

key words

Superparamagnetic nanoparticles

Petasis-Borono Mannich reaction

Fe₃O₄ particles

Thiourea

Organocatalysts

Use of functionalized superparamagnetic nanoparticles with thiourea as heterogeneous catalysts in Petasis-Borono-Mannich reaction

Tahereh Ebrahimi Yazdanabdad¹, Ali Forghaniha^{1*}, Mozghan Emtyazjoo²,
Majid Ramezani¹

1 Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.

2 Department of Marine Biology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract

Research subject: In this study, thiourea-functionalized super-paramagnetic nanoparticles were used as a heterogeneous catalyst in the Petasis-Borono Mannich reaction.

Research approach: In the first stage of this study, Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles were synthesized as spherical core-shell nanoparticles such that Fe₃O₄ particles were considered as the core. Then in the next step, the characteristics of surface functional groups, crystal structure, magnetic properties, size and surface appearance of nanoparticles and the process of functionalizing the structure in layers, using infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) were examined, identified, and analyzed. Then, to evaluate the efficiency of the structure, it was used as a catalyst in the Borono-Mannich reaction of potassium potash. Infrared spectroscopy (FT-IR) and hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy (HNMR) were used to investigate the structure of the products.

Main results: The IR spectroscopy results showed that the peaks appearing in 568 cm⁻¹ and 670 cm⁻¹ were related to iron-oxygen bond, the peaks in 1092 and 800-950 cm⁻¹ were related to silicon-oxygen bond, which indicates the formation of silicon layer on nanomagnetic particles and the validity of the reaction products. The results also showed that the amount of saturated magnetite in about 23 emu/g increased with increasing complex ligand. X-ray diffraction analysis showed that the index peaks of (2θ= 21.25°, 37.29°, 43.73°, 52.56°, 65.09°, 69.73°, 76.81°) were realized and for certainty of the formation of the desired magnetic nanoparticles in crystalline phase were used. The results of SEM analysis showed the structure of nanoparticles in a spherical shape and EDX analysis confirmed the presence of elements in the structure which included sulfur. Also, the thermogravimetric analysis index showed approximately 7% decomposition coefficient. The first, second and third decomposition were observed 1% by weight (60 °C), 5% by weight (200 to 300 °C) and 1% by weight (350 to 700 °C), respectively. The highest yield of 68% was measured with 40 mg catalyst in acetonitrile. The structure of thiourea was properly stabilized in a magnetic nanocatalyst.

*To whom correspondence should be addressed:
aliforghaniha@yahoo.com

استفاده از نانوذرات ابرپارامغناطیسی عامل‌دار شده با تیواوره به عنوان کاتالیزور

ناهمگن در واکنش پتاسیس - برونو - مانیخ

طاهره ابراهیمی یزدان آباد^۱، علی فرقانیه^{۱*}، مژگان امتیاز جو^۲، مجید رضانی^۱

۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، اراک، ایران
۲ گروه زیست‌شناسی دریا، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در این مطالعه از نانوذرات ابرپارامغناطیس عامل‌دار شده با تیواوره به عنوان کاتالیزور ناهمگن در انجام واکنش پتاسیس - برونو - مانیخ استفاده شد.

روش تحقیق: در مرحله نخست این مطالعه نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ به عنوان نانوذرات کروی هسته-پوسته سنتز شدند؛ به طوری که ذرات Fe_3O_4 به عنوان هسته در نظر گرفته شدند. در مرحله بعد، خصوصیات گروه‌های عاملی سطحی، ساختار بلوری، خواص مغناطیسی، اندازه و ظاهر سطحی نانوذرات و فرایند عامل‌دار شدن ساختار به صورت لایه‌ای با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فروسرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و تحلیل گرموزن‌سنجی (TGA)، مورد بررسی، شناسایی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. سپس برای ارزیابی کارایی ساختار، به عنوان کاتالیزور در واکنش پتاسیس - برونو - مانیخ به کار گرفته شدند. جهت بررسی ساختار محصولات از آزمون‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (HNMR) استفاده شد.

نتایج اصلی: نتایج نشان داد که قله‌های ظاهر شده در 568 cm^{-1} و 670 cm^{-1} مربوط به پیوند آهن-اکسیژن، قله‌ها در 1092 و $800-950\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند سیلیسیم-اکسیژن است که نشان‌دهنده تشکیل لایه سیلیسیم روی نانوذرات مغناطیسی و صحت محصولات واکنش است. نتایج همچنین نشان داد که مقدار مغناطیس اشباع در حدود 23 emu/g با افزایش لیگاند هم‌تافت (Complex) افزایش یافته است. آزمون پراش پرتو ایکس قله‌های شاخص برای اطمینان از تشکیل نانوذرات مغناطیسی مورد نظر در فاز بلوری استفاده شدند. نتایج آزمون SEM ساختار نانوذرات را به شکل کروی نشان داد و آزمون EDX وجود عناصر موجود در ساختار را که شامل گوگرد بود، تأیید کرد. همچنین شاخص تحلیل گرموزن‌سنجی، تقریباً ۷٪ ضریب تجزیه را نشان داده است. اولین، دومین و سومین تجزیه به ترتیب ۱٪ وزنی (۶۰ درجه سانتی‌گراد)، ۵٪ وزنی (۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) و ۱٪ وزنی (۳۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) مشاهده شدند. بالاترین بازده به میزان ۶۸ درصد با 40 mg کاتالیزور مربوط به استونیتریل به دست آمد. ساختار تیواوره نیز به شکل مناسب در نانو کاتالیزور مغناطیسی تثبیت شد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای
سال ششم، شماره ۱، نسخه ۱
بهار ۱۴۰۱، صفحه ۸۹-۷۷

کلمات کلیدی

نانوذرات ابرپارامغناطیسی

واکنش پتاسیس - برونو - مانیخ

ذرات Fe_3O_4

تیواوره

کاتالیزورهای آلی

*مسئول مکاتبات:

aliforghaniha@yahoo.com

۱ مقدمه

کاتالیزورهای مورد استفاده در این واکنش می‌توان به مس(I) برومید (CuBr) [۱۸]، ایندیوم(III) برومید (InBr₃) [۱۹] و تریبومتری‌فلات [۲۰] اشاره کرد. همچنین برای نیل به اهداف شیمی سبز از سایر کاتالیزورها همچون کیتوزان [۲۱] و گلیسرول [۲۲] استفاده شده است. تلاش در جهت رسیدن به شیمی سبز، موجب تهیه کاتالیزورهای ناهمگن با مزایایی همچون بهره‌وری بالاتر، روش‌های تهیه ساده‌تر با تولید حداقل پسماند و امکان استفاده مجدد را فراهم می‌آورد. تحول مهم در این زمینه استفاده از نانوکاتالیزورها به‌منظور حفظ خواص ذاتی و بهبود شرایط واکنش است [۸]. مطالعات متعددی در مورد استفاده از کاتالیزورها در فرایند واکنش پتاسیس برونو مانیک انجام شده است؛ ولی در مطالعه حاضر از بستر نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده استفاده شد. استفاده از بستر ناهمگن نانوذرات مغناطیسی برای جداسازی عامل کاتالیزوری در پایان واکنش به کمک آهنربای خارجی مؤثر و آسان است. همچنین عامل کاتالیزوری ترکیب تیواوره، ضمن افزایش عملکرد کاتالیزور در محیط اصلی واکنش‌ها موجب کاهش اثرات و خطرات زیست‌محیطی می‌شود و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. بنابراین در این پژوهش کارایی نانوذرات آبرپارامغناطیسی عامل‌دار شده با تیواوره مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تیواوره به‌عنوان عامل کاتالیزوری با قابلیت پیوند هیدروژنی و سازگار با محیط زیست استفاده شد. علاوه بر این امکان استفاده مجدد از عامل کاتالیزوری با به کارگیری نانوذرات مغناطیسی به‌عنوان بستر کاتالیزوری ناهمگن، مورد مطالعه قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد و حلال‌های مورد استفاده در این پروژه از شرکت مرک و سیگما آلدریج با خلوص بالای ۹۹٪ تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور بررسی صحت ساخت نانوذرات آبرپارامغناطیسی عامل‌دار شده با تیواوره به عنوان کاتالیزور از دستگاه FT-IR مدل ۸۳۰۰، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل XRD7000 و دستگاه تحلیل گرماوزن‌سنجی (TGA) مدل TGA4000 و برای بررسی اندازه ذرات و تجزیه عنصری ساختار از آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM-EDX) مدل فیلیپس EM208 و در نهایت برای بررسی میزان خاصیت مغناطیسی ساختار از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل MDKB استفاده شده است. اسپکترواسپین مدل ۵۰۰MHz H-NMR برای شناسایی ساختار مشتقات تهیه‌شده استفاده شد. برای

طی چند دهه گذشته واکنش‌های چند جزئی در زمینه سنتز داروهای شیمیایی بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند. واکنش‌های حاوی بیش از دو جزء واکنش‌دهنده منابعی راحت و در دسترس برای تهیه ساختارها و ترکیب‌های آلی متنوع هستند [۱]. این واکنش‌ها با توجه به بهره‌وری اتمی بالا، کاهش مصرف انرژی و کاهش تولید پسماند، دوستدار محیط زیست هستند [۲ و ۳]. به طور ویژه طی چند دهه گذشته تحولات ویژه‌ای در واکنش‌های چند جزئی رخ داده است و یکی از رویکردهای جدید در اینگونه واکنش‌ها یک‌مرحله‌ای بودن واکنش است، بدین معنی که تمام واکنش‌دهنده‌ها هم‌زمان در محیط واکنش افزوده شوند و نیازی به افزودن هر ماده در مرحله‌ای مجزا نباشد؛ با این روش، نیازی به بهینه‌سازی هر مرحله از واکنش در افزودن جزء جدید نیست [۴-۶]. برای مثال، می‌توان به واکنش سه‌جزئی پتاسیس-برونو-مانیک اشاره کرد که از واکنش بین آلدئید، آمین نوع دوم و فنیل‌بورونیک‌اسید در یک مرحله به‌دست می‌آید. حدواسط این واکنش ایمینیوم حاصل از دو جزء آلدئید و آمین است [۷]. این واکنش از آنجایی قابل اهمیت است که دسته وسیعی از آمین‌ها از جمله آمینواسیدها، آمینوآلکل‌ها، هیدروکسی مورفولین‌ها، آلکیل آمینوفنول‌ها را شامل می‌شود و آلدئید مورد استفاده معمولاً سالیسیل آلدئید است [۸-۱۴]. از زمان پیدایش این واکنش در صنایع شیمیایی و دارویی پیشرفت‌های چشمگیری اتفاق افتاده است. از مهم‌ترین کاربردهای این واکنش می‌توان به تولید آلفا آمینواسیدها اشاره کرد که این واکنش به‌عنوان سنتزی ملایم و انتخابی در آن استفاده می‌شود. همچنین واکنش سه‌جزئی پتاسیس-برونو-مانیک نقش مهمی در شیمی ترکیبی و کشف داروهای جدید در صنایع داروسازی ایفا می‌کند [۱۵]. وانگ و فاین [۱۵] در سال ۲۰۰۰ واکنش پتاسیس-برونو-مانیک را با سالیسیل آلدئید و مورفولین در حلال دی‌اکسان در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۶ ساعت گزارش کرده‌اند. انجام این واکنش بدون کاتالیزور با مشکلاتی از جمله، درجه حرارت بالا، بازده پایین و مدت زمان طولانی انجام واکنش (۳۶-۲۴ ساعت) همراه است [۱۶]. به همین جهت، واکنش در سال ۲۰۱۴ توسط سونگ و همکارانش [۱۷] با کاتالیزورهای اسیدی و بازی مورد بررسی قرار گرفته و گزارش شده است. دسای و همکاران [۱۶] در سال ۲۰۱۵ از انواع کاتالیزورهای همگن (نمک فلزات واسطه) در حلال استونیتریل و تحت دمای ۸۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد در طی مدت زمان ۲-۲۴ ساعت استفاده کردند. به این ترتیب استفاده از کاتالیزور برای افزایش بهره‌وری واکنش ضروری به نظر می‌رسد. از

محللول حاصل به مدت ۸ ساعت تحت رفلاکس قرار داده و پس از شستشو در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۲۳].

۲-۴ روش عمومی واکنش پتاسیس برونو-مانیخ

پس از ساخت و شناسایی کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوری در واکنش پتاسیس برونو-مانیخ بررسی شد. برخی از مشتقات آن با انواع گوناگونی از آمین‌ها تهیه شد. در ابتدا واکنش بنزالدئید و مورفولین به عنوان نمونه مورد بررسی قرار گرفت. در واکنش نمونه، از ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور، حلال اتانول، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ۶ ساعت، بازده واکنش ۳۱ درصد به دست آمد [۲۴]. به منظور یافتن شرایط بهینه واکنش، مقدار کاتالیزور (بر حسب میلی‌گرم)، دما (بر حسب درجه سانتی‌گراد)، زمان (بر حسب ساعت) و نوع حلال مورد بررسی قرار گرفت و میزان محصول تولید شده بر حسب درصد به عنوان بازده واکنش بیان شد.

۲-۵ روش بازیابی کاتالیزور

بازیابی کاتالیزور توسط آهن‌ربای خارجی و با قابلیت استفاده مجدد به روش بازجذب روی سطح مغناطیس انجام شد. بعد از تکمیل واکنش در اولین مرحله، کاتالیزور به آسانی و با به کارگیری آهن‌ربا از محیط واکنش جدا شد، دو بار با اتیل‌استات شسته و پس از خشک شدن در دمای اتاق وارد مرحله بعدی سنتز شد. این فرایند ۱۰ بار متوالی تکرار شد که تا ۷ مرتبه تغییری در بازده واکنش به وجود نیامده بود. شکل ۱ مراحل بازیابی کاتالیزور و شکل ۲ نمودار بازده واکنش طی بررسی کارایی کاتالیزور را نشان می‌دهد [۲۵].

