



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Magnetic Zinc Hydrogen Salt of Phosphotungstic Acid: an Efficient Catalyst for the One-Pot Synthesis of 4H-Pyrans Derivatives

Mahdieh Sajadi, Ahmad Reza Momeni* , Heshmat Allah Samimi

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 08/Nov/2022

Revised: 11/Apr/2023

Accepted: 16/Apr/2023

Keywords:

4H-pyrans, zinc hydrogen phosphotungstic acid salt, magnetic catalyst, heteropoly acid

ABSTRACT

In this study, a magnetic catalyst of phosphotungstic acid salt ($\text{ZnHPMo}_{12}\text{O}_{40}$) was prepared by substitution of protons in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ with zinc metal cations as a recyclable catalyst. The structural and morphology of the prepared catalysts was investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential thermal gravimetric analysis (TGA), BET surface analysis emission scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). The prepared catalyst was successfully used as an efficient and recyclable catalyst for the synthesis of 4H-pyrans. The results showed that the magnetic zinc phosphotungstic acid catalyst exhibited good catalytic activity under optimum reaction conditions and the desired products were obtained in good to excellent yields. The good activity of the zinc salt of heteropoly acid catalyst was closely related to its high specific surface area, and the synergistic effects of Lewis and Brønsted acidity. The catalyst stability was good and it can be reused six times without significant loss activity in reaction.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.28915.2118>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant professor of organic chemistry. E-mail address: momeni-a@sku.ac.ir

How to cite this article: Sajadi, M., Momeni, A. R., & Samimi, H. (2024). Magnetic Zinc hydrogen salt of phosphotungstic acid: an efficient catalyst for the one-pot synthesis of 4-H pyrans derivatives. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 105-120. (in Persian)

نمک مغناطیسی روی هیدروژن فسفوتنگستیک اسید: یک کاتالیزگر کارآمد برای سنتز

تک ظرف مشتقات $4H$ -پیرانها

مهديه سجادی، احمدرضا مومنی*، حشمت الله صمیمی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۸/۱۷	در این تحقیق، کاتالیزگر مغناطیسی نمک روی هیدروژن فسفوتنگستیک اسید ($ZnHPMO_{12}O_{40}$) با جایگزینی پروتونها در $H_3PW_{12}O_{40}$ با کاتیونهای فلز روی به عنوان یک کاتالیزگر قابل بازیافت سنتز شد. ساختار و بافت کاتالیزگر سنتز شده با استفاده از طیف بینی فرو سرخ تبدیل فوریه، تجزیه و تحلیل حرارت سنجی، آنالیز سطح، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز مغناطیس سنجی ارتعاشی شناسایی شد. این کاتالیزگر مؤثر و قابل بازیافت با موفقیت برای سنتز $4H$ -پیرانها استفاده شد. نتایج نشان داد که کاتالیزگر مغناطیسی روی هیدروژن فسفوتنگستیک اسید فعالیت کاتالیستی خوبی داشته و فرآوردههای مورد نظر با بازده خوب تا عالی به دست آمدند. فعالیت خوب کاتالیزگر نمک هتروپلی اسید در ارتباط نزدیک با سطح ویژه بالا و هم افزایی خصلت برون ستد و لویس اسیدی آن می باشد. کاتالیزگر پایداری خوبی داشته و می توان آن را شش بار بدون کاهش چشمگیری در فعالیت در واکنش استفاده کرد.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۱/۲۲	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۱/۲۷	
کلمات کلیدی:	
$4H$ -پیران، نمک روی هیدروژن فسفوتنگستیک اسید، کاتالیزگر مغناطیسی، هتروپلی اسید.	
	DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2024.28915.2118
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)	

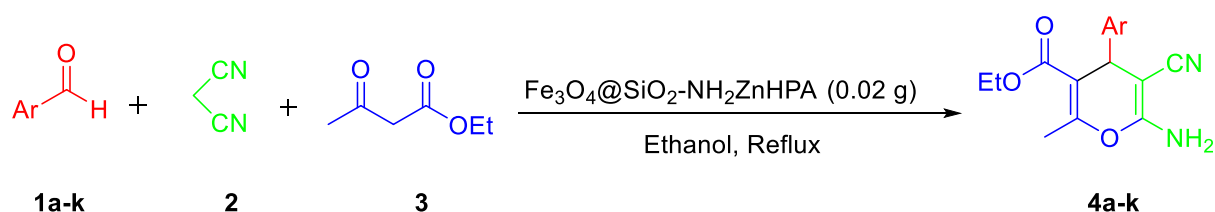
۱- مقدمه

پلی اکسومتالها دسته‌ای از کاتالیزگرهای سازگار با محیط زیست هستند. یک دسته معروف از اینها، هتروپلی کگین اسیدها می باشند. در سالیان اخیر هتروپلی اسیدها (HPAs) علاقه و توجه دانشمندان را به خود جلب کرده‌اند. از خواص جالب HPAs، می توان به پایداری حرارتی بالا، شیمی غنی اکسایش-کاهش خصوصیات فتوشیمیایی و خصلت برونستد اسیدی آنها اشاره کرد. این خواص و ویژگیها باعث شده که در واکنشهای زیستی و صنعتی به عنوان کاتالیزگر نقش مؤثری داشته باشند [۱-۲]. با این وجود HPAs دارای دو مشکل اساسی هستند اول حلالیت بالای آنها و دوم سطح ویژه کم که این امر می تواند بر فعالیت کاتالیزگری و جداسازی آنها تأثیر بگذارد. برای بهبود این مشکلات کارهای متفاوت زیادی انجام شده است. یکی از این کارها تثبیت آنها بر بستر مناسب است که باعث می شود علاوه بر افزایش سطح کاتالیزگر بتوان آنها را به عنوان کاتالیزگر ناهمگن در انواع واکنشهای آلی استفاده کرد. راه دیگر به طور خاص، جایگزینی کلی یا جزئی پروتونهای آنها توسط کاتیونهای بزرگ است، که نمکهای نامحلول هتروپلی اسیدها را با سطح زیاد ایجاد می کند که در نتیجه نمک هتروپلی اسید حاصل برای استفاده در بسیاری از واکنشهای کاتالیزی اسیدی مفید است [۳-۶]. بر همکنش ضعیف پروتونها و هتروپلی آنیون باعث شده که بتوان

به سادگی و راحتی آنها را با فلزات جایگزین کرد و نمک چندانیونی را سنتز کرد. حضور فلزات با خصلت لوویس اسیدی می‌تواند فعالیت HPAs را تغییر دهد. علاوه بر این، نوع کاتیون فلزی بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمک‌های HPA مؤثر است [۷]. در سال‌های اخیر، استفاده از کاتالیزگرهای غیر سمی و قابل استفاده مجدد توسعه زیادی یافته است. در میان آن‌ها، کاتالیزگرهای جامد تثبیت شده بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند زیرا دارای مزایای بسیاری مانند سهولت جداسازی کاتالیزگر و فعالیت کاتالیزگری زیاد هستند. در این راستا از نانوذرات به‌ویژه از نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته به‌عنوان حامل کاتالیزگرهای مختلف استفاده زیادی شده است [۸-۱۰]. این سامانه‌های کاتالیزگری مغناطیسی دارای سطح مؤثر بالایی بوده و می‌توان آن‌ها را با یک میدان مغناطیسی خارجی از مخلوط واکنش جدا کرد که می‌تواند مانع از دست دادن کاتالیزگر جامد شود که در روش‌های جداسازی متداول روی می‌دهد [۱۱].

