

# ساخت و شناسایی زئولیت-Y عامل دار شده با اسید آمینه آرژنین و بررسی نقش آن به عنوان یک نانوکاتالیست زیست سازگار نوین در سنتز سه جزئی مشتقات زانتن

مهدی کلهر<sup>+</sup>، فاطمه جانقربان

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

## اطلاعات مقاله

## چکیده



### واژه‌های کلیدی:

نانوکاتالیست زیست سازگار،  
زئولیت-Y، آرژنین،  
سنتز تک-طرف، زانتن

### Keywords:

Bio-Organic nanocatalyst,  
Zeolite-Y, Arginine,  
One-Pot synthesis,  
Xanthene

دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۰۸

پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۱

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

این پژوهش، ابتدا به ساخت نانوکاتالیست جدید زیست سازگار Arg@Zeolite-Y پرداخته و در ادامه، عملکرد کاتالیستی آن در سنتز سه جزئی مشتقات زانتن را بررسی می‌کند. بدین منظور، زئولیت-Y با استفاده از عامل پیونددهنده ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان و اسید آمینه L-آرژنین عامل دار شد (Arg@Zeolite-Y). ساختار نانوکاتالیست با استفاده از روش‌هایی نظیر طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز سطح ویژه (BET)، میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی (FE-SEM)، آنالیز حرارتی (TGA) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) تأیید شد. فعالیت کاتالیستی این نانوکامپوزیت در سنتز سبز ترکیبات زانتن ارزیابی گردید. در گام نخست، امکان‌سنجی انجام واکنش حلقه‌زایی تک مرحله‌ای بین دو مول دیمدون و بنزالدهید در حضور نانوکاتالیست سنتز شده تحت شرایط واکنشی مختلف بررسی گردید. در ادامه، کارایی عمومی این روش برای سنتز مشتقات زانتن اثبات شد؛ به گونه‌ای که واکنش در حضور ۵ میلی گرم نانوکاتالیست، بدون استفاده از حلال، در دمای ۱۱۰ °C طی مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه با موفقیت انجام گرفت از مزایای این تحقیق می‌توان به استفاده از نانوکاتالیست غیرسمی، قابل بازیافت، زیست سازگار و شرایط سبز فاقد حلال اشاره کرد. سایر مزایا شامل مقرون به صرفه بودن ساخت نانوکاتالیست، سهولت در جداسازی محصول، بازده بالا و کاهش زمان انجام واکنش می‌باشد.

## مقدمه

بلکه عملکرد این واکنش‌ها را نیز افزایش دهند [۱]. این رویکرد جدید منجر به افزایش توجه به طراحی، سنتز و کاربرد کاتالیست‌های ناهمگن نانومقیاس سازگار با محیط زیست شده و توسعه آنها را تسهیل می‌کند [۲،۳].

امروزه پژوهشگران با استفاده از پیشرفت‌های اخیر در فناوری نانو و با در نظر گرفتن اصول شیمی سبز، به دنبال طراحی فرایندهایی هستند که نه تنها اثرات منفی زیست محیطی را به حداقل برسانند،

\* عهده دار مکاتبات

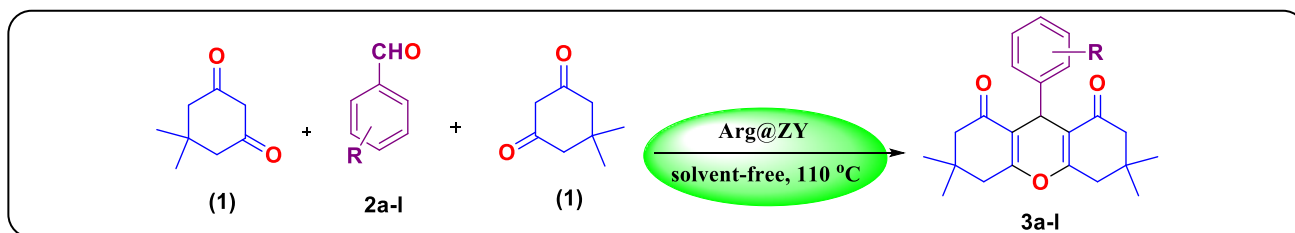
+E-mail: mekalhor@pnu.ac.ir & mekalhor@yahoo.com

رجاع: مهدی کلهر، فاطمه جانقربان، ساخت و شناسایی زئولیت-Y عامل دار شده با اسید آمینه آرژنین و بررسی نقش آن به عنوان یک نانوکاتالیست زیست سازگار نوین در سنتز سه جزئی مشتقات زانتن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۵: ۱ تا ۱۵ (۱۴۰۵).

استفاده می‌شود و در فرآیندهای کاتالیست آنزیمی نیز کاربرد دارد [۱۹-۲۲]. در چند دهه اخیر، مشتقات مختلفی از ترکیبات هتروسیکل سنتز شده یا از منابع طبیعی استخراج گردیده‌اند و برای بررسی فعالیت‌های دارویی آن‌ها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. زانتن یکی از این مشتقات هتروسیکل است. این ترکیبات شامل یک ساختار مرکزی هتروسیکل حاوی اکسیژن هستند که با دو حلقه دیگر به صورت جوش خورده به ساختار مرکزی متصل شده‌اند. زانتن (فلوئورسین رنگدانه بر پایه زانتن) برای اولین بار در سال ۱۸۷۱ توسط آدولف وان بایر (Adolf von Baeyer) سنتز شد [۲۳]. کار او پایه و اساس ایجاد رنگ‌های مبتنی بر زانتن را بنا نهاد. از آن تاریخ پژوهش‌های گسترده‌ای روی سنتز و بررسی خواص زانتن و مشتقات آن انجام شده است. مطالعات نشان داده‌اند که مشتقات زانتنی دارای فعالیت‌های زیستی گسترده‌ای از جمله خواص ضدباکتری، ضدقارچ، ضدسرطان و ضدالتهاب هستند، و همچنین دارای اثرات درمانی بالقوه در مقابله با بیماری‌هایی مانند دیابت و آلزایمر می‌باشند. فعالیت ضدسرطانی این ترکیبات یکی از حوزه‌های اصلی پژوهش در شیمی دارویی به شمار می‌رود. زانتن‌ها در طبیعت به‌ویژه در رنگدانه‌های گیاهی و ترکیبات زیستی یافت می‌شوند. مشتقاتی از زانتن‌ها از جمله رودامین و فلورسئین در تصویربرداری زیستی و رنگ‌های فلورسنت کاربرد دارند [۲۸-۲۴]. در سال‌های اخیر، سنتز ترکیبات زانتنی به دلیل خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد و کاربردهای بیولوژیکی گسترده، به‌ویژه در صنایع داروسازی، رنگ و مواد پیشرفته، مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. سنتز این ترکیبات عمدتاً از واکنش تراکمی دیمدون با آلدئیدهای آروماتیک در حضور کاتالیست‌های مختلف انجام می‌شود. از جمله کاتالیست‌های مورد استفاده در سنتز این ترکیبات در مطالعات پیشین، می‌توان به این موارد اشاره کرد: تربیتیل کلرید [۲۹]، مایع یونی در حضور امواج صوتی [۳۰]، ایندینیوم تری کلرید یا پنتاکسید فسفر [۳۱]، سولفونیک اسید عامل‌دار شده با نمک‌های ایمیدازولیم به عنوان مایع یونی سبز [۳۲]، (متیلن بیس) (۴،۱-فنیلن) بیس (اسید سولفامیک) [۳۳]، تانیک و آلزینیک اسید [۳۴]، سولفونیک اسید روی سطح سیلیکاژل [۳۵]، آلومینا-سولفوریک اسید [۳۶]، نانو تیتانیم اکسید [۳۷]، نانو ذرات دی‌اکسید زیرکونیم [۳۸]، N-برمو سولفون آمید [۳۹]، سولفاستامید [۴۰]، زئولیت-Y/مس [۴۱]، زئولیت-Y (CBV-720) [۴۲]، زئولیت-CAN /Y [۴۳] و تری سولفونیک اسید بور [۴۴] می‌توان اشاره کرد. این روش‌ها به‌طور عمده با رویکردی سبز و پایدار طراحی شده‌اند، اما به‌رغم پیشرفت‌های حاصل شده، توسعه روش‌های آسان‌تر، مؤثرتر و دوست‌دار محیط‌زیست همچنان به‌عنوان یک اولویت تحقیقاتی مطرح است. همچنین، مطالعه منابع پیشین در این زمینه نشان می‌دهد که تاکنون روش سنتزی برای تهیه سبز مشتقات ۹-آریل-اکتاهیدروزانتن با استفاده از نانو کاتالیست با ساختار زئولیت-Y عامل‌دار شده با اسید آمینه آرژنین گزارش نگردیده‌است.