۲ نتایج و بحث

در این پژوهش ابتدا به تهیه کاتالیزور آبرپارامغناطیس عامل‌دار شده با تیواوره پرداخته شد. سپس کاربرد آن در واکنش پتاسیس- برونو-مانیخ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین نمونه نانوذرات مغناطیسی تهیه‌شده در مراحل مختلف تهیه کاتالیزور، به وسیله روش‌های طیف-سنجی فروسرخ (FT-IR)، مغناطیس-سنج نمونه مرتعش (VSM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی پویشی مجهز به نشر پرتو ایکس (SEM-EDX) و تحلیل گرماوزن‌سنجی (TGA) شناسایی شد.

۲-۱ طیف سنجی فروسرخ (FT-IR)

نتایج آزمایش طیف‌سنجی فروسرخ مربوط به نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات مغناطیسی اصلاح‌شده با لایه سیلیکا و نانوذرات مغناطیسی حاوی تیواوره در شکل ۳ آورده شده است. قله‌های ظاهرشده در cm^{-1} ۵۶۸ و cm^{-1} ۶۷۰ مربوط به پیوند آهن-اکسیژن، قله

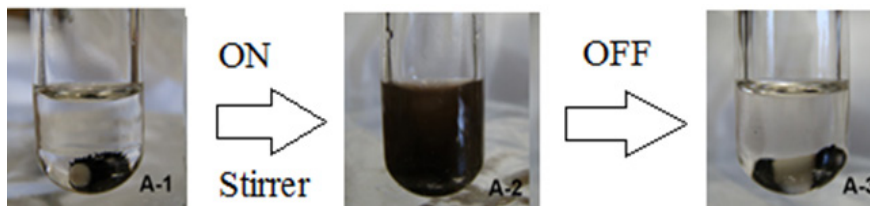
بررسی پیشرفت واکنش از روش سوانگاری لایه نازک (TLC) و با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل F254-60T و لامپ فرابنفش استفاده شده است.

۲-۲ روش‌های مشخصه‌یابی و تعیین پیشرفت واکنش

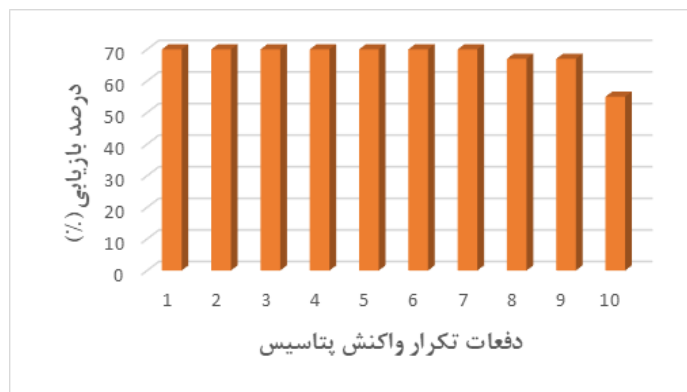
برای بررسی پیشرفت واکنش طی فرایند، از روش سوانگاری لایه نازک TLC (صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل F254-60T) استفاده شد. بدین منظور پس از طی مدت زمان مشخص از واکنش، نمونه‌ای از هر یک از مواد اولیه خالص (به عنوان شاهد) و مخلوط ظرف واکنش روی ورقه TLC قرار داده شدند و در نسبت‌های مشخصی از حلال‌های قطبی و ناقطبی قرار گرفته تا اجزای مخلوط در مقایسه با لکه‌های شاهد شناسایی شوند و لکه محصول نهایی مشخص شود. با تکرار فرایند در زمان‌های مختلف، لکه محصول مورد نظر پررنگ‌تر و لکه مواد اولیه کم‌رنگ دیده شده یا از بین رفته است که نشان‌دهنده پیشرفت واکنش است. در نهایت جهت بررسی ساختار محصول، نمونه از صفحه سیلیکاژل جداسازی شده و با کمک آزمون‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (HNMR) شناسایی شد.

۲-۳ تهیه و معرفی کاتالیزور

برای تهیه بستر مغناطیسی حاوی کاتالیزور، به روش هم‌رسوبی از ۱۰ میلی‌مول آهن(III) کلرید شش آب و ۵ میلی‌مول آهن(II) کلرید چهار آب در محیط بازی (۳۰ میلی‌لیتر سدیم‌هیدروکسید با غلظت ۵۰ گرم بر لیتر) طی ۶ ساعت، تحت جو نیتروژن با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش هم‌زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه، تا رنگ محلول از نارنجی به سیاه تغییر کند و نانوذرات مغناطیسی تهیه شد. سپس به صورت هم‌زمان به تعلیقی حاصل، اتانول و تترائیل اورتوسیلیکات تحت رفلاکس اضافه شد تا طی ۲۴ ساعت، نانوذرات مغناطیسی با لایه‌ای از سیلیکا پوشش داده شود. سپس نانوذرات به دست آمده به وسیله آهن‌ربا از محلول جدا شده و پس از شستشو در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. به نانوذرات تهیه‌شده ۳-کلروپروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان در حلال تولوئن افزوده شده، محلول را به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته سپس نمونه را با تولوئن شسته و در آن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت گذاشته تا خشک شود. به نمونه خشک شده، پتاسیم‌یدید، تیواوره، پتاسیم‌کربنات و حلال استونیتریل به ترتیب به میزان ۱۰ گرم، ۲۵ گرم، ۱۵ گرم و ۵۰ میلی‌لیتر افزوده شد. در ادامه



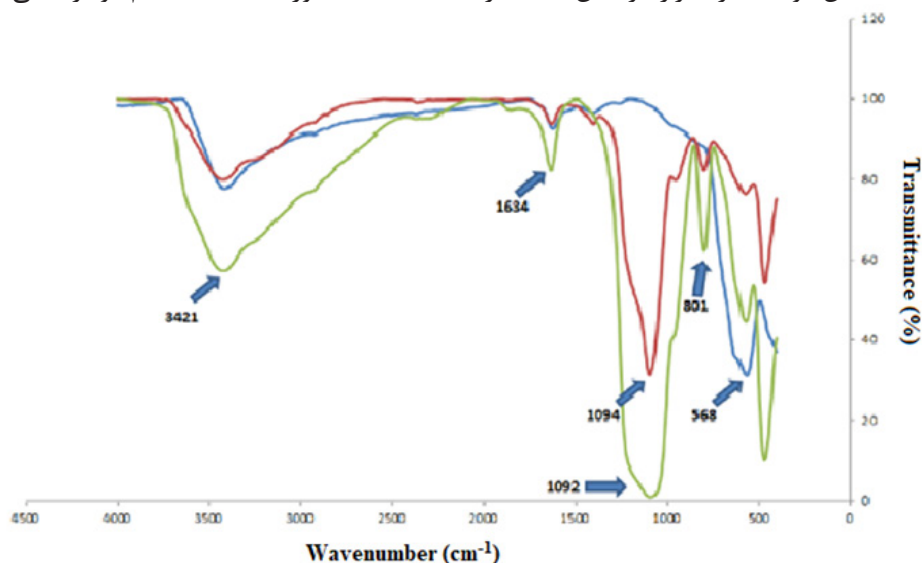
شکل ۱ مراحل بازیافت کاتالیزور به روش بازجذب روی سطح مغناطیسی
Figure 1 Catalyst recycling steps using magnetic surface reabsorption methods



