



## سنتز نانو کاتالیزور مغناطیسی جدید $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$ در واکنش تتراهیدروبنزو [a] زانتن -۱۱-ان در شرایط بدون حلال با استفاده از اسپکتروسکوپی IR

فاطمه امارلو، راحله ژیانی\*، علیرضا متولی زاده کاخکی

گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۱/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۳/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۴/۱۳

### چکیده

زانتن ها و بنزو زانتن ها از سیستم های هتروسیکلی مهم بوده و همچنین دارای خواص دارویی و بیولوژیکی مانند خواص ضد باکتری و ضد ویروس می باشند. در این پژوهش نانوذرات  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  به عنوان پشتیبانی از اسید جامد برای سنتز واکنش چند جزئی تتراهیدروبنزو [a] زانتن -۱۱-ان در شرایط بدون حلال سنتز شد. واکنش تتراهیدروبنزو [a] زانتن -۱۱-ان با یک گرم از کاتالیزور در شرایط بدون حلال و دمای  $120^\circ\text{C}$  محصولات با عملکرد بالا بدست آمد. نانوذرات  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  با استفاده از اسپکتروسکوپی IR، SEM، TEM و EDX مورد تایید قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیزور دارای فعالیت بالا، سازگار با محیط زیست و ناهمگن بوده و به راحتی از مخلوط واکنش بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری خود بازیابی می شود.

واژه های کلیدی: نانوذرات، کاتالیست، زانتن، شیمی سبز.

### ۱. مقدمه

امروزه شیمی سبز توجه زیادی را به دلیل جنبه های اقتصادی و زیست محیطی به خود جلب کرده است [۱]. یکی از چالش های برجسته در دنیای جدید، تأمین انرژی پاک، کافی و پایدار است. استفاده از مواد نانو به عنوان کاتالیزور ناهمگن به دلیل ویژگی های اقتصادی، محیطی، ساختاری و همچنین سطح بالای فعالیت کاتالیزوری مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۲-۶].

\*عهده دار مکاتبات: راحله ژیانی

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

پست الکترونیک: E-mail: r\_zhiani2006@yahoo.com

تلفن: ۰۹۱۵۵۰۲۰۸۴۵

کاتالیزورهای اسید جامد در شرایط ناهمگن نقش مهمی در سنتز آلی دارند و از نظر شیمی سبز به دلیل خواص بی نظیر آنها از قبیل سمیت کم و طبیعت غیر خورنده، سهولت جدایی و بازیابی معرفی می شوند. علاوه بر این، نانوذرات حاوی اسیدهای جامد نسبت به سایر اسیدها فعالیت و انتخاب بالاتری را نشان داده اند [۷-۱۱].

در میان ترکیبات مبتنی بر زانتن، ترکیبات تتراهیدروبنزو [a] زانتن-۱۱-ان بیشتر مورد توجه هستند و پتانسیل بسیار بیشتری برای تحول دارند [۱۲-۱۳]. تاکنون چندین روش مصنوعی برای تهیه مشتقات زانتن از طریق واکنش تراکم چند جزئی آریل آلدئیدها، دیمیدون و b- نفتول برای سنتز تتراهیدروبنزو زانتن ها گزارش شده است [۱۴-۱۸].

سنتز تتراهیدروبنزو [a] زانتن ها در مطالعات قبل در حضور کاتالیزورهای اسیدی و تحت رفلکس برای ساعات طولانی مانند کاتالیزورهای Cu(II)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@APTMS-DFX [۱۹]، Cl<sub>3</sub> یا P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [۲۰]، Sr(OTf)<sub>2</sub> [۲۱]، ۲، ۴، ۶-تری کلرو-۱، ۳، ۵-تریازین (TCT) [۲۲]، pTSA [۲۳]، TBAF [۲۴]، BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O [۲۵]، GOSB-H<sub>2</sub>PMo<sub>6</sub> [۲۶] و NaHSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> [۲۷] انجام شده است.

اما یافتن روشهای مؤثر برای تهیه ترکیبات مورد نظر در اولویت است. ما یک روش سبز برای سنتز واکنش تتراهیدروبنزو [a] زانتن-۱۱-ان (۴a-f) از آلدئید معطر (۱) b- نفتول (۲) و دیمیدون (۳) در حضور کاتالیزور اسیدی FeNi<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> / PPA ارائه داده ایم. شرایط بدون حلال و همچنین مدت زمان واکنش کوتاه، روش ساده و سهولت جدایی به عنوان اصلی ترین ویژگی های این کاتالیزور در نظر گرفته شده است. مطالعه ما نشان داد که پلی فسفریک اسید یک اسید قوی برای ساختار کاتالیزوری اسید جامد است.