در دهه‌های اخیر، استفاده از نانوکاتالیست‌های ناهمگن در سنتز ترکیبات آلی به دلیل خواص منحصر به فرد آنها، توسعه چشمگیری داشته است. این ویژگی‌ها شامل افزایش سرعت و گزینش‌پذیری واکنش، نسبت سطح به حجم بالا، جداسازی آسان از محیط واکنش و قابلیت استفاده مجدد است [۷-۴]. کاتالیست‌های ناهمگن معمولاً از دو بخش اصلی تشکیل شده‌اند: یک بستر جامد که نقش تکیه‌گاه را ایفا می‌کند، و گروه‌های عاملی فعال که بر سطح این بستر تثبیت شده‌اند. در این میان، زئولیت‌ها به عنوان بسترهایی برجسته با قابلیت‌های منحصر به فرد برای اصلاحات سطحی، جایگاه ویژه‌ای دارند. زئولیت‌ها، مواد معدنی آلومینوسیلیکاتی مزومتخلخل هستند که به‌طور گسترده در نقش جاذب‌ها، کاتالیست‌ها و مواد تبادل یونی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با اصلاح زئولیت‌ها از طریق افزودن اجزای آلی، می‌توان ویژگی‌های آنها را برای کاربردهای خاص به‌طور قابل توجهی ارتقاء داد [۸-۱۰]. زئولیت‌های اصلاح‌شده با گروه‌های آلی، نوعی از زئولیت‌های اصلاح‌شده شیمیایی محسوب می‌شوند که در ساختارشان، گروه‌های عاملی آلی جای‌گذاری شده‌اند [۱۱-۱۳]. زئولیت‌های سنتزی به دلیل ویژگی‌هایی نظیر سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی، ساختار بلوری متخلخل، مقاومت در برابر حلال‌های آلی، قابلیت جداسازی آسان از محیط‌های واکنش و امکان بازیابی و استفاده مجدد، گزینه‌ای ایده‌آل برای استفاده به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن و نیز پایه‌هایی مناسب برای کاتالیست‌های همگن محسوب می‌شوند. این مجموعه ویژگی‌ها، زئولیت‌ها را به موادی ارزشمند در طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی و پژوهشی تبدیل کرده است [۸-۱۴].

اسیدهای آمینه در سال‌های اخیر به عنوان کاتالیست‌های آلی سازگار با محیط‌زیست در واکنش‌های آلی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های منحصر به فردی مانند غیرسمی بودن، ایمنی، عملکرد دوگانه به عنوان کاتالیست و سازگاری با انواع مواد، پژوهشگران را به بهره‌گیری از اسیدهای آمینه در فرآیندهای کاتالیستی سوق داده است. با این حال، کاربردهای کاتالیستی آن‌ها با چالش‌هایی مواجه است؛ از جمله دشواری جداسازی اسیدهای آمینه از محیط واکنش و عدم امکان استفاده مجدد پس از انجام یک واکنش [۱۵-۱۸]. راهکار نویدبخش برای رفع این مشکلات، تثبیت کاتالیست‌های آلی همگن بر روی بسترهای جامد با سطح ویژه بالا مانند پلیمرها، نانوسیلیکا و زئولیت‌ها است. در این میان، آرژنین نقشی چشمگیر در توسعه کاتالیست‌ها، به‌ویژه در ارتقاء بازده و پایداری کاتالیستی ایفا می‌کند. آرژنین همچنین می‌تواند به بسترهای جامد ناهمگن مانند نیتريد کربن گرافیتی یا نانوذرات مغناطیسی متصل شود تا سطح کاتالیزور را اصلاح کرده و بازده و گزینش‌پذیری آن را در سنتز ترکیبات هتروسیکل بهبود بخشد. افزون بر این، از آرژنین در الکتروکاتالیست به عنوان عامل کاهنده و هدایت‌گر ساختاری



طرح ۱ - روش سنتزی ترکیبات ۹-آریل-اکتاهیدروزانتن-۱،۸-دی اون

سانتریفوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه و مدت ۵ دقیقه، سپس شستشو با آب و اتانول مورد پردازش قرار گرفت تا نانوساختار مورد نظر (Arg@zeolite-Y) حاصل شود. در نهایت، به منظور حفظ ساختار نانویی، نانوکاتالیست در سه نوبت ۱۰ دقیقه‌ای مجدداً در حمام فراصوت قرار داده شد، از محلول جدا گردید و سپس در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت در آون خشک گردید.

#### روش کلی سنتز مشتق‌های ۹-آریل-۱،۸-دی اگسو-اکتاهیدروزانتن

در یک لوله آزمایش بلند مجهز به درپوش، مخلوطی شامل ۲ میلی مول دیمدون، ۱ میلی مول آلدهید آروماتیک و ۵ میلی گرم نانوکاتالیست (معادل ۱۰ درصد وزنی نسبت به واکنش دهنده‌ها) قرار داده شد. سپس درپوش ظرف بسته و مجموعه در حمام روغن با دمای  $110^{\circ}\text{C}$ ، به مدت زمان‌های مشخص شده در جدول ۲ (۹ تا ۱۵ دقیقه) حرارت داده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) در فاز متحرک متشکل از اتیل استات و n-هگزان با نسبت ۱ به ۳ مورد پایش قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، ۵ میلی لیتر اتانول به محیط واکنش افزوده شد تا رسوب تشکیل شده حل گردد و جداسازی نانوکاتالیست هتروژن در شرایط جوش انجام شود. محصولات حاصل، پس از خالص‌سازی با استفاده از ترکیب اتانول/آب داغ، جمع‌آوری گردیدند. تأیید ساختار ترکیبات سنتز شده بر اساس داده‌های طیفی و همچنین مقایسه ویژگی‌های فیزیکی با نمونه‌های گزارش شده انجام پذیرفت و تصویر طیف تعدادی از محصولات سنتز شده در بخش فایل پشتیبانی ارائه شده است.

#### نتیجه و بحث

##### شناسایی نانوکاتالیست Arg@zeolite-Y

در این مطالعه، ابتدا زئولیت-NaY با استفاده از گروه پیونددهنده ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان عامل دار شد. مطابق طرح ۲، فرآیند تثبیت گروه آلی اسید آمینه آرژنین بر روی سطح زئولیت از طریق واکنش جاننشینی دومولکولی ( $\text{SN}_2$ ) انجام گرفت که موجب تشکیل پیوند کووالانسی بین آرژنین و زئولیت گردید. به منظور ارزیابی ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی نانوکاتالیست حاصل، از مجموعه‌ای از تکنیک‌های پیشرفته آنالیز استفاده شد که در بخش‌های آتی به تفصیل معرفی و تحلیل خواهند شد.

با توجه به مطالب پیش گفته و در امتداد پژوهش‌های پیشین انجام شده در زمینه تهیه نانوکاتالیست‌ها بر پایه زئولیت و بکارگیری آنها در سنتز ترکیبات هتروسیکل [۴۵-۴۸]، این مطالعه با هدف طراحی و ساخت یک نانوکاتالیست جامد زئولیتی عامل دار شده با اسید آمینه آرژنین (L-Arg@Zeolite-Y) انجام شده است. در این راستا، کارایی این نانوکاتالیست در سنتز ساده و سبز مشتقات ۹-آریل-۱،۸-دی اگسو-اکتاهیدروزانتن ارزیابی و گزارش گردیده است (طرح ۱).