شکل ۲ نمودار بازده واکنش طی بررسی کارایی کاتالیزور حین بازیابی
Figure 2 Diagram of reaction efficiency during the investigation of the efficiency of the catalyst during recovery

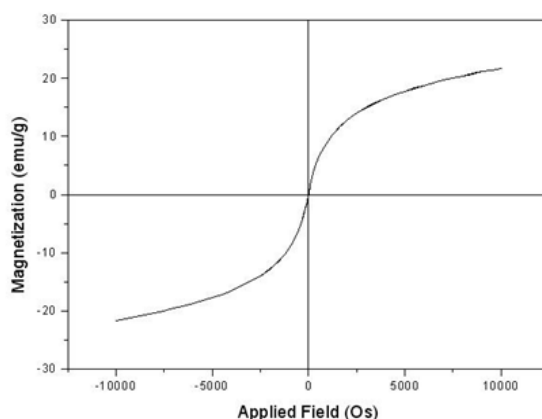
در 1092 و 801 cm^{-1} مربوط به پیوند سیلیسیم-اکسیژن بوده که نشان دهنده تشکیل لایه سیلیسیم روی نانوذرات مغناطیسی است. قله ظاهر شده در 1634 cm^{-1} مربوطه به پیوند نیتروژن-هیدروژن و 3421 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه کربن-گوگرد ساختار تیواوره است. با مشاهده این دو قله از قرار گرفتن ساختار

تیواوره روی نانوذرات مغناطیسی اطمینان حاصل شد. بر اساس نتایج مشخص شد که تیواوره به شکل مناسب در نانوکاتالیزور مغناطیسی تثبیت شده است. در این رابطه اسماعیل پور و همکاران [۲۵] به مطالعه نانوجاذب مغناطیسی $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ عامل دار شده با EDTA به منظور حذف کادمیم دوزرفیتی از محلول‌های



شکل ۳ طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) تیواوره تثبیت‌شده بر نانوکاتالیزور مغناطیسی: Fe_3O_4 (آبی رنگ)، $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ (قرمز رنگ) و $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{SiO}_3(\text{CH}_2)_3\text{NHCSNH}_2$ (سبز رنگ)
Figure 3 Infrared (IR) thiourea spectroscopy stabilized on magnetic nanocatalysts: Fe_3O_4 (blue), $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ (red), and $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{SiO}_3(\text{CH}_2)_3\text{NHCSNH}_2$ (green)

آبی پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که بسترهای مغناطیسی تأثیر بسزایی در جذب و حذف یون‌های آبرپارامغناطیسی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای ممان‌های مغناطیسی دائمی نیستند اما در حضور



شکل ۴ خواص آبرپارامغناطیسی ساختار تیواوره تثبیت شده بر نانوکاتالیزور مغناطیسی
Figure 4 Superparamagnetic properties of thiourea structure stabilized on magnetic nanocatalysts

میدان مغناطیسی خواص مغناطیسی نشان می‌دهند. همچنین بستر نانومغناطیسی از خود خاصیت قوی برای جداسازی از طریق میدان مغناطیسی نشان می‌دهد.

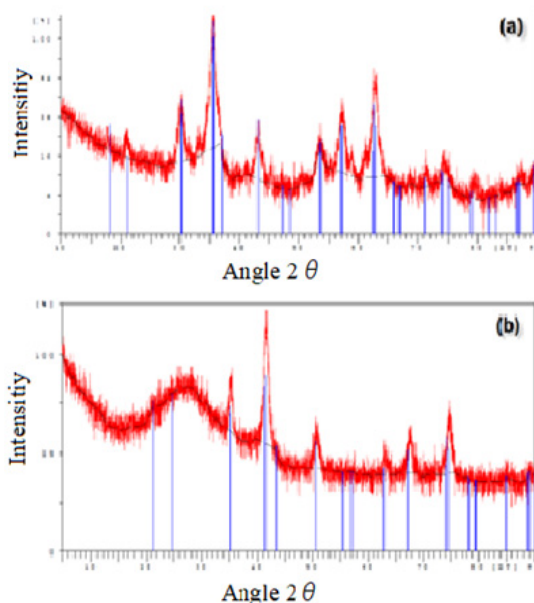
۳-۳ پراش پرتو ایکس (XRD)

برای اطمینان از تشکیل نانوذرات مغناطیسی مورد نظر در فاز بلوری، آزمون پراش پرتو ایکس صورت گرفت که قله‌های شاخص ($2\theta = 21.25^\circ, 37.29^\circ, 43.73^\circ$)، $(52.56^\circ, 65.09^\circ, 69.73^\circ, 76.81^\circ)$ با الگوی نمونه (مقایسه با زوایای ظهور قله‌های با شدت ۲۲۰، ۳۱۱، ۲۰۰، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱ و ۴۴۰ در مقاله ژانگ (۲۰۱۴)

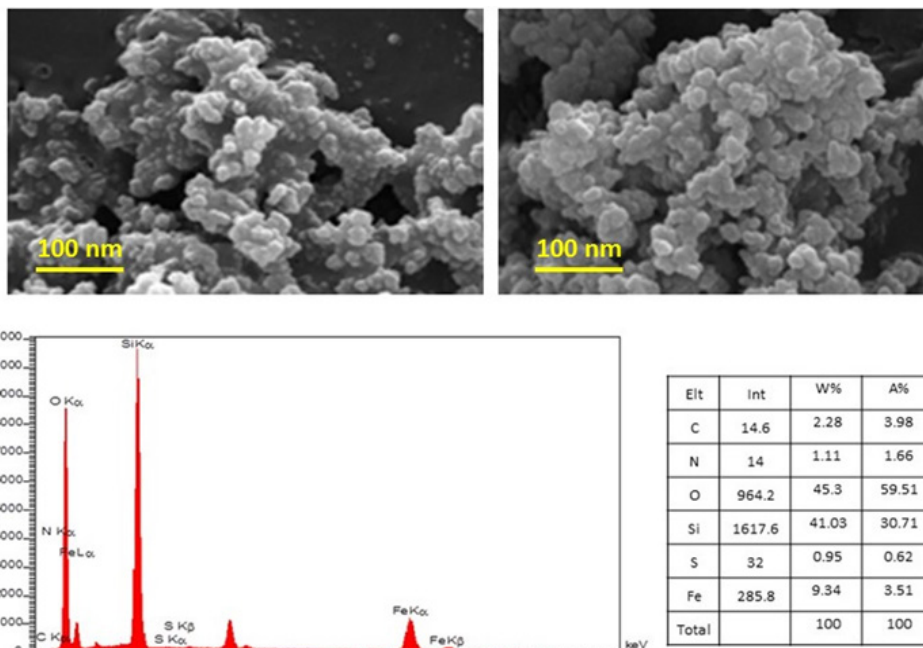
کادمیم از محیط آبی دارند.