ترکیبات هتروسیکل در زمینه‌های شیمی آلی و دارویی بسیار مهم هستند زیرا این ترکیبات دارای طیف گسترده‌ای از کاربردهای دارویی می‌باشند. پیران‌ها دسته مهمی از ترکیبات هتروسیکل اکسیژن دار می‌باشند که دارای خواص زیستی از قبیل، ضد تومور، ضد ویروس، ضد حساسیت، ضد قارچ و ضد باکتری هستند [۱۲-۱۴]. روش‌های گوناگونی برای سنتز این ترکیبات گزارش شده است که از میان این روش‌ها می‌توان به واکنش سه‌جزیی آلدئید، مالونیتریل و اتیل استواسات در مجاورت کاتالیزگرهای متعدد اشاره کرد [۱۵-۲۶]. در این راستا اهمیت توسعه روش‌های سازگار با محیط زیست ما را به سمت تهیه نمک روی هیدروژن فسفوتنگستیک اسید مغناطیسی به‌عنوان کاتالیزگر اسیدی ناهمگن هدایت کرد.

در این تحقیق ما تهیه و شناسایی کاتالیزگر اسیدی جامد $ZnHPW_{12}O_{40}$ بر پایه $H_3PW_{12}O_{40}$ با جایگزین نمودن تعدادی از هیدروژن‌های کاتالیزگر هتروپولی اسید را مورد بررسی قرار می‌دهیم. حضور یک فلز با خصلت لوویس اسیدی می‌تواند بر فعالیت هتروپولی اسید تأثیر بگذارد. برای افزایش سطح و جداسازی راحت‌تر، کاتالیزگر هتروپولی اسید سنتز شده بر روی آهن مغناطیسی که به‌وسیله گروه‌های آمینی عامل دار شده است تثبیت شد. سپس فعالیت کاتالیزگری آن را در سنتز ۴H-پیران‌ها بررسی شد (طرح ۱).



Ar = 4-NO₂C₆H₄ (**1a**, **4a**), 3-NO₂C₆H₄ (**1b**, **4b**), 4-ClC₆H₄ (**1c**, **4c**), 4-CH₃OC₆H₄ (**1d**, **4d**), 2-HOC₆H₄ (**1e**, **4e**), 4-HOC₆H₄ (**1f**, **4f**), 2-CH₃C₆H₄ (**1g**, **4g**), (CH₃)₂NC₆H₄ (**1h**, **4h**), C₆H₅ (**1i**, **4i**), C₆H₅CH=CH (**1j**, **4j**), furyl (**1k**, **4k**)

طرح ۱. سنتز ۴H-پیران‌ها (**4a-k**) در مجاورت کاتالیزگر $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

همه مواد مورد استفاده در این تحقیق از شرکت‌های مرک و آلدریچ خریداری شده است. خالص بودن همه مواد آلی قبل از استفاده کنترل شد. جهت شناسایی ترکیب مورد نظر، از صفحات کروماتوگرافی لایه نازک حاوی شناساگر فلئوئورسانس در طول موج ۲۵۴ نانومتر ساخت شرکت مرک استفاده شده است. حلال مورد استفاده در کروماتوگرافی لایه نازک n -هگزان و اتیل استات (۳:۱) می‌باشد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه اسپکتروفتومتر 6300 Jasco به صورت قرص KBr ثبت شده است. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون ($^1\text{H NMR}$) با دستگاه بروکر AVANCE ۴۰۰ در حلال CDCl_3 ثبت شد. آنالیز وزن‌سنجی (TGA) با دستگاه آنالیز حرارتی METTLER TA-4000 ثبت شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دستگاه میکروسکوپ الکترونیکی، ساخت شرکت TESCAN مدل FE-SEM ثبت شد. طیف EDX توسط دستگاه آنالیز عنصری TESCAN ثبت شد. مساحت، سطح ویژه و همچنین اندازه و حجم تخلخل‌ها در هر دو کاتالیزگر با دستگاه BET مدل Belsorp mini II از شرکت microtrac Bel Crop ساخت کشور ژاپن تعیین شد. آنالیز VSM توسط دستگاه LBKFB شرکت مغناطیس کوپر کاشان انجام شده است. نقطه ذوب محصولات در لوله‌های مویین به وسیله دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شده است.

۲-۲- سنتز کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-HZnPW}_{12}\text{O}_{40}$

نانوذرات مغناطیسی آهن طبق گزارش قبلی سنتز شد [۲۷]. جهت سنتز $\text{HZnPW}_{12}\text{O}_{40}$ ابتدا ۲۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار از $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ در آب یون‌زدایی شده قطره قطره به ۲۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در حال هم زدن شدید و در دمای اتاق اضافه شد. رسوب حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، ملایم همزده شد. سپس با استفاده از دستگاه تبخیرکننده چرخان حلال خارج شد و رسوب $\text{HZnPW}_{12}\text{O}_{40}$ تشکیل شد. در مرحله بعد ۰/۵ گرم از رسوب $\text{HZnPW}_{12}\text{O}_{40}$ در ۶ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده به ۰/۵ گرم ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان در ۳ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده، اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت روی همزن مغناطیسی و در دمای محیط، هم زده شد و در نهایت مخلوط را از صافی عبور داده و رسوب $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{ZnHPW}_{12}\text{O}_{40}$ توسط آون خلا در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد. ۰/۱ گرم Fe_3O_4 در ۱۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۱۵ دقیقه داخل حمام فراصوت قرار گرفت. پس از آن مخلوط مورد نظر، به یک بالن ۵۰ میلی لیتری منتقل شد و ۰/۳ گرم کاتالیزگر سنتز شده در مرحله اول در ۱۰ میلی لیتر اتانول به همراه ۱ میلی لیتر آمونیاک به محتویات درون بالن اضافه شد. مخلوط حاصل تحت جو گاز نیتروژن به مدت ۱۲ ساعت در دمای بازروانی قرار داده شد. پس از

پایان واکنش، فرآورده مورد نظر با یک آهنربای مغناطیسی از مخلوط واکنش جدا شد، سپس با اتانول شستشو و در آون خلا خشک شد.