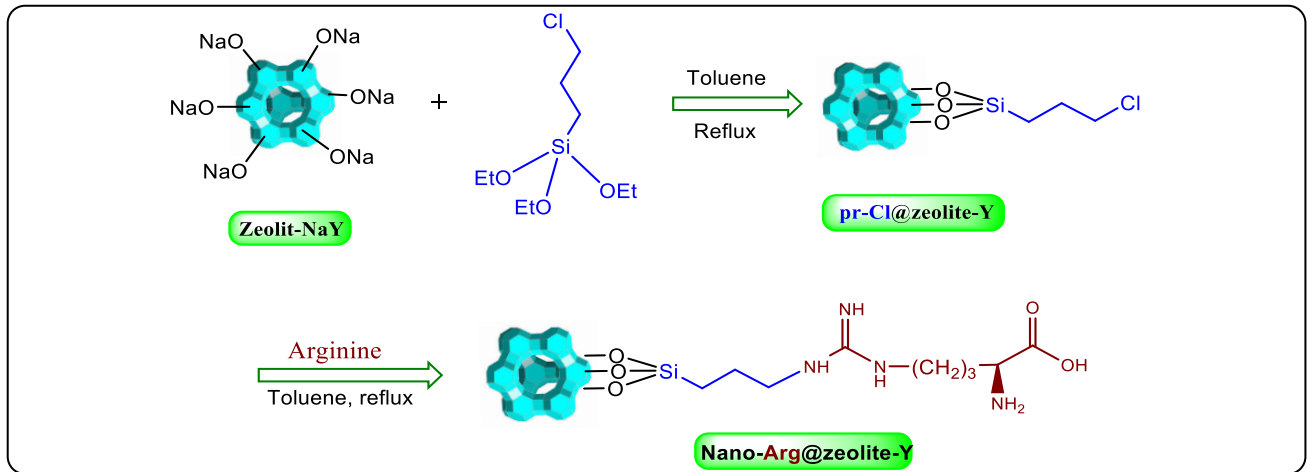
#### بخش تجربی

##### مواد و دستگاه‌ها

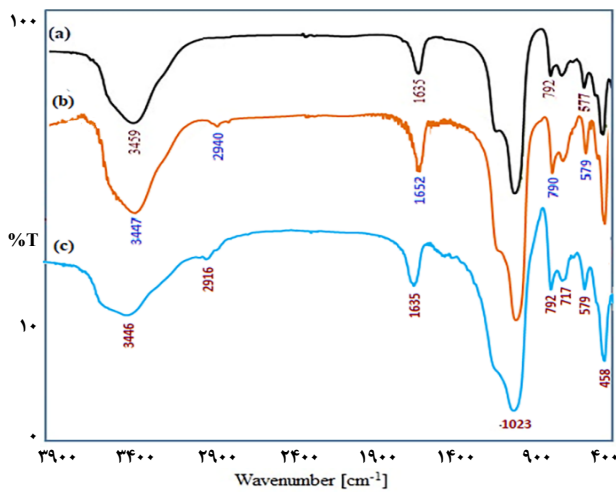
مواد شیمیایی به کاررفته در این مطالعه از برند تجاری شرکت مرک تهیه گردیدند. آنالیز مادون قرمز با استفاده از قرص پتاسیم برمید در دستگاه FT-IR ساخت شرکت JASCO ژاپن مدل ۴۲۰۰ ثبت شد. طیف‌های رزونانس مغناطیسی با دستگاه NMR ۴۰۰ مگا هرتز شرکت Bruker آلمان در حلال کلروفرم دوتره ( $\text{CDCl}_3$ ) گرفته شده است. طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) با استفاده از دستگاه شرکت (XL30) فیلیپس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) با دستگاه مدل MIRA III از شرکت TESCAN حاصل شد. همچنین ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن (آنالیز BET) در دمای  $196^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد با یک سیستم بلورپ (Belsorp) ساخت ژاپن، مدل (Belsorp Mini II) بدست آمد.

##### روش تهیه نانوکاتالیست Arg@zeolite-Y

فرآیند تهیه نانوساختار Arg@zeolite-Y شامل مراحل زیر است: در ابتدا، مقدار ۲/۵ میلی گرم از ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان به یک بالن حاوی ۱ گرم زئولیت-Y در ۲۰ میلی لیتر تولوئن افزوده شد. این مخلوط تحت شرایط بازروانی به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت که منجر به عامل دار شدن زئولیت و تولید pr-Cl@zeolite-NaY شد. سپس یک گرم از این نانوکامپوزیت در ۳۰ میلی لیتر تولوئن، به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت و تحت اتمسفر نیتروژن، پراکنده و همگن گردید. پس از آن، ۱/۵ گرم اسید آمینه آرژنین و ۱/۲ میلی لیتر تری اتیل آمین به مخلوط افزوده شد و واکنش در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۸ ساعت تحت بازروانی و هم‌زن مداوم انجام گرفت. برای جداسازی محصول، مخلوط واکنش در سه مرحله



طرح ۲ - مسیر سنتزی نانوکاتالیست Arg@zeolite-Y

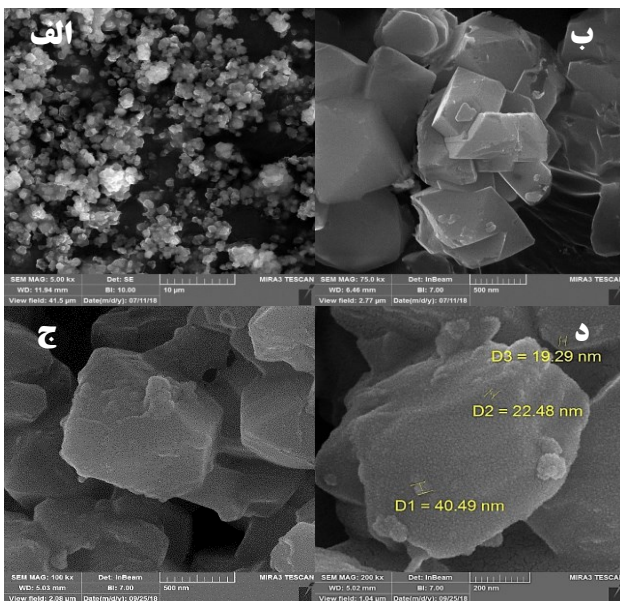


شکل ۱ - طیف مادون قرمز ساختارهای زئولیت NaY- (a)، زئولیت-پروپیل کلر (b) و ساختار نهایی نانوکاتالیزگر Arg@zeolite-Y (c)

**بررسی طیف FT-IR نانوکاتالیست اصلاح شده**

در نخستین مرحله از تحلیل ساختاری نانوکاتالیست، به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) از بستر زئولیتی گرفته شد (شکل ۱). پیک مشاهده شده در ناحیه  $458\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی پیوند Si-O بوده که در هر سه طیف با تغییرات اندک قابل تشخیص است. قله‌های  $1635\text{ cm}^{-1}$  و  $1023\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای Si-O-Si نسبت داده می‌شوند. پیک  $1635\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی گروه‌های OH تعلق دارد و ارتعاش کششی مربوط به گروه‌های هیدروکسیل Si-OH یا مولکول‌های آب جذب شده در ناحیه  $3459\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. با افزودن گروه تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌کلر به بستر زئولیت، علاوه بر جایابی جزئی در موقعیت پیک‌های اصلی، ظهور یک پیک ضعیف در ناحیه  $2940\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور گروه‌های  $\text{CH}_2$  در ساختار عامل‌دار شده است (طیف b). نکته قابل توجه دیگر در طیف‌ها، ظاهر شدن قله‌هایی در نواحی  $579\text{ cm}^{-1}$  و  $517\text{ cm}^{-1}$  است که حاکی از حفظ ساختار بلوری اولیه زئولیت پس از اصلاح سطحی می‌باشد [۴۹]. مقایسه نمودارها در شکل ۱ نشان می‌دهد که ساختار اصلی زئولیت پس از عامل‌دار شدن به‌طور نسبی حفظ شده و تنها برخی از قله‌های IR در طیف نمونه L-Arg@zeolite-Y دچار تغییراتی جزئی در فرکانس شده‌اند.

اندازه ذرات، شکل و ریخت‌شناسی نمونه زئولیت و نمونه عامل‌دار شده با آرژنین به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) بررسی شد. در شکل ۲، تصاویر مربوط به نانوساختار زئولیت (الف و ب) و کاتالیست آرژنین-زئولیت (ج و د) ارائه گردیده است. این تصاویر نشان می‌دهد که ذرات سنتز شده به صورت تجمعی از نانوحفرات با اشکال نامنظم و چندوجهی مشاهده می‌شوند. ابعاد ذرات در محدوده حدود ۱۹ تا ۴۰ نانومتر برآورد شد. همچنین، نتایج حاکی از آن است که فرآیند عامل‌دار شدن، تغییر محسوسی در ریخت‌شناسی کلی و ساختار زئولیت ایجاد نکرده و چارچوب اولیه حفظ شده است.

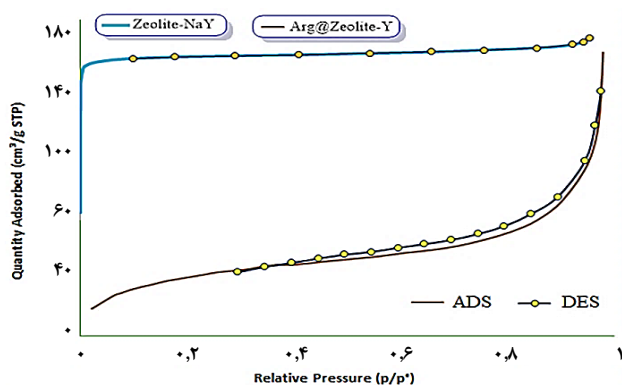


شکل ۲ - تصویرهای FESEM نانوساختار (الف و ب): زئولیت، و (ج و د): Arg@zeolite-Y

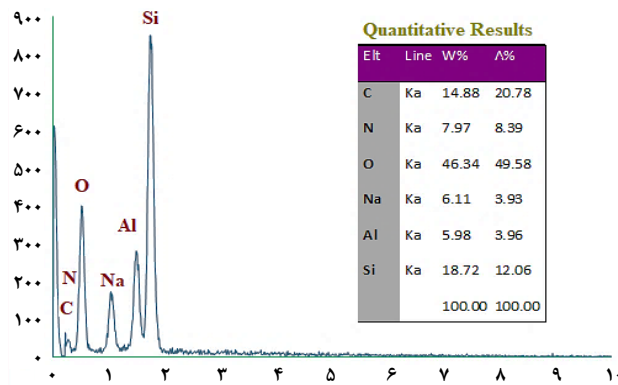
جدول ۱ - داده‌های حفره سنجی (Porosimetry) حاصل از آنالیز BET برای زئولیت-Y و نانو مزوپور عامل دار شده (Arg@ZY)