۲-۳ مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)

برای بررسی خواص مغناطیسی ساختار، از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش استفاده شده است. مقدار خاصیت مغناطیسی به دست آمده 23 emu/g محاسبه شد. تصویر حاصل از نمودار خواص آبرپارامغناطیسی ساختار تیواوره تثبیت شده بر نانوکاتالیزور مغناطیسی در شکل ۴ آورده شده است. نتایج نشان داد که مقدار مغناطیس اشباع در حدود 23 emu/g با افزایش لیگاند هم‌تافت، افزایش یافته است. این نانوذرات



شکل ۵ پراش پرتو X (a) Fe_3O_4 و (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@SiO_3(CH_2)_3NHCSNH_2$
Figure 5 X-ray diffraction: Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@SiO_3(CH_2)_3NHCSNH_2$ (b)



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی مجهز به نشر پرتو ایکس (SEM-EDX) (بزرگنمایی $\times 100$)
 Figure 6 Images of scanning electron microscope equipped with X-ray emission (SEM-EDX) ($\times 100$ magnification)

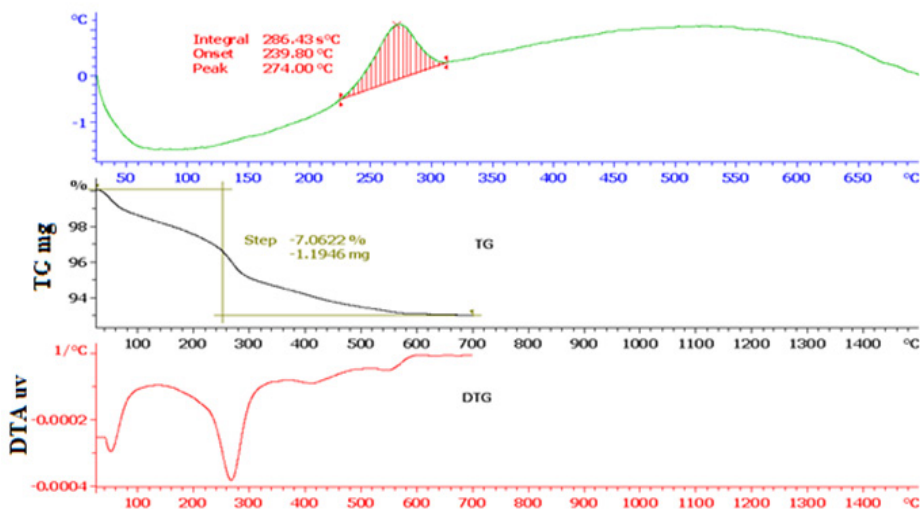
گزارش و صحت نتایج تأیید شد. در شکل ۵ پراش پرتو ایکس شامل فاز بلوری مغناطیسی نشان داده شده است. شاخص‌های مذکور متعلق به ساختار میلر بوده که به خوبی هسته بلوری Fe_3O_4 را نشان می‌دهند. همچنین الگوهای پراش در شکل ۵ (b) گویای نانوذرات Fe_3O_4 بوده که نشان می‌دهد تغییرات سطحی نانوذرات Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نمی‌شود [۲۶].

شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج آزمون SEM ذرات در سطح نانو و با مورفولوژی کروی تهیه شده‌اند و آزمون EDX وجود عناصر موجود در ساختار را که شامل گوگرد در تیواوره است، نشان می‌دهد.

۳-۵ تحلیل گرماوزن‌سنجی (TGA)

نمودار تجزیه حرارتی گرمایی (TGA) و تجزیه حرارتی تفاضلی (DTA) در شکل ۷ آورده شده است. نتایج نشان داد که شاخص تجزیه حرارتی تقریباً ۷٪ ضریب تجزیه نشان داده است. در این آزمایش تحلیل گرماوزن‌سنجی (TGA) و تجزیه حرارتی تفاضلی (DTA) در سه مرحله

۳-۴ میکروسکوپ الکترونی پوششی مجهز به نشر پرتو ایکس (SEM-EDX)
 تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی ترکیب در



شکل ۷ تصاویر تحلیل گرماوزن‌سنجی (TGA)
 Figure 7 Thermogravimetric analysis (TGA)

داد که ساختار بیرونی ذرات مقاومت بالایی در مقابل تجزیه حرارتی از خود نشان داده‌اند.

۳-۶ بررسی فرایند واکنش و کارایی کاتالیزور

میزان کارایی و بازده کاتالیزور تهیه شده در واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ در جدول ۱ آورده شده است. در ابتدا واکنش بنزالدئید و مورفولین به عنوان نمونه و تحت شرایط گوناگون (به منظور یافتن شرایط بهینه) بررسی شد. برای افزایش کارایی واکنش، ابتدا اثر حلال بررسی شد. در مرحله بعد دمای واکنش و بعد از آن مقادیر کاتالیزور و زمان انجام واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بالاترین بازده به میزان ۶۸ درصد با ۴۰ mg کاتالیزور مربوط به استونیتریل است. همچنین کمترین میزان بازده مربوط به استونیتریل بدون استفاده از کاتالیزور بوده است. در این واکنش از آمین‌های تک‌حلقه‌ای استفاده شد که به علت کمتر بودن مانعت فضایی نسبت به آمین‌های چندحلقه‌ای شرایط بهتری را برای حصول نتایج و کارایی محصول فراهم کرد. نتایج نشان داد در گروه‌هایی که از آمین‌های چندحلقه‌ای استفاده شد میزان کارایی در مقایسه با آمین‌های تک‌حلقه‌ای کمتر بود (جدول ۱). این نتایج نیز با یافته‌های مطالعات دیگر مطابقت داشت به نحوی که آمین‌های تک‌حلقه‌ای شرایط بهتری را برای رسیدن به بازده بیشتر فراهم کردند [۱۶ و ۲۳]. حلال آب نیز بازده ۴۲ درصد را نشان داد که از کاتالیزور به میزان ۲۰ میلی‌گرم استفاده شده بود.