۳-۲- روش کلی سنتز ۴H-پیران ها در حضور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{ZnHPA}$

مخلوطی از آلدهید (۱a-k، ۱ میلی مول) مالونونیتریل (۲، ۱ میلی مول)، اتیل استواسات (۳، ۱ میلی مول)، اتانول (۵ میلی لیتر) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{ZnHPA}$ (۰/۰۲ گرم) به بالن ۲۵ میلی لیتری اضافه و توسط همزن مغناطیسی در شرایط بازروانی هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. پس از پایان واکنش، با استفاده از یک آهنربا کاتالیزگر از مخلوط واکنش جدا و رسوب حاصل در مخلوط اتانول و آب تبلور مجدد شد.

۳-۴- داده‌های طیفی برخی مشتقات ۴H-پیران ها

اتیل-۶-آمینو-۵-سیانو-۲-متیل-۴-(۴-نیتروفنیل)-۴H-پیران-۳-کربوکسیلات (۴a)

Yellow solid, M.p. 185-189 °C; FT-IR (KBr): (v, cm^{-1}): 3403 (NH_2), 3332 (NH_2), 2199 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1692 ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 8.19 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.39 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz), 4.64 (s, 2H), 4.58 (s, 1H), 4.05-4.07 (m, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.12 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz).

اتیل-۶-آمینو-۵-سیانو-۲-متیل-۴-(۲-متیل فنیل)-۴H-پیران-۳-کربوکسیلات (۴g)

Yellow solid, M.p. 155-158 °C; FT-IR (KBr): (v, cm^{-1}): 3423 (NH_2), 3335 (NH_2), 2192 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1699 ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 7.12-7.28 (m, 4H, Ar-H), 4.79 (s, 2H), 4.42 (s, 1H), 4.00 (m, 2H), 2.51 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.05 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz).

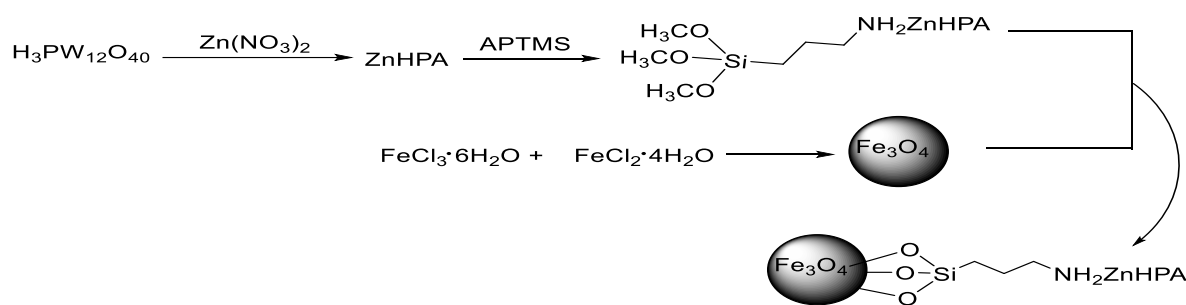
اتیل-۶-آمینو-۵-سیانو-۲-متیل-۴-فنیل-۴H-پیران-۳-کربوکسیلات (۴i)

Yellow solid, M.p. 190-195 °C; FT-IR (KBr): (v, cm^{-1}): 3402 (NH_2), 3328 (NH_2), 2189 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1697 ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (δ , ppm): 7.06-6.97 (m, 4H, Ar-H), 4.22 (s, 2H), 4.22 (s, 1H), 3.80 (m, 2H), 2.16 (s, 3H), 0.86 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz).

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی کاتالیزگر

کاتالیزگر مورد استفاده طبق طرح زیر سنتز شد (طرح ۲).