Materials	$S_{BET}^a$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$V_{BJH}^b$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$D_{Aap}^c$ (nm)	$W_{BJH}^d$ (nm)	$V_p^e$ ( $cm^3.g^{-1}$ )
Zeolite-NaY	۴۴۱/۲۹	۰/۰۳۲	۲/۲۱	۶/۷۳	۰/۲۴۳۴
Arg@ZY	۱۲۷/۱۰	۰/۰۰۹	۲۰/۸۴	۲/۴۲	۰/۲۶۲۹

a: مساحت سطحی ویژه  $(m^2.g^{-1})$ ; b: حجم حفره  $(cm^3.g^{-1})$ ; c: اندازه متوسط قطر منافذ  $(nm)$ ; d: میانگین پهنای حفره  $(nm)$ ; e: حجم کل حفره  $(cm^3.g^{-1})$



شکل ۴ - نمودار ایزوترم جذب و واجذب (BET) نانو ساختار زئولیت و Arg@zeolite-Y

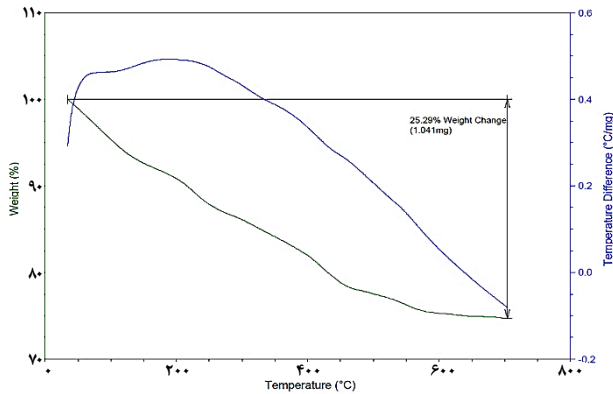


شکل ۳ - الگوی EDX نانو کاتالیز گر Arg@zeolite-Y

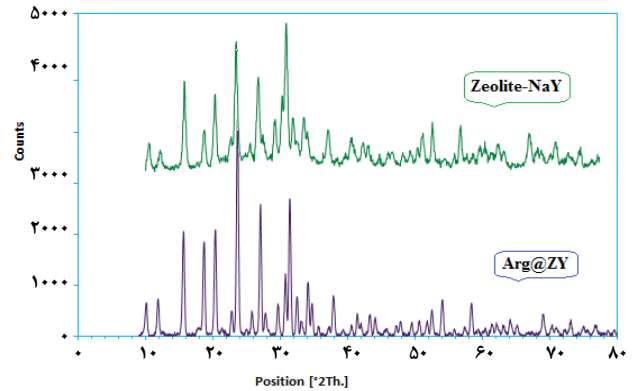
توضیح اینکه، ویژگی‌های ذاتی زئولیت از جمله ساختار متخلخل و لایه‌ای، بر اساس گزارش‌های پیشین در منابع معتبر شناخته شده است و در این مطالعه صرفاً به آن‌ها استناد شده است. شکل ۳ نمایش دهنده طیف انرژی حاصل از پراش پرتو ایکس (EDX) است که به منظور بررسی عناصر موجود در سطح نانو کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. این طیف، حضور عناصر تشکیل دهنده شامل Na، Al، Si، O، N و C را در بستر نانو کاتالیست به وضوح نشان می‌دهد. نسبت Si/Al در زئولیت NaY برابر با ۲/۵۳ گزارش شده است که در مقایسه با نسبت Si/Al در زئولیت عامل دار شده با آرژنین (حدود ۳/۰۴) اختلاف اندکی دارد. این اختلاف به حضور گروه‌های سیلان، که در مرحله نخست به ساختار متصل شده‌اند، نسبت داده می‌شود. افزون‌براین، مشاهده عناصر C و N در طیف EDX تأیید می‌کند گروه عاملی آرژنین به خوبی بر سطح زئولیت تثبیت شده است، که نشان دهنده موفقیت آمیز بودن فرایند عامل‌داری می‌باشد. روش اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) جهت بررسی میزان تخلخل و سطح ویژه کاتالیست‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. مقادیر  $S_{BET}$  نشان دهنده مجموع سطوح بیرونی ذرات زئولیت بوده و سطوح داخلی تحت عنوان حفره شناخته می‌شود. جدول ۱ خلاصه‌ای از داده‌های ساختاری نانو کامپوزیت زئولیت-آرژنین حاصل از این آنالیز تخلخل‌سنجی را نشان می‌دهد. مقدار عددی  $S_{BET}$  برای زئولیت به تنهایی برابر با  $441 m^2/g$  و برای نانو کاتالیست نهایی (Arg@zeolite-Y) برابر با  $127 m^2/g$  بدست آمد. کاهش سطح

(۱) Specific surface area  
(۲) Pore volume  
(۳) Adsorption average pore diameter (4V/A by BET)  
(۴) BJH Adsorption average pore width (4V/A)  
(۵) Total pore volume( $p/p_0=0.990$ )

(۲) Pore volume  
(۴) BJH Adsorption average pore width (4V/A)  
(۶) Brunauer-Emmett-Teller



شکل ۶ - منحنی پایداری حرارتی (TGA-DTG) نانو کاتالیزور Arg@zeolite-Y



شکل ۵ - الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) زئولیت-Y خالص و نانوکامپوزیت Arg@ZY

و آب موجود در ساختار نانوزئولیت باشد. پیک دوم در منحنی DTG ممکن است مربوط به حذف گروه‌های آلی باشد.

#### بررسی رفتار کاتالیستی نانوکامپوزیت Arg@zeolite-Y

پس از سنتز و شناسایی نانوکاتالیست Arg@zeolite-Y، فعالیت کاتالیستی آن در سنتز مشتقات ۹-آریل-کتناهدروزانتن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. در ابتدا، واکنش دیمدون با ۴-کلروبنزآلدئید در حلال اتانول به‌عنوان واکنش الگو انتخاب شد تا نوع حلال و درصد مناسب نانوکاتالیست تعیین گردد. سپس واکنش تحت شرایط مختلف شامل نوع حلال و مقدار کاتالیست بررسی شد که نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده‌اند. بر اساس نتایج تجربی، واکنش در حضور ۱۰ درصد وزنی (معادل ۵ میلی‌گرم) از نانوکاتالیزور Arg@ZY، در دمای ۱۱۰ °C، طی مدت زمان ۱۰ دقیقه و بدون استفاده از حلال، با بازدهی ۹۵٪ انجام شد. با توجه به کاهش قابل توجه زمان واکنش در این شرایط و نیز حذف حلال‌های آلی، این روش از منظر اصول شیمی سبز و ملاحظات زیست‌محیطی، گزینه‌ای مطلوب‌تر نسبت به سایر شرایط آزمایشگاهی محسوب می‌شود. از این‌رو، شرایط مذکور به‌عنوان مناسب‌ترین وضعیت برای انجام واکنش انتخاب گردید (جدول ۱، ردیف ۱۳). در بررسی‌های مقایسه‌ای، استفاده از اسید آمینه آرژنین و زئولیت NaY به‌عنوان کاتالیست نتوانست بازده قابل قبولی در فرآیند سنتز ارائه دهد. همچنین، انجام واکنش در دمای محیط و شرایط بدون حلال، نتایج مطلوبی در پی نداشت. 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 ۹-آریل-۱،۸-دی‌اکسو-کتناهدروزانتن با بازده خوب تا عالی در حضور نانوکاتالیست زیست‌سازگار و در حلال اتانول/آب سنتز شدند (طرح ۱). نتایج حاصل از سنتز مشتقات ۳a-1 در جدول ۲ آورده شده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به زئولیت خالص و نانوکامپوزیت Arg@ZY در شکل ۵ نشان داده شده است. الگوی XRD زئولیت-Y مطابق کامل با ساختار زئولیت فوجاسیت<sup>۱</sup> (کارت JCDPS شماره ۳۹-۱۳۸۰) دارد که تأییدی بر ماهیت کریستالی آن است. همچنین، الگوی پراش نانوکامپوزیت شباهت زیادی به زئولیت-NaY نشان می‌دهد و این موضوع بیانگر آن است که چارچوب بلوری زئولیت پس از فرآیند اصلاح دچار تخریب یا تغییر اساسی نشده است. همچنین، مشاهده می‌شود که تثبیت اسیدآمینه‌ی آرژنین بر سطح زئولیت موجب تغییرات جزئی در شدت و موقعیت برخی پیک‌ها شده است، با این حال هیچ سیگنال جدیدی که به‌طور مشخص به حضور آرژنین نسبت داده شود ظاهر نگردیده است. این پدیده احتمالاً به دلیل مقدار نسبتاً کم اسیدآمینه در ساختار نهایی است [۵۳-۵۵]. اندازه متوسط بلورهای نانوساختار آرژنین-زئولیت با استفاده از معادله دبای-شرر بر اساس الگوی XRD محاسبه شد و حدود ۲۶،۲۰ نانومتر به دست آمد.

