

طراحی، سنتز و شناسایی مایع یونی پیوندشده با نقاط مغناطیسی زغال‌زیستی و بررسی فعالیت آن در تهیه مشتق‌های دی‌هیدروبنزو[*a*]زانتن-۱۱-آن در شرایط بدون حلال

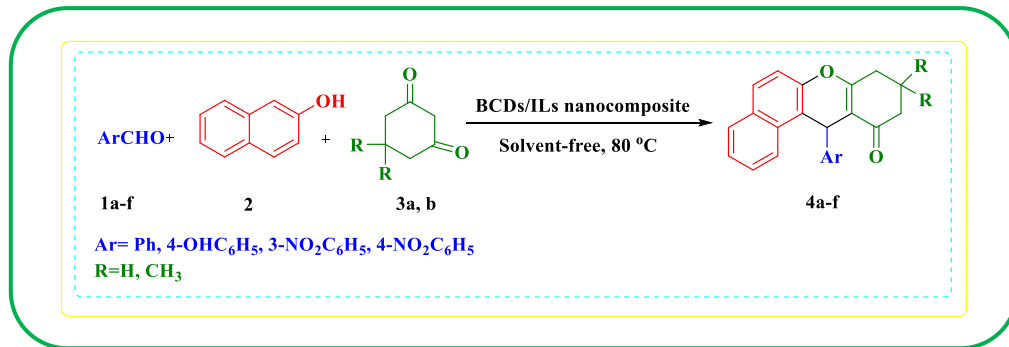
ندا سیدی^۱، بهجت پورامیری^۲، سلیمه عبدی‌نسب^۱ و محبوبه زاهدی‌فر^{۱*}

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران
^۲گروه شیمی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

تاریخ دریافت: ۸ خرداد ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۵ شهریور ۱۴۰۴

چکیده: در این پژوهش، مایع یونی تری‌اتیل‌آمونیم پیوندشده با نقاط زغال‌زیستی مغناطیسی (Magnetic BCDs/ILs) سنتز و به عنوان یک کاتالیست جدید و موثر برای تهیه مشتق‌های مختلف زانتن از طریق واکنش چندجزئی دیمدون، بتانفتول و آلدیدهای آروماتیک به کار رفت. جهت تعیین ساختار و ویژگی‌های کاتالیست سنتز شده، از طیف‌سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس، مغناطیس‌سنجی نمونه لرزان، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد که همه سنتز موفقیت‌آمیز کاتالیست را تایید کردند. علاوه بر این، مشتق‌های زانتن سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی‌های رزونانس مغناطیس هسته و زیرقرمز تبدیل فوریه شناسایی شدند که داده‌های طیف‌سنجی به خوبی با ساختار ترکیب‌های مورد نظر همخوانی داشتند. نتایج نشان داد که این روش با توجه به زمان کوتاه واکنش، عدم استفاده از حلال‌های آلی، جداسازی آسان محصول و بازده بالای محصول‌ها در شرایط ملایم واکنش می‌تواند به عنوان یک روش مناسب جهت سنتز مشتق‌های مختلف زانتن مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه: دی‌هیدرو بنزو[*a*]زانتن-۱۱-آن، واکنش‌های چندجزئی، مایع یونی، نقاط زغال‌زیستی

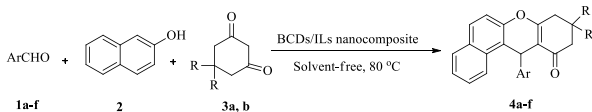


۱- مقدمه

پیریدین، پیریمیدین، پیران و فوران به دلیل کاربردهای فراوان زیستی و دارویی اهمیت بالایی در سنتز ترکیب‌های آلی دارند [۳]. دی‌بنزوپیران (زانتن) گروهی از اترهای حلقوی پلی‌آروماتیک است که از جوش خوردن دو حلقه بنزن به دی‌هیدروپیران که یک اتر حلقوی شش عضوی با پنج اتم کربن است حاصل می‌شود. مشتق‌های این ترکیب به دلیل ویژگی‌های دارویی از جمله ضدباکتری، ضد قارچ، ضدویروس و ضدالتهاب دارای جایگاه ویژه‌ای هستند [۴ و ۵]. به عنوان نمونه زانتون که یک کتوزانتن است در ساخت داروهای ضد مالاریا کاربرد دارد. این ترکیب‌ها ویژگی آنتی‌اکسیدانی به مراتب قوی‌تری از ویتامین E و C

ترکیب‌های هتروسیکل به دلیل نقش مهمی که در تنظیم فعالیت‌های زیستی و همچنین کاربردی که در تهیه ترکیب‌های دارویی دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. برآوردها نشان می‌دهد که حدود ۶۵ درصد از مقاله‌های منتشر شده در شیمی آلی به این ترکیب‌ها اختصاص داده شده است [۱]. حلقه‌های هتروسیکلی در حال حاضر در طیف گسترده‌ای از ویتامین‌ها مانند ویتامین B_{۱۲}، بسیاری از محصولات طبیعی، مولکول‌های زیستی و ترکیب‌های زیست‌فعال وجود دارند [۲]. در این میان، ترکیب‌های هتروسیکل نیتروژن‌دار و اکسیژن‌دار مانند مشتق‌های

زغال‌زیستی از زیست توده‌های گیاهی و پسماندهای کشاورزی تهیه شده است. زغال‌زیستی شامل کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و خاکستر در مقدارهای متنوع است. تولید زغال‌زیستی یک راه مؤثر جهت مدیریت پسماندها می‌باشد. نقاط زغال‌زیستی یکی از شکل‌های زغال‌زیستی می‌باشد که با اندازه ذرات کمتر از ۱۰ نانومتر و ویژگی‌هایی همچون زیست‌سازگاری، پایداری شیمیایی بسیار زیاد، سمیت سلولی پایین، سطح ویژه بالا و هزینه تولید پایین مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲۹ و ۳۰]. با توجه به برتری‌های قابل توجه نقاط زغال‌زیستی و نقش مایع یونی در شیمی سبز و از طرف دیگر، در ادامه پژوهش‌های سنتز سبز ترکیب‌های فعال زیستی [۳۸-۳۱]، در این پژوهش، مایع یونی تری-اتیل‌آمین پیوندشده با گروه‌های کربوکسیلیک اسید نقاط زغال‌زیستی تهیه گردید و در پایان برای بازیابی راحت‌تر کاتالیست از مخلوط واکنش، با سنتز نانوذرات آهن اکسید بر بستر نقاط زغال‌زیستی اصلاح‌شده مغناطیسی شد. کاتالیست سنتز شده در تهیه مشتق‌های مختلف زانتن مورد استفاده قرار گرفت و محصولات مورد نظر در زمان کوتاه با بازده بالا سنتز شدند (شکل ۱).