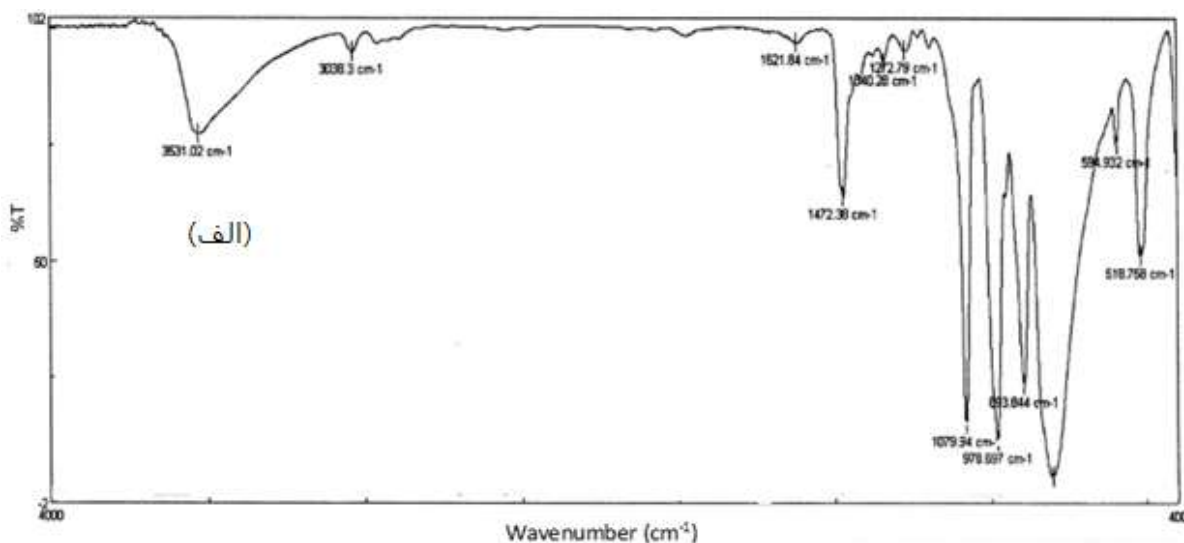


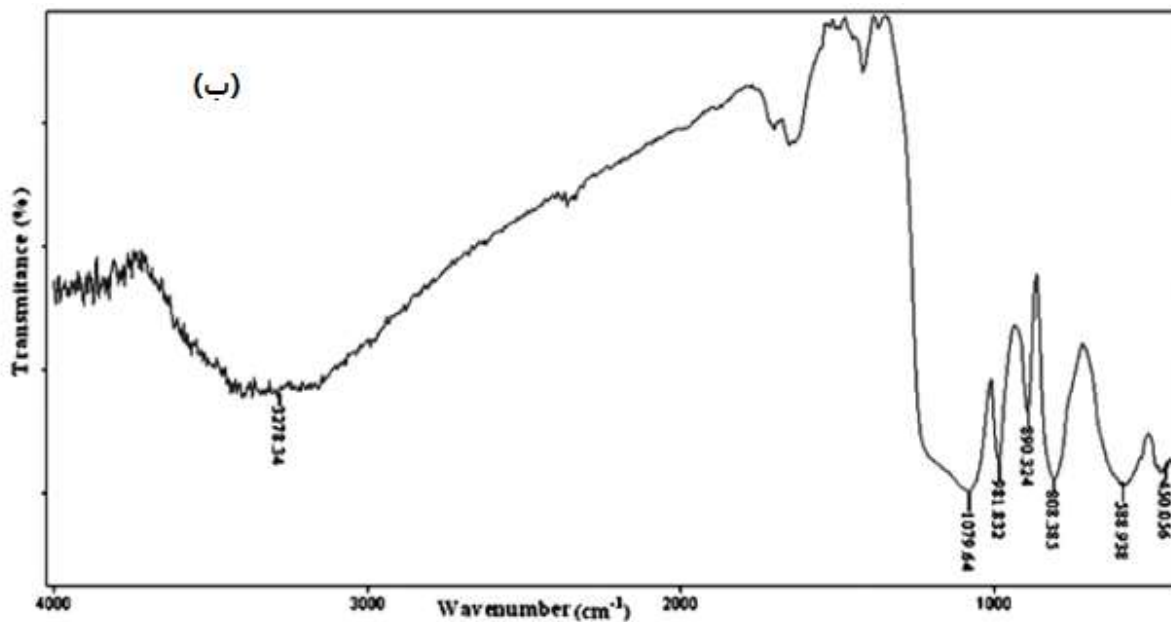
طرح ۲- سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{ZnHPA}$

طیف ZnHPA FT-IR در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. HPA چهار باند مشخصه $(P-Oa)$ 1080 ، $(W=Od)$ 986 ، 891 و $(W-Ob-W)$ 795 cm^{-1} را نشان می دهد که تأییدی بر حفظ ساختار اولیه کگینگ بعد از جایگزینی پروتون ها و تثبیت آن بر روی هسته مغناطیسی است. زیر نویس ها نشان دهنده (a) پیوند O با P (b) پیوند O با W در گوشه های هشت وجهی WO_6 (c) پیوند اکسیژن واقع در گوشه ها و (d) پیوند اکسیژن انتهایی که تنها به یک تنگستن متصل می باشد (شکل ۱-الف) [۲۸].

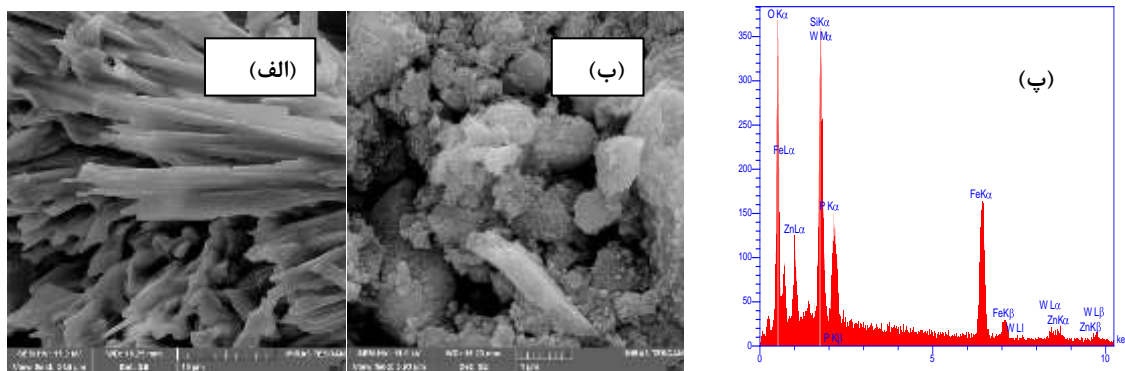
طیف IR کاتالیست سنتز شده در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. نوار واقع در 588 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O می باشد. نوار مشاهده شده در 1079 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Si-O است. عامل دار شدن موفقیت آمیز لایه سیلیس روی سطح Fe_3O_4 نیز توسط نوارهای جذبی در محدوده 1498 ، 1582 و 3400 cm^{-1} که به ارتعاشات کششی و خمشی N-H گروه های آمین نسبت داده می شود، مشاهده می شود. در مقایسه با طیف ZnHPA قله های 1081 cm^{-1} با ارتعاش کششی Si-O-Si همپوشانی دارد. با این حال، قله های جدید در 890 و 981 cm^{-1} در طیف $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ مشاهده می شود، که نشان می دهد ZnHPA با موفقیت به هسته مغناطیسی متصل شده است.

ریخت شناسی، ساختار و اندازه ذرات نمونه سنتز شده توسط آنالیز SEM بررسی شد. تصاویر SEM از ZnHPA و $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است که به خوبی تغییر ساختار را پس از تثبیت بر روی ذرات مغناطیسی آهن نشان می دهد. ZnHPA مرجانی شکل است در حالی که $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ دارای ذرات کلوخه ای شکل است. طیف EDAX نشان داده شده در شکل ۲ حضور Fe، P، W، Zn، Si، O را تأیید می کند. وزن و درصد اتمی عناصر با استوکیومتری نمونه سنتز شده مطابقت دارد و عدم وجود ناخالصی ها را تأیید می کند.



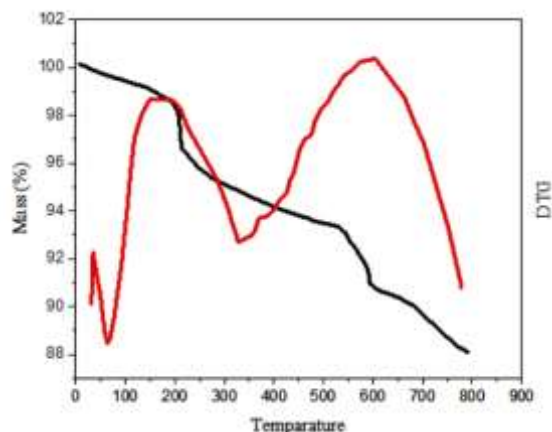


شکل ۱- طیف FT-IR (الف) ZnHPA (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$



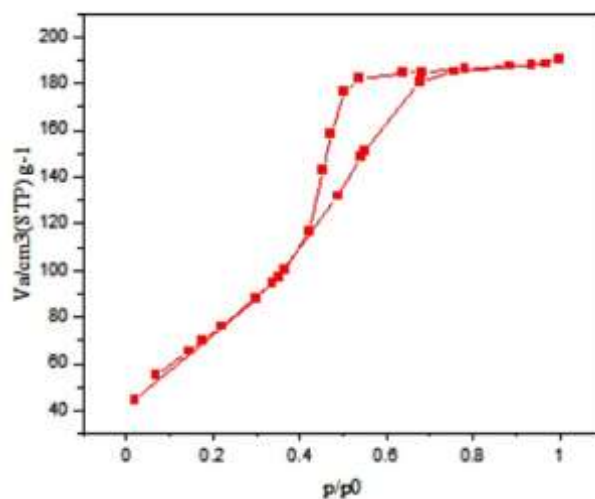
شکل ۲- تصاویر SEM (الف) ZnHPA (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ ، (پ) آنالیز EDX کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$

پایداری حرارتی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ با استفاده از آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود منحنی TGA دارای دو کاهش وزن اصلی می‌باشد. اولین کاهش وزن در حدود ۲/۵٪ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد مربوط به خروج رطوبت و آب موجود در بستر و هتروپولی اسید است. دومین کاهش وزن تدریجی بین دمای ۲۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد مربوط به تخریب بخش آلی کاتالیزگر می‌باشد. آخرین تجزیه حرارتی کاتالیزگر در دمای بالای ۶۰۰ درجه سانتیگراد قابل مشاهده است. این کاهش وزن مربوط به تبخیر مولکول‌های آب بلوری در ساختار HPA و تجزیه هتروپولی اسید و تراکم واحدهای اکسید فلزی درون ساختار ترکیب است.