پایداری گرمایی کاتالیست به وسیله آنالیز حرارتی TGA و DTG بررسی شد (شکل ۶). همانطور که مشاهده می‌شود اولین کاهش وزن در محدوده‌ی دمایی ۱۷۵-۳۰ °C حدود ۸/۳٪ کاهش وزن مشاهده می‌شود که مربوط به از دست دادن باقیمانده حلال و آب جذب شده در سطح نمونه است. دومین کاهش وزن در محدوده‌ی دمایی ۲۰۰-۴۵۰ °C است. نمونه تقریباً ۱۳/۱٪ وزن خود را از دست می‌دهد که مربوط به از دست دادن گروه‌های آلی آرژنین و پروپیل موجود در سطح زئولیت بوده و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سطح نمونه بوسیله گروه‌های آلی عامل‌دار شده است. سومین کاهش وزن در محدوده دمایی ۴۵۰-۶۵۰ °C مربوط به تغییر ساختار زئولیت است که به میزان ۴٪ بوده است. کل کاهش وزن تقریباً ۲۵/۲۹٪ از جرم نمونه است. در منحنی DTG، دو کاهش قابل توجه مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به حذف آب جذب شده

(۱) Faujasite zeolite

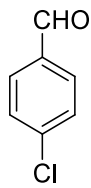
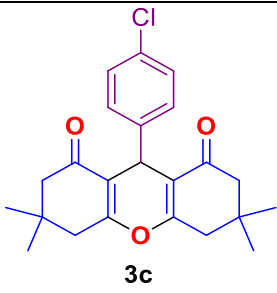
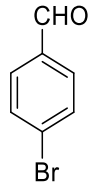
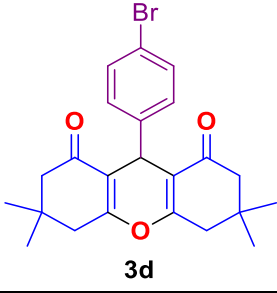
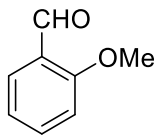
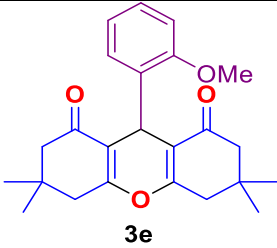
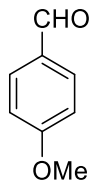
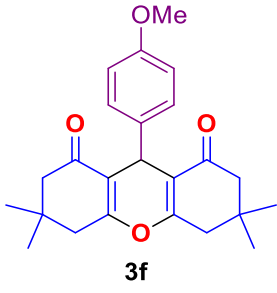
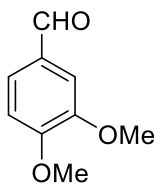
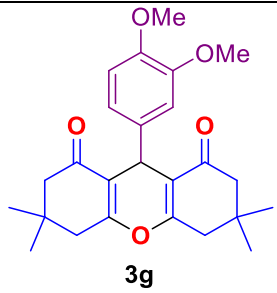
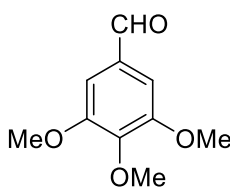
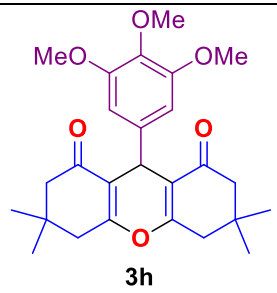
جدول ۲ - بررسی تأثیر عوامل مختلف بر شرایط واکنش سنتز مشتقات ۹-آریل اکتاهیدروزانتن در حضور نانو کاتالیست Arg@zeolite-Y

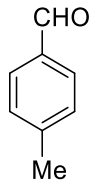
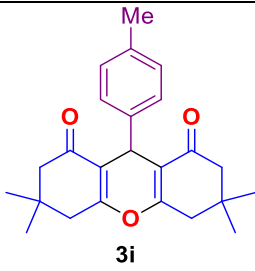
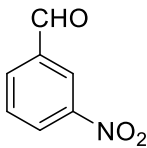
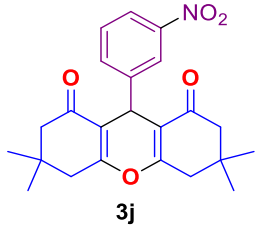
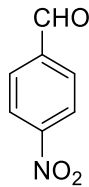
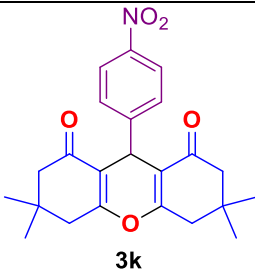
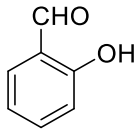
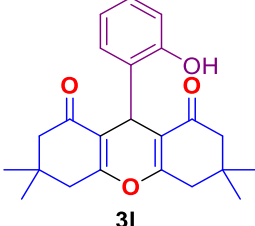
بازده (%) الف	زمان (دقیقه)	دما (°C)	حلال	کاتالیزگر (میلی گرم)	ردیف
---	۱۲۰	۸۰، ۵۰، ۲۵	اتانول	-	۱
۷۵ و ۶۰	۶۰	۵۰ و ۲۵	اتانول	(۵) Arg@ZY	۲
۸۸	۵۰	۸۰	اتانول	(۵) Arg@ZY	۳
۴۰ و ۲۰	۱۲۰	۱۰۰ و ۸۰	آب	(۵) Arg@ZY	۴
۸۱	۶۰	۵۰	آب و اتانول	(۵) Arg@ZY	۵
۹۵	۶۰	۸۰	آب و اتانول	(۵) Arg@ZY	۶
۸۱	۶۰	۸۰	آب و اتانول	(۲/۵) Arg@ZY	۹
۹۵	۶۰	۸۰	آب و اتانول	(۷/۵) Arg@ZY	۱۰
۶۵	۶۰	۸۰	استونیتریل	(۵) Arg@ZY	۱۱
-	۶۰	۸۰	تولون	(۵) Arg@ZY	۱۲
-، -	۶۰	۸۰ و ۵۰	-	(۵) Arg@ZY	۱۳
۶۵	۶۰	۱۰۰	-	(۵) Arg@ZY	۱۴
۹۵	۱۰	۱۱۰	-	(۵) Arg@ZY	۱۵
۷۵	۱۰	۱۱۰	-	(۲/۵) Arg@ZY	۱۶
۹۶	۱۰	۱۱۰	-	(۷/۵) Arg@ZY	۱۷
۲۰	۱۰	۱۱۰	-	(۵) Zeolite-NaY	۱۸
۶۰	۱۰	۱۱۰	-	(۵) Arginine	۱۹

الف) محصول جداسازی شده

جدول ۲ - سنتز ترکیبات ۳a-۱ از طریق واکنش سه جزئی ۲ مول دیمدون و یک مول آلدهیدهای آروماتیک مختلف در حضور ۱۰ درصد وزنی (۵ میلی گرم) نانو کاتالیست (Arg@zeolite-Y) و دمای ۱۱۰ °C در شرایط بدون حلال

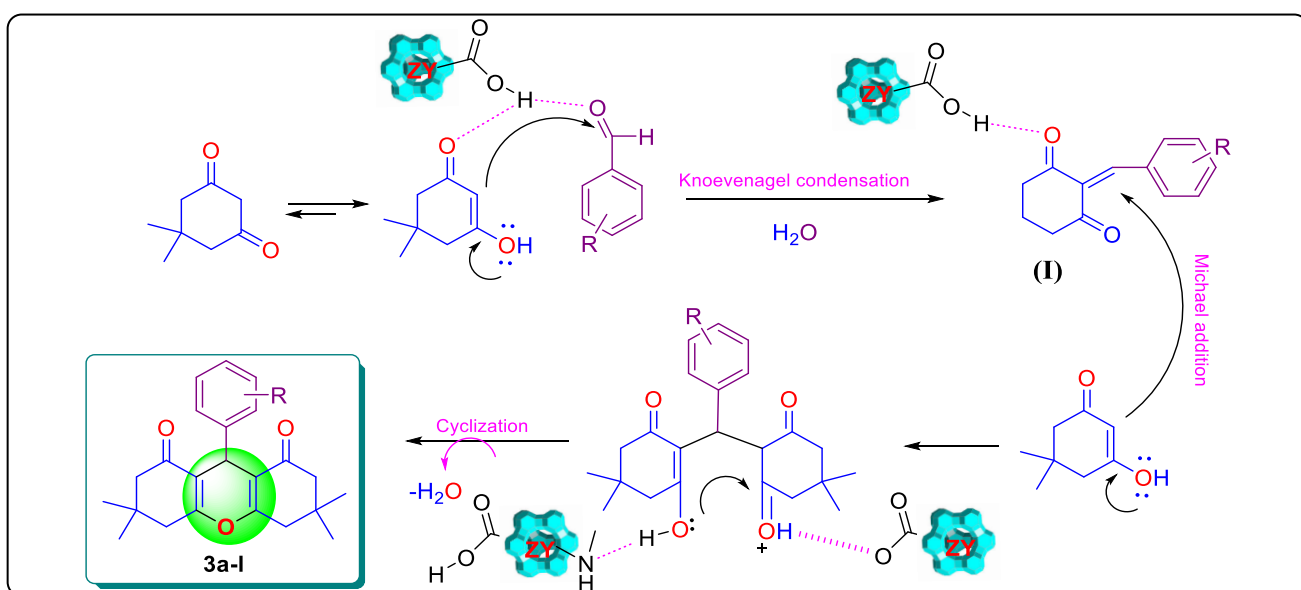
شماره	آلدهید	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%) الف	نقطه ذوب تجربی (°C) (نقطه ذوب گزارش شده)
۱			۱۲	۹۰	۲۰۱-۲۰۳ (۲۰۳-۲۰۵) <sup>[۳۷]</sup>
۲			۱۳	۹۰	۱۷۵-۱۷۷ (۱۹۲-۱۹۳) <sup>[۳۷]</sup>

