

نانو زئولیت-Y عامل دار شده با سولفوریک اسید و یون کلسیم: ساخت و بررسی عملکرد کاتالیستی آن در سنتر چهار جزئی بنزایمیدازولو پیریمیدو پیریمیدین ها

زهرا سیدزاده، مهدی کلهر*، سید احمد میرشکرایی، قاسم رضائزاد

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

چکیده: در این پژوهش، ابتدا زئولوسولفوریک اسید جامد ($SO_3H@zeolite-Y$) از طریق واکنش زئولیت- NaY با کلروسولفوریک اسید به دست آمد. سپس یون های فلز کلسیم بر بستر زئولوسولفوریک از طریق روش جابه جایی فلز تثبیت گردید ($Ca/SO_3H@zeolite-Y$). ساختار و ریخت شناسی این نانومتخلخل جدید دوعاملی با استفاده از روش های دستگاهی FT-IR، FESEM، EDX و BET مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. در ادامه، فعالیت کاتالیستی آن در سنتر ترکیب های بنزایمیدازول [۱-۲- a] پیریمیدو [۴-۵- d] پیریمیدین ها از طریق واکنش چهار جزئی ۲-آمینو بنزایمیدازول، سیانو استامید و دو مول آلدهیدهای آروماتیک گوناگون در شرایط سبز بررسی شد. از برتری های بارز این نانوکاتالیست، وجود مکان های اسید لوئیس (Ca^{2+}) و برونستد ($-SO_3H$) روی یک بستر جامد نانومتخلخل می باشد که این موضوع در سنترهای چند جزئی می تواند خیلی مهم و رهگشا باشد. سادگی روش کار، قابلیت بازیافت کاتالیست و جداسازی آسان محصول، بازده بالا و شرایط ملایم از دیگر برتری های این روش می باشد.

واژگان کلیدی: نانو کاتالیست، زئولیت/سولفوریک اسید، یون کلسیم، سنتر چهار-جزئی، ۲-آمینو بنزایمیدازول،

پیریمیدو پیریمیدین

KEYWORDS: Nanocatalyst, zeolite-Y/sulfuric acid, calcium ion, four-component synthesis, 2-amino benzimidazole, pyrimido pyrimidine

مقدمه

افزایش بازده و گزینش پذیری واکنش اشاره کرد. اگرچه این ذره ها به دلیل اندازه و ساختار خاص خود که به راحتی در محیط واکنش حل نمی شوند، فعالیت کمتری نسبت به کاتالیست های همگن دارند. این محدودیت می تواند با استفاده از کاتالیست های متخلخل با سطح جذب بالا و افزایش سطح فعال آن ها به کمک نانو فناوری به حداقل برسد. نانو کاتالیست های ناهمگن متخلخل با داشتن نسبت

از موازین بنیادی و اهداف شیمی سبز، طراحی واکنش های سازگار با محیط زیست می باشد تا آسیب هایی که به علت مصرف مواد شیمیایی می رسد را به حداقل برساند. یکی از مسیرهای اصلی رسیدن به این مهم، استفاده از کاتالیست های ناهمگن در واکنش های شیمیایی است. از برتری های این کاتالیست ها، می توان به کاهش دمای مورد نیاز واکنش، به حداقل رساندن واکنش های جانبی،

*E-mail: mekalhor@pnu.ac.ir, mekalhor@yahoo.com

*عهدہ دار مکاتبات

تعداد زیادی از داروهای تجاری مانند مبندازول (ضد انگل) و آلبندازول (ضد کرم) و تیاندازول (ضد قارچ) وجود دارد. همچنین مشتق‌های این ساختار دارای فعالیت‌های ضد ویروسی، ضد قارچی و ضد HIV می‌باشند [۱۴]. با توجه به حضور مناسب حلقه پیریمیدین در ترکیب‌های زیستی انتظار می‌رود مشتق‌ها و یا ساختارهای جوش خورده به این حلقه هم، عملکرد مناسبی در ترکیب‌های فعال زیستی داشته باشند [۱۷-۱۵]. از مشتق‌های جوش خورده این حلقه، پیریمیدوپیریمیدین‌ها یا تترا آزانفتالین‌ها می‌باشند که با داشتن ۴ ایزومر تنوع ساختاری جالبی دارند. اخیراً با توجه به اهمیت و کاربردهای زیستی [۲۳-۱۸]، سنتز این ساختار دو حلقه‌ای مورد توجه دانشمندان زیادی بوده است بر این اساس، می‌توان به حضور حلقه پیریمیدو پیریمیدین در ساختار شیمیایی داروی دی‌پیریدامول (Dipyridamole) که به عنوان داروی ضد تشکیل لخته خون است [۱۱] اشاره نمود.

یکی دیگر از مشتق‌های سودمند پیریمیدین حلقه بنزایمیدازولو پیریمیدینو پیریمیدین است که طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های را زیستی دارند و در پژوهش‌های دارویی و کشاورزی و صنعت رنگ به کار برده شده‌اند [۲۴]. تاکنون، با توجه به اهمیت دارویی این ساختار چند حلقه‌ای هتروسیکلی، در سه گزارش، سنتز مشتق‌های آن، هدف پژوهش‌گران شیمی آلی بوده که با وجود داشتن برتری‌هایی از قبیل عدم استفاده از حلال و کاتالیست و یا استفاده از حلال آب [۲۶-۲۴]، برخی از آن‌ها دارای معایبی چون دمای بالای واکنش و عدم استفاده از حلال سبز می‌باشند. بنابراین، توسعه یک روش جدید سنتزی مناسب یا بهبود شرایط روش‌های پیشین این ساختار چندحلقه‌ای با ارزش و شایسته به نظر می‌رسد.

در این راستا، با نگاه به واقعیات فوق و در ادامه کارهای پژوهشی در این حوزه [۳۰-۲۷]، برآن شدیم که در پژوهش حاضر، طراحی و ساخت یک نانوکاتالیست جامد ژئولیتی عامل‌دار شده با گروه‌های سولفوریک اسید-کلسیم (Ca/SO₃H@zeolite-Y) و کارایی آن در سنتز آسان و چهار-جزیی بنزایمیدازولو پیریمیدو پیریمیدین‌ها را در شرایط سبز گزارش کنیم (طرح ۱).

بخش تجربی

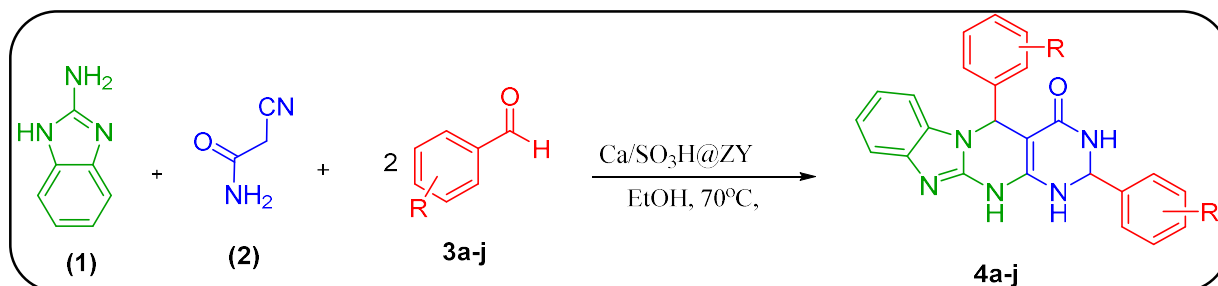
مواد و دستگاه‌ها

در راستای انجام این کار پژوهشی از مواد شیمیایی مرک استفاده شد آنالیز فرورسرخ با استفاده از قرص پتاسیم برمید در دستگاه FT-IR ساخت شرکت JASCO ژاپن مدل ۴۲۰۰ ثبت شد. طیف‌های رزونانس مغناطیسی با دستگاه NMR ۵۰۰ مگاهرتز شرکت Bruker