اعمال شد. اولین تجزیه حرارتی با از دست دادن آب ۱٪ وزنی در حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد همراه بود و دومین و اصلی‌ترین کاهش ۵٪ وزنی، ۰/۰۸۳ مول در ۱۰۰ گرم تیواوره به‌عنوان کاتالیزور، همراه با حذف تیواوره و گروه‌های پروپیل بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ثبت شد. تجزیه حرارتی نهایی، تقریباً به میزان ۱٪ وزنی، از ۳۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که مربوط به از دست دادن بخش سیلیس نانوذرات است. در این رابطه فراگوزلو و نقیبی [۲۷] گزارش دادند که تجزیه حرارتی روشی مناسب برای سنتز کاتالیزورها و نانوذرات سبز یا سازگار با محیط است که در تصاویر TGA وجود ارتعاشات نشان‌دهنده میزان آبی است که جذب سطحی شده و فرایند حلال‌شویی (Leaching) گروه تیواوره که باز شده است. همچنین آن‌ها عنوان کردند که باقی‌مانده آب ناشی از فرایندهای قبلی می‌تواند دلیل وجود ارتعاشات در آزمایش TGA باشد. آن‌ها عنوان کردند که ارتعاشات شدید و ارتعاشات با نوسان کمتر می‌تواند به علت مقدار باقی‌مانده کربن در نمونه‌ها باشد. نتایج تحقیق حاضر نشان داد قله شاخص در دمای ۲۷۴ درجه رخ داده است و محدوده دمایی ۲۳۹/۸۰ تا ۲۸۶/۴۳ به‌عنوان محدوده تخریب ساختار بیرونی Fe_3O_4 و حلال‌شویی تیواوره بوده است. بر اساس نتایج نمودار ۲ (شکل ۶) میزان درصد تخریب ۷ درصد ارزیابی شده است. همچنین دما تا محدوده ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بالا رفته است و ارتعاشات نشان

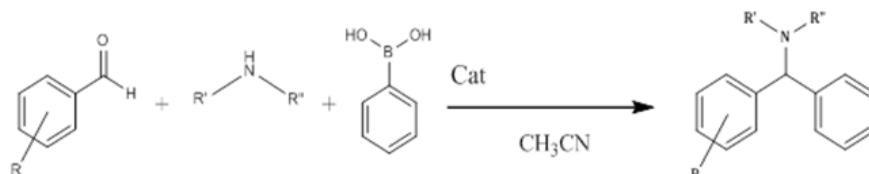
جدول ۱ بهینه‌سازی شرایط واکنش برای واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ در مجاورت نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با تیواوره به‌عنوان کاتالیزور
Table 1 Optimization of reaction conditions for the Petasis-Borono-Mannich reaction in the presence of thiourea-modified magnetic nanoparticles as a catalyst

No.	Catalyst amount (mg)	Solvent	Reflux temp (°C)	Time (h)	Efficiency (%)
1	20	H ₂ O	100	6	42
2	20	EtOH	78	6	31
3	20	n-Hexane	68.5	6	20
4	20	Acetonitrile	82	6	48
5	20	Acetonitrile	82	6	25
6	20	Acetonitrile	82	6	37
7	10	Acetonitrile	82	6	30
8	40	Acetonitrile	82	6	58
9	60	Acetonitrile	82	6	58
10	40	Acetonitrile	82	4	41
11	40	Acetonitrile	82	8	68
12	40	Acetonitrile	82	10	68
13	-	Acetonitrile	82	6	15

بر اساس مطالعات انجام شده بازده واکنش‌ها بین ۵۵ تا ۷۴ درصد گزارش شده است. همچنین این مطالعات، مدت زمان ۸ ساعت را برای واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ در نظر گرفته‌اند. این مطالعات نشان می‌دهند که گروه‌های آلدئیدی یکسانی برای این واکنش استفاده شده است؛ اما گروه‌های آمینی استفاده شده متفاوت بودند. در بررسی سازوکار واکنش بر طبق گزارش‌های قبلی و با بررسی چگونگی عملکرد کاتالیزور، سالیسیل آلدئید توسط پیوند هیدروژنی تیواوره فعال شده

۳-۷ مشتقات واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ

مسیر واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ در مجاورت نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با تیواوره به عنوان کاتالیزور در شکل ۸ آورده شده است. همچنین مشتقات واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ در مجاورت نانوذرات مغناطیسی تیواوره به عنوان کاتالیزور در مطالعات مختلف در جدول ۲ آورده شده است. در این مرحله انواع گوناگونی از آمین‌های نوع دوم با آلدئیدهای مختلف واکنش داده تا محصول مورد نظر سنتز شود.



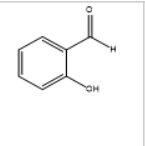
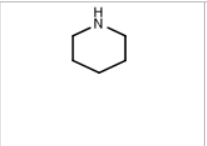
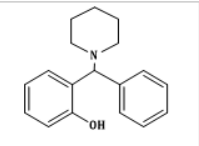
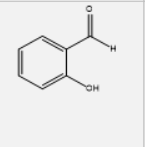
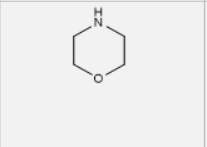
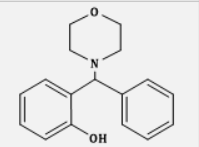
شکل ۸ واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ در مجاورت نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با تیواوره به عنوان کاتالیزور

Figure 7 Petasis-Borono-Mannich reaction in the presence of thiourea-modified magnetic nanoparticles as a catalyst

جدول ۲ مشتقات واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ در مجاورت نانوذرات مغناطیسی تیواوره به عنوان کاتالیزور

Table 2 Petasis-Borono-Mannich reaction derivatives in the presence of thiourea magnetic nanoparticles as catalyst

No.	Aldehyde	Amine	Product	Time (h)	Efficiency (%)	Ref.
1				8	67	[23]
2				8	63	[24]
3				8	55	[24]
4				8	55	[23]
5				8	57	[23]

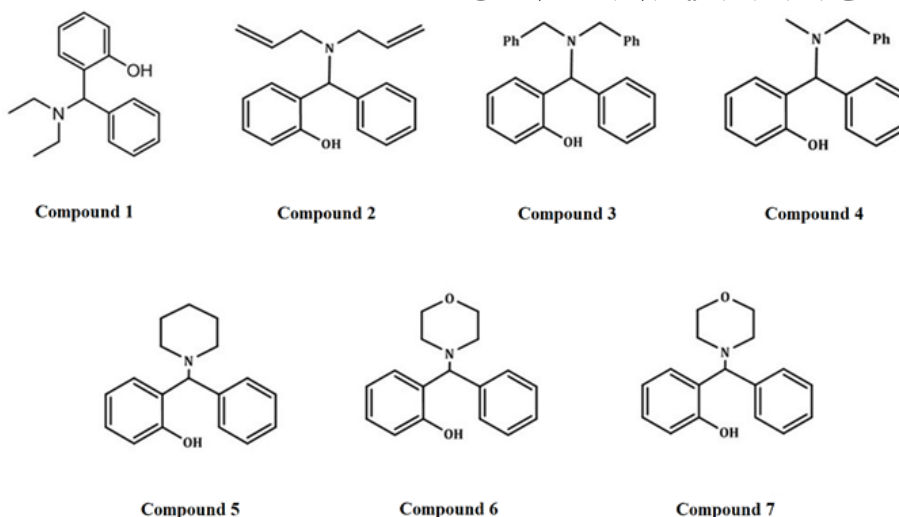
6				8	74	[16]
7				8	68	[23]

7.32 (2H, t, J=22 Hz), 7.21-7.22 (1H, t, J=2.5 Hz), 7.03-7.05 (1H, d, J=10 Hz), 6.98-7.02 (1H, t, J=10 Hz), 6.69-6.71 (1H, d, J=10 Hz), 6.64-6.67 (1H, t, J=10 Hz), 4.99 (1H, s), 2.49-2.64 (4H, dq, J=60, 10 Hz), 0.95 (6H, t, J=10 Hz).