شماره	آلدهید	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%) (الف)	نقطه ذوب تجربی (°C) (نقطه ذوب گزارش شده)
۳		 3c	۱۰	۹۵	۲۲۶-۲۲۷ (۲۳۸-۲۴۰) <sup>[۳۷]</sup>
۴		 3d	۱۲	۹۲	۲۳۵-۲۳۷ (۲۴۳-۲۴۴) <sup>[۳۷]</sup>
۵		 3e	۱۴	۸۵	۱۹۷ (۲۲۴-۲۲۵) <sup>[۳۷]</sup>
۶		 3f	۱۴	۸۵	۲۴۹-۲۵۰ (۲۵۲-۲۵۵) <sup>[۳۷]</sup>
۷		 3g	۱۳	۸۷	۱۸۴-۱۸۵ (۱۷۴-۱۷۶) <sup>[۳۰]</sup>
۸		 3h	۱۲	۹۰	۲۰۲-۲۰۴ (۲۱۲-۲۱۴) <sup>[۳۷]</sup>

شماره	آلدهید	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%) (الف)	نقطه ذوب تجربی (°C) (نقطه ذوب گزارش شده)
۹			۱۶	۸۵	۲۰۴-۲۰۵ (۲۱۰-۲۱۱) <sup>[۳۷]</sup>
۱۰			۱۱	۹۴	۱۹۶-۱۹۷ (۱۷۳-۱۷۴) <sup>[۳۷]</sup>
۱۱			۹	۹۷	۲۲۷-۲۲۸ (۲۳۷-۲۳۸) <sup>[۳۷]</sup>
۱۲			۱۲	۸۶	۲۴۰ (۲۰۲-۲۰۴) <sup>[۳۰]</sup>

(الف) محصول جدا شده

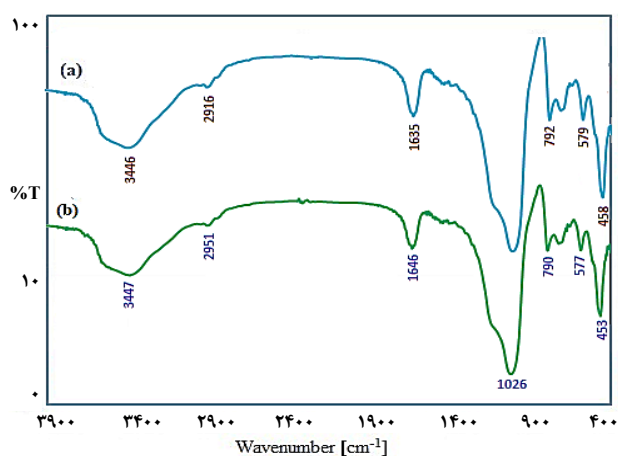
(ب) نقاط ذوب گزارش شده در منابع



طرح ۳ - سازوکار تهیهی مشتقات ۹-آریل-۱،۸-دی اکسو-اکتاهیدروزانتنها در حضور Arg@zeolite-Y

جدول ۴ - مقایسه کاتالیست‌های مختلف بکاربرده شده در سنتز ترکیب 3a و شرایط مختلف انجام واکنش

منبع	بازده (%)	شرایط	کاتالیزور	مدخل
۳۴	۸۸	بدون حلال، مدت ۸۵ دقیقه، دمای ۶۰ °C	Aliginic acid (20 mg)	۱
۳۶	۷۷	اتانول، مدت ۲۴۰ دقیقه، دمای ۸۰ °C	Alumina-sulfuric acid (0.2 g)	۲
۳۸	۸۵	بدون حلال، مدت ۲۰ دقیقه، دمای ۱۰۰ °C	ZrO <sub>2</sub> NPs (15 mg)	۳
۳۷	۸۰	بدون حلال، مدت ۳۰ دقیقه، دمای ۹۰ °C	DCDBTSD (10 mol%)	۴
۳۱	۸۰	بدون حلال، مدت ۴۰ دقیقه، دمای ۱۰۰ °C	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (20 mol%)	۵
۴۱	۹۷	بدون حلال، مدت ۲ دقیقه، دمای ۱۱۰ °C	Cu/zeolite-Y (2 mg)	۶
۴۳	۸۸	بدون حلال، مدت ۹۰ دقیقه، دمای ۸۰ °C	zeolite-Y/CAN (30% mol)	۷
۴۲	۹۴	بدون حلال، مدت ۲۵ دقیقه، دمای ۱۱۰ °C	zeolite-Y (CBV-720) (50 mg)	۸
۳۰	۸۷	متانول، دمای محیط، مدت ۵۰ دقیقه	[cmim][BF <sub>4</sub> ] مایع یونی	۹
این پژوهش	۹۵	بدون حلال، مدت ۱۰ دقیقه، دمای ۱۱۰ °C	Arg@ZY (5 mg)	۱۰



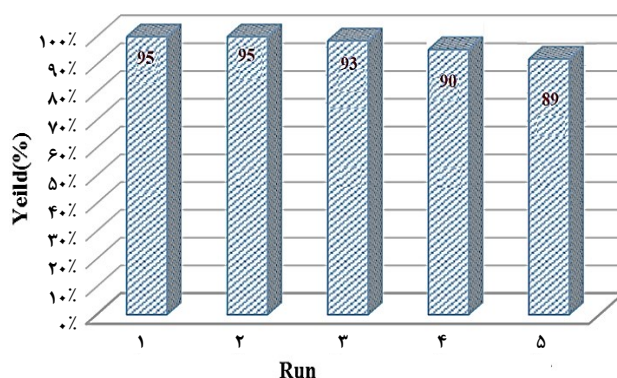
شکل ۸ - طیف‌های مقایسه‌ای FT-IR (a) کاتالیست تازه و (b) کاتالیست بازیافتی (پنج بار استفاده شده)

و در آن خلاء با دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس خشک گردید تا برای استفاده مجدد آماده شود. این داده‌ها بیانگر پایداری عملکرد و حفظ فعالیت کاتالیستی Arg@zeolite-Y در طول چرخه‌های متوالی هستند. همچنین، مقایسه طیف‌های مادون قرمز (FT-IR) مربوط به نمونه‌های تازه و بازیافتی (شکل ۸) نشان‌دهنده‌ی عدم تغییرات ساختاری قابل توجه میان آن‌هاست. این نتایج، ماهیت ناهمگن و ساختار پایدار نانوکاتالیست را در فرآیند مورد نظر به‌طور کامل تأیید می‌کنند.

مقایسه عملکرد نانوکاتالیست چندعاملی متخلخل ارائه‌شده با برخی از کاتالیست‌های گزارش‌شده قبلی در سنتز محصولات هدف، همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، حاکی از برتری این نانومواد در شرایط مختلف واکنش می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که نانوکاتالیزور مورد نظر، گزینه‌ی کارآمد و مؤثر برای سنتز ترکیبات هتروسیکل است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای نخستین بار یک نانوکاتالیست نوین بر پایه زئولیت-Y و عامل دارشده با گروه آلی اسیدی-بازی (اسیدآمینه آرژنین)



شکل ۷ - تکرارپذیری کاتالیست Ca/EPP@ZY برای واکنش الگو در تهیه‌ی محصول 4c

سازوکار پیشنهادی واکنش دیمدون با آلدهید آروماتیک جهت سنتز ۹-آریل-۱،۸-دی‌اکسو-اکتاهیدروزانتن‌ها در طرح ۳ ارائه شده است. در مرحله آغازین، کاتالیست با ایفای نقش به‌عنوان یک اسید برونستد، گروه کربونیل آلدهید و یک مولکول دیمدون را به‌طور همزمان فعال کرده و با حذف یک مولکول آب، واکنش تراکمی نووناگل (Knoevenagel) را شکل می‌دهد (حدواسط I). حضور گروه‌های الکترون‌کشنده روی آلدهید باعث کاهش دانسیته الکترونی حلقه آروماتیک شده و در نتیجه حمله نوکلئوفیلی آسان‌تر از حالتی صورت می‌گیرد که گروه‌های الکترون‌دهنده حضور دارند. در ادامه، گروه متیلن فعال شده از مولکول دوم (دیمدون) به پیوند دوگانه حدواسط (I) حمله کرده و طی واکنش افزایشی مایکل، حلقه‌زایی درون مولکولی اتفاق افتاده و با حذف یک مولکول آب، فرآورده نهایی (3a-I) تشکیل می‌شود [۴۱،۳۷،۳۰].

