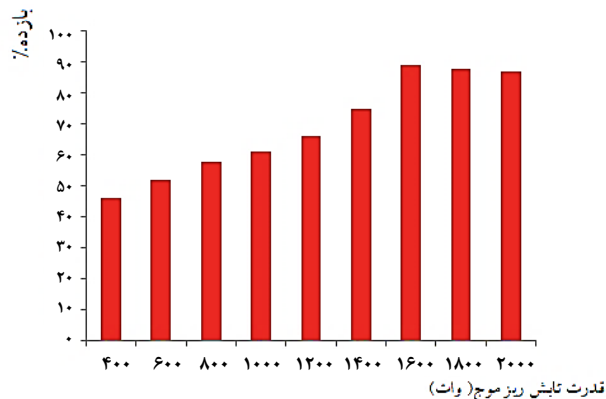
شکل ۵، طیف‌های FTIR نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. تعدادی باند جذبی در نواحی  $640$ ،  $809$ ،  $852$ ،  $1031$ ،  $1147$ ،  $1503$ ،  $1601$  و  $3400$   $\text{cm}^{-1}$  در طیف مشاهده شده است [۲۲]. همچنین باند جذبی موجود در  $640$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی Sr-O نسبت داده می‌شود [۲۵]. باندهای جذبی موجود در نواحی  $809$  و  $1031$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به مدهای ارتعاشی As-O است [۲۶]. همچنین باندهای موجود در  $1503$  و  $3400$   $\text{cm}^{-1}$  به مدهای ارتعاشی O-H یا  $\text{H}_2\text{O}$  جذب سطحی شده ارتباط دارد [۱۸]. کاهش شدت جذب در ناحیه  $3400$  مربوط به کاهش رطوبت سطحی در اثر خشک کردن بیشتر ماده سنتز شده در آن است. همچنین پیک جدیدی در  $425$   $\text{cm}^{-1}$  به ظهور پیوند های Eu-O در نمونه دوپه شده مربوط است [۲۷].

### طیف نوری

طیف UV-Vis و انرژی باند گپ نوری مستقیم نمونه‌های سنتز شده به ترتیب در شکل‌های ۶-الف و ب نشان داده شده است. ارتباط بین

### بررسی شرایط بهینه تحت تابش ریزموج

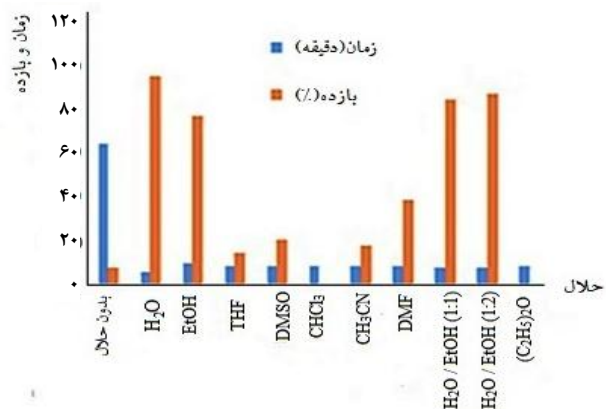
#### بررسی قدرت تابش امواج ریزموج



شکل ۷- تاثیر قدرت تابش ریزموج بر روی واکنش نمونه (بنزآلدئید (۱، ۱ mmol)، مالونونیتریل (۲، ۱ mmol)،  $\beta$ -نفتول (۳، ۱ mmol)، کاتالیست Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (۱۵ میلی گرم)، آب (۱۰ میلی لیتر) و دمای ۸۰ °C

نانوذرات سنتز شده، به عنوان کاتالیست در سنتز مشتق‌های ۲- آمینو-۴H-کرومن با استفاده از تابش ریزموج به کار گرفته شدند. بدین منظور شرایط واکنش مانند قدرت تابش امواج ریزموج، مقدار کاتالیست، زمان انجام واکنش و نوع حلال بهینه سازی شدند. ابتدا تاثیر قدرت تابش امواج ریزموج در واکنش سنتز مشتق‌های کرومن مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند با افزایش قدرت تابش از ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ وات بازده واکنش افزایش پیدا می‌کند اما افزایش بیشتر از ۱۶۰۰ وات تغییر محسوسی در بازده واکنش ایجاد نمی‌کند (شکل ۷). بنابراین بهترین قدرت تابش امواج ریزموج، ۱۶۰۰ وات انتخاب گردید.