شکل ۱. واکنش چندجزئی تهیه مشتقات مختلف زانتن ۴a-f در حضور کاتالیست Magnetic BCDs/ILs.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد نیاز

مواد اولیه‌ای که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، شامل، نمک آهن (III) کلرید شش‌آبه، نمک آهن (II) کلرید چهارآبه، آمونیاک، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، دیمدون، انواع آلدهیدها (بنز آلدهید، ۳-متوکسی‌بنز آلدهید، ۳-نیتروبنز آلدهید، ۴-نیتروبنز آلدهید، ۴-کلروبنز آلدهید، پارا-هیدروکسی‌بنز آلدهید) ۲-نفتول، استیک اسید، تری اتانول آمین و حلال‌های آلی مانند پترولیوم اتر، اتیل استات، اتانول ۹۶ درصد، دی‌کلرو متان، کلروفرم و استون می‌باشد، که همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاه‌های استفاده‌شده برای شناسایی نانوکاتالیست نقاط زغال‌زیستی مغناطیسی، شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی فیلینس مدل ایکس‌ال ۳۰، میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل ای‌ام ۱۰ سی-۱۰۰، کیلوولت ساخت شرکت زایس، دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت شرکت ریگاکو مدل دی-مکس سی‌ال‌ال با استفاده از پرتونگاری Cu K α فیلترشده با نیکل، می‌باشند. برای آنالیز

دارند. در صورتی که گروه فنیل به زانتون‌ها اضافه شود، این ویژگی تشدید می‌شود [۶ و ۷].

علاوه بر این، ویژگی‌های طیفی مفید زانتن‌ها باعث شده در فناوری لیزر و رنگ به طور وسیع استفاده شوند [۸-۱۰]. رنگ‌های زانتنی حساس به pH هستند که منجر به ویژگی‌های طیف‌بینی مفیدی می‌شود. pH درون سلولی نقش مهمی در بسیاری از رویدادهای درون سلول از جمله، رشد سلول، تنظیم کلسیم، فعالیت آنزیمی، انتقال یون و سایر فرایندهای درون سلول دارد. رنگ‌های فلورسنت حساس به pH در سال‌های اخیر کاربرد گسترده‌ای در تغییرات pH درون سلول داشته‌اند، در میان رنگ‌های حساس به pH، شناساگر کربوکسی‌نفتوفلوئورسین (کربوکسی (SNAFL) به دلیل داشتن مزایای ویژه بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۱].

روش‌های مختلفی جهت سنتز زانتن پیشنهاد شده است، از جمله واکنش چندجزئی ۲-نفتول با آلدهید و ترکیب‌های حلقوی ۳،۱-دی‌کربونیل، که این روش در حضور کاتالیست‌های متفاوتی همچون سولفامیک اسید، سیلیکاسولفوریک اسید، ید ملکولی، پتاسیم دودکانتگستوکباتات تری‌هیدرات و غیره مورد آزمایش قرار گرفته است [۱۲-۱۶].

بسیاری از روش‌های سنتز زانتن معایبی همچون بازده پایین، زمان‌های طولانی واکنش، استفاده از مقادیر اضافی واکنشگر، کاتالیست و استفاده از حلال‌های آلی سمی را دارند. این محدودیت‌ها و معایب باعث پیش بردن پژوهش‌ها برای یافتن مسیری با بازده بالا، زمان واکنش کوتاه و شرایط واکنش مطمئن و دوست‌دار محیط زیست برای سنتز این ترکیب‌ها شده است [۲۰].

در ده سال‌های اخیر، مایع‌های یونی انقلابی در مراکز پژوهشی و صنایع شیمیایی به پا کرده‌اند. این ترکیب‌ها که جزء مواد شیمیایی سبز هستند، به‌عنوان حلال، نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیب‌های خطرناک، سمی و آسیب‌زننده به محیط‌زیست دارا می‌باشند. مایع‌های یونی می‌توانند جایگزین بسیاری از حلال‌های معمول در صنایع دارویی باشند. مایع یونی به ترکیبی آلی اطلاق می‌شوند که از یون‌ها تشکیل شده و در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌صورت مایع باشد [۲۱-۲۳]. انواع مختلفی از مایع‌های یونی وجود دارند که می‌توان مایع‌های یونی در دمای اتاق، مایع‌های یونی کایرال، مایع‌های یونی آب‌گریز و غیره را نام برد. با وجود برتری‌های گفته‌شده، محدودیت‌هایی مانند صرف هزینه‌های بالا، گرانبه‌ای و جداسازی سخت از محیط واکنش باعث محدودیت در استفاده صنعتی از مایع‌های یونی شده است. برای غلبه بر این مشکل، تثبیت مایع یونی بر بسترهای کاتالیستی مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از بسترهایی که کاربرد جذابی در سنتزهای آلی دارد زغال‌زیستی است [۲۴-۲۸].

همزن مکانیکی با دور یکنواخت، به مخلوط واکنش اضافه شد. در طول این فرآیند، دمای محلول همواره در ۸۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد و گاز نیتروژن نیز برای جلوگیری از ورود اکسیژن به طور پیوسته داخل محلول دمیده شد. بعد از پایان واکنش نانوامیزه سنتز شده با آهن ربا از محیط واکنش جدا، با آب مقطر شست و شو و در خلاء خشک شد.

۲-۵- روش کار عمومی برای سنتز یک مرحله‌ای مشتق‌های دی‌هیدروبنزو[*a*]زانتن-۱۱-آن (۴) در حضور کاتالیست نانوامیزه نقاط زغال‌زیستی اصلاح‌شده با مایع یونی مغناطیسی

در یک بالن ته‌گرد، ۱ میلی‌مول (۱۱۴ میلی‌گرم) ۲-نفтол، ۱ میلی‌مول آلدهید آروماتیک و یک میلی‌مول از مشتق‌های دیمدون به عنوان واکنش دهنده و ۰/۲ میلی‌مول (۶۰ میلی‌گرم) و مقدار مشخصی از کاتالیست نانوامیزه نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی اضافه و واکنش برای مدت زمان معین در حالی که توسط یک همزن مکانیکی به هم زده می‌شد، در یک حمام پارافین در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک در حلال پترولیم اتر: اتیل استات (۱:۳) دنبال شد. پس از اتمام واکنش، کاتالیست با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی از مخلوط واکنش جدا و پس از شستشو با اتانول در آزمایش بعدی مورد استفاده قرار گرفت. محصول به‌دست آمده در کمینه مقدار اتانول حل و به یک بشر کوچک محتوی آب سرد معمولی اضافه شد، سپس رسوب حاصل صاف و با اتانول نوبلورسازی شد.