به حجم بالا، سرعت انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی را به طور چشمگیری افزایش داده و سرانجام به راحتی از فرآورده واکنش جدا می‌شوند. از کاتالیست‌های متخلخل با سطح جذب بالا، می‌توان به ژئولیت‌ها اشاره کرد. ژئولیت‌ها ساختارهای آلومینوسیلیکاتی با خلل و فرج‌های بسیار ریز می‌باشند. سطح جذب بالای آن‌ها باعث شده که کاربردهای فراوانی در صنعت، کشاورزی و همچنین زیست پزشکی داشته باشند [۱]، به همین دلیل از ژئولیت‌ها به عنوان سنگ‌های جادویی نیز نام برده شده است. از دیگر کاربردهای آنها در صنعت می‌توان به حذف فلزهای سنگین و آلاینده‌ها از آب و محیط زیست [۲]، جذب گاز و بخارهای سمی [۳] و جذب مشتق‌های نفتی [۴] اشاره کرد. همچنین ژئولیت‌ها با داشتن ویژگی‌هایی از قبیل، توانایی تبادل کاتیون‌ها، پایداری گرمایی بالا، خاصیت اسیدی مناسب، عدم حالیت در حلال‌های آلی در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی به عنوان کاتالیست ناهمگن به کار برده می‌شود. به منظور استفاده بهینه از نانوکاتالیزگرهای ژئولیتی، سطح آن‌ها را مورد اصلاح شیمیایی قرار می‌دهند. به طور مثال می‌توان با نشان دادن کاتیون‌های چند ظرفیتی قلیایی و یا گروه‌های عاملی آلی و معدنی بر روی ژئولیت‌ها بر خاصیت اسیدی یا بازی و سرانجام کارایی، فعالیت و انتخاب‌پذیری این کاتالیست‌ها افزود [۷-۵].

امروزه یکی دیگر از حوزه‌های جذاب پژوهشی در راستای شیمی سبز، واکنش‌های چندجزیی می‌باشند. از برتری‌هایی ویژه این حوزه، به حداقل رساندن مرحله‌های انجام واکنش و ایجاد فرآورده جانبی کم‌تر می‌باشد. با به کارگیری این واکنش‌ها می‌توان مولکول‌ها و داروهای پیچیده را از مواد ساده و ارزان، با خلوص و بازده بیشتر و در یک مرحله تولید نمود. از آن جایی که ساختار اصلی داروهای شیمیایی را ترکیب‌های هتروسیکلی تشکیل می‌دهد، امروزه می‌توان با به کارگیری واکنش‌های چندجزیی، این ناجورحلقه‌ها را سنتز کرد. یکی از ساختارهای تک‌حلقه‌ای نیتروژن‌دار پیریمیدین می‌باشد. این ساختار تک‌حلقه‌ای با دو نیتروژن در موقعیت ۱ و ۳- در فرآورده‌های طبیعی وجود دارد. به طور مثال تعدادی از بازهای آلی که در ساختار DNA و RNA (سامانه‌های انتقال وراثتی) شرکت دارند، دارای حلقه پایه پیریمیدین هستند. مشتق‌های این ساختار هتروسیکلی دارای ویژگی‌های دارویی و زیستی فراوانی می‌باشند که می‌توان به ضد مالاریا، ضد تومور و ضد درد اشاره کرد [۱۳-۸].

از طرفی، حلقه ۲-آمینو بنزایمیدازول نیز یکی از حلقه‌های خیلی مهم در صنعت داروسازی است که به طور گسترده به عنوان جزء پایه در



طرح ۱ - روش سنتزی ترکیب‌های بنزایمیدارولوپیریمیدوپیریمیدین

(۱ میلی‌مول)، ۲- آمینو بنزایمیدازول (۱ میلی‌مول) و ۵ درصد وزنی نانوکاتالیست (۶ میلی‌گرم)، به یک بالن دارای ۳ میلی‌لیتر حلال اتانول اضافه شده و در حمام روغن در دمای ۷۰°C توسط همزن مغناطیسی مخلوط می‌شود. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) در حلال اتیل استات و *n*-هگزان با نسبت ۲ به ۳ دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، جداسازی کاتالیست هتروژن در شرایط جوش حلال انجام گردید. سرانجام، خلص سازی فراورده‌های به دست آمده در اتانول داغ انجام شد. ساختار ترکیب‌ها با استفاده از داده‌های طیفی و مقایسه شاخصه‌های فیزیکی با منابع گزارش شده مورد تأیید قرار گرفتند.

داده‌های طیف‌سنجی برخی از فراورده‌ها

2,5-Diphenyl-2,3,5,12-tetrahydrobenzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimido[4,5-d]pyrimidin-4(1H)-one (4a): FT-IR (KBr) ν_{\max} : 3483, 3348 (NH), 2910 (CH), 1719 (C=O), 1637, 1458, (C=N, C=C) cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} : 8.58 (s, 1H, NH), 7.76 (s, 1H, NH), 7.60–7.32 (m, 11H, H-Ar, and NH) 6.99 (d, $J = 8.04$ Hz, 2H, H-Ar), 6.58 (s, 1H, H-Ar), 6.08 (s, 1H, H-Ar), 5.70 (s, 1H, CH), 5.28 (s, 1H, CH) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{C} : 163.7, 153.1, 142.6, 135.1 133.3, 132.6, 129.2, 128.5, 128.4, 128.3, 128.7, 121.1, 118.3, 115.7, 115.6, 110.5, 62.1, 59.9, 59.2 ppm.

2,5-Di-*p*-tolyl-2,3,5,12-tetrahydrobenzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimido[4,5-d]pyrimidin-4(1H)-one (4g): FT-IR (KBr) ν_{\max} : 3453, 3351 (NH), 2921 (CH), 1710 (C=O), 1631, 1598, 1459 (C=N, C=C), 1290 (C-O) cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} : 8.36 (s, 1H, NH), 7.74 (s, 1H, NH), 7.47 (d, $J = 8.04$ Hz, 2H, H-Ar), 7.26-7.19 (m, 6H, H-Ar and NH), 7.14 (d, $J = 7.86$ Hz, 2H, H-Ar), 6.95 (t, $J = 7.63$ Hz, 1H, H-Ar), 6.64 (t, $J = 7.66$ Hz, 1H, H-Ar), 6.01 (s, 1H, CH), 5.77 (d, $J = 7.92$ Hz, 1H, H-Ar), 5.20 (s, 1H, CH), 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{C} : 164.2, 153.6, 143.1, 139.8, 139.0, 133.2, 130.17, 130.2, 129.8, 129.3, 128.6, 121.5, 118.7, 116.1, 111.1, 62.2, 60.6, 59.3 ppm.

2,5-Di-3-nitrophenyl-2,3,5,12-tetrahydrobenzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimido[4,5-d]pyrimidin-4(1H)-one (4i):

آلمان در حلال دی‌متیل سولفو کسید دوتره (DMSO-*d*₆) گرفته شده است. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) با استفاده از دستگاه (XL30) شرکت فیلیپس و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) با دستگاه مدل MIRA III از شرکت TESCAN به دست آمد. همچنین هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن (آنالیز BET) در دمای ۱۹۶ درجه سلسیوس با یک سامانه میکرومتریکس (Micromeritics) ساخت آمریکا، مدل (03, Serial # 283.for TriStar II Plus Version 2 MicroActive) به دست آمد.