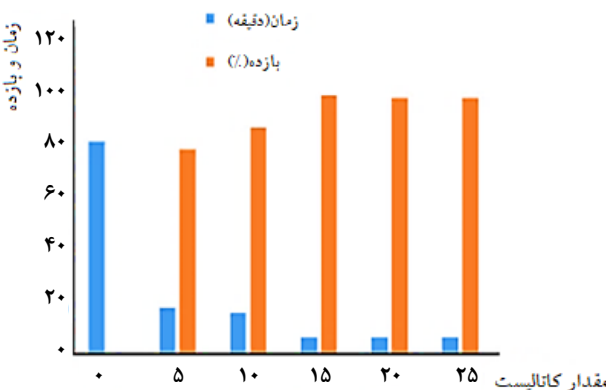
#### بررسی تاثیر حلال



شکل ۸- تاثیر انواع حلال بر روی واکنش نمونه (بنزآلدئید (۱، ۱ mmol)، مالونونیتریل (۲، ۱ mmol)،  $\beta$ -نفتول (۳، ۱ mmol)، کاتالیست Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (۱۵ میلی گرم)، دما ۸۰ °C و تحت تابش امواج ریزموج)

تاثیر حلال‌های گوناگون شامل حلال‌های قطبی، پروتون‌دار و غیرقطبی در واکنش نمونه مورد بررسی قرار گرفت. واکنش نمونه در شرایط بدون حلال نیز بررسی شد اما بعد از گذشت مدت زمان ۶۵ دقیقه از واکنش هیچ گونه پیشرفتی مشاهده نشد. نتایج نشان داد که برای انجام واکنش حلال مورد نیاز است. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود در حلال‌های غیرقطبی مانند کلروفرم، دی اتیل اتر خشک واکنش انجام نمی‌گیرد و در حلال‌های قطبی بدون پروتون مانند THF، DMSO و CH<sub>3</sub>CN، DMF بازده واکنش پایین است (۱۵-۳۹ درصد). اما در حلال‌های قطبی پروتون‌دار مانند اتانول محصولات موردنظر با بازده ۷۸ درصد بدست آمدند. مشاهدات نشان داد که واکنش موردنظر، حلال‌های پروتون‌دار با قطبیت بالا را می‌طلبد. بنابراین آب به عنوان حلال سبز و سازگار با محیط زیست برای واکنش سه جزئی بنزآلدئید، مالونونیتریل و  $\beta$ -نفتول برای سنتز مشتق‌های کرومن انتخاب گردید.

#### بررسی تاثیر مقدار کاتالیست



شکل ۹- بهینه سازی مقدار کاتالیست Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> در واکنش نمونه (بنزآلدئید (۱، ۱ mmol)، مالونونیتریل (۲، ۱ mmol)،  $\beta$ -نفتول (۳، ۱ mmol)، حلال آب (۱۰ میلی لیتر)، دما ۸۰ °C و تحت تابش امواج ریزموج)

واکنش نمونه با مقادیر گوناگون کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹). داده‌ها نشان داد که بالاترین بازده واکنش زمانی حاصل می‌شود که مقدار کاتالیست ۱۵ میلی گرم باشد و با افزایش مقدار کاتالیست بیشتر از ۱۵ میلی گرم تاثیر آنچنانی بر بازده واکنش ندارد.

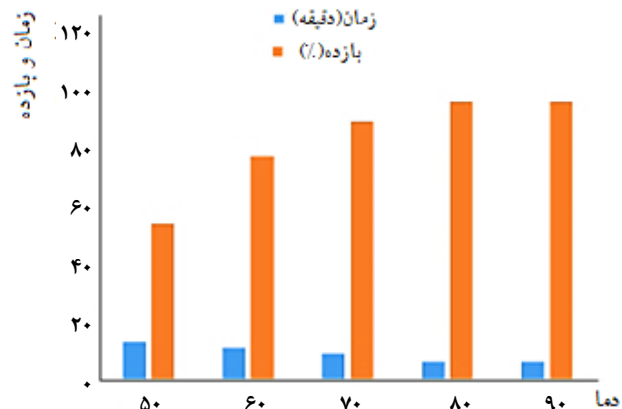
جدول ۳ - سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۴H-کرومن با استفاده از کاتالیست‌های سنتز شده