شکل ۳- آنالیز TG-DTG برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{ZnHPA}$

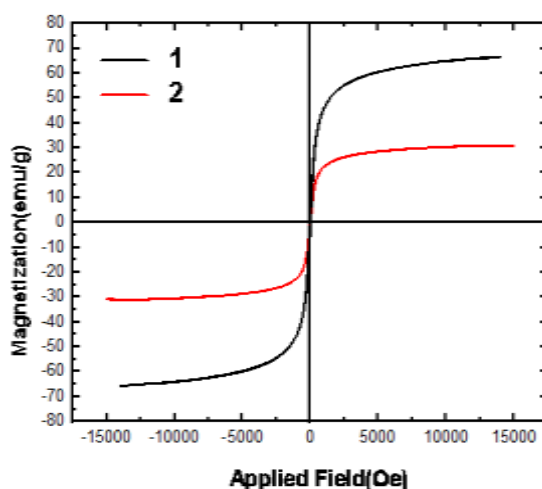
همدمای جذب-واجذب N_2 و توزیع اندازه منافذ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{ZnHPA}$ در شکل ۴ نشان داده شده است. کاتالیزگر طبق طبقه‌بندی IUPAC همدمای نوع IV را نشان می‌دهد و تشکیل حلقه هیستریزیس در P/P_0 بین ۰/۴ - ۰/۸ با ترکیبات مزوحفره همخوانی دارد. سطح ویژه، حجم منافذ و اندازه منافذ کاتالیزگر به ترتیب ۲۹۸ مترمربع بر گرم، ۰/۲۹ سانتی‌متر مکعب بر گرم و ۴/۲ نانومتر برای $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ به ترتیب ۵/۶ مترمربع بر گرم، ۰/۰۴ سانتی‌متر مکعب بر گرم و ۸۱ نانومتر است [۲۹]. سنتز نمک $\text{ZnHPW}_{12}\text{O}_{40}$ با جایگزینی تعدادی از هیدروژن‌ها کاتالیزگر جامد با سطح مخصوص بیشتر نسبت به خود هتروپلی اسید اولیه را ایجاد می‌کند.



شکل ۴- همدمای جذب-واجذب N_2 کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{ZnHPA}$

برای بررسی این که عامل‌دار کردن Fe_3O_4 چه مقدار بر خاصیت مغناطیسی آن تأثیر دارد، مغناطیس‌سنجی ارتعاشی (VSM) کاتالیزگر و هسته Fe_3O_4 در دمای اتاق بررسی شد (شکل ۵). همان‌طور که مشاهده می‌شود حلقه پسماند برای نانوذرات Fe_3O_4 و کاتالیزگر رفتار ابرپارامغناطیسی نشان می‌دهد. طبق نمودار، بیشینه سیرشدگی مغناطیسی (Ms) نانوذرات Fe_3O_4 و کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{ZnHPA}$ به ترتیب، مقدار ۶۸ emu/g و ۳۰ emu/g است. این نتیجه بیانگر این واقعیت است

که وجود لایه غیرمغناطیسی بر روی نانوذرات ذرات Fe_3O_4 به طور قابل توجهی خاصیت مغناطیسی را کاهش داده است. با این وجود، کاتالیزگر خاصیت مغناطیسی قابل ملاحظه‌ای دارد و با میدان مغناطیسی خارجی قابل جداسازی است.



شکل ۵- منحنی‌های (۱) پسماند مغناطیسی هسته (۲) پسماند مغناطیسی کاتالیزگر

۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزگری $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ در واکنش سنتز $4H$ -پیران‌ها

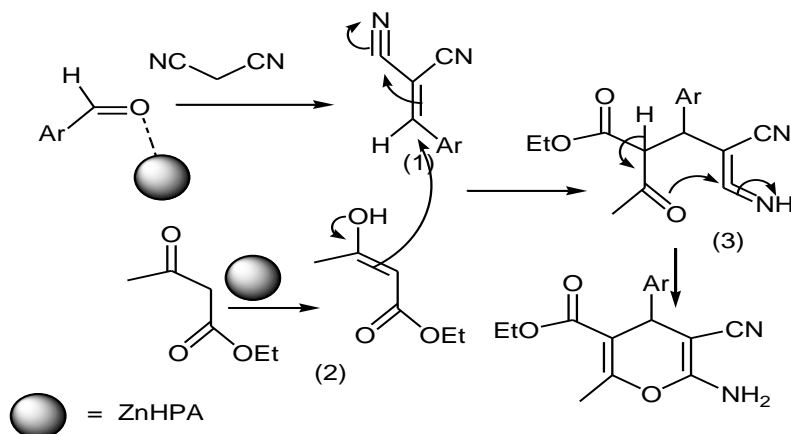
به منظور یافتن شرایط بهینه جهت سنتز $4H$ -پیران‌ها واکنش بین ۴-نیتروبنزالدهید (1a) مالونونیتریل (۲) اتیل استواستات (۳) به عنوان واکنش الگو انتخاب و اثر عوامل مختلف مانند حلال مقدار کاتالیزگر و دما مورد بررسی قرار گرفت. هنگامی که واکنش در دمای اتاق در غیاب کاتالیزگر در شرایط بدون حلال انجام شد، هیچ فرآورده مورد انتظاری به دست نیامد. انجام واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد پس از ۱۲۰ دقیقه منجر به تشکیل فرآورده با بازده ۲۰ درصد (جدول ۱ ردیف‌های ۱ و ۲) شد. انجام واکنش در مجاورت ۰/۰۲ گرم کاتالیزگر، در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، پس از ۱۲۰ دقیقه فرآورده را با بازده ۶۰ درصد به دست داد (جدول ۱ ردیف ۳). از آنجا که حلال می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر عملکرد واکنش‌ها داشته باشد، ما تصمیم گرفتیم تا اثر حلال‌های مختلف را بر روی سرعت و بازده واکنش بررسی کنیم. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، در حضور استونیتریل کلروفرم، *m*-هگزان، دی‌کلرومتان، آب، اتانول و اتانول-آب (۱:۱) واکنش در یک بازه زمانی ۳۰ تا ۶۰ دقیقه‌ای با بازده ۲۰ تا ۹۵ درصد انجام شد (جدول ۱، ردیف‌های ۴-۹). از میان حلال‌های بررسی شده، اتانول به عنوان بهترین حلال با بازده ۹۵٪ در ۳۰ دقیقه انتخاب شد (جدول ۱، ردیف ۸). یکی از عوامل مؤثر بر سرعت و بازده واکنش‌ها دما می‌باشد. واکنش در دمای اتاق، ۴۰، ۶۰ درجه سانتیگراد و شرایط بازروانی مطالعه شد. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، افزایش درجه حرارت واکنش باعث کاهش زمان واکنش و افزایش بازده واکنش شد. تبدیل کامل پس از ۳۰ دقیقه برای واکنش در شرایط بازروانی به دست آمد (جدول ۱، ردیف‌های ۸ و ۱۴-۱۶). اثر مقدار کاتالیزگر در سنتز $4H$ -پیران‌ها برای واکنش مدل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ۰/۰۲ گرم از کاتالیزگر مقدار مطلوب برای واکنش است (جدول ۱، ردیف ۸).