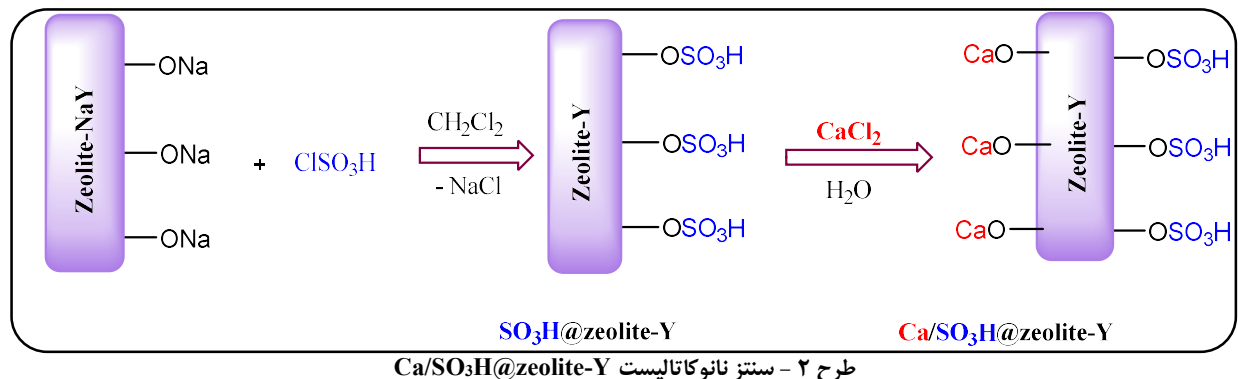
روش تهیه نانوکاتالیست Ca/SO₃H@zeolite-Y

۱ گرم زئولیت-NaY به ۲۰ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان در یک بالن دو دهانه ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس ۱/۵ میلی‌لیتر کلروسولفونیک اسید به صورت قطره قطره در مدت زمان ۲۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه شد و تحت جو N₂ در صفر درجه سلسیوس به مدت ۲۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در ادامه پس از شستشوی مخلوط واکنش در حلال دی‌کلرومتان و آب، در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد تا نانو زئولوسولفوریک اسید به دست آید. سرانجام، ۱ گرم زئولوسولفوریک اسید در یک بالن ۱۵۰ میلی‌لیتری در دمای محیط به محلول آبی کلسیم کلرید (۲ میلی‌مولار، ۵۰ میلی‌لیتر) اضافه شد. این مخلوط به مدت ۲۰ ساعت هم‌زده و سپس با کمک سانتریفیوژ صاف شد. نانو ساختار هیبریدی اسید-فلز زئولیتی (Ca/SO₃H@zeolite-Y) به مدت ۳۰ دقیقه تحت حمام فراصوت برای حفظ ساختار نانویی قرار گرفته و به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آن خشک شد.

روش عمومی سنتز مشتق‌های ۲ و ۵- آریل بنزایمیدازولو پیریمیدو

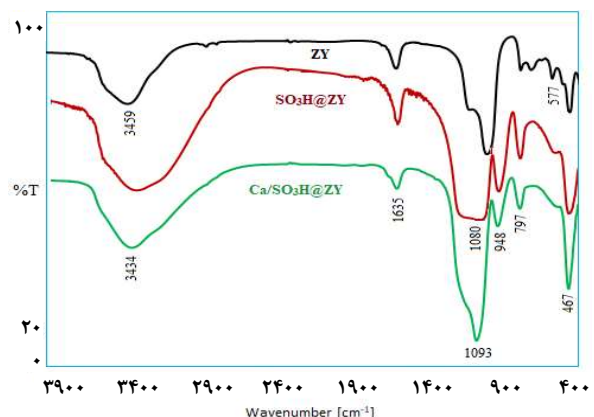
پیریمیدین

مخلوطی از ۲ میلی‌مول آلدهید آروماتیک، ۲- سیانو استامید



ترتیب یک نانو هیبرید چندعاملی با اسیدیته قوی (لوئیس و برونستد) ساخته شد. تعداد مکان‌های اسیدی برونستد موجود در $\text{Ca/SO}_3\text{H@zeolite-Y}$ با استفاده از روش تیتراسیون اسید-باز ۰/۲۶ میلی‌مول در گرم به دست آمد [۲۹] ساختار و ریخت‌شناسی این نانوکاتالیست با فناوری‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به آن‌ها پرداخته می‌شود.

در اولین بررسی ساختار این کاتالیست برای تعیین گروه‌های عاملی طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) از این بستر زئولیتی گرفته شد (شکل ۱). پیک ظاهر شده در ناحیه 458 cm^{-1} زئولیت، مربوط به پیوند خمشی Si-O می‌باشد که در هر سه طیف با تغییرهای کم قابل مشاهده است. قله‌های 1021 cm^{-1} و 792 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های Si-O-Si نسبت داده می‌شود. همچنین ارتعاش خمشی OH با پیک 1636 cm^{-1} تایید شد و ارتعاش کششی هیدروکسیل مربوط به پیوند Si-OH یا کششی OH آب در ناحیه 3459 cm^{-1} مشهود است. با افزوده شدن گروه SO_3H - روی بستر زئولیت اولیه، علاوه بر جابه‌جایی اندک پیک‌های اصلی، یک پیک در ناحیه 942 cm^{-1} ظاهر شده که می‌تواند به ارتعاش کششی S-O مربوط باشد. با مقایسه سه طیف و پهن شدگی قله‌ها، این نکته آشکار می‌شود که بعضی از شاخصه‌های گروه اسیدی با قله‌های ساختار زئولیت ترکیب شده و به صورت پیک مستقل ظاهر نشده است. نکته قابل توجه دیگر در طیف‌ها، ظاهر شدن پیک در ناحیه‌های $555-577 \text{ cm}^{-1}$ است که نشان می‌دهد با عامل‌دار شدن زئولیت، همچنان ساختار بلوری ماده اولیه حفظ شده است [۳۱]. مقایسه نمودارها در شکل یک نشان می‌دهد که ساختار اصلی زئولیت با عامل‌دار شدن به‌طور نسبی تغییر نکرده است و تنها برخی پیک‌های IR در طیف $\text{Ca/SO}_3\text{H@zeolite-Y}$ به فرکانس بالاتر جابه‌جا شده‌اند. به‌طور مثال



شکل ۱ - طیف فروسرخ ساختار هایزئولیت-NaY و ساختار زئولوسولفوریک اسید و کاتالیزگر زئولوسولفوریک اسید / کلسیم

FT-IR (KBr) ν_{max} : 3440 (NH), 2923 (CH), 1720 (C=O), $1634, 1598, 1458 \text{ (C=N, C=C), 1534, 1350 (NO}_2\text{) cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR (500 MHz, DMSO-d}_6\text{) } \delta_{\text{H}}$: 8.67 (s, 1H, NH), 8.45-8.34 (br t, 3H, NH and H-Ar), 8.14-7.50 (m, 7H, H-Ar and NH), 7.27-6.98 (br d, 2H, H-Ar), 6.66 (br s, 1H, H-Ar), 6.36 (br s, 1H, H-Ar s), 5.85 (s, 1H, CH), 5.22 (s, 1H, CH) ppm; $^{13}\text{C NMR (125 MHz, DMSO-d}_6\text{) } \delta_{\text{C}}$: 163.1, 152.6, 144.5, 136.9, 135.1, 134.6, 132.4, 130.4, 130.2, 124.9, 124.3, 123, 121.5, 116.0, 114.9, 110.7, 80.9, 59.5, 58.2 ppm.