ردیف	آلدهید	محصول	بازده / زمان تابش ریزموج (دقیقه) با کاتالیست $Sr_2As_2O_7$	بازده / زمان تابش ریزموج (دقیقه) با کاتالیست $Sr_2As_2Eu_xO_{7+\delta}$	نقطه ذوب (°C)	نقطه ذوب گزارش شده در منابع (°C)
۱	$C_6H_5CHO$	۴a	۹۶٪ / ۶	۹۷٪ / ۶	۲۸۶-۲۸۸	۲۸۸-۲۸۹ [۳۰]
۲	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴b	۸۶٪ / ۸	۸۸٪ / ۸	۲۷۲-۲۷۴	۲۷۲-۲۷۳ [۳۱]
۳	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴c	۹۰٪ / ۸	۹۰٪ / ۸	۲۱۰-۲۱۲	۲۱۱-۲۱۳ [۳۰]
۴	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴d	۹۲٪ / ۸	۹۴٪ / ۸	۲۰۸-۲۱۰	۲۰۹-۲۱۰ [۳۲]
۵	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴e	۹۰٪ / ۷	۹۱٪ / ۷	۲۲۹-۲۳۲	۲۲۸-۲۳۱ [۳۳]
۶	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴f	۷۸٪ / ۶	۷۸٪ / ۶	۱۸۹-۱۹۲	۱۹۰-۱۹۱ [۳۱]
۷	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴g	۷۹٪ / ۷	۸۰٪ / ۷	۲۷۳-۲۷۵	۲۷۰-۲۷۲ [۳۴]
۸	3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴h	۹۷٪ / ۷	۹۹٪ / ۷	۲۳۲-۲۳۵	۲۳۳-۲۳۵ [۳۵]
۹	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴i	۹۸٪ / ۷	۹۸٪ / ۷	۱۸۸-۱۹۰	۱۸۶-۱۸۷ [۳۴]
۱۰	3-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	۴j	۸۱٪ / ۹	۸۳٪ / ۹	۲۷۹-۲۸۱	۲۸۰-۲۸۲ [۳۶]

پایین‌تر است. اما حضور گروه‌های الکترون کشنده باعث می‌شود که بازده واکنش بیشتر شود. علاوه بر این مشاهده شد که آلدهیدهای آروماتیکی که دارای گروه‌هایی در موقعیت ارتو، هستند بازده واکنش کمتری از خود نشان داد که می‌تواند به دلیل ممانعت فضایی باشد. داده‌ها نشان داد که دوپه کردن یوروپیوم در ساختار کریستالی سبب افزایش اندکی در بازده سنتز مشتق‌های کرومن می‌شود. این می‌تواند به دلیل خاصیت اسید لوویس بودن و انقباض لاتانیدی یون دوپه شونده باشد.

مکانیزم پیشنهادی برای سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۴H-کرومن در حضور کاتالیست از طریق واکنش تک ظرفی، سه جزئی بین آلدهیدهای آروماتیکی، مالونونیتریل و  $\beta$ -نفتول در شمای ۲ نشان داده شده است. که ابتدا آلدهید آروماتیک ۱ توسط کاتالیست فعال می‌گردد که در ادامه و در اثر تراکم نووناگل با مالونونیتریل (۲)، منجر به حذف یک مولکول آب، حدواسط ۲-آریلیدن مالونونیتریل I را تولید می‌کند. ۲-آریلیدن مالونونیتریل ایجاد شده با  $\beta$ -نفتول (۳) از طریق افزایش شبه مایکل حدواسط II را تولید می‌کند که در ادامه هترو حلقه زایی درون مولکولی با حمله اتم اکسیژن به گروه  $C=N$  در حدواسط II سرانجام منجر به جداسدن کاتالیست و تولید محصول نهایی ۴ می‌شود. در مکانیزم، کاتالیست نقشی محوری در تسریع تمام مراحل واکنش دارد و در پایان چرخه دوباره تولید می‌شود.

قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست‌ها در شرایط واکنش بهینه بر روی واکنش نمونه که شامل بنزالدهید می‌باشد بر اثر تابش ریزموج مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۱). بعد از کامل شدن واکنش کاتالیست به آسانی از محیط واکنش جداسازی شد. سپس چندین بار با اتانول و آب شستشو داده شده و در خلأ خشک گردید و دوباره مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱۰- تاثیر دمای واکنش بر روی بازده و زمان واکنش نمونه (بنزالدهید (۱ mmol)، مالونونیتریل (۱ mmol)،  $\beta$ -نفتول (۲، ۱ mmol)، کاتالیست  $Sr_2As_2O_7$  (۳، ۱ mmol)، حلال آب (۱۰ میلی لیتر)، کاتالیست  $Sr_2As_2O_7$  (۱۵ میلی گرم) و تحت تابش امواج ریز موج)