۲-۶- شناسایی محصولات زانتن سنتز شده

۹،۹-دی‌متیل-۱۲-فنیل-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۸H-بنزو[*a*]زانتن-

۱۱(۱۲H)-آن (ترکیب ۴a):

IR KBr ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 3072, 2960, 1664 (C=O), 1624, 1424, 1359. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 0.98 (3H, s, CH_3), 1.14 (3H, s, CH_3), 2.21-2.36 (2H, m, CH_2), 2.59 (2H, s, CH_2), 5.73 (1H, s, CH), 7.05-7.21 (3H, m, Ar-H), 7.34-7.47 (5H, m, Ar-H), 7.75-8.03 (3H, m, Ar-H) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ = 27.1, 29.3, 34.7, 41.4, 50.8, 109.4, 114.2, 117.0, 117.7, 123.6, 124.9, 126.2, 127.0, 128.0, 128.2, 128.4, 128.8, 129.7, 131.4, 131.4, 144.7, 147.7, 197.0 ppm.

۱۲-۴-هیدروکسی‌فنیل-۹،۹-دی‌متیل-۹،۱۰-دی‌هیدرو-

۸H-بنزو[*a*]زانتن-۱۱(۱۲H)-آن (ترکیب ۴b):

IR KBr ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 3354 (OH), 3059, 3022, 2954, 2869, 1651(C=O), 1594, 1466, 1373. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 0.99 (3H, s, CH_3), 1.13 (3H, s, CH_3), 2.22-2.36 (2H, m, CH_2), 2.59 (2H, s, CH_2), 4.83 (1H, s, OH), 5.66 (1H, s, CH), 6.61-6.67 (2H,

مغناطیس‌سنجی نمونه لرزان از دستگاه لیک شور کرایوترونیک-۷۴۰۴ مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌های زیرقرمز با دستگاه طیف‌سنج بروکر مدل تنسور ۲۷ و برای طیف‌های رزونانس مغناطیس هسته‌های هیدروژن و کربن، از دستگاه رزونانس مغناطیس هسته بروکر اولتراشیلد-۴۰۰ استفاده شد. نقاط ذوب مواد با دستگاه الکتروترمال-۹۱۰۰ ساخت انگلستان اندازه‌گیری و بدون تصحیح گزارش شده است.

۲-۲- سنتز زغال‌زیستی و نقاط زغال‌زیستی

ابتدا پسماندهای لیف خرما از مزارع خرماي دانشگاه جیرفت جمع آوری، شسته، خشک و آسیاب شد. سپس ۲۰۰ گرم از پسماندهای پودری به صورت کاملاً فشرده در یک استوانه‌ی فازی درب دار در شرایط بدون اکسیژن به مدت دو ساعت در داخل کوره‌ی الکتریکی در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد جهت تهیه زغال‌زیستی قرار داده شد. برای سنتز نقاط زغال‌زیستی، ۲ گرم زغال‌زیستی به مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ (به ترتیب ۲۵ و ۷۵ میلی‌لیتر) اضافه و مخلوط حاصل کاملاً به هم زده شد. سپس این مخلوط به مدت ۳ ساعت تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت و در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. بعد از پایان واکنش، مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد و رسوب زغال-زیستی با افزایش ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط واکنش و خشک کردن با دستگاه خشک کن انجمادی به دست آمد.

۲-۳- سنتز نقاط زغال‌زیستی اصلاح‌شده با مایع یونی

برای تهیه نقاط زغال‌زیستی اصلاح‌شده با مایع یونی (BCDs/ILs)، ابتدا ۳۰۰ میلی‌گرم تری‌اتیل آمین به مخلوط ۳۰۰ میلی‌گرم نقاط زغال‌زیستی در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. رسوب به دست آمده پس از ۵ دقیقه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ جدا و دو بار با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت رسوب نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در شرایط خلا خشک گردید.

۲-۴- سنتز نانوامیزه نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی (Magnetic BCDs/ILs)

برای تهیه نانوامیزه مغناطیسی، به یک بالن ته‌گرد حاوی ۱ گرم نقاط زغال‌زیستی اصلاح‌شده با مایع یونی، ۲/۷ گرم نمک آهن(III) کلرید شش‌آبه، ۱ گرم نمک آهن(II) کلرید چهارآبه و ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و مخلوط حاصل کاملاً به هم زده شد. این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه با عبور گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شد و سپس ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک (۱/۵ مولار) در مدت ۳۰ دقیقه، در جو نیتروژن و با هم زدن شدید توسط یک

OH), 5.69 (1H, s, CH), 6.62-6.69 (2H, m, Ar-H), 7.15-7.20 (2H, m, Ar-H), 7.33-7.47 (3H, m, Ar-H), 7.69-7.98 (3H, m, Ar-H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ = 20.3, 27.7, 33.8, 37.0, 115.1, 115.7, 116.9, 117.8, 123.7, 124.9, 126.9, 128.3, 128.7, 129.5, 129.6, 131.3, 131.5, 137.3, 147.6, 154.0, 197.7 ppm.

۳- نتیجه‌ها و بحث

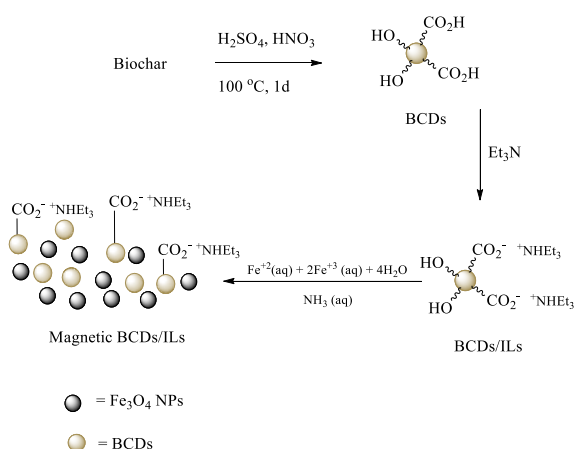
۱-۳- سنتز نقاط زغال‌زیستی اصلاح‌شده با مایع یونی مغناطیسی

برای سنتز کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی در ابتدا از پسماندهای لیف درخت خرما (شکل ۲) طی فرایند تفکافت زغال‌زیستی تهیه شد.



شکل ۲. پسماندهای لیف درخت خرما.

زغال‌زیستی تهیه شده در شرایط اسیدی به نقاط کوانتومی زغال‌زیستی تبدیل شد. گروه‌های کربوکسیلیک اسید نقاط کوانتومی زغال‌زیستی برای تهیه مایع یونی از طریق تبادل پروتون با تری‌اتیل‌آمین استفاده شد و در پایان با استفاده از روش رسوب دهی شیمیایی ترکیب مورد نظر مغناطیسی شد (شکل ۳).