نتیجه‌ها و بحث

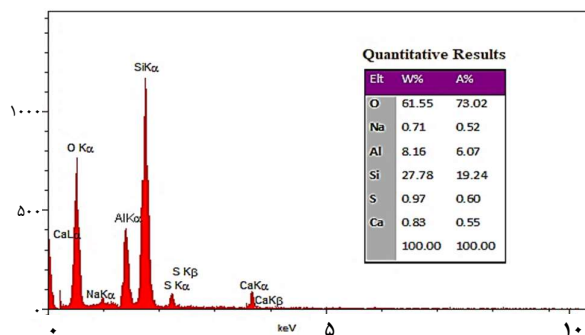
شناسایی نانوکاتالیست $\text{Ca/SO}_3\text{H@zeolite-Y}$

در این پژوهش، ابتدا زئولیت-NaY با گونه‌های آلی و معدنی عامل‌دار شد. همان‌گونه که در طرح ۲ نشان داده شده است، زئولوسولفوریک اسید از روش واکنش کلروسولفونیک اسید با زئولیت-NaY در حلال دی‌کلرومتان و شرایط گاز نیتروژن سنتز شد. سپس، یون‌های Ca(II) به کمک روش جابه‌جایی فلز با یون‌های Na بر روی $\text{SO}_3\text{H@zeolite-Y}$ تثبیت شده و به این

جدول ۱ - مقادیرهای تخلخل سنجی برای زئولیت-NaY، زئولوسولفوریک اسید و نانو هیبرید Ca/SO₃H@zeolite-Y

مواد	M ^a (%)	S _{BET} ^b (m ² /g)	V _{BJH} ^c (cm ³ /g)	D _{BJH} ^d (nm)	D _{Aap} ^e (nm)	P _{Aps} ^f (nm)
Zeolite -NaY	-	۴۴۱	۰/۰۳۲۰	۶/۷۳	۲/۲۱	۱۳/۵۹
SO ₃ H@ZY	-	۲۸۵	۰/۰۵۳۲	۵/۱۵	۲/۳۵	۲۱/۰۶
Ca/SO ₃ H@ZY	۱۵	۱۱۴	۰/۰۳۴۶	۴/۴۵	۴/۴۸	۵۲/۴۵

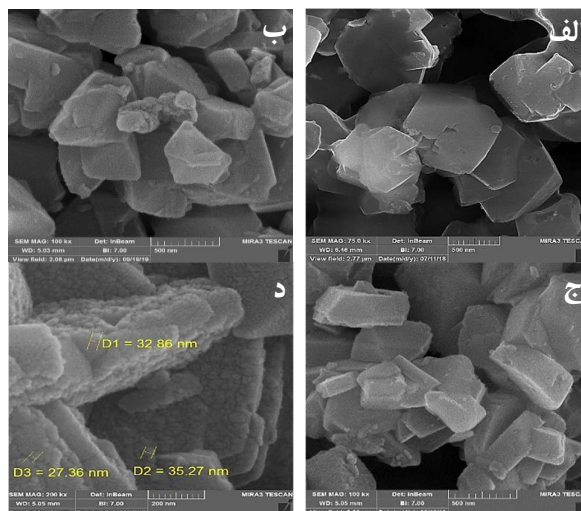
^(a) درصد اولیه یون های کلسیم روی نانوکاتالیست (Initial percentage of manganese ions) ^(b) مساحت ویژه سطوح بیرونی و داخلی نانو ساختار (Specific surface area) ^(c) حجم حفره (Pore volume) ^(d) اندازه حفره (Pore size) ^(e) قطر متوسط حفره (Adsorption average pore diameter (4V/A by BET)) ^(f) اندازه متوسط نانوذره ها (Average particle size (Estimated using the Temkin method))

شکل ۳ - الگوی EDX نانوکاتالیست Ca/SO₃H@zeolite-Y

شکل شماره ۳ بیانگر نمودار انرژی پراش پرتو ایکس (EDX) می باشد که رای بررسی و مطالعه بیشتر استفاده شده و حضور تمام عناصر تشکیل دهنده (S, Na, Al, Si, O, Ca) روی بستر نانوکاتالیست، در این شکل قابل دیدن است. همچنین از جدول کمی مقدار عناصر نسبت سیلیسیم به آلومینیوم (Si/Al) حدود ۳/۴۰ به دست آمد که حفظ ساختار زئولیت تیپ Y را تایید می کند.

روش اندازه گیری سطح ویژه (BET) برای بررسی میزان تخلخل و سطح ویژه کاتالیست ها از اهمیت بالایی برخوردار است. مقادیر پارامترهای ساختاری که با استفاده از آنالیز تخلخل سنج به دست آمده است در جدول ۱ خلاصه بندی شده است.

مقدار S_{BET} نشان دهنده مجموع سطوح بیرونی ذره های زئولیت بوده و سطوح داخلی تحت عنوان حفره شناخته می شود. مقدار عددی S_{BET} برای زئولیت به تنهایی برابر با ۴۴۱ m²/g، برای زئولوسولفوریک اسید برابر ۲۸۵ m²/g و برای نانوکاتالیست نهایی Ca/SO₃H@zeolite-Y برابر با ۱۱۴ m²/g به دست آمد. کاهش سطح نانو کامپوزیت تهیه شده از طرفی نشان داد که فرایند تبادل یونی برای زئولیت ساختاری به خوبی انجام شده است و از سوی دیگر این کاهش می تواند به علت پر شدن حفره ها توسط گروه های عاملی آلی و فلز بزرگ تر کلسیم باشد [۲۹].

شکل ۲ - تصویرهای FESEM نانوساختار (الف): زئولیت، (ب): زئولوسولفوریک اسید و (ج و د): Ca/SO₃H@zeolite-Y

پیک های ۴۵۸، ۷۲۳ و ۱۰۲۱ cm⁻¹ در زئولیت NaY به ترتیب به پیک های ۴۶۷، ۷۹۷ و ۱۰۹۳ cm⁻¹ در Ca/SO₃H@zeolite-Y جابه جا شده اند، که این تغییر پیک ها مبادله تعدادی از یون های Ca²⁺ (کاتیون سنگین تر) را با یون Na⁺ تایید می کند. همچنین کاهش محسوسی در پیک ناحیه ۳۴۵۹ cm⁻¹ در زئولیت اولیه نسبت به زئولیت عامل دار شده (۳۴۳۴ cm⁻¹) مشهود است [۳۲].

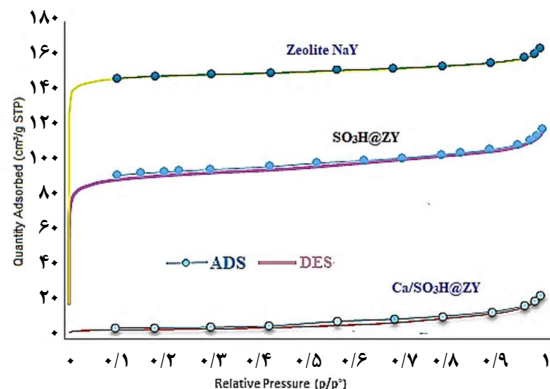
آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM که بیانگر اندازه ذره ها، شکل و ریخت شناسی ساختار کاتالیست را نشان می دهد در شکل ۲ آورده شده است. این تصویرها نشان می دهد که این ساختار از نظر ریخت شناسی به صورت لایه لایه با ذره ها یا حفره های زیاد می باشد. همچنین، شکل های این آنالیز اندازه ذره ها را بین ۲۷ تا ۳۵ نانومتر نشان می دهد. مقایسه تصویرهای زئولیت اولیه و دو مرحله عامل دار شدن نشان از حفظ ساختار نانوکاتالیست است.