جدول ۱. بهینه‌سازی کاتالیزگر Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ZnHPA

ردیف	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ZnHPA (گرم)	حلال	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	-	-	دمای اتاق	۱۲۰	-
۲	-	-	۸۰	۱۲۰	۲۰
۳	۰/۰۲	-	۸۰	۱۲۰	۶۰
۴	۰/۰۲	CHCl ₃	بازروانی	۶۰	۲۰
۵	۰/۰۲	n-hexane	بازروانی	۶۰	۲۰
۶	۰/۰۲	CH ₃ CN	بازروانی	۶۰	۳۰
۷	۰/۰۲	H ₂ O	بازروانی	۶۰	۳۰
۸	۰/۰۲	EtOH	بازروانی	۳۰	۹۵
۹	۰/۰۲	EtOH-H ₂ O	بازروانی	۳۰	۷۰
۱۰	۰/۰۱	EtOH	بازروانی	۶۰	۸۰
۱۱	۰/۰۵	EtOH	بازروانی	۳۰	۸۰
۱۲	۰/۱	EtOH	بازروانی	۱۰	۸۰
۱۳	۰/۲	EtOH	بازروانی	۱۵	۹۵
۱۴	۰/۰۲	EtOH	دمای اتاق	۶۰	۸۰
۱۵	۰/۰۲	EtOH	۴۰	۴۰	۸۰
۱۶	۰/۰۲	EtOH	۶۰	۶۰	۸۵

بر اساس این نتایج، شرایط بهینه (جدول ۱، ردیف ۸) در سنتز مشتقات ۴H-پیران ها به کار برده شد. واکنش بین مالونونیتریل (۲، ۱ میلی‌مول) اتیل استواسات (۳، ۱ میلی‌مول) و آلدهیدهای مختلف (۱a-k، ۱ میلی‌مول) در اتانول (۵ میلی‌لیتر) انجام شد (جدول ۲). این شرایط برای آریل آلدهیدهای مختلفی که دارای گروه‌های عاملی الکترون کشنده (۱a-c) و یا الکترون‌دهنده هستند (۱a-h)، استفاده شد و فرآورده‌های مورد نظر (۴a-h) با بازده بالا به دست آمد. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود واکنش با آلدهیدهای دارای گروه‌های الکترون کشنده (۱a-c) در زمان کمتر و با بازده بالاتری انجام می‌شود (جدول ۲، ردیف‌های ۱-۳). واکنش با آلدهیدهای دارای گروه‌های الکترون‌دهنده در زمان طولانی‌تر و با بازده کمتر انجام می‌شود (جدول ۲، ردیف‌های ۳-۸). علاوه بر این نه تنها این روش برای آلدهیدهای آروماتیک مناسب است بلکه آلدهیدهای سیرنشده- β,α مانند سینامالدهید (۱j) و هتروآریل آلدهیدهای حساس به اسید مانند فوران-۲-کربالدهید (۱k) فرآورده‌های مربوطه را با بازده خوب ایجاد می‌کنند (جدول ۲، ردیف‌های ۱۰ و ۱۱). همچنین فعالیت کاتالیزگری ZnHPA و HPA در واکنش الگو برای مقایسه بررسی شد (جدول ۲ ردیف ۱). فعالیت کاتالیزگری بالاتر ZnHPA و Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ZnHPA نسبت به H₃PW₁₂O₄₀ را می‌توان به عوامل مختلفی نسبت داد. برهمکنش کاتیون‌ها Zn²⁺ با گروه کربونیل و قطبی نمودن آن افزایش سطح و در نتیجه فراهم شدن سطح بیشتر برای فعالیت هیدروژن‌های اسیدی هتروپولی اسید و احتمالاً بر همکنش فلز روی و تنگستن می‌تواند از عوامل مؤثر بر فعالیت کاتالیزگر سنتز شده باشند.

یک مکانیسم قابل قبول برای سنتز ۴H-پیرانها با استفاده از ZnHPA در طرح ۳ نشان داده شده است. ابتدا، ZnHPA تشکیل حدواسط نونواگل (۱) از آریل آلدئیدها و مالونونیتریل را کاتالیز می کند. سپس، اتیل استواسات (۲) به حد واسط (۱) حمله می کند و ترکیب افزایشی مایکل (۳) را تشکیل می دهد. حدواسط ۳ با استفاده از کاتالیزگر ZnHPA تحت تاتومریزاسیون و حلقوی شدن درون مولکولی قرار می گیرد در نهایت، پس از تاتومریزاسیون ۴H-پیرانها با بازده بالا و زمانهای واکنش کوتاه به دست می آیند.



طرح ۳- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ۴H-پیرانها

برای نشان دادن کارایی کار حاضر در مقایسه با نتایج گزارش شده، فعالیت کاتالیزگر در سنتز مشتقات ۴H-پیرانها با سایر کاتالیزگرها مقایسه شد. همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ فعالیت قابل مقایسه‌ای با سایر کاتالیزگرهایی دارد که اغلب در این سنتز استفاده شده‌اند.