## ۲. مواد و روش ها

کلیه مواد شیمیایی که در آزمایشگاه مورد استفاده قرار گرفتند از شرکت های مرک و فلوکا در خلوص بالا خریداری شده اند. نقاط ذوب با استفاده از دستگاه الکتروترمال IA9100 تعیین شد. تعیین خلوص محصولات و نظارت بر واکنش توسط TLC انجام شد. دستگاه طیف سنج مادون قرمز (FTIR) محصول شرکت Perkin Elmer در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. اندازه ذرات و مورفولوژی خارجی از نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEOL JEM100-CX مشاهده شده است. شناسایی محصولات با استفاده از <sup>1</sup>HNMR و <sup>13</sup>CNMR از طیف انجام شده که طیف با استفاده از یک دستگاه NMR مدل Bruker DRX-300 AVANCE گرفته شده است.

### ۲-۱. روش عمومی برای سنتز نانو ذرات FeNi<sub>3</sub> MNPs

(۱) ۰/۰۱ مول FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O و ۰/۰۳ مول NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O به ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر و سپس پلی اتیلن گلیکول (PEG) (۱/۰) گرم، (MW 6000) اضافه شد. (۲) هیدروکسید سدیم (NaOH) به محلول اضافه و مقدار pH در دامنه ۱۳ ≤ pH ≤ ۱۲ کنترل گردید.

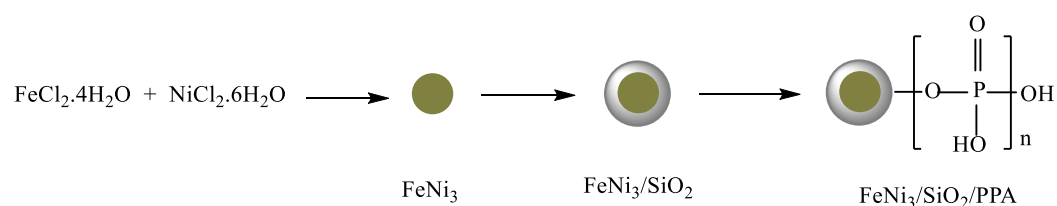
(۳) ۵ میلی لیتر هیدرات هیدرازین ( $N_2H_4.H_2O$ )، غلظت ۸۰٪ به سوسپانسیون بالا اضافه شد. واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق ادامه داشت. در طول این دوره، pH با استفاده از NaOH در محدوده  $12 \leq pH \leq 13$  تنظیم شد. سپس  $FeNi_3MNP$  چندین بار با آب یونیزه شستشو داده شد.

#### ۲-۲. روش عمومی برای سنتز نانو ذرات $FeNi_3/SiO_2$ MNPs

۰/۰۲ مول  $FeNi_3$  MNP در مخلوطی از ۸۰ میلی لیتر اتانول، ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۲ میلی لیتر از محلول آبی آمونیاک ۲۸wt % ( $NH_3.H_2O$ ) اضافه شد، پس با افزودن ۰/۲ گرم تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) محلول، ۲۴ ساعت روی استایر قرار داده شد و بعد صاف گردید رسوب بدست آمده با آب دیونیزه چندین بار شسته شد، و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. لازم به ذکر است که رنگ رسوب سیاه بود.

#### ۳-۲. روش عمومی برای تهیه $FeNi_3 / SiO_2 / PPA$ MNPs

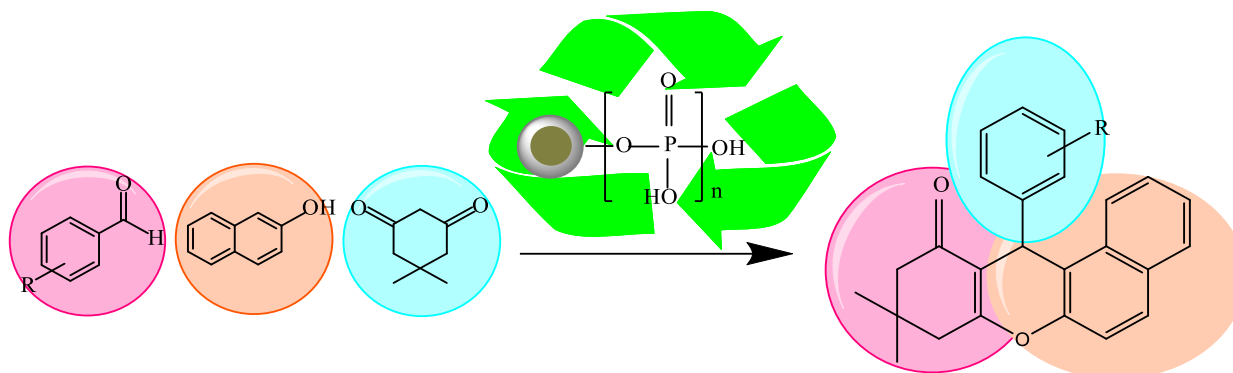
یک گرم  $FeNi_3 / SiO_2$  در ۱۰ میلی لیتر متانول پراکنده شد، سپس یک گرم اسید پلی فسفریک (PPA) اضافه شد به مدت یک ساعت در التراسونیک قرار گرفت. سپس کاتالیزور تحت خلاء خشک و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در آون قرار داده شد (شکل ۱).



شکل ۱. سنتز کاتالیزور  $FeNi_3