(۱) Brunauer-Emmett-Teller

بنزایمیدازول، سیانو استامید و بنزآلدئید، به‌عنوان یک واکنش‌الگو، به منظور تعیین نوع حلال و درصد مناسب کاتالیست استفاده شد. سپس تست‌هایی با حلال‌های گوناگون و مقادیرهای متفاوت کاتالیست انجام شد که نتیجه‌ها در جدول ۲ قابل دیدن است. طبق داده‌های موجود در جدول، شرایط بهینه در حضور مقدار ۵ درصد وزنی (۶ میلی‌گرم) از کاتالیست $\text{Ca}/\text{SO}_3\text{H}@zeolite\text{-}Y$ ، دمای ۷۰ درجه سلسیوس و حلال اتانول به دست آمد. این واکنش با استفاده از کاتالیست زئولوسولفوریک بدون فلز و زئولیت NaY نیز انجام شد ولی بازده فرآورده‌ها قابل توجه نبود، کاتالیست سنتزی در این گزارش با داشتن اسید لوئیس (Ca^{2+}) و اسید برونستد (SO_3H) منجر به بدست آمدن نتیجه‌های بهتری گردید. همچنین انجام این واکنش در دمای محیط و شرایط بدون حلال نتیجه‌های رضایت‌بخشی را نشان نداد.

پس از بهینه کردن شرایط و یافتن روش کلی، این واکنش با استفاده از انواع آلدئیدهای آروماتیک با استخلاف‌های الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده انجام شد و بدین ترتیب فرآورده‌های بنزایمیدازولو پیریمیدو پیریمیدین با بازده خوب در حضور نانو کاتالیست اسیدی و در حلال اتانول سنتز شدند (طرح ۱). نتیجه‌های به دست آمده از سنتز مشتق‌های z-4a در جدول ۳ آورده شده است. تلاش برای سنتز ساختارهایی با استخلاف در موقعیت ۲ آلدئیدها انجام شد ولیکن به علت جلوگیری فضایی در این واکنش فرآورده‌ای به دست نیامد.

سازوکار پیشنهادی واکنش ۲- سیانو استامید، آلدئید آروماتیک و ۲- آمینوبنزایمیدازول برای سنتز بنزایمیدازولو پیریمیدو پیریمیدین‌ها در طرح ۳ آورده شده است. ابتدا کاتالیست به‌عنوان اسید لوئیس یا برونستد گروه کربونیل آلدئید و همزمان سیانو استامید را فعال کرده و با حذف یک مولکول آب باعث انجام تراکم نوونال می‌شود (حد واسط I). با وجود گروه‌های الکترون‌کشنده روی آلدئید و کم شدن دانسیته الکترونی حلقه، حمله هسته دوست آسان‌تر از زمانی است که گروه‌های الکترون‌دهنده روی آلدئید قرار داشته باشند. سپس از حمله هسته‌دوستی آمین به پیوند دوگانه حدواسط (I)، طی افزایش مایکل و حلقه‌زایی درون مولکولی، ترکیب شماره (II) به دست می‌آید. در ادامه، مجدداً جفت‌الکترون آمین و امید در حد واسط (II)، طی حمله هسته‌دوستی به مرکز الکترون‌دوست کربونیل آلدئید دوم فعال شده توسط کاتالیست و حذف یک مولکول آب فرآورده (4a) تشکیل می‌شود.



شکل ۴ - نمودار هم‌دمای جذب و واجذب (BET) نانو ساختار زئولیت، زئولوسولفوریک اسید و $\text{Ca}/\text{SO}_3\text{H}@zeolite\text{-}Y$

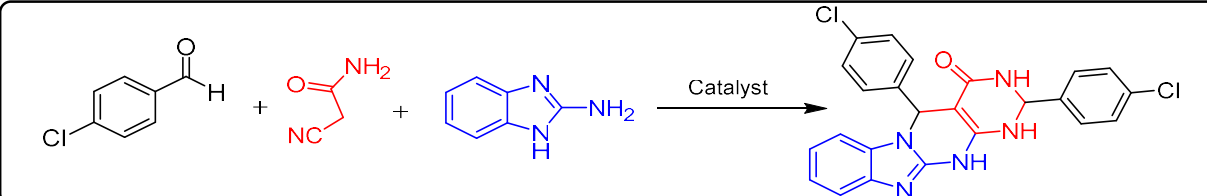
منحنی هم‌دمای جذب/واجذب نیتروژن کاتالیست نانوزئولوسولفوریک اسید-کلسیم و زئولیت اولیه و حد واسط در شکل ۴ نشان داده شده است. این منحنی برای زئولیت از الگوی منحنی هم‌دمای نوع I پیروی می‌کند که مخصوص ترکیب‌های متخلخل بوده و قطر حفره‌های داخلی در آن‌ها زیر ۲ نانومتر می‌باشد، در حالی که برای کاتالیست نانوزئولیت اسیدی کلسیم‌دار از الگوی منحنی هم‌دمای نوع IV پیروی می‌کند که دارای یک حلقه هیسترسیس کوچک هم بوده و طبق طبقه‌بندی آیوپاک مقدار H_1 آن در بازه $0.4 < P/P^0 < 0.9$ می‌باشد. مشاهده حلقه هیسترسیسی در منحنی هم‌دمای یک ماده، نشان‌دهنده وجود مزوحفره‌هایی با ابعاد ۵۰-۲۰۰ nm در ساختار آن ماده است و با مقایسه این حلقه‌ها با حلقه‌های هیسترسیسی مرجع، می‌توان به هندسه حفره‌های داخلی پی برد. نگاه به حلقه هیسترسیسی ایجاد شده در منحنی هم‌دمای نانوپروس فرآورده نهایی، شکل‌گیری ساختار لایه لایه‌ای زئولیت با منافذ زیاد پس از تثبیت گروه عاملی سولفونیک و یون‌های کلسیم را روی بستر به‌وضوح نشان می‌دهد. همچنین بررسی داده‌های نمودار توزیع اندازه حفره‌ها نشان می‌دهد که بیشتر حفره‌ها در اندازه ۱۰-۳ نانومتر می‌باشند و شکل نمودار، وجود سه تیپ حفره با اندازه کوچک، متوسط و بزرگ که مشخصه زئولیت نوع Y است را تایید می‌کند.