جدول ۲. سنتز مشتقات ۶-آمینو-۵-سیانو-۴H-پیران (۱a-k) در مجاورت کاتالیزگر $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$

ردیف	Ar	فراورده ^ب	زمان (دقیقه)	بازده (%) ^ج
۱	4-NO ₂ C ₆ H ₄ (۱a)	۴a	۳۰ (۱۲۰، ۶۵)	۹۵ (۳۲، ۹۲)
۲	3-NO ₂ C ₆ H ₄ (۱b)	۴b	۴۵	۹۰
۳	4-ClC ₆ H ₄ (۱c)	۴c	۴۵	۹۰
۴	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ (۱d)	۴d	۲۱۰	۸۵
۵	2-HOC ₆ H ₄ (۱e)	۴e	۱۲۰	۸۰
۶	4-HOC ₆ H ₄ (۱f)	۴f	۱۲۰	۹۰
۷	2-CH ₃ C ₆ H ₄ (۱g)	۴g	۱۸۰	۷۰
۸	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ (۱h)	۴h	۱۲۰	۷۸
۹	C ₆ H ₅ (۱i)	۴i	۱۲۰	۸۰
۱۰	C ₆ H ₅ CH=CH (۱j)	۴j	۱۲۰	۹۰
۱۱	2-Furyl (۱k)	۴k	۳۰	۹۰

شرایط واکنش: آلدئید (۱a-k)، ۱ میلی مول، مالونونیتریل (۲)، ۱ میلی مول، اتیل استواسات (۳)، ۱ میلی مول، کاتالیزگر (۰/۰۲ گرم) و بازروانی در اتانول (۳ میلی لیتر).^ب فراورده‌ها با مقایسه داده‌های طیفی (NMR و IR) و نقاط ذوب آنها با موارد گزارش شده شناسایی شدند. ^ج بازده جداسازی شده. ^د واکنش با استفاده از کاتالیزگر H₃PW₁₂O₄₀ انجام شد. ^ه واکنش با استفاده از کاتالیزگر ZnHPA انجام شد.

جدول ۳. مقایسه عملکرد کاتالیزگرهای مختلف با کاتالیزگر $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ در سنتز مشتقات ۶-آمینو-۵-سیانو-۴H-پیران

ردیف	کاتالیزگر	شرایط واکنش	زمان	بازده (%)	مرجع
۱	Amberlyst A21	اتانول / دمای اتاق	۳-۶ ساعت	۷۲-۹۰	[۱۲]
۲	$Fe_3O_4@D-NH-(CH_2)_4-SO_3H$	اتانول / بازروانی	۶۰-۹۰ دقیقه	۸۵-۹۰	[۱۳]
۳	KF- Al_2O_3	اتانول / دمای اتاق	۲-۵ ساعت	۷۱-۹۱	[۱۴]
۴	MNPs-BPAT	اتانول / بازروانی	۱۵-۲۵ دقیقه	۸۰-۹۶	[۱۵]
۵	$H_5BW_{12}O_{40}$	اتانول-آب / بازروانی	۱-۵ ساعت	۷۷-۹۸	[۱۶]
۶	$Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$	اتانول / بازروانی	۳۰-۱۲۰ دقیقه	۷۰-۹۵	این پژوهش

قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزگر مورد نظر در سنتز ۴H-پیرانها در واکنش الگو مورد بررسی قرار گرفت. وقتی واکنش کامل شد، کاتالیزگر با صاف کردن جمع آوری و با اتانول شسته شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شد. سپس کاتالیزگر بازیابی شده در واکنش‌های بعدی در شرایط مشابه اولین بار استفاده شد. نتایج نشان داد که کاتالیزگر $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ می‌تواند شش بار بدون کاهش قابل توجه در فعالیت کاتالیزگری مورد استفاده قرار گیرد. قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزگر در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴. قابلیت استفاده مجدد $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ در واکنش الگو

دوره	تازه	۱	۲	۳	۴	۵	۶
بازده (%)	۹۵	۹۲	۹۲	۹۰	۹۰	۹۰	۸۶

به طور خلاصه، نمک نامحلول Zn از فسفوتنگستیک اسید سنتز و برای سهولت بیشتر جداسازی بر روی هسته مغناطیسی تثبیت شد. کاتالیزگر مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2ZnHPA$ توسط روش‌های FT-IR، TGA، SEM، BET و VSM شناسایی گردید. اثر مطلوب تبدیل هتروپلی اسید به نمک آن افزایش حجم حفرات و سطح ویژه می‌باشد که آنرا برای کاربرد کاتالیزگری مناسب می‌کند. فعالیت کاتالیزگری این کاتالیزگر ناهمگن در سنتز سه‌جزئی مشتقات ۴H-پیرانها مورد بررسی قرار گرفت. اثر دما، حلال، مقدار کاتالیزگر و قابلیت بازیافت مورد مطالعه قرار گرفت. نمک هتروپلی اسید نسبت به خود هتروپلی اسید دارای سطح ویژه بیشتری می‌باشد که این امر منجر به افزایش فعالیت می‌شود و قابلیت دسترسی پروتون برای واکنش-دهنده‌ها بهبود می‌یابد. این روش دارای مزایایی مانند تمیز و ساده بودن واکنش، پایداری حرارتی، بازده بالا، زمان واکنش کوتاه، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزگر برای سنتز مشتقات ۴H-پیرانها است.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه شهرکرد صمیمانه تشکر مینمایند.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Kozhevnikov, I.V. (1995). Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 37(2), 311-352.
- [2] Maksimov, G.M. (1995). Advances in the synthesis of polyoxometalates and in the study of heteropolyacids. *Russian Chemical Reviews*, 64(5), 445-462.
- [3] Tran, Q. V., Truong, T. H., Hung, T. Q., Doan, H. V., Pham, X. N., Le, N. T. H., & Nguyen, V. T. (2020). Preparation and testing of cesium Brønsted ion-exchanged Al-SBA-15 supported heteropoly acid as heterogeneous catalyst in the fructose fragranciness synthesis. *Journal of Porous Materials*, 27(5), 1745-1754.
- [4] Nikseresht, A., & Aderang, E. (2021). Encapsulation of phosphotungstic acid in the nanostructure of metal-organic framework as a heterogenous catalyst used for Fries rearrangement of O-acyloxy benzenes in para-situation. *Applied Chemistry*, 16(61), 25-38. (in persian)
- [5] Mojaverian Kermani, A., Ahmadpour, A., & Rohani Bastami, T. (2021). Synthesis of Dawson Hetero-Polyoxometalate/Activated Carbon Composite and evaluation of its catalytic application for Oxidative removal of Dibenzothiophene. *Applied Chemistry*, 16(60), 63-78. (in persian)
- [6] Taghdiri, M., & Dadari Doolabi, S. (2023). Modification of Magnetic Activated Carbon Nanoparticles with Phosphotungstate for Photocatalytic Application under Sunlight, and Visible, Irradiation. *Applied Chemistry*, 18(66), 45-62. (in persian)
- [7] Popa, A., Sasca, V., Bajuk-Bogdanović, D., & Holclajtner-Antunović, I. (2016). Acidic nickel salts of Keggin type heteropolyacids supported on SBA-15 mesoporous silica. *Journal of Porous Materials*, 23(1), 211-223.
- [8] Kefayati, H., Tajalirad, F., & Shariati, S. (2022). Functionalization of Fe₃O₄ nanoparticles with propylaminopyridine and its use as an efficient catalyst in the synthesis of novel 4, 8-dihydro-1H-pyrimido [1, 2-a] pyrimidines. *Applied Chemistry*, 17(63), 123-134. (in persian)
- [9] Cheng, T., Zhang, D., Li, H., & Liu, G. (2014). Magnetically recoverable nanoparticles as efficient catalysts for organic transformations in aqueous medium. *Green Chemistry*, 16(7), 3401-3427.
- [10] Hudson, R., Feng, Y., Varma, R. S., & Moores, A. (2014). Bare magnetic nanoparticles: sustainable synthesis and applications in catalytic organic transformations. *Green Chemistry*, 16(10), 4493-4505.
- [11] Safari, J., & Zarnegar, Z. (2013). A magnetic nanoparticle-supported sulfuric acid as a highly efficient and reusable catalyst for rapid synthesis of amidoalkyl naphthols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 269-276.
- [12] Perrella, F. W., Chen, S. F., Behrens, D. L., Kaltenbach, R. F. I., & Seitz, S. P. (1994). Phospholipase C inhibitors: a new class of agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 37(14), 2232-2237.
- [13] Schiller, R., Tichotová, L., Pavlík, J., Buchta, V., Melichar, B., Votruba, I., & Pour, M. (2010). 3, 5-Disubstituted pyranone analogues of highly antifungally active furanones: conversion of biological effect from antifungal to cytostatic. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 20(24), 7358-7360.