#### بررسی تاثیر دمای واکنش

همچنین تاثیر دما بر روی واکنش نمونه مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. (شکل ۱۰)

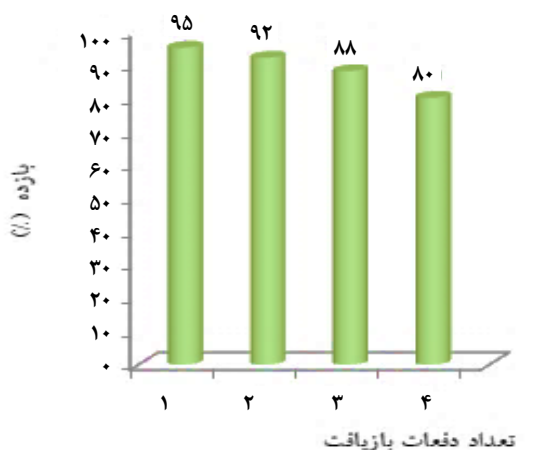
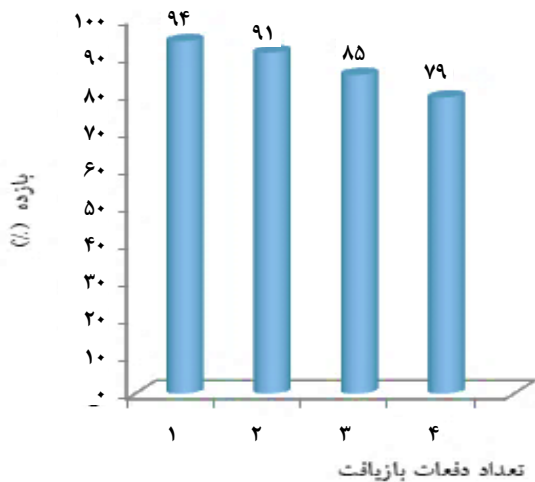
همان‌طور که مشاهده می‌شود بهترین نتیجه انجام واکنش در دمای ۸۰ °C حاصل شده است. بنابراین تمامی سنتزها در دمای ۸۰ °C در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیست و در حلال آب انجام گرفت.

با استفاده از شرایط بهینه، واکنش برای آلدهیدهای گوناگون با مالونونیتریل و  $\beta$ -نفتول مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). سپس آلدهیدهای آروماتیک حاوی گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده روی حلقه آروماتیک در موقعیت‌های ارتو، متا و پارا مورد ارزیابی قرار گرفتند، مشخص شد که با استفاده از آلدهیدهای آروماتیک دارای گروه‌های الکترون دهنده بازده واکنش

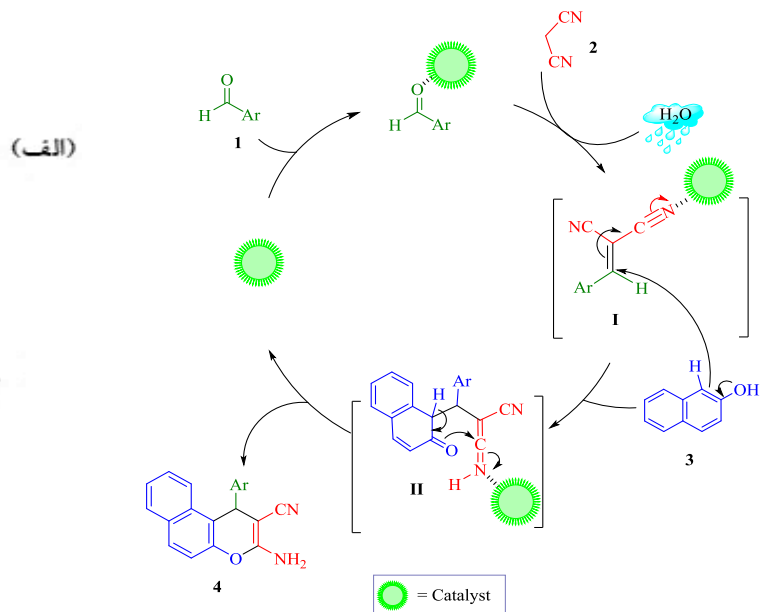


جدول ۴ - مقایسه کارایی کاتالیست سنتز شده با کاتالیست‌های دیگر در انجام واکنش نمونه

ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)	مرجع
۱	MNPs-NH <sub>2</sub>	۴۰ میلی گرم، اتانول:آب (۲:۵)، ۳۰ °C	۱۰	۹۵	[۱۲]
۲	MgO	۱۵ درصد وزنی، آب، ۶۰ °C	۱۲۰	۹۵	[۳۶]
۳	Fe(HSO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	۰/۱ میلی مول، استونیتریل، رفلاکس	۲۴۰	۸۳	[۳۷]
۴	Tungstic Acid-SBA-15	۳۰ میلی گرم، آب، ۱۰۰ °C	۷۲۰	۸۶	[۳۸]
۵	TPOP-2	۴۰ میلی گرم، بدون حلال، ۸۰ °C	۳۰۰	۸۷	[۳۹]
۶	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Chitosan	۱۵۰ میلی گرم، آب، اولتراسونیک	۲۰	۹۹	[۴۰]
۷	Pd@GO	۱۰ میلی گرم، اتانول، ۸۰ °C	۱۵	۹۲	[۴۱]
۸	FeTiO <sub>3</sub>	۱۵ درصد مولی، بدون حلال، ریزموج	۹	۹۰	[۴۲]
۹	Nano-Cellulose-OTiCl <sub>3</sub>	۳ میلی گرم، رفلاکس در اتانول	۲۰	۹۴	[۴۳]
۱۰	Sr <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	۱۵ میلی گرم، آب، تابش ریزموج	۶	۹۶	کار حاضر
۱۱	Sr <sub>2</sub> As <sub>2</sub> Eu <sub>x</sub> O <sub>7+δ</sub>	۱۵ میلی گرم، آب، تابش ریزموج	۶	۹۷	کار حاضر



شکل ۱۱ - قابلیت بازیافت کاتالیست Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (الف) و Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>7+δ</sub> (ب).



شماي ۲- مکانیزم پیشنهادی برای سنتز مشتق‌های ۲-آمینو-۴H-کرومن در حضور کاتالیست

مقایسه ای از فعالیت تعدادی از کاتالیست‌های ناهمگن گزارش شده در مقالات گوناگون با کاتالیست‌های مورد استفاده در این مقاله در جدول ۴ مشاهده می شود. استفاده از کاتالیست‌های ارائه شده در کار حاضر مزیت‌هایی نسبت به روش‌های دیگر گزارش شده در مقالات دارد که از جمله می‌توان به قابلیت بازیافت بالای کاتالیست، انجام واکنش در زمان کوتاه و بازده زیاد واکنش اشاره کرد. [۴۳-۳۶]

[۳۶]

## نتیجه گیری

واکنش بالا و استفاده از حلال غیرسمی از مزایای واکنش کاتالیستی حاضر می‌باشد. محصولات حاصل از این واکنش می‌توانند از اهمیت دارویی و زیستی برخوردار باشند.

در این کار پژوهشی، روش ساده و سبز برای سنتز یک سری از مشتق‌های کرومن توسط واکنش تک طرفی، سه جزئی بین آلدئیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و بتا نفتول در حلال آب تحت تابش ریزموج در حضور کاتالیست استرانسیوم پیروآرسنات ( $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ) و نمونه دوپه شده آن ( $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{Eu}_x\text{O}_{7+8}$ ) گزارش شده است. برای اولین بار این ترکیبات به طور موفقیت‌آمیز به عنوان کاتالیست در سنتز مشتق‌های کرومن به کار گرفته شدند. ابتدا کاتالیست‌های مورد استفاده توسط روش سولوترمال در حلال آب و اتانول سنتز شده و توسط تکنیک‌های گوناگون از جمله EDS، FTIR، PXRD، FESEM، UV-Vis مورد شناسایی قرار گرفتند. زمان واکنش کوتاه‌تر، شرایط ملایم واکنش، آسان بودن روش کار، بازده

## قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه ارومیه صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴/۱۰/۱۳۹۹؛ تاریخ پذیرش: ۲۶/۰۷/۱۴۰۰