رفتار کاتالیستی $\text{Ca}/\text{SO}_3\text{H}@zeolite\text{-}Y$

پس از سنتز و شناسایی نانو کاتالیست، بررسی فعالیت کاتالیستی نانوحفره جامد اسیدی فوق در تهیه آسان مشتق‌های بنزایمیدازولو پیریمیدو پیریمیدین انجام شد. ابتدا از واکنش مواد اولیه ۲- آمینو

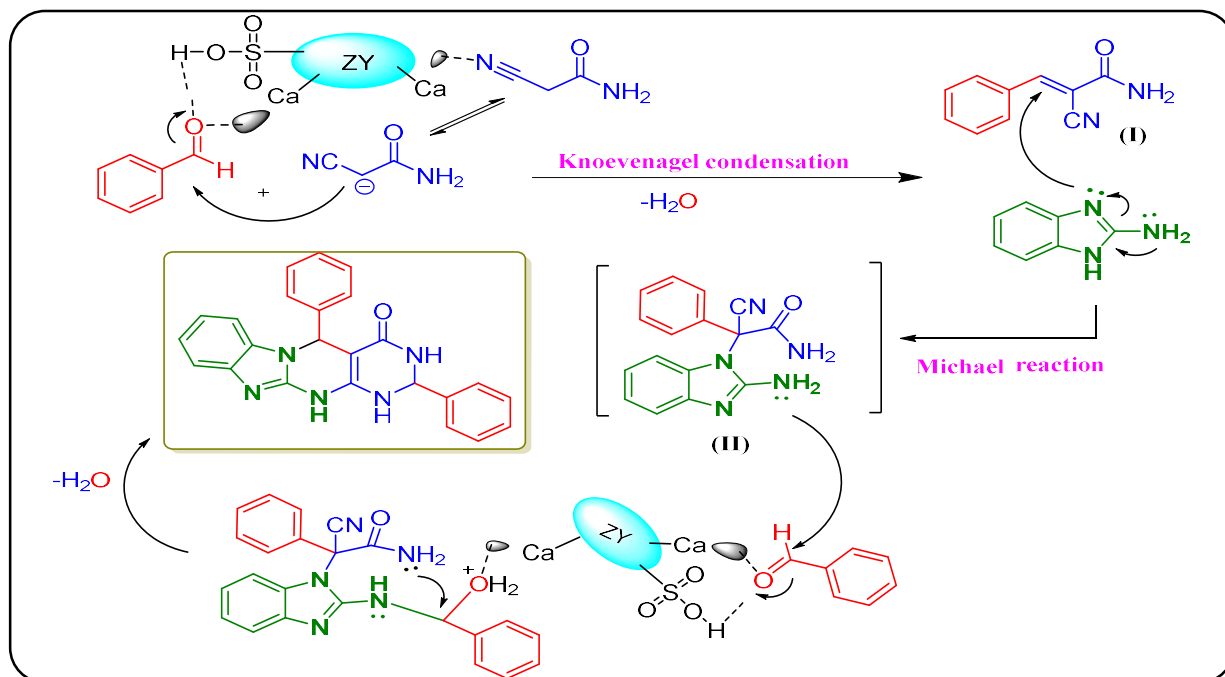
(۱) Hysteresis

جدول ۲ - بهینه‌سازی شرایط واکنش سنتز بنزایمیدازولوپیریمیدوپیریمیدین‌ها در حضور نانو کاتالیست Ca/SO₃H@zeolite-Y



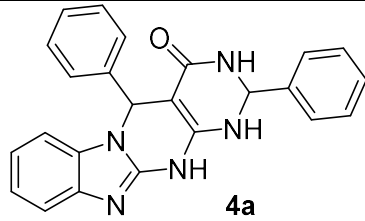
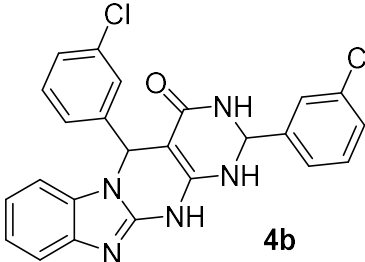
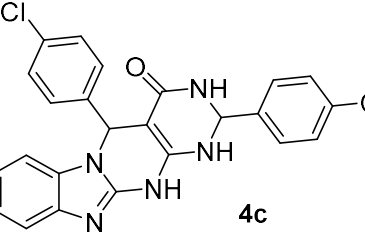
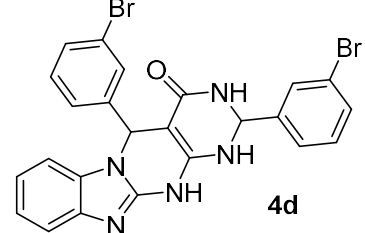
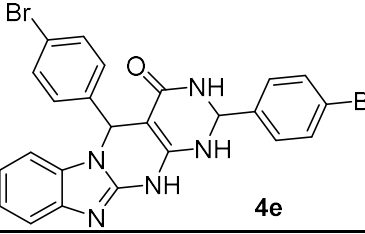
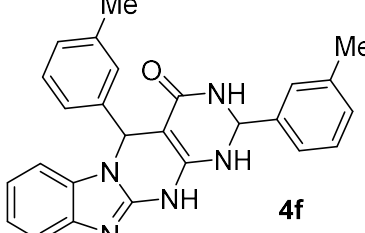
ردیف	کاتالیست (میلی‌گرم)	حلال	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%) ^a
۱	(۶) Ca/SO ₃ H@ZY	آب	۲۵	۲۴۰	-
۲	(۶) Ca/SO ₃ H@ZY	آب	۵۰	۲۴۰	-
۳	(۶) Ca/SO ₃ H@ZY	آب	۹۵	۱۲۰	۴۰
۴	(۶) Ca/SO ₃ H@ZY	آب و اتانول	۷۰	۹۰	۴۵
۵	(۶)Ca/SO ₃ H@ZY	اتانول	۷۰	۴۰	۸۸
۶	(۴)Ca/SO ₃ H@ZY	اتانول	۷۰	۴۰	۷۵
۷	(۸)Ca/SO ₃ H@ZY	اتانول	۷۰	۳۵	۸۸
۸	(۶)Ca/SO ₃ H@ZY	اتانول	۵۰	۸۰	۵۰
۹	(۶) Ca/SO ₃ H@ZY	استونیتریل	۷۰	۶۰	۴۵
۱۰	(۶) Ca/SO ₃ H@ZY	تولون	۷۰	۶۰	-
۱۱	(۶)SO ₃ H@ZY	اتانول	۷۰	۴۰	۵۰
۱۲	(۶)Zeolite-NaY	اتانول	۷۰	۱۲۰	-
۱۳	(۶) Ca/SO ₃ H@ZY	-	۱۰۰	۶۰	۵۵
۱۴	-	اتانول	۷۰	۴۰	۳۰

^aفرآورده جدا شده

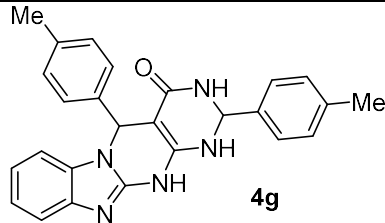
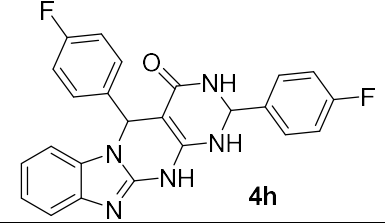
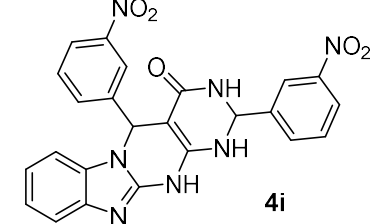
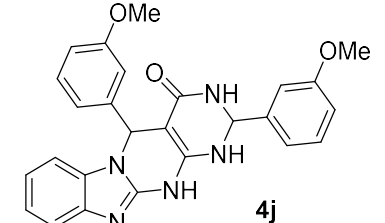


طرح ۳ - سازوکار تهیه مشتق‌های بنزایمیدازولوپیریمیدوپیریمیدین در حضور Ca/SO₃H@zeolite-Y

جدول ۳ - سنتز ترکیب‌های z-4a از روش واکنش چهار جزئی ۲-سیانو استامید، آلدئیدهای آروماتیک گوناگون و ۲-آمینو بنزایمیدازول در حضور ۵٪ وزنی (۶ میلی‌گرم) نانوکاتالیست (Ca/SO₃H@zeolite-Y) و دمای ۷۰°C