شکل ۳. تهیه کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی.

m, Ar-H), 7.14-7.21 (2H, m, Ar-H), 7.32-7.47 (3H, m, Ar-H), 7.69-8.00 (3H, m, Ar-H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ = 27.1, 29.2, 33.8, 41.4, 50.9, 109.4, 114.4, 115.1, 117.0, 117.6, 123.7, 124.9, 126.9, 128.3, 128.7, 129.5, 131.5, 137.0, 147.6, 154.0, 162.3, 197.6 ppm.

۱۲- فنیل-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۸H-بنزو[a]زانتن-۱۱ (۱۲H)-آن (ترکیب ۴c):

IR KBr ($\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹): 3063, 2967, 2895, 1652 (C=O), 1595, 1369. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.98-2.10 (2H, m, CH₂), 2.30-2.52 (2H, m, CH₂), 2.64-2.80 (2H, m, CH₂), 5.76 (1H, s, CH), 7.07-7.09 (1H, t, ³J = 7 Hz, Ar-H), 7.11-7.18 (2H, t, ³J = 8 Hz, Ar-H), 7.35-7.42 (3H, m, Ar-H), 7.43-7.46 (2H, m, Ar-H), 7.78-7.81 (2H, m, Ar-H), 7.98-8.00 (1H, d, ³J = 8 Hz, Ar-H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ = 27.2, 27.7, 34.6, 37.0, 115.5, 116.9, 117.7, 123.7, 124.8, 126.5, 127.0, 128.2, 128.3, 128.5, 128.6, 131.3, 131.4, 150.0, 145.0, 147.7, 147.7, 165.6, 197.1 ppm.

۱۲- (۳-نیترو فنیل)-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۸H-بنزو[a]زانتن-۱۱ (۱۲H)-آن (ترکیب ۴d):

IR KBr ($\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹): 3064, 2954, 2891, 1647 (C=O), 1595, 1375. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.95-2.13 (2H, m, CH₂), 2.35-2.47 (2H, m, CH₂), 2.69-2.85 (2H, m, CH₂), 5.86 (1H, s, CH), 7.37-7.48 (4H, m, Ar-H), 7.81-7.86 (4H, m, Ar-H), 7.95-8.11 (2H, m, Ar-H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ = 20.2, 27.7, 34.7, 36.9, 114.4, 116.0, 117.1, 121.6, 122.5, 123.1, 123.3, 125.2, 127.3, 128.6, 129.0, 131.6, 134.9, 135.9, 146.9, 147.8, 197.1 ppm.

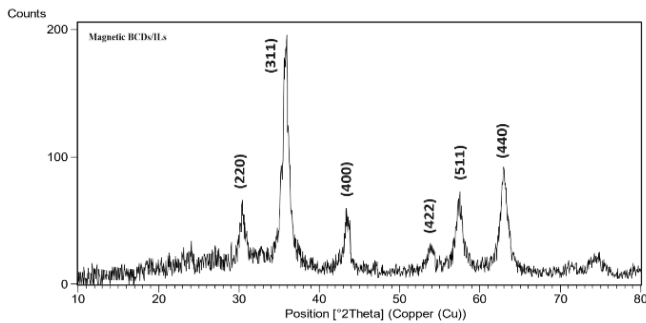
۱۲- (۴-نیترو فنیل)-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۸H-بنزو[a]زانتن-۱۱ (۱۲H)-آن (ترکیب ۴e):

IR KBr ($\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹): 3106, 3068, 2946, 2887, 1651 (C=O), 1593, 1455. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.93-2.15 (2H, m, CH₂), 2.35-2.52 (2H, m, CH₂), 2.68-2.83 (2H, m, CH₂), 5.86 (1H, s, CH), 7.38-7.54 (5H, m, Ar-H), 7.82-7.85 (3H, m, Ar-H), 8.05-8.12 (2H, m, Ar-H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ = 20.2, 27.7, 34.8, 36.9, 114.2, 116.0, 117.0, 123.1, 123.4, 123.6, 125.2, 127.4, 128.6, 129.4, 129.6, 131.0, 131.5, 143.3, 147.7, 152.1, 196.9 ppm.

۱۲- (۴-هیدروکسی فنیل)-۹،۱۰-دی‌هیدرو-۸H-بنزو[a]زانتن-۱۱ (۱۲H)-آن (ترکیب ۴f):

IR KBr ($\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹): 3324 (OH), 3022, 2931, 2895, 1632 (C=O), 1591, 1444. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.95-2.10 (2H, m, CH₂), 2.30-2.51 (2H, m, CH₂), 2.57-2.80 (2H, m, CH₂), 4.76 (1H, s,

برای مطالعه فاز و نوع ساختار بلوری نانوکاتالیست تهیه شده از روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. در شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس نقاط زغال زیستی، نقاط زغال-زیستی اصلاح شده با مایع یونی و نانوامیزه نقاط زغال-زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی نشان داده شده است. در الگوی الگوی پراش پرتو ایکس نقاط زغال زیستی وجود پیک پهن در 2θ برابر با $21/81$ درجه نشانه تشکیل نقاط کوانتومی زغال زیستی است. پس از تشکیل مایع یونی تری اتیل آمین پیوندشده با گروه های کربوکسیلیک اسید نقاط کوانتومی زغال زیستی، تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس در مقایسه با نقاط کوانتومی زغال زیستی دیده نشد. در الگوی پراش پرتو ایکس نانوکاتالیست نهایی، پیک هایی در 2θ حدود $62/80$ ، $57/1$ ، $53/4$ ، $43/1$ ، $35/5$ و $30/2$ درجه ایجاد شد که به ترتیب به اندیس های میلر (202) ، (311) ، (400) ، (422) ، (511) و (440) نانوذرات Fe_3O_4 مربوط می شود [۴۰]. با استفاده از رابطه دباي-شرر، اندازه بلور های Fe_3O_4 به طور میانگین 25 نانومتر به دست آمد.