است. نقش دیگری که کاتالیزور در این فرایند ایفا می‌کند، فعال‌سازی ایمینیوم حاصل برای واکنش با فنیل‌بورونیک‌اسید است.

۳-۸ داده‌های طیفی محصولات به دست آمده

نتایج حاصل از داده‌های طیفی ترکیبات ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ در شکل ۹ نشان داده شده است. مشتقات حاصل در ترکیبات ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ به ترتیب



شکل ۹ ساختار ترکیبات ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ حاصل شده در آزمایش‌ها
Figure 9: The structure of compounds 6, 5, 4, 3, 2, 1 and 7 obtained in the experiments

ترکیب ۲

2-(diallylamino)phenylmethylphenol, IR (KBr) ν = 3381, 3066, 2925, 2855, 1594, 1458, 1407, 1245, 1094, 1009, 927, 866, 754 cm⁻¹; 1H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ (ppm)=8.24 (1H, s), 7.38-7.60 (5H, m), 7.13-7.21 (2H, m), 6.82-6.89 (2H, m), 6.12-6.21 (2H, m), 5.17-5.34 (2H, m), 3.24-3.38 (6H, m).

۲- (دی اتیل آمینو فنیل) متیل فنول، ۲- (دی آلیل آمینو فنیل) متیل فنول، ۲- (دی بنزیل آمینو فنیل) متیل فنول، ۲- (بنزیل متیل آمینو فنیل) متیل فنول، ۲- (فنیل پایپیریدین-۱-یل) متیل فنل، ۲- (۱-موفولینو فنیل) متیل فنول و ۷- آمینو (۴- کلرو فنیل) ۱ و ۲ و ۴ دی اکسو ۱ و ۳ و ۴ و ۵- تتراهیدرو ۲H پیرانو ۶ کربونیتریل ارزیابی شدند.

ترکیب ۳

2-(dibenzylamino)phenylmethylphenol, IR (KBr) ν = 3067, 3031, 2925, 2845, 1688, 1591, 1483, 1398, 1252, 1170, 1100, 1031, 863, 749 cm⁻¹; 1H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 12.08 (1H, br), 7.27-7.43 (19H, m), 5.15 (1H, s), 3.95-3.97 (2H, d, J=10 Hz), 3.75 (1H, s), 3.41-3.43 (2H, d, J=10 Hz).

ترکیب ۱

2-(diethylamino)phenylmethylphenol, IR (KBr) ν = 3373, 3059, 2925, 2856, 1727, 1597, 1459, 1401, 1249, 1167, 1105, 1031, 871, 691 cm⁻¹; 1H-NMR (500MHz, DMSO): δ (ppm)=11.48-11.54 (1H, d, J=30 Hz), 7.45-7.47 (2H, d, J=10 Hz), 7.23-

1751, 1674, 1574 cm⁻¹, 1H-NMR (500MHz, DMSO): δ (ppm)= 6.37-6.39 (2H, m), 6.19-6.21 (2H, t, J=7.5 Hz), 6.27-6.28 (1H, t, J=5 Hz), 6.12-7.15 (1H, t, J=7.5 Hz), 5.84-5.85 (d, J=1H, 10 Hz), 5.73-5.74 (d, J=1H, 10 Hz), 5.34-5.35 (t, J=1H, 7.5 Hz), 5.63 (1H, s), 4.39 (1H, br), 4.26-4.28 (4H, m), 3.47-3.48 (4H, m).

۴ نتیجه گیری

هدف از این مطالعه ارزیابی سامانه های کاتالیزوری با قابلیت بازیافت و حاوی بسترهایی مقاوم و دارای سطح عملکرد وسیع در واکنش هایی همچون واکنش پتاسیس-برونو-مانیخ بود. یافته های این تحقیق نشان داد که طراحی بستر مغناطیسی برای کاتالیزور می تواند امکان بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزور را فراهم سازد. این کاتالیزور آلی که از تیواوره تشکیل شده است علاوه بر صرفه اقتصادی در صنایع مختلف، از نظر زیست محیطی سازگار و همگام است. همچنین این مطالعه نشان داد که برای واکنش های کاتالیزوری با استفاده از بسترهای مغناطیسی آمین های تک حلقه ای در مقایسه با آمین های دو حلقه ای به علت دارا بودن ممانعت فضایی کمتر مناسب تر هستند. بنابراین استفاده از کاتالیزورهای آلی به همراه بسترهای مغناطیسی علاوه بر افزایش بازده واکنش های شیمیایی، در صنایع موجب کاهش مصرف مواد شیمیایی در محیط زیست، کاهش هزینه ها و صرف زمان در تولید می شود.

ترکیب ۴

2-(benzylmethylaminophenyl)methylphenol, IR (KBr) ν =3437, 2924, 2856, 1639, 1485, 1457, 1393, 1251, 1107, 1033, 948, 750 cm⁻¹; 1H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.20-7.42 (10H, m), 6.82-6.93 (4H, m), 6.04 (1H, s), 3.46-4.23(1H, br), 2.44-3.00 (2H, m), 1.26 (1H, s), 0.89 (2H, m).

ترکیب ۵

2-(phenylpiperidin-1-yl)methylphenol, IR (KBr) ν =3426, 3071, 2925, 2854, 1646, 1455, 1387, 1262, 1102, 1025, 752, 699 cm⁻¹; 1H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 12.49 (1H, br), 7.42-7.43 (2H, d, J=5 Hz), 7.27-7.33 (3H, m), 7.10-7.14 (1H, t, J=10 Hz), 6.93-6.95 (1H, d, J=10 Hz), 6.87-6.89 (1H, d, J=10 Hz), 6.69-6.72 (1H, t, J=15 Hz), 2.34-2.61 (4H, m), 4.53 (1H, s), 1.48-1.65 (6H, m).

ترکیب ۶

2-(N-morpholinophenyl)methylphenol, IR (KBr) ν =3051, 2945, 2849, 1611, 1466, 1257, 1112, 753 cm⁻¹; 1H-NMR (500MHz, DMSO): δ (ppm)=7.42-7.58 (2H, m), 7.29-7.32 (2H, t, J=7.5 Hz), 7.26-7.27 (1H, t, J=5 Hz), 7.11-7.14 (1H, t, J=7.5 Hz), 6.94-6.96 (d, J=1H, 10 Hz), 6.86-6.87 (d, J=1H, 10 Hz), 6.72-6.75 (t, J=1H, 7.5 Hz), 6.71 (1H, s), 4.42 (1H, br), 3.68-3.76 (4H, m), 2.46-3.17 (4H, m).