شماره	فراورده	زمان (دقیقه)	بازده (%) ^a	نقطه ذوب تجربی (°C) (نقطه ذوب گزارش شده)
۱	 4a	۵۰	۸۵	۲۳۸-۲۴۰ ^b (۲۲۵-۲۲۳) ^[۱۷]
۲	 4b	۴۵	۹۰	۲۴۳-۲۴۴ (۲۳۷-۲۳۹) ^[۱۷]
۳	 4c	۴۰	۸۸	۲۳۰-۲۳۲ (۲۲۹-۲۳۱) ^[۱۷]
۴	 4d	۴۲	۸۴	۲۴۱-۲۴۲ (۲۳۶-۲۳۸) ^[۱۷]
۵	 4e	۴۵	۸۱	۲۳۸-۲۴۰ (۲۲۲-۲۲۴) ^[۱۷]
۶	 4f	۴۲	۸۰	۲۳۱-۲۳۳ (۲۳۰-۲۳۲) ^[۱۷]

ادامه جدول ۳ - سنتز ترکیب‌های z-۴a از روش واکنش چهار جزئی ۲- سیانو استامید، آلدئیدهای آروماتیک گوناگون و ۲- آمینو بنزایمیدازول در حضور ۵٪ وزنی (۶ میلی‌گرم) نانو کاتالیست (Ca/SO₃H@zeolite-Y) و دمای ۷۰°C

شماره	فرآورده	زمان (دقیقه)	بازده (%) ^a	نقطه ذوب تجربی (°C) (نقطه ذوب گزارش شده)
۷		۴۰	۷۵	۲۳۴-۲۳۶ (۲۲۸-۲۳۰) ^[۱۷]
۸		۴۰	۸۷	۲۳۲-۲۳۳ (۲۳۰) ^[۱۸]
۹		۴۰	۸۵	۲۳۴-۲۳۶ (۲۳۰-۲۳۲) ^[۱۸]
۱۰		۵۰	۸۳	۲۱۲-۲۱۴ (۲۲۴) ^[۱۹]

^a فرآورده جدا شده^b نقاط ذوب گزارش شده در منابع

نتیجه‌گیری

در این پروژه ما توانستیم برای اولین بار طراحی، سنتز و شناسایی یک نانوکاتالیست هیبریدی آلی-فلزی با تثبیت گروه اسیدی سولفونیک و یون‌های کلسیم روی بستر آن از روش پیوند کوالانسی (Ca/SO₃H@zeolite-Y) را با موفقیت انجام داده و بررسی کاربرد آن را در تهیه آسان فرآورده‌ها ۲،۵- آریل بنزایمیدازولوپیریمیدو پیریمیدین‌ها از روش یک واکنش تراکمی تک-ظرفی چهار جزئی ۲- آمینو بنزایمیدازول، سیانو استامید و آلدئیدهای آروماتیک گوناگون در شرایط سبز گزارش نماییم. زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، قابلیت بازیافت چندین باره کاتالیست و به دست آوردن فرآورده خالص به آسانی، این روش را در زمره «شیمی سبز» قرار داده است.

فرایند بازیافت کاتالیست Ca/SO₃H@zeolite-Y برای واکنش الگو آزمایش شد و نتیجه‌ها نشان داد که تکرارپذیری واکنش الگو تا بیش از پنج دوره، کاهش محسوسی در بازده و زمان انجام واکنش ایجاد نمی‌کند و این داده‌ها توانست پایداری و فعالیت این کاتالیست را ثابت نماید. به منظور بررسی کارایی روش ارایه شده برای سنتز فرآورده‌های z-۴a، مقایسه‌ای بین روش سنتزی حاضر با ۳ روش گزارش شده اخیر از نظر شرایط واکنش صورت گرفت (جدول ۴). همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود با در نظر گرفتن بازده، زمان، مقدار مصرفی کاتالیست و سایر شرایط واکنش، روش حاضر کارایی بسیار خوبی در سنتز سبز فرآورده‌های بنزایمیدازولو پیریمیدو پیریمیدین دارد.

جدول ۴ - مقایسه روش‌های گزارش شده برای سنتز مشتق‌های بنزایمیدازولوپیریمیدوپیریمیدین

ردیف	کاتالیست	شرایط	زمان (ساعت)	بازده (%)	مرجع
۱	-	حلال آب رفلاکس	۲-۸	۸۰-۹۲	۱۸
۲	-	حلال PEG400-دمای محیط	۱-۱/۳	۸۸-۹۴	۱۷
۳	SO ₃ H@SiO ₂	حلال اتیلن گلیکول دمای ۱۲۰ درجه	۱	۸۰-۹۹	۱۹
۴	Ca/SO ₃ H@ZY	اتانول-۷۰	۰/۶۶	۹۰-۷۵	این پژوهش

همچنین این روش می‌تواند در سنتز این دسته از ترکیب‌ها با اهمیت زیستی به‌طور قوی مورد استفاده قرار گیرد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر

می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۲

مراجع

- [1] Bacakova L., Vandrovcova M., Kopova I., Jirka I., [Applications of ZEolites in Biotechnology and Medicine-A Review](#), *Biomaterials science.*, **6(5)**: 974-989 (2018).
- [۲] اهالی آباچه ز، ایران نژاد م، بررسی مدل‌های سینتیکی و هم‌دمایی حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با کامپوزیت زئولیتی - آهنی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۵(۲)**: ۹۹-۱۱۱ (۱۳۹۵).
- [3] Mofarahi M., Gholipour F., [Gas Adsorption Separation of CO₂/CH₄ System using Zeolite 5, Microporous and Mesoporous Materials](#), **200**: 1-10 (2014).
- [4] Mažeikiene A., Rimeika, M., Valentukevičiene M., Oškinis V., Paškauskaitė N., Brannvall E., [Removal of Petroleum Products from Water using Natural Sorbent Zeolite](#), *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, **13(4)**: 187-191 (2005).
- [5] Khosravi K., Zendehtdel M., Naserifar S., Tavakoli F., Khalaji K., Asgari A., [Heteropoly Acid/NaY Zeolite as a Reusable Solid Catalyst for Highly Efficient Synthesis of Gem-Dihydroperoxides and 1,2,4,5-Tetraoxanes](#), *J. Chem. Res*, **40**: 744-749 (2016).
- Kalhor M., Zarnegar Z., [Fe₃O₄/SO₃H@zeolite-Y as a Novel Multi-Functional and Magnetic Nanocatalyst for Clean and Soft Synthesis of Imidazole and Perimidine Derivatives](#), *RSC Advances*, **9(34)**: 19333-19346 (2019).
- [۶] کلهر م، سمیعی س، میرشکرایی س، تهیه و شناسایی نانومزوپور دی‌اکسید منگنز/زئولیت-Y و کاربرد آن به‌عنوان یک نانوکاتالیست مؤثر در سنتز اتیل بنزایمیدازولیل-۲-آمینو تیو استات‌ها از روش یک واکنش سه‌جزئی در شرایط سبز، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۱)**: ۱-۱۳ (۱۴۰۱).
- [7] Estevez R., Iglesias I., Luna D., Bautista F.M., [Sulfonic Acid Functionalization of Different Zeolites and their use as Catalysts in the Microwave-Assisted Etherification of Glycerol with Tert-Butyl Alcohol](#), *Molecules*, **22(12)**: 2206 (2017).