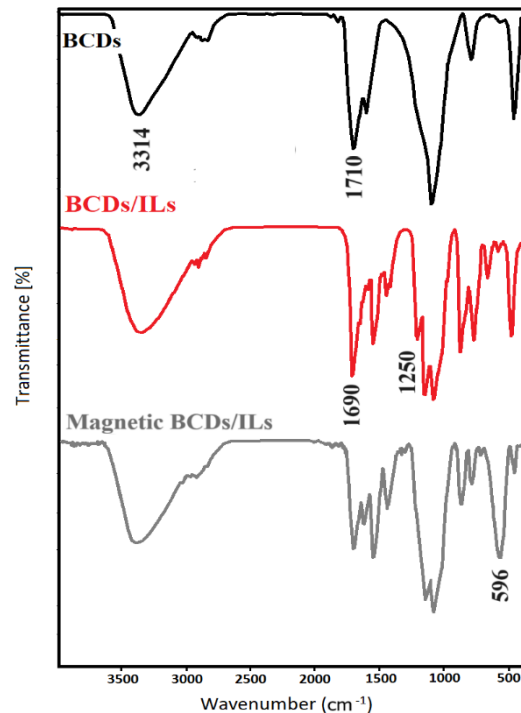
شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نقاط زغال-زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی.

برای بررسی و مطالعه شکل و ریخت نانوکاتالیست تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. شکل ۶، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوکاتالیست نقاط زغال زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی را نشان می دهد. ریخت کروی نانوذرات آهن اکسید تثبیت شده روی زغال زیستی اصلاح شده با مایع یونی به وضوح نمایان است. بنابراین، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نانوامیزه بودن زغال زیستی اصلاح شده با مایع یونی و نانوذرات آهن اکسید را ثابت می کند. نتایج آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بیانگر حضور عناصر آهن، اکسیژن، نیتروژن و کربن در ساختار کاتالیست نهایی و سنتز موفقیت آمیز آن می باشد.

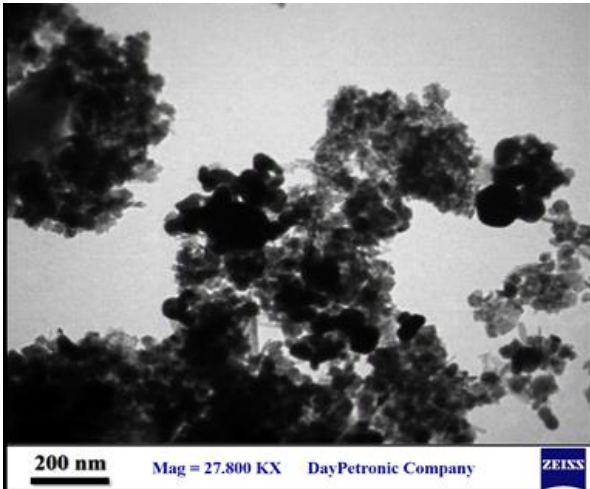
۲-۳- شناسایی نقاط زغال زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی

برای مشخصه یابی کاتالیست سنتز شده از طیف سنجی زیرقرمز، پراش پرتو ایکس، مغناطیس سنجی نمونه لرزان، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد که در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

برای بررسی ساختار و گروه های عاملی در مراحل مختلف سنتز نانوامیزه از طیف سنجی زیرقرمز استفاده شد. طیف زیرقرمز مربوط به نقاط زغال زیستی، نقاط زغال-زیستی اصلاح شده با مایع یونی و نانوامیزه نقاط زغال-زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی در شکل ۴ نشان داده شده است. نوار های جذبی ظاهر شده در طیف نقاط زغال زیستی در ناحیه های 1710 و 3314 cm^{-1} به ترتیب مشخصه ارتعاش کششی O-H و C=O کربوکسیلیک اسید هستند [۳۸]. در طیف مربوط به نقاط زغال زیستی اصلاح شده با مایع یونی، نوار های جذبی مربوط به گروه کربونیل در ناحیه 1690 cm^{-1} انتقال یافتند و نوار ارتعاشی کششی مربوط به C-N در ناحیه 1250 cm^{-1} قابل مشاهده است. در پایان، کاتالیست تهیه شده در مرحله قبل برای بازیابی راحت تر مغناطیسی شد که ظهور نوار جذبی مربوط به ارتعاش های کششی Fe-O در ناحیه 596 cm^{-1} وجود نانوذرات مغناطیسی را تایید می کند [۳۹].

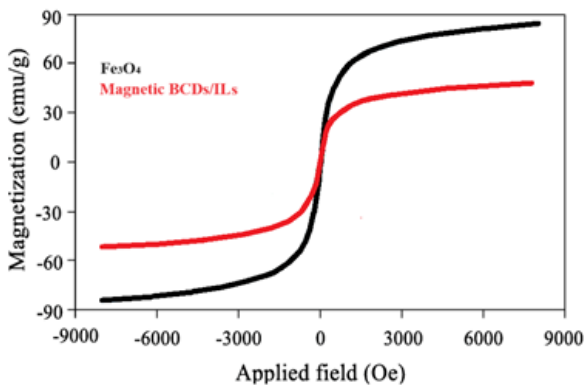


شکل ۴. طیف زیرقرمز مربوط به مراحل مختلف سنتز نقاط زغال زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی.

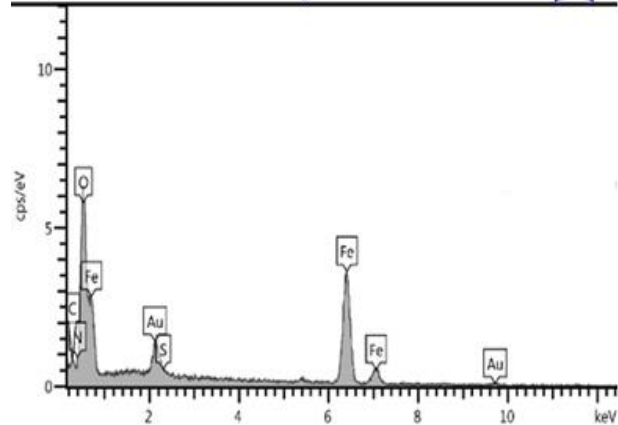
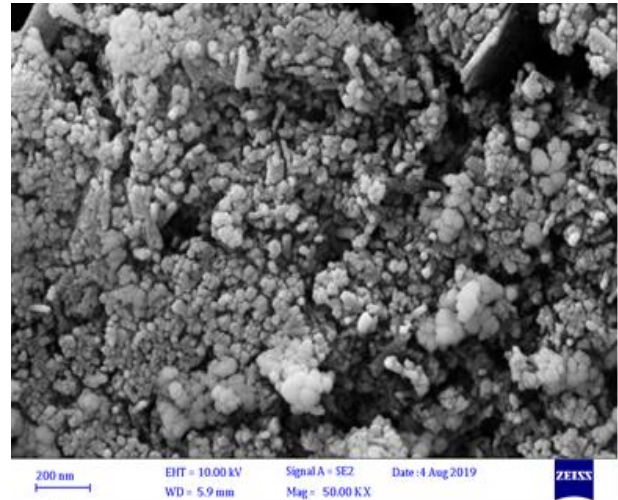


شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی.