فرآیند بازیافت نانوکاتالیست Arg@zeolite-Y در واکنش الگو مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که این واکنش تا بیش از پنج چرخه قابل تکرار بوده و در طول این تکرارها، کاهش قابل توجهی در بازده یا زمان انجام واکنش مشاهده نشد (شکل ۶). پس از هر بار استفاده، نانوکاتالیزگر با حلال اتانول شست‌وشو داده شده

و خلوص مناسب محصول است که آن را در حوزه روش‌های «شیمی سبز» قرار می‌دهد. علاوه بر این، کاربرد گسترده این روش در سنتز ترکیبات با اهمیت بیولوژیکی، افق‌های ارزشمندی را برای توسعه در حوزه شیمی دارویی و مواد فعال زیستی فراهم می‌سازد.

### قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می‌نمایند.

طراحی، سنتز و شناسایی گردید. این نانوکاتالیست در سنتز ساده و کارآمد مشتقات ۹-آریل-۱۸-دی‌اکسو-کتناهی‌دروزانتن‌ها از طریق واکنش تراکمی سه‌جزئی میان دو مول دیمدون و آلدهیدهای آروماتیک مختلف، تحت شرایط بدون حلال، در دمای ۱۱۰ °C و با استفاده از تنها ۱۰٪ وزنی کاتالیست نسبت به مواد اولیه، بازدهی بالایی (۸۵-۹۵٪) از خود نشان داد. مزایای برجسته این روش شامل زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، قابلیت بازیافت کاتالیست، شرایط سازگار با محیط زیست

### مراجع

- [1] Solomon N.O., Peter Simpa P., Adenekan O.A., Obasi S.C., [Sustainable Nanomaterials' Role in Green Supply Chains and Environmental Sustainability](#), *Eng. Sci. Technol.*, **5**: 1678-1694 (2024).
- [2] Sher F., Ziani I., Hameed M., Ali S., Sulejmanović J., [Advanced Nanomaterials Design and Synthesis for Accelerating Sustainable Biofuels Production—A Review](#), *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **47**: 100925 (2024).
- [3] Yıldız Ü.Y., Keçili R., Hussain C.M., [Green and Sustainable Chemistry, Green Imprinted Materials](#), *Elsevier, Chapter*, **1**: 3-25 (2024).
- [4] Afolabi R.O., [A Comprehensive Review of Nanosystems' Multifaceted Applications in Catalysis, Energy, and the Environment](#), *J. Mol. Liq.*, **397**: 124190 (2024).
- [5] Ahmad I., Aftab M.A., Fatima A., Mekkey S.D., Melhi S., Ikram S., [A Comprehensive Review on the Advancement of Transition Metals Incorporated on Functional Magnetic Nanocomposites for the Catalytic Reduction and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants](#), *Coord. Chem. Rev.*, **514**: 215904 (2024).
- [6] Gaikwad D.N., Gaikwad S.T., Manjul R.K., Rajbhoj A.S., Suryavanshi D.M., Gaurav A. Varade G.A., Dhane N.S., [A Comprehensive Overview of Recent Trends in the Production of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds Using Nanocatalysts](#), *Lett. Org. Chem.*, **22**: 102-115 (2025).
- [7] Das M.R., Hussain N., Duarah R., Sharma N., Sarmah P., Thakur A., Bhattacharjee P., Bora U., Boukherroub R., [Metal Nanoparticles Decorated Two-Dimensional Nanosheets as Heterogeneous Catalysts for Coupling Reactions](#), *Catal. Rev.*, **66**: 923-95 (2022).
- [8] Wang Y., Ma X., Wang H., Zhao D., Liu Y., Ma Z., [Enhancement of Gaseous o-Xylene Elimination by Chlorosulfonic Acid-Modified H-Zeolite Socony Mobil-5](#), *Mol.*, **29**: 3507 (2024).
- [9] Salleh N., Mahat M.M., Yahaya S.M., Ramli R., [Kinetic and Mechanism of Zerumbone Release from Cross-Linked Gelatin-Zeolite Y Hybrid for Oral Anticancer Drug Delivery](#), *J. Adv. Res. Mic. Nano Eng.*, **18**(1): 32-43 (2024).
- [10] Al-Samhan M., Al-Fadhli J., [Synthesis and Assessment of Y-Zeolite Catalyst for Direct Olefin Production from Heavy Feedstock: An Effect of Feed Composition](#), *Catal. Lett.*, **154**: 4719-4728 (2024).
- [11] Muir B., Bajda T., [Organically Modified Zeolites in Petroleum Compounds Spill Cleanup-Production, Efficiency, Utilization](#), *Fuel Process. Technol.*, **149**: 153-162 (2016).

- [12] Muir B., Wołowiec M., Bajda T., Nowak P., Czupryński P., [The Removal of Organic Compounds by Natural and Synthetic Surface-Functionalized Zeolites: A Mini-Review](#), *Mineralogia*, **48**: 145-156 (2017).
- [13] Tomašević-Čanović M., Daković A., Rottinghaus G., Matijašević S., Đuričić M., [Surfactant Modified Zeolites—New Efficient Adsorbents for Mycotoxins](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **61**: 173-180 (2003).
- [14] Ehsani A., Moflakhar M.K., Kalthor M., [Mesoporous Ionic Liquid Functionalized Nanozeolite: Synthesis and High Efficient Material to Improving Pseudocapacitance Performance of Conductive Polymer](#), *J. Energy Storage*, **55**: 105489 (2022).
- [15] Paradowska J., Stodulski M., Mlynarski J., [Catalysts Based on Amino Acids for Asymmetric Reactions in Water](#), *Angew. Chem.*, **48**, 4288-4297 (2009).
- [16] Xu L.-W., Lu Y., [Primary Amino Acids: Privileged Catalysts in Enantioselective Organocatalysis](#), *Org. Biomol. Chem.*, **6**: 2047-2053 (2008).
- [17] Malhotra S., Jaspal D., Malviya A., [Amino Acids as Catalysts for the Enolisation Study of \*m\*-Methylacetophenone](#). *Arabian J. Chem.*, **12**, 1247-1251 (2019).
- [18] Kamanna K., [Organocatalysts Based on Natural and Modified Amino Acids for Asymmetric Reactions](#), *Phys. Sci. Rev.*, **7**: 429-467 (2022).
- [19] Bijari F., Talebi M., Ghafari H., Tajik Z., Hanifehnejad P., [Graphitic Carbon Nitride-Supported \*L\*-Arginine: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Multi-Component Reactions](#), *Chem. Proc.*, **12**: 50 (2022).
- [20] Fu G., Zhang Q., Wu J., Sun D., Xu L., Tang Y., Chen Y., [Arginine-Mediated Synthesis of Cube-Like Platinum Nanoassemblies as Efficient Electrocatalysts](#), *Nano Res.* **8**: 3963-3971 (2015).
- [21] Azizi K., Karimi M., Shaterian H.R., Heydari A., [Ultrasound Irradiation for the Green Synthesis of Chromenes Using \*l\*-Arginine-Functionalized Magnetic Nanoparticles as a Recyclable Organocatalyst](#), *RSC Adv.*, **4**: 42220-42225 (2014).
- [22] Ali H.S., de Visser S.P., [Catalytic Divergencies in the Mechanism of \*L\*-Arginine Hydroxylating Nonheme Iron Enzymes](#), *Front. Chem.*, **12**: 1-14 (2024).
- [23] Van Bommel M.R., de Keijzer M., [Bright Organic Red Colours: The Xanthenes](#). In *Bright Colours from the Past*; Springer: Cham., pp 271-305 (2025).
- [24] Ghahsare A.G., Nazifi Z.S., Nazifi S.M.R., [Structure-Bioactivity Relationship Study of Xanthene Derivatives: A Brief Review](#). *Curr. Org. Synth.*, **16**: 1071-1077 (2019).
- [25] Feng Z., Lu X., Gan L., Zhang Q., Lin L., [Xanthenes, A Promising Anti-Inflammatory Scaffold: Structure, Activity, and Drug Likeness Analysis](#), *Mol.*, **25**: 598 (2020).
- [26] Burange A.S., Gadani K.G., Tugaonkar P.S., Thakur S.D., Soni R.K., Khan R.R., Tai M.S., Gopinath C.S., [Green Synthesis of Xanthene and Acridine-Based Heterocycles of Pharmaceutical Importance: a Review](#), *Environ. Chem. Lett.*, **19**: 3283-3314 (2021).
- [27] Ahmed L.A., Deka B., Sharmah H., Patowary P., Bharali D., Sahariah B.J., Talukdar A., [Exploring Synthetic Xanthone Derivatives as Potential Anti-Inflammatory Agents: a Comprehensive Review](#). *Chem. Pap.*, **78**: 7313-7333 (2024).