- [8] Kumar D., Khan S.I., Tekwani B.L., Ponnann P., Rawat D.S., **4-Aminoquinoline-Pyrimidine Hybrids: Synthesis, Antimalarial Activity, Heme Binding and Docking Studies**, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **89**: 490-502 (2015).
- [9] Cocco M.T., Congiu C., Onnis V., Piras R., **Synthesis and Antitumor Evaluation of 6-Thioxo-, 6-Oxo-and 2, 4-Dioxopyrimidine Derivatives**, *IL Farmaco.*, **56(10)**: 741-748 (2001).
- [10] Ashour H.M., Shaaban O.G., Rizk O.H., El-Ashmawy I.M., **Synthesis and Biological Evaluation of Thieno [2', 3': 4, 5] Pyrimido [1, 2-b][1, 2, 4] Triazines and Thieno [2, 3-d][1, 2, 4] Triazolo [1, 5-a] Pyrimidines as Anti-Inflammatory and Analgesic Agents**, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **62**: 341-351(2013).
- [11] Nielsen-Kudsk F., Pedersen A.K., **Pharmacokinetics of Dipyridamole**, *Acta Pharmacologica et Toxicologica*, **44(5)**: 391-9 (1979).
- [12] Masur H., Brooks J.T., Benson C.A., Holmes K.K., Pau A.K., Kaplan J.E., **Prevention and Treatment of Opportunistic Infections in HIV-Infected Adults and Adolescents**, *Clinical Infectious Diseases*, **58(9)**: 1308-1311 (2014).
- [13] Moore A.Y., **Clinical Applications for Topical 5-Fluorouracil in the Treatment of Dermatological Disorders**, *The Journal of Dermatological Treatment*, **20(6)**: 328-335 (2009).
- [14] Nawrocka W., Sztuba B., Kowalska M.W., Liszkiewicz H., Wietrzyk J., Nasulewicz A., Pelczyńska M., Opolski A., **Synthesis and Antiproliferative Activity in Vitro of 2-Aminobenzimidazole Derivative**, *IL Farmaco*, **59**: 83-91 (2004).
- [15] Shahi M., Foroughifar N., Mobinikhaledi A., **Synthesis and Antimicrobial Activity of some Tetrahydro Quinolone Diones and Pyrano[2,3-d]Pyrimidine Derivatives**, *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, **14**: 757-763 (2015).
- [16] Mobinikhaldeia A., Foroughifar N., Moghanianc H., Jaberia H.R., **One-pot Synthesis of Some Novel 2-[(Z)-1-(Aryl)]-6,7-dihydro-2H-isthiazolo[2,3-a]pyrimidine-3(5H)-one Derivatives**, *Organic Chemistry Research*, **4(1)**: 95-99 (2018).
- [17] Abaszadeh, M., Seifi M., **KF/Al₂O₃: As a Solid Phase and Recyclable Basic Catalyst for Synthesis Mono and Bis Pyrimidine Derivatives**. *Iran. J. Chem. Chem. Eng*, **36(1)**: 35-43(2017)
- [18] Gastpar H., **The Inhibition of the Cancer Stickiness by Pyrimido-Pyrimidine Derivates Induced by Inhibition of Platelet Aggregation**, *Acta Medica Scandinavica Supplementum*, **525**: 269-271 (1972).
- [19] Bunag R. D., Douglas C. R., Imai S., Berne R. M., **Influence of a pyrimidopyrimidine derivative on deamination of adenosine by blood**, *Circulation Research*, **15(1)**: 83-88 (1964).
- [20] Emmons P.R., Harrison M.J.G., Honour A.J., Mitchell J.R.A., **Effect of a Pyrimidopyrimidine Derivative on Thrombus Formation in the Rabbit**, *Nature*, **208**: 255-257 (1965).
- [21] De la Cruz J.P., Carrasco T., Ortega G., De la Cuesta F.S., **Inhibition of Ferrous-Induced Lipid Peroxidation by Pyrimido-Pyrimidine Derivatives in Human Liver Membranes**, *Lipids*, **27(3)**: 192-194 (1992).

- [22] Fang Y., Xu, J., Li Z., Yang Z., Xiong L., Jin Y., Chang S., Design and Synthesis of Novel Pyrimido [5, 4-d] Pyrimidine Derivatives as GPR119 Agonist for Treatment of Type 2 Diabetes, *Bioorganic Medicinal Chemistry*, **26(14)**: 4080-4087 (2018).
- [23] Haggarty S.J., Mayer T.U., Miyamoto D.T., Fathi R., King R.W., Mitchison T.J., Schreiber S.L., Dissecting Cellular Processes using Small Molecules: Identification of Colchicine-Like, Taxol-Like and other Small Molecules that Perturb Mitosis, *Chemistry Biology*, **7(4)**: 275-286 (2000).
- [24] Reddy M.V., Kim J.S., Lim K.T., Jeong Y.T., Polyethylene Glycol (PEG-400): an Efficient Green Reaction Medium for the Synthesis of Benzo [4,5] Imidazo[1,2-a]-Pyrimido [4,5-d] Pyrimidin-4 (1H)-Ones under Catalyst-Free Conditions, *Tetrahedron Letters*, **55(47)**: 6459-6462 (2014).
- [25] Liu J., Lei M., Hu L., A Catalyst-Free Reaction in Water: Synthesis of Benzo [4,5] Imidazo[1,2-a] Pyrimido [4,5-d] Pyrimidin-4 (1H)-One Derivatives, *Green Chemistry*, **14(9)**: 2534-2539 (2012).
- [26] Abdelazeem N., Basyouni W., Abbas S., El-Bayouki K., El-kady M., Silica Sulfuric Acid/Ethylene Glycol: An Efficient Eco-Friendly Catalyst for One-Pot Synthesis of Tricyclic and Tetracyclic Dihydropyrimidine Derivatives, *Egyptian Journal of Chemistry*, **62(12)**: 2265-2276 (2019).
- [27] Kalhor M., Zarnegar Z., Fe₃O₄/SO₃H@zeolite-Y as a Novel Multi-Functional and Magnetic Nanocatalyst for Clean and Soft Synthesis of Imidazole and Perimidine Derivatives, *RSC Advances*, **9(34)**: 19333-19346 (2019).
- [28] Kalhor M., Banibairami S., Mirshokraie S.A., Ni@zeolite-Y Nanoporous; a Valuable and Efficient Nanocatalyst for the Synthesis of N-Benzimidazole-1, 3-Thiazolidinones, *Green Chemistry Letters and Reviews*, **11(3)**: 334-344 (2018).
- [29] Kalhor M., Zarnegar Z., Fe₃O₄/SO₃H@zeolite-Y as a Novel Multi-Functional and Magnetic Nanocatalyst for Clean and Soft Synthesis of Imidazole and Perimidine Derivatives, *RSC Advances*, **9**: 19333-19346 (2019).
- [30] Kalhor M., Zarnegar Z., Seyedzade Z., Banibairami S., SO₃H-Functionalized Zeolite-Y as an Efficient Nanocatalyst for the Synthesis of N-Benzimidazole-2-Aryl-4-Thiazolidinones and Tri-Substituted Imidazoles, *Current Organic Synthesis*, **17(2)**: 117-130 (2020).
- [31] Perez-Pariente J., Martens J.A., Jacobs P.A., Crystallization Mechanism of Zeolite Beta from (TEA)₂O, Na₂O and K₂O Containing Aluminosilicate Gels, *Applied Catalysis*, **31(1)**: 35-64 (1987).
- [32] Yang C., Xu Q., Aluminated Zeolites β and their Properties, Part 1. Aluminated of Zeolites β, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **93(8)**: 1675-1680 (1997).
- [33] Endang P.S., Rahadian A.R., Ulva T.I.M., Alvin R.W., Rendy M.I., Nurul W., The MnO₂/Zeolite NaY Catalyzed Oxidation of CO Emission in Catalytic Converter System, *In Materials Science Forum*, **964**: 199-208 (2019).