## مراجع

- [1] Kumar D., Reddy V.B., Sharad S., Kapur S., [A Facile One-Pot Green Synthesis and Antibacterial Activity of 2-Amino-4H-Pyrans and 2-Amino-5-oxo-5,6,7,8-Tetrahydro-4H-Chromenes](#), *Eur. J. Med. Chem.*, **44**: 3805–3809 (2009).
- [2] ElSaghier A.M.M., Naili M.B., Rammash B.K., Saleh N.A., Kredan K.M., [Synthesis and Antibacterial Activity of Some New Fused Chromenes](#), *ARKIVOC.*, **16**: 83–91 (2007).
- [3] Kasibhatla S., Gourdeau H., Meerovitch K., Drewe J., Reddy S., Qiu L., Zhang H., Bergeron F., Bouffard D., Yang Q., Herich J., Lamothe S., Cai S.X., Tseng B., [Discovery and Mechanism of Action of a Novel Series of Apoptosis Inducers with Potential Vascular Targeting Activity](#), *Mol. Cancer Ther.*, **3**: 1365–1374 (2004).
- [4] Poursattar Marjani A., Ebrahimi Saatluo B., Nouri F., [An Efficient Synthesis of 4H-Chromene Derivatives by a One-Pot, Three-Component Reaction](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **37**: 149–157 (2019).
- [5] Kafi-Ahmadi L., Poursattar Marjani A., Nozad E., [Ultrasonic-Assisted Preparation of  \$\text{Co}\_3\text{O}\_4\$  and Eu-Doped  \$\text{Co}\_3\text{O}\_4\$  Nanocatalysts and Their Application for Solvent-Free Synthesis of 2-Amino-4H-Benzochromenes Under Microwave Irradiation](#), *Appl. Organomet. Chem.*, **35**: e6271 (2021).
- [6] Majidi Arlan F., Poursattar Marjani A., Javahershenas R., Khalafy J., [Recent Developments in the Synthesis of Polysubstituted Pyridines Via Multicomponent Reactions Using Nanocatalysts](#), *New J. Chem.*, **45**: 12328–12345 (2021).
- [7] Kumar B.S., Srinivasulu N., Udipi R.H., Rajitha B., Reddy Y.T., Reddy P.N., Kumar P.S., [An Efficient Approach Towards Three Components Coupling of one Pot Reaction for Synthesis of Functionalized Benzopyrans](#), *J. Heterocyclic Chem.*, **43**: 1691–1693 (2006).
- [8] Heravi M.M., Baghernejad B., Oskooie H.A., [A Novel and Efficient Catalyst to One-Pot Synthesis of 2-Amino-4H-Chromenes by Methanesulfonic Acid](#), *J. Chin. Chem. Soc.*, **55**: 659–662 (2008).

- [9] Lakshmi N.V., Kiruthika S.E., Perumal P.T., [A Rapid and Efficient Access to 4-Substituted 2-Amino-4H-Chromenes Catalyzed by  \$\text{InCl}\_3\$](#) , *Synlett.*, **10**: 1389–1394 (2011).
- [10] Kalla R.M.N., Byeon S.J., Heo M.S., Kim I., [Synthesis of 2-Amino-3-Cyano-4H-Chromen-4-Ylphosphonates and 2-Amino-4H-Chromenes Catalyzed by Tetra Methyl Guanidine](#), *Tetrahedron.*, **69**: 10544–10551 (2013).
- [11] Dekamin M.G., Eslami M., Maleki A., [Potassium Phthalimide-N-Oxyl: A Novel, Efficient, and Simple Organocatalyst for the One-Pot Three-Component Synthesis of Various 2-Amino-4H-Chromene Derivatives in Water](#), *Tetrahedron.*, **69**: 1074–1085 (2013).
- [12] Safari J., Zarnegar Z., [Ultrasonic Activated Efficient Synthesis of Chromenes Using Amino-Silane Modified  \$\text{Fe}\_3\text{O}\_4\$  Nanoparticles: A Versatile Integration of High Catalytic Activity and Facile Recovery](#), *J. Mol. Struct.*, **1072**: 53–60 (2014).
- [13] Poursattar Marjani A., Khalafy J., Eslamipour P., Ahmadi Sabegh M., [Synthesis of a New Series of 4H-Benzo\[h\]Chromenes by a Multicomponent Reaction Under Solvent-Free Microwave Conditions](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE).*, **38**: 51–57 (2019).
- [14] Mohammadzadeh A., Poursattar Marjani A., Zamani A., [A Novel Biopolymer-Based Nanomagnetic Catalyst for the Synthesis of 4H-Pyran and Tetrahydro-4H-Chromene Derivatives](#), *S. Afr. J. Chem.*, **73**: 55–63 (2020).
- [15] Haynes D.J., Berry D.A., Shekhawat D., Spivey J.J., [Catalytic Partial Oxidation of \*n\*-Tetradecane Using Rh and Sr Substituted Pyrochlores: Effects of Sulfur](#), *Catal. Today.*, **145**: 121–126 (2009).
- [16] Wuensch B.J., Eberman K.W., Heremans C., Ku E.M., Onnerud P., Yeo E.M.E., Haile S.M., Stalick J.K., Jorgensen J.D., [Connection Between Oxygen-Ion Conductivity of Pyrochlore Fuel-Cell Materials and Structural Change With Composition and Temperature](#), *Solid State Ionics.*, **129**: 111–133 (2000).
- [17] Khademinia S., Behzad M., Kafi-Ahmadi L., Hadilou S., [Solar Light Photocatalytic Degradation of Malachite Green by Hydrothermally Synthesized Strontium Arsenate Nanomaterial Through Response Surface Methodology](#), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **644**: 221–227 (2018).
- [18] Khademinia S., Behzad M., Samari Jahromi H., [Solid State Synthesis, Characterization, Optical Properties and Cooperative Catalytic Performance of Bismuth Vanadate Nanocatalyst for Biginelli Reactions](#), *RSC Adv.*, **5**: 24313–24318 (2015).
- [19] Weil M., [Cadmium\(II\) Diarsenate\(V\),  \$\text{Cd}\_2\text{As}\_2\text{O}\_7\$](#) , *Acta Cryst.*, **E57**: i28–i29 (2001).
- [20] Harvey C.F., Ashfaque K.N., Yu W., Badruzzaman A.B.M., Ali M.A., Oates P.M., Michael H.A., Neumann R.B., Beckie R., Islam S., Ahmed M.F., [Groundwater Dynamics and Arsenic Contamination in Bangladesh](#), *Chem. Geol.*, **228**: 112–136 (2006).
- [21] Raicevic S., Stanic V., Kaludjerovic-Radoicic T., [Theoretical Assessment of Calcium Arsenates Stability: Application in the Treatment of Arsenic Contaminated Waste](#), *Mater. Sci. Forum.*, **555**: 131–136 (2007).