برای بررسی ویژگی مغناطیسی نانوکاتالیست سنتز شده، از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی استفاده شد. نمودار هیستریزیس در میدان های ۹۰۰۰ تا ۹۰۰۰- اوستند رسم شد (شکل ۸). نمودار رسم شده از مبدأ عبور می‌کند که این امر نشان می‌دهد که نانوذرات آهن اکسید و کاتالیست سنتز شده دارای ویژگی ابرپارامغناطیسی می‌باشند و مقدار مغناطیس اشباع برای نانو آمیزه نسبت به نانوذرات آهن اکسید کاهش یافته ولی همچنان خاصیت مغناطیسی قابل توجهی دارد و می‌توان با یک آهنربای خارجی کاتالیست را جمع‌آوری نمود. کاهش مغناطیس اشباع نانو کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی در مقایسه با نانوذرات Fe_3O_4 به دلیل پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با مواد غیر مغناطیسی مانند نقاط زغال‌زیستی و مایع یونی است که باعث رقیق‌شدن محتوای مغناطیسی می‌شود [۴۱].



شکل ۸. تصویر مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی نانوکاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی.



شکل ۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف پراش انرژی پرتو ایکس نانوکاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی.

شکل شناسی نانو کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی با تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد (شکل ۷). کروی بودن نانوذرات آهن اکسید در این تصویر به روشنی دیده می‌شود. همچنین تصویر گویای تشکیل نانوآمیزه نقاط زغال‌زیستی و آهن اکسید می‌باشد. در این روش، اندازه نانوذرات آهن اکسید حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر برآورد شد. بنابراین هم تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و هم تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهند که نانوذرات آهن اکسید دارای ابعاد نانومتری هستند.

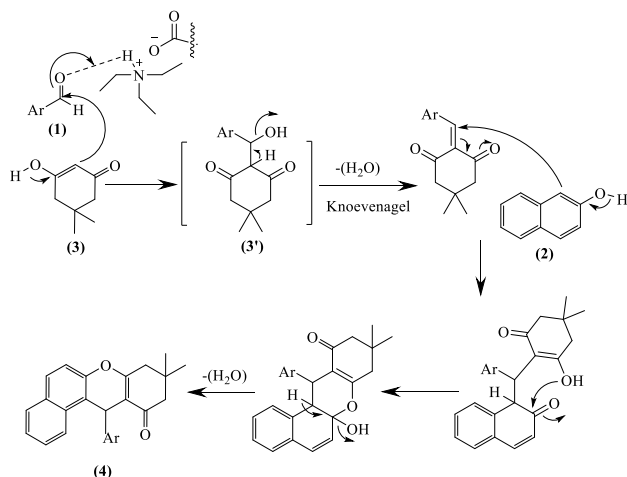
برای سنتز محصول‌های موردنظر (۴a-f)، واکنش دیمدون (۳)، بتانفتول (۲) و بنزالدهید (۱) برای تولید محصول ۴a به عنوان واکنش الگو انتخاب شد و سنجه‌های مختلف از جمله نوع حلال، مقدار کاتالیست و دما بهینه شدند (جدول ۱).

۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیستی نقاط زغال‌زیستی اصلاح-شده با مایع یونی مغناطیسی در واکنش چندجزئی تهیه مشتق‌های زانتن

پس از سنتز و شناسایی نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی، کارایی کاتالیستی آن در سنتز مشتق‌های زانتن بررسی شد. برای یافتن بهترین شرایط

جدول ۱. بهینه‌سازی شرایط واکنش برای سنتز ترکیب ۴a

بازده (%)	زمان (دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	حلال	مقدار کاتالیست (گرم، مول درصد)	ردیف
۵	۱۴۴۰	۸۰	-	-	۱
۹۵	۲۵	۸۰	-	۰/۰۳ (۰/۰۹)	۲
۹۵	۱۰	۸۰	-	۰/۰۴ (۰/۱۲)	۳
۹۵	۱۰	۸۰	-	۰/۰۵ (۰/۱۵)	۴
۶۲	۱۲۰	بازروانی حلال	H ₂ O	۰/۰۴ (۰/۱۲)	۵
۴۱	۱۲۰	بازروانی حلال	CH ₂ Cl ₂	۰/۰۴ (۰/۱۲)	۶
۵۳	۱۲۰	بازروانی حلال	CH ₃ CN	۰/۰۴ (۰/۱۲)	۷
۶۶	۱۲۰	بازروانی حلال	EtOH	۰/۰۴ (۰/۱۲)	۸
۷۵	۱۲۰	بازروانی حلال	EtOH/H ₂ O	۰/۰۴ (۰/۱۲)	۹
۹۵	۱۰	۱۰۰	-	۰/۰۴ (۰/۱۲)	۱۰
۹۵	۶۰	۶۰	-	۰/۰۴ (۰/۱۲)	۱۱
۶۰	۱۲۰	دمای اتاق	-	۰/۰۴ (۰/۱۲)	-



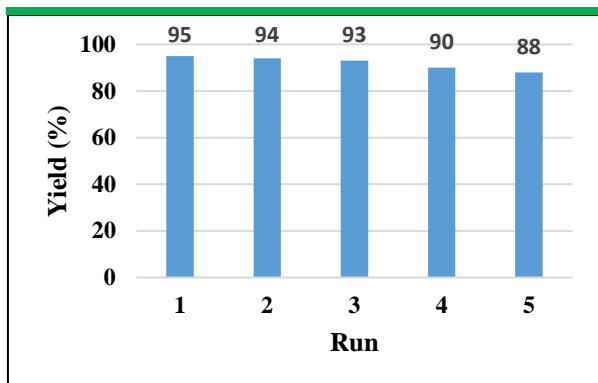
شکل ۹. سازوکار سنتز ترکیب‌های دی‌هیدروبنزو[*a*]زانتن-۱۱-ان با استفاده از کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی.

یکی از جنبه‌های مهم در سامانه‌های کاتالیستی ناهمگن، امکان بازیابی کاتالیست از محیط واکنش و استفاده دوباره از آن در چرخه‌های متوالی می‌باشد. در همین راستا، قابلیت بازیابی کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی برای واکنش چندجزئی تهیه مشتق‌های مختلف زانتن در شرایط بهینه واکنش بررسی شد. بعد از کامل شدن واکنش، کاتالیست مغناطیسی به آسانی با یک آهنربای خارجی از مخلوط واکنش جداسازی، با آب و دی‌اتیل اتر شسته و در آن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک و دوباره از آن در واکنش مشابه دیگر استفاده شد. آزمایش بازیابی نشان داد که کاتالیست حداقل پنج مرحله متوالی قابلیت بازیابی دارد بدون این که کاهش چشمگیری

پس از یافتن شرایط بهینه واکنش، آلدیدهای آروماتیک مختلف نیز در این واکنش چندجزئی شرکت داده شدند که نتایج مربوط به بازده و زمان واکنش‌ها در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رود واکنش با آلدیدهای دارای گروه‌های الکترون کشنده به زمان کوتاه‌تری برای پیشرفت و کامل شدن نیاز دارد.