- [28] Maia M., Resende D.I.S.P., Durães F., Pinto M.M.M., Sousa E., [Xanthenes in Medicinal Chemistry–Synthetic Strategies and Biological Activities](#), *Eur. J. Med. Chem.*, **210**: 113085 (2021).
- [29] Khazaei A., Zolfigol M.A., Moosavi-Zare A.R., Zare A., Khojasteh M., Asgari Z., Khakyzadeh V., Khalafi-Nezhad A., [Organocatalyst Trityl Chloride Efficiently Promoted the Solvent-Free Synthesis of 12-aryl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo\[a\]-xanthen-11-ones by in Situ Formation of Carbocationic System in Neutral Media](#), *Catal. Commun.*, **20**: 54-57 (2012).
- [30] Dadhania A.N., Patel V.K., Raval D.K., [Catalyst-Free Sonochemical Synthesis of 1,8-dioxo-Octahydroxanthene Derivatives in Carboxy Functionalized Ionic Liquid](#), *C. R. Chimie*, **15**: 378-383 (2012).
- [31] Verma G.K., Raghuvanshi R., Verma R.K., Dwivedi P., Singh M.S., [An efficient One-Pot Solvent-Free Synthesis and Photophysical Properties of 9-aryl/alkyl-octahydroxanthene-1,8-diones](#), *Tetrahedron*, **67**: 3698-3704 (2011).
- [31] Zolfigol M.A., Khakyzadeh V., Moosavi-Zare A.R., Zare A., Azimi S.B., Asgari Z., Hasaninejad A., [Preparation of Various Xanthene Derivatives over Sulfonic Acid Functionalized Imidazolium Salt \(SAFIS\) as Novel, Highly Efficient and Reusable Catalysts](#), *Compt. Chem.*, **15**: 719-736 (2012).
- [۳۳] بهزاد خلیلی، ابراهیم فیروزه، مونا رسولیان، معرفی (متیلن بیس (۴،۱-فنیلن)) بیس سولفامیک اسید به عنوان کاتالیست نوین اسیدی بدون هالوژن و استفاده از آن در سنتز ترکیب‌های هتروسیکل بر پایه زانتن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۹: ۴۸-۳۵ (۱۳۹۹).
- [۳۴] ملیحه السادات صفایی، مهتاب معینی مهر، سنتز چند جزئی مشتق های زانتن با استفاده از تانیک اسید و آلزینیک اسید به عنوان کاتالیست های طبیعی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۹: ۸۶-۷۳ (۱۳۹۹).
- [35] Mahdavinia G.H., Bigdeli M.A., SaeidiHayeniaz Y., [Covalently Anchored Sulfonic Acid on Silica Gel \(SiO<sub>2</sub>-R-SO<sub>3</sub>H\) as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst for the One-Pot Synthesis of 1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes under Solvent-Free Conditions](#), *Chin. Chem. Lett.*, **20**: 539-541 (2009).
- [36] Pramanik A., Bhar S., [Alumina-Sulfuric Acid-Catalyzed Eco-Friendly Synthesis of Xanthenediones](#), *Catal. Commun.*, **20**: 17-24 (2012).
- [37] Khazaei A., Moosavi-Zare A R., Mohammadi Z., Zare A., Khakyzadeha V., Darvishid G., [Efficient Preparation of 9-Aryl-1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes Catalyzed by Nano-TiO<sub>2</sub> with High Recyclability](#), *RSC Adv.*, **5**: 1323-1326 (2013).
- [38] Bansala P., Kaura N., Prakashb Ch., Chaudharya G.R., [ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles: An Industrially Viable, Efficient and Recyclable Catalyst for Synthesis of Pharmaceutically Significant Xanthene Derivatives](#). *Vacuum*, **157**: 9-16 (2018).
- [39] Khazaei A., Abbasi F., Moosavi-Zare A.R., [Catalytic Application of N,2-dibromo-6-chloro-3,4-dihydro-2H-benzo\[e\]\[1,2,4\]thiadiazine-7-sulfonamide 1,1-dioxide as a New Catalyst for the Synthesis of 9-aryl-1,8-dioxo-octahydro Xanthenes under Neutral Media](#). *Res. Chem. Intermed.*, **42**: 6719-6732 (2016).

- [40] Kamalifar S., Kiyani H., [Facile and Efficient Synthesis of 9-Aryl-1,8-Dioxo Octahydro Xanthenes Catalyzed by Sulfacetamide](#), *Polycycl. Aromat. Compd.*, **42**: 3675-3693 (2022).
- [41] Namayandeh Niasar F., Moradian M., [Synthesis of Some Derivatives of 1,8-Dioxo-Octahydroxanthene and 9-aryl-Hexahydro Acridine-1,8-dione Using Metal Ion-Exchanged NaY Zeolite as Heterogeneous Catalyst](#), *RSC Adv.*, **14**: 10322-10330 (2024).
- [42] Kusampally U., Varala R., Kamatala C.R., Abbagoni S., [Rate Accelerations with Zeolite Y in the Synthesis of Octahydro Xanthenes and Benzoxanthenes and their Simple Bio Assay Data](#). *Chem. Data Collect.*, **20**: 100201 (2019).
- [43] Sivaguru P., Lalitha A., [Ceric Ammonium Nitrate Supported HY-Zeolite: An Efficient Catalyst for the Synthesis of 1,8-Dioxo-Octahydroxanthenes](#). *Chin. Chem. Lett.*, **25**: 321-323 (2014).
- [44] Moghanian H, Mobinikhaledi A, Deinavizadeh M. [Efficient, One-Pot Synthesis of Xanthene Derivatives Using Boron Sulphonic Acid as a Solid Heterogeneous Catalyst Under Solvent-Free Conditions](#). *Res. Chem. Intermed.* **41**: 4387-4394 (2015)
- [45] Kalhor M., Seyedzade Z., [Ni@Zeolite-Y Nano-Porous: Preparation and Application as a High Efficient Catalyst for Facile Synthesis of Quinoxaline, Pyridopyrazine, and Indoloquinoxaline Derivatives](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **38**: 27-41 (2019).
- [۴۶] مهدی کلهر، سیما سمیعی، سید احمد میرشکرایی، تهیه و شناسایی نانومزوپور دی اکسید منگنز/زئولیت-Y و کاربرد آن به عنوان یک نانو کاتالیزگر مؤثر در سنتز اتیل بنزایمیدازولیل-۲-آمینو تیو استات‌ها از طریق یک واکنش سه‌جزئی در شرایط سبز، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۱)**: ۱-۱۳ (۱۴۰۱).
- [۴۷] زهرا سیدزاده، مهدی کلهر، سید احمد میرشکرایی، قاسم رضانژاد، [نانو زئولیت-Y عامل‌دار شده با یون‌های سولفونیک اسید و کلسیم: ساخت و بررسی عملکرد کاتالیستی آن در سنتز چهارجزئی مشتق‌های بنزایمیدازولو پیریمیدو پیریمیدین‌ها](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۴)**: ۱-۱۲ (۱۴۰۱).
- [48] Kalhor M., Nozare P., E. Vessally E., Mohammadi B., [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Zeolite-Y Functionalized with N-Methylimidazolium Ionic Liquid: Design and Performance as a New Recyclable and Magnetically Nanocatalyst in the Three-Component Synthesis of N-Heterocyclic-1,3-thiazolidinones](#). *ChemistrySelect.* **8**: e202301283 (2023).
- [49] Perez-Pariente J., Martens J. A., Jacobs P. A., [Crystallization Mechanism of Zeolite Beta from \(TEA\)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O Containing Aluminosilicate Gels](#), *Appl. Catal.*, **31**: 35-64 (1987).
- [50] Li P., Wang Y., Li H., Calzaferri G., [Luminescence Enhancement after Adding Stoppers to Europium\(III\) Nanozeolite L](#). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**: 2904-2909 (2014).
- [51] Pérez-Botella E., García-Martínez J., Fridmann H., Jordá J.L., [Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Challenges](#). *Chem. Rev.*, **122**: 785-858 (2022).
- [52] Bae Y.-S., Yazaydin A.Ö., Snurr R.Q., [Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites That Contain Ultra-Micropores](#). *Langmuir*, **26**: 5475-5483 (2010).
- [53] Endang P.S., Rahadian A.R., Ulva T.I.M., Alvin R.W., Rendy M.I., Nurul W., [The MnO<sub>2</sub>/Zeolite NaY Catalyzed Oxidation of CO Emission in Catalytic Converter System](#). *Mater. Sci. Forum*, **964**: 199-208 (2019).

- [54] Kalhor M., Modaresa Z., Azizkhani V., [Design and Preparation of a New Ni/Arg@zeolite-Y Nano-composite: Investigation of its Performance as a Multi-functional and Bio-organic Catalyst for the One-pot Synthesis of Thieno\[2,3-d\]pyrimidinones](#). *RSC Adv.*, **15**: 28045-28062 (2025).
- [55] Krachumram S., Kidkhunthod P., Poo-arporn Y., Chanapaththarapol K.C., [Facile Synthesis Method of Zeolite NaY and Zeolite NaY-Supported Ni Catalyst with High Catalytic Activity for the Conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>](#). *ChemEngineering*, **8**: 28 (2024).