- [22] Weil M., Drdevic' T., Lengauer C.L., Kolitsch U., [Investigations in the Systems Sr-As-O-X \(X = H, Cl\): Preparation and Crystal Structure Refinements of the Anhydrous Arsenates\(V\) Sr<sub>3</sub>\(AsO<sub>4</sub>\)<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, α- and β-SrAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, and of the Apatite-Type Phases Sr<sub>5</sub>\(AsO<sub>4</sub>\)<sub>3</sub>OH and Sr<sub>5</sub>\(AsO<sub>4</sub>\)<sub>3</sub>Cl](#), *Solid State Sci.*, **11**: 2111–2117 (2009).
- [23] Mbarek A., Edhokkar A.F., [The P4<sub>3</sub> Enantiomorph of Sr<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>](#), *Acta Cryst.*, **E69**: i84–i95 (2013).
- [24] Esmaili R., Kafi-Ahmadi L., Khademinia S., [A Highly Efficient One-Pot Multicomponent Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2-\(1H\)-Ones/Thiones Catalyzed by Strontium Pyroarsenate Nano-Plates](#), *J. Molecul. Struct.*, **1216**: 128124 (2020).
- [25] Angel J., Greena M., Karuppasamy K., Antony R., Shajan X.S., Kumaresan S., [Effect of Magnesium Doping on the Physicochemical Properties of Strontium Formate Dehydrate Crystals](#), *Chem. Sci. Trans.*, **2**: 141–146 (2013).
- [26] Bishay A., Maghrabi C., [Properties of Bismuth Glasses in Relation to Structure](#), *Phys. Chem. Glasses.*, **10**: 1–11 (1969).
- [27] Syamimi N.F., Matori K.A., Lim W.F., Aziz S.A., Zaid M.H.M., Khamirul A.M., Way F.L., Sidek A.A., Mohd H.M.Z., [Effect of Sintering Temperature on Structural and Morphological Properties of Europium\(III\) Oxide Doped Willemite](#), *J. Spectros.*, **2014**: 1–8 (2014).
- [28] Pascual J., Camassel J., Mathieu M., [Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO<sub>2</sub>](#), *Phys Rev B Solid State.*, **18**: 5606–5614 (1978).
- [29] Zhang A.-Q., Zhang M., Chen H.-H., Chen J., Chen H.-Y., [Convenient Method for Synthesis of Substituted 2-Amino-2-Chromenes](#), *Synth. Commun.*, **37**: 231–235 (2007).
- [30] Gong K., Wang H.-L., Fang D., Liu Z.-L., [Basic Ionic Liquid as Catalyst for the Rapid and Green Synthesis of Substituted 2-Amino-2-Chromenes in Aqueous Media](#), *Catal. Commun.*, **9**: 650–653 (2008).
- [31] Mehrabi H., Kamali N., [Efficient and Eco-Friendly Synthesis of 2-Amino-4H-Chromene Derivatives Using Catalytic Amount of Tetrabutylammonium Chloride \(TBAC\) in Water and Solvent-Free Conditions](#), *J. Iran Chem. Soc.*, **9**: 599–605 (2012).
- [32] Mobinikhaledi A., Moghanian H., Sasani F., [Microwave-Assisted One-Pot Synthesis of 2-Amino-2-Chromenes Using Piperazine as a Catalyst Under Solvent-Free Conditions](#), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **41**: 262–265 (2011).
- [33] Jin T.-S., Xiao J.-C., Wang S.-J., Li T.-S., [Ultrasound-Assisted Synthesis of 2-Amino-2-Chromenes with Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Media](#), *Ultrason. Sonochem.*, **11**: 393–397 (2004).
- [34] Rao M.S., Chhikara B.S., Tiwari R., Shirazi A.N., Parang K., Kumar A., [A Greener Synthesis of 2-Aminochromenes in Ionic Liquid and Evaluation of Their Antiproliferative Activities](#), *Chem. Biol. Interfaces.*, **2**: 362–372 (2012).
- [35] Balalaie S., Ramezanzpour S., Bararjanian M., Gross J.H., [DABCO-Catalyzed Efficient Synthesis of Naphthopyran Derivatives Via One-Pot Three-Component Condensation Reaction at Room Temperature](#), *Synth. Commun.*, **38**: 1078–1089 (2008).