ترکیب ۷

7-amino-5-(4-chlorophenyl)-2, 4-dioxo-1, 3, 4, 5-tetrahydro-2H-pyrano [2, 3-d] pyrimidine-6-carbonitrile, IR (KBr) ν = 3479, 3385, 3211, 3089, 2196,

مراجع

- [1] Pellissier H., Enantioselective Titanium-Promoted 1,2-Additions of Carbon Nucleophiles to Carbonyl Compounds, *Tetrahedron*, 71, 2487–2524, 2015.
- [2] Malinakova H.C., Recent Advances in the Discovery and Design of Multicomponent Reactions for the Generation of Small-Molecule Libraries, *Reports in Organic Chemistry*, 5, 75–90, 2015.
- [3] Ruijter E., Scheffelaar R., Orru R.V.A., Multicomponent Reaction Design in the Quest for Molecular Complexity and Diversity, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 6234–6246, 2011.
- [4] Souza R.Y., Bataglion G.A., Ferreira D.A.C., Gatto C.C., Eberlin M.N., Neto B.A.D., Insights on the Petasis Borono–Mannich multicomponent reaction mechanism, *RSC Adv*, 5, 76337–76341, 2015.
- [5] Kaboudin B., Zangoeei A., Kazemi F., Yokomatsu T., Catalyst-free Petasis-type reaction: Three-component decarboxylative coupling of boronic acids with proline and salicylaldehyde for the synthesis of alkylaminophenols, *Tetrahedron Lett*, 59, 1046–1049, 2018.
- [6] Reddy B.N., Rani C.R., Reddy S.M., Pathak M., An efficient and green La (OTf)₃ catalyzed Petasis borono–Mannich reaction for the synthesis of tertiary amines, *Res. Chem. Intermed.* 42, 7533–7549, 2016.
- [7] Reddy S.R.S., Reddy B.R.P., Reddy P.V.G., Chitosan: highly efficient, green, and reusable biopolymer catalyst for the synthesis of alkylaminophenols via Petasis borono–Mannich reaction, *Tetrahedron Lett.* 56, 4984–4989, 2015.
- [8] Wang Y., Song X., Wang J., Recent approaches for asymmetric synthesis of α -amino acids via homologation of Ni(II) complexes, *Springer Vienna*. 49, 1487–1520, 2017.
- [9] Liepouri F., Bernasconi G., Petasis N. A., Component-selective and stereocontrolled one-step three-component reaction among aldehydes, amines, and allenyl boronic acids or allenyl pinacolboronates. *Org Lett.* 17, 1628–1631, 2015.
- [10] Naskar D., Neogi S., Roy A., Mandal A.B., Novel Petasis boronic acid reactions with indoles: synthesis of indol-3-yl-aryl-acetic acids, *Tetrahedron Lett.* 49, 6762–6764, 2008.
- [11] Reddy B.R.P., Reddy P.V.G., Kumar D.P., Reddy B.N., Shankar M. V., Rapid synthesis of alkylaminophenols via the Petasis borono–Mannich reaction using protonated trititanate nanotubes as robust solid–acid catalysts. *RSC Adv.* 6, 14682–14691, 2016.
- [12] Morozova Veronika A., Beletskaya Irina P., Titanyuk Igor D., Efficient and stereoselective synthesis of (S)- α -propargylglycine derivatives from allenylboronic acid, *Mendeleev Communications*. 29, 498, 2019.
- [13] Kaboudin B., Zangoeei A., Kazemi F., Yokomatsu T., Catalyst-free Petasis-type reaction: Three-component decarboxylative coupling of boronic acids with proline and salicylaldehyde for the synthesis of alkylaminophenols, *Tetrahedron Letters*, 59, 1046–1049, 2018.
- [14] Marques C.S., Ardle P. M., Erxleben A., Burke A.J., Accessing new 5- α -(3,3-disubstituted oxindole)-benzylamine derivatives from isatin: stereoselective organocatalytic three component petasis reaction, *European Journal of Organic Chemistry*, 24, 3622–3634, 2020.
- [15] Irfana Jesin C.P., Haritha Mercy A.A., Ravindra S., Kataria R., Nandi G.C., Mild and metal-free protocol toward the synthesis of triarylmethanes by reactions of (hetero)arylboronic acids and ortho-hydroxyarylaldehydes, *The Journal of Organic Chemistry* 85, 3000–3009, 2020.
- [16] Kulkarni A.M., Pandit K.S., Chavan P.V., Desai U.V., Wadgaonkar P.P., Cobalt ferrite nanoparticles: a magnetically separable and reusable catalyst for Petasis-Borono–Mannich reaction. *RSC Adv.* 86, 70586–70594, 2015.
- [17] Wang J., Li P., Shen Q., Song G., Concise synthesis of aromatic tertiary amines via a double Petasis–borono Mannich reaction of aromatic amines, formaldehyde, and organoboronic acids, *Tetrahedron Lett*, 55, 3888–3891, 2014.
- [18] Frauenlob R., García C., Butler S., Bergin E., Copper activation of boronic acids: factors affecting reactivity, *Appl. Organomet. Chem.* 28, 432–435, 2014.
- [19] Li Y., Xu M.H., Applications of asymmetric petasis reaction in the synthesis of chiral amines, *Acta Chimica Sinica*, 79, 1345–1359, 2021.
- [20] Beisel T., Manolikakes G., A lewis acid palladium (ii)-catalyzed three-component synthesis of α -substituted amides, *Org. Lett.* 15, 6046–6049, 2013.
- [21] Reddy S.R.S., Reddy B.R.P., Reddy P.V.G., Chitosan: highly efficient, green, and reusable biopolymer catalyst for the synthesis of alkylaminophenols via Petasis borono–Mannich reaction, *Tetrahedron Lett.* 56, 4984–4989, 2015.
- [22] Rosholm T., Gois P.M.P., Franzen R., Candeias N.R., Glycerol as an efficient medium for the Petasis Borono–Mannich Reaction, *ChemistryOpen*, 4, 39–46, 2015.
- [23] Reddy B.R.P., Reddy P.V.G., Kumar D.P., Reddy B.N., Shankar M.V., Rapid synthesis of alkylaminophenols via the Petasis borono–Mannich reaction using protonated trititanate nanotubes as robust solid–acid catalysts, *RSC Adv.* 6, 14682–14691, 2016.
- [24] Rosholm T., Gois P.M.P., Franzen R., Candeias N.R., Glycerol as an efficient medium for the petasis borono–mannich reaction, *ChemistryOpen*, 4, 39–46, 2015.
- [25] Esmarilpour M., Larimi A.S., Ghahreman Afshar M., Faghihi M., Asghari Nejad A.A., Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanosorbent for removal of divalent cadmium from aqueous solutions, *Applied*

Research in Chemical - Polymer Engineering. 5, 95-106, 2021.

[26] Zhang Y.F., Qiu L.G., Yuan Y.P., Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@C/\text{Cu}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CuO$ core-shell composites constructed from MOF-based materials and their photocatalytic properties under visible light, Appl Catal B Environ 144, 863-869, 2014.

[27] Gharagozlu M., Naghibi S., Synthesis of green zinc oxide nanoparticles by thermal decomposition of zinc complex obtained from phenylalanine, Journal of Color Science and Technology, 257-263, 2017.