فعالیت کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی با چندین کاتالیست گزارش شده در سنتز مشتق‌های تتراهیدروبنزو[*a*]زانتن-۱۱-اون مقایسه شد (جدول ۳). نتایج نشان داد که کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح‌شده با مایع یونی مغناطیسی از نظر زمان واکنش، دمای واکنش و بازده محصول، عملکرد بهتری نسبت به سایرین دارد. این یافته‌ها را می‌توان به پایداری بالا، مایع یونی و ویژگی‌های مغناطیسی کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی نسبت داد.

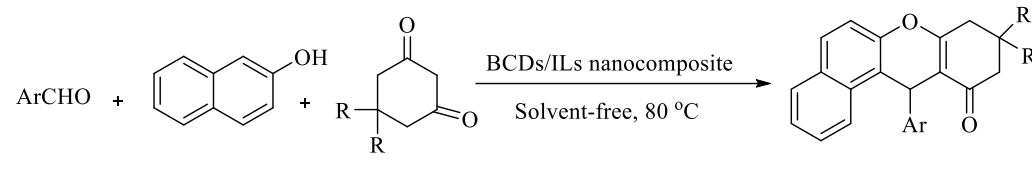
سازوکار سنتز یک مرحله‌ای دی‌هیدروبنزو[*a*]زانتن-۱۱-ان (۴a-f) در شکل ۹ آمده است. همان‌طور که در شکل مشخص شده است، سازوکار واکنش از حمله هسته دوستی کرین بتا-نفتول به آلدید آروماتیک فعال‌شده با مایع یونی شروع می‌شود و همزمان از تراکم این حدواسط با دیمدون، در حضور مایع یونی، ترکیب حدواسط (۳') تولید می‌گردد که پس از انجام واکنش تراکمی با خروج مولکول آب، محصول مورد نظر به دست می‌آید. در این سازوکار مایع یونی اسیدی از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه کربونیل آلدید و کمک به تشکیل فرم انولی باعث فعال شدن آلدید و افزایش سرعت واکنش می‌شود. مغناطیسی بودن کاتالیست برای جداسازی آسان کاتالیست از محیط واکنش، قابلیت بازیابی و استفاده دوباره آن در این واکنش انجام شده است.



در فعالیت آن مشاهده شود (شکل ۱۰). بر اساس این نتایج می‌توان نتیجه گرفت که تفاوت اندک در بازده واکنش در کاتالیست تازه و بازیابی شده به دلیل اتصال قوی مایع یونی با اجزاء آلی سطح کاتالیست و پایداری نانوذرات آهن اکسید می‌باشد.

شکل ۱۰. قابلیت بازیابی کاتالیست نقاط زغال-زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی در واکنش چند جزئی تهیه مشتق‌های مختلف زانتن.

جدول ۲. سنتز مشتق‌های دی‌هیدرو بنزو[*a*] زانتن-۱۱-آن در حضور کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح شده با مایع یونی مغناطیسی



مرجع	نقطه ذوب (درجه سانتی‌گراد) به دست آمده/گزارش شده	بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	R	Ar	ترکیب	ردیف
[۴۲]	۱۵۰-۱۵۲/۱۵۱-۱۵۳	۹۵	۱۰	CH ₃	Ph	5a	۱
[۴۲]	۲۰۹-۲۱۱/۲۰۹-۲۱۱	۹۲	۱۰	CH ₃	4-OHC ₆ H ₄	5b	۲
[۴۳]	۱۸۹-۱۹۱/۱۸۹-۱۹۰	۹۴	۱۰	H	Ph	5c	۳
[۴۳]	۲۳۳-۲۳۸/۲۳۳-۲۳۵	۹۷	۸	H	3-NO ₂ C ₆ H ₄	5d	۴
[۴۳]	۲۳۴-۲۳۶/۲۳۴-۲۳۵	۹۷	۸	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	5e	۵
[۴۳]	۲۶۷-۲۷۰/۲۶۹-۲۷۰	۹۳	۱۰	H	4-OHC ₆ H ₄	5f	۶

جدول ۳. مقایسه کاتالیست‌های مورد استفاده در سنتز مشتق‌های زانتن تحت شرایط آزمایشگاهی مختلف

کاتالیست	مقدار کاتالیست (میلی‌گرم)	حلال	دما (سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -THDT	۶۵	اتانل	بازروانی	۲۵-۵۰	۸۰-۹۶ [۴۴]
MWCNTs-SO ₃ H	۶۰	بدون حلال	۹۰	۱۶-۳۶	۸۳-۹۸ [۴۵]
Co ₃ O ₄ @SiO ₂ /OS-SO ₃ H	۱۵	اتانل	۶۰	۳۵-۵۰	۹۰-۹۷ [۴۶]
Cu/Fe ₃ O ₄ @APTMS-DFX	۲۰	بدون حلال	۱۲۰	۲۰-۲۹	۸۰-۹۷ [۴۷]
Magnetic BCDs/ILs	۴۰	بدون حلال	۸۰	۸-۱۰	۹۲-۹۷ [پژوهش حاضر]

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه جیرفت و دانشگاه صنعتی قم صمیمانه تشکر می‌نمایند.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، استان کرمان، شهر جیرفت، دانشگاه جیرفت، بخش شیمی. پیام‌نگار: mzahedi@ujiroft.ac.ir

مراجع

- [1] J. A. Joule, K. Mills, Blackwell: Oxford, (2000).
- [2] M. Adib, B. Mohammad, E. Sheikhi, H. Bijanzadeh, Chin. Chem. Lett. **22**, 314-317 (2011).
- [3] M. Zahedifar, B. Pouramiri, G. F. Ezzati, R. Razavi, G. A. Ramzani, Mol. Divers. **25**, 29-43 (2021).
- [4] B. Krishnakumar, R. Velmurugan, S. Jothivel, M. Swaminathan, Catal. Commun. **11**, 997-1002 (2010).
- [5] B. Karami, S. Khodabakhshi, Serbian. Chem. Soc. **76**, 1191-1198 (2011).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کاتالیست نقاط زغال‌زیستی اصلاح‌شده با مایع یونی مغناطیسی تهیه و برای سنتز مشتق‌های مختلف زانتن مورد استفاده قرار گرفت. به کارگیری این نانوکاتالیست مزایای متعددی از جمله انجام واکنش‌ها در شرایط سبز، استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست، بازده بالای واکنش، قابلیت بازیابی و استفاده دوباره و جداسازی آسان از مخلوط واکنش را به همراه داشت. افزون بر این، ساختار ویژه کاتالیست امکان فعال‌سازی انتخابی گروه‌های عاملی هدف را فراهم کرده و با هدایت واکنش تحت شرایط ملایم، منجر به تولید محصول‌های دلخواه با بازده بالا و کمترین مقدار محصول جانبی می‌شود. این ویژگی‌ها، انتخاب‌گری این نانوکاتالیست را به‌خوبی نشان می‌دهند.