- [14] Bisht, S. S., Jaiswal, N., Sharma, A., Fatima, S., Sharma, R., Rahuja, N., & Tripathi, R. P. (2011). A convenient synthesis of novel pyranosyl homo-C-nucleosides and their antidiabetic activities. *Carbohydrate Research*, 346(10), 1191-1201.
- [15] Ebrahimipour, S. Y., Khosravan, M., Castro, J., Nejad, F. K., Dusek, M., & Eigner, V. (2018). Synthesis and structure elucidation of a novel mixed-ligand Cu (II) Schiff base complex and its catalytic performance for the synthesis of 2-amino-4H-pyrans and tetrahydro-4H-chromenes. *Polyhedron*, 146, 73-80.
- [16] Bihani, M., Bora, P. P., Bez, G., & Askari, H. (2013). Amberlyst A21: A reusable solid catalyst for green synthesis of pyran annulated heterocycles at room temperature. *Comptes Rendus Chimie*, 16(5), 419-426.
- [17] Maleki, B., Reiser, O., Esmaeilnezhad, E., & Choi, H. J. (2019). SO₃H-dendrimer functionalized magnetic nanoparticles (Fe₃O₄@ DNH (CH₂)₄SO₃H): Synthesis, characterization and its application as a novel and heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of polyfunctionalized pyrans and polyhydroquinolines. *Polyhedron*, 162, 129-141.
- [18] Kharbanger, I., Rohman, M. R., Mecadon, H., & Myrboh, B. (2012). KF-Al₂O₃ as an Efficient and Recyclable Basic Catalyst for the Synthesis of 4H-Pyran-3-carboxylates and 5-Acetyl-4H-pyrans. *Int. Journal of Organic Chemistry*, 2(3), 282.
- [19] Rakhshshah, J., Salehzadeh, S., Zolfigol, M. A., & Bagheri, S. (2017). Mn (III)-pentadentate Schiff base complex supported on multi-walled carbon nanotubes as a green, mild and heterogeneous catalyst for the synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyrans via tandem Knoevenagel-Michael cyclocondensation reaction. *Applied organometallic chemistry*, 31(9), e3690.
- [20] Heravi, M. M., Mirzaei, M., Beheshtiha, S. Y. S., Zadsirjan, V., Mashayekh Ameli, F., & Bazargan, M. (2018). H₅BW₁₂O₄₀ as a green and efficient homogeneous but recyclable catalyst in the synthesis of 4H-Pyrans via multicomponent reaction. *Applied organometallic chemistry*, 32(9), e4479.
- [21] Honarmand, M., Tzani, A., & Detsi, A. (2019). Synthesis of novel multi-OH functionalized ionic liquid and its application as dual catalyst-solvent for the one-pot synthesis 4H-pyrans. *Journal of molecular liquids*, 290, 111358.
- [22] Balaji, S., Guda, R., Mandal, B. K., Kasula, M., Ubba, E., & Khan, F. R. N. (2021). Green synthesis of nano-titania (TiO₂ NPs) utilizing aqueous Eucalyptus globulus leaf extract: applications in the synthesis of 4 H-pyran derivatives. *Research on Chemical Intermediates*, 47, 3919-3931.
- [23] Khoshdel, M. A., Shirini, F., Langarudi, M. S. N., Zabihzadeh, M., & Biglari, M. (2021). Three-component synthesis of 4 H-pyran scaffolds accelerated by a gabapentin-based natural deep eutectic solvent. *New Journal of Chemistry*, 45(6), 3138-3149.
- [24] Shabani, N., Heravi, M. R. P., Babazadeh, M., Ghasemi, E., Amini, M., & Robertson, C. (2022). 2-Aminoisoindoline-1, 3-Dione-Functionalized Fe₃O₄/Chloro-Silane Core-Shell Nanoparticles as

- Reusable Catalyst: An Efficient Heterogeneous Magnetic Nanoparticles for Synthesis of 4 H-Pyran Derivatives through Multicomponent Reaction. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 42(7), 4561-4577.
- [25] Heravi, M. R. P., Aghamohammadi, P., & Vessally, E. (2022). Green synthesis and antibacterial, antifungal activities of 4H-pyran, tetrahydro-4H-chromenes and spiro2-oxindole derivatives by highly efficient $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{NH}_2@ \text{Pd} (\text{OCOCH}_3)_2$ nanocatalyst. *Journal of Molecular Structure*, 1249, 131534.
- [26] Zeng, Q., Huang, X., Liu, M., Yu, Z., & Xiao, Y. (2022). Synthesis of Trifluoromethylated 4 H-Pyran and 4 H-Thiopyran via Divergent Reaction of $\beta\text{-CF}_3\text{-1, 3-Enynes}$ with $\beta\text{-Ketothioamides}$. *Organic Letters*, 24(44), 8186-8191.
- [27] Maleki, R., Koukabi, N., & Kolvari, E. (2018). $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Methylene diphenyl diisocyanate-guanidine}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-4, 4'-MDI-Gn}$): A novel superparamagnetic powerful basic and recyclable nanocatalyst as an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel condensation and tandem Knoevenagel-Michael-cyclocondensation reactions. *Applied organometallic chemistry*, 32(1), e3905.
- [28] Pizzio, L. R., & Blanco, M. N. (2003). Isoamyl acetate production catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts. *Applied Catalysis A: General*, 255(2), 265-277.
- [29] Alharbi, K., Alharbi, W., Kozhevnikova, E. F., & Kozhevnikov, I. V. (2016). Deoxygenation of ethers and esters over bifunctional Pt-heteropoly acid catalyst in the gas phase. *ACS catalysis*, 6(3), 2067-2075.