- [36] Kumar D., Reddy V.B., Mishra B.G., Rana R.K., Nadagouda M.N., Varma R.S., [Nanosized Magnesium Oxide as Catalyst for the Rapid and Green Synthesis of Substituted 2-Amino-2-Chromenes](#), *Tetrahedron.*, **63**: 3093–3097 (2007).
- [37] Eshghi H., Damavandi S., Zohuri G.H., [Efficient One-Pot Synthesis of 2-Amino-4H-Chromenes Catalyzed by Ferric Hydrogen Sulfate and Zr-Based Catalysts of FI](#), *Synth. React. Inorg. Met.*, **41**: 1067–1073 (2011).
- [38] Kundu S.K., Mondal J., Bhaumi A., [Tungstic acid Functionalized Mesoporous SBA-15: A Novel Heterogeneous Catalyst for Facile One-Pot Synthesis of 2-Amino-4H-Chromenes in Aqueous Medium](#), *Dalton Trans.*, **42**: 10515–10524 (2013).
- [39] Kundu S.K., Bhaumik A., [A Triazine-Based Porous Organic Polymer: A Novel Heterogeneous Basic Organocatalyst for Facile One-Pot Synthesis of 2-Amino-4H-Chromenes](#), *RSC Adv.*, **5**: 32730–32739 (2015).
- [40] Safari J., Javadian L., [Ultrasound Assisted the Green Synthesis of 2-Amino-4H-Chromene Derivatives Catalyzed by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Functionalized Nanoparticles with Chitosan as a Novel and Reusable Magnetic Catalyst](#), *Ultrason. Sonochem.*, **22**: 341–348 (2015).
- [41] Akocak S., Şen B., Lolak N., Şavak A., Koca M., Kuzu S., Şen F., [One-Pot Three-Component Synthesis of 2-Amino-4H-Chromene Derivatives by Using Monodisperse Pd Nanomaterials Anchored Graphene Oxide as Highly Efficient and Recyclable Catalyst](#), *Nano-Struct. Nano-Object.*, **11**: 25–31 (2017).
- [42] Taghavi Fardood S., Ramazani A., Azimzadeh Asiabi P., Bigdeli Fard Y., Ebadzadeh B., [Microwave-assisted Multicomponent Reaction for the Synthesis of 2-Amino-4H-Chromene Derivatives Using Ilmenite \(FeTiO<sub>3</sub>\) as a Magnetic Catalyst Under Solvent-Free Conditions](#), *Asian J. Green Chem.*, **1**: 34–40 (2017).
- [43] Sadeghi B., Arabian E., Akbarzadeh E., [Nano-Cellulose-OTiCl<sub>3</sub> as a Green and Efficient Catalyst for One-Pot Synthesis of 2-Amino-7-Hydroxy-4-Aryl-4H-Chromene-3-Carbonitrile](#), *Inorg. Nano-Metal. Chem.*, **50**: 1207–1212 (2020).