- [28] L. Pierri, A. Gemenetzi, A. Mavrogiorgou, J. B. Regitano, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, *Mol. Catal.* **489**, 110946 (2020).
- [29] T. Wang, X. Liu, Q. Men, C. Ma, Y. Liu, W. Ma, Z. Liu, M. Wei, C. Li, Y. Yan, *Chin. J. Catal.* **40**, 886-894 (2019).
- [30] M. Zahedifar, N. Seyedi, M. Salajeghe, S. Shafiei, *Mater. Chem. Phys.* **246**, 122789 (2020).
- [31] M. Zahedifar, B. Pouramiri, R. Razavi, *Res. Chem. Intermed.* **46**, 2749-2765 (2020).
- [32] M. Fathabadi, B. Pouramiri, M. Zahedifar, H. Sheibani, K. Saidi, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **40**, 429-436 (2021).
- [33] M. Zahedifar, P. Mohammadi, H. Sheibani, *Lett. Org. Chem.* **14**, 315-323 (2017).
- [34] B. Pouramiri, E.T. Kermani, *J. Iran. Chem. Soci.* **13**, 1011-1017 (2016).
- [35] B. Pouramiri, R.G. Far, M. Zahedifar, *Chem. Hetero. Comp.* **54**, 1056-1060 (2018).
- [36] M. Zahedifar, A. Es-haghi, R. Zhiani, S.M. Sadeghzadeh, *RSC Adv.* **9**, 6494-6501 (2019).
- [37] A. Bazgiri, B. Bananejad, B. Pouramiri, *Lett. Org. Chem.* **14**, 488-489 (2017).
- [38] Q. Zhu, K. Zhang, J. Xu, X. Wei, L. Shi, L. C. Sumita; E. Lichtfouse, *Water.* **15**, 1849 (2023).
- [39] A. E. Khyave, R. Mafigholmi, A. Davood, A. Mahvi, L. Salimi, *Sci. Rep.* **15**, 18726 (2025).
- [40] B. Dutta, S. B. Shelar, K. C. Barick, P. Shetty, R. Chakravarty, S. Chakraborty, S. Checker, H. D. Sarmae, P. A. Hassan, *Mater. Adv.* **4**, 195-204 (2023).
- [41] M. R. Ahghari, Z. Amiri-khamakani, A. Maleki, *Sci. Rep.* **13**, 1007 (2023).
- [42] G. Bosica, R. De Nittis, R. Borg, *Catal.* **13**, 561-578 (2023).
- [43] A. S. Chavan, A. S. Kharat, M. R. Bhosle, S. T. Dhumal, R. A. Mane, *Synth. Commun.* **51**, 1963-73 (2021).
- [44] J. Rahimi, A. Maleki, *Mater. Today Chem.* **18**, 100362 (2020).
- [45] S. M. Saied, M. Y. Saleh, A. M. Hamdoon, *Iran J. Catal.* **12**, 189-205 (2022).
- [46] H. Ardeshirfard, D. Elhamifar, *Sci. Rep.* **13**, 14134 (2023).
- [47] S. Sonei, M. Gholizadeh, F. Taghavi, *Polycycl. Aromat. Comp.* **40**, 1127-1142 (2019).
- [6] R. Giri, J. R. Goodell, C. Xing, A. Benoit, H. Kaur, H. Hiasa, D. M. Ferguson, *Bioorg. Med. Chem.* **18**, 1456-1463 (2010).
- [7] M. Pedro, F. Cerqueira, M. E. Sousa, M. S. J. Nascimento, M. Pinto, *Bioorg. Med. Chem.* **10**, 3725-3730 (2002).
- [8] C. Lu, A. V. Dubrovskiy, R. C. Larock, *Tetrahedron Lett.* **53**, 2202-2205 (2012).
- [9] B. Sadeghi, *Scientia Iranica* **21**, 708-714 (2014).
- [10] J. Griffiths, W. J. Lee, *Dyes Pigm.* **57**, 107-114 (2003).
- [11] J. Liu, Z. Diwu, W. Y. Leung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **11**, 2903-2905 (2001).
- [12] M. S. Hamzeh, P. Mirzaei, A. Bazgir, *Dyes Pigm.* **76**, 836-839 (2008).
- [13] G. H. Mahdavinia, Sh. Rostamizadeh, A. M. Amani, Z. Emdadi, *Ultrason. Sonochem.* **16**, 7-10 (2009).
- [14] G. Song, B. Wang, H. Luo, L. Yang, *Catal. Commun.* **8**, 673-676 (2007).
- [15] L. Nagarapu, S. Kantavari, V. C. Mahankhali, S. Apuri, *Catal. Commun.* **8**, 1173-1177 (2007).
- [16] M. A. Pasha, V. P. Jayashankara, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **17**, 621-623 (2007).
- [17] S. Salama, M. Salah El-Bahy, A. M. Manna, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* **628**, 127261-127270 (2021).
- [18] F. Shirini, G. h. Khaligh, *Dyes Pigm.* **95**, 789-794 (2012).
- [19] M. A. Bhat, A. M. Naglah, S. Akber Ansari, H. M. Al-Tuwajiria, *Molecules.* **26**, 3667-3672 (2021).
- [20] B. Maleki, M. Gholizadeh, Z. Sepehr, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **32**, 1697-1702 (2011).
- [21] A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green. Chem.* **9**, 449-454 (2007).
- [22] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **23**, 2399-2408 (2001).
- [23] J. S. Wilkes, *Green. Chem.* **4**, 73-80 (2002).
- [24] D. Dharmendra, P. Chundawat, Y. Vyas, P. Chaubisa, C. Ameta, *RSC. Adv.* **13**, 14594-14613 (2023).
- [25] M. Norouzi, P. Moradi, M. Khanmoradi, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **38**, 100713 (2022).
- [26] S. N. A. Jenie, A. Kristiani, D. S. Sudiyarmanto, Khaerudini, K. Takeishi, *J. Environ. Chem. Eng.* **8**, 103912 (2020).
- [27] E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *RSC Adv.* **13**, 35569-35582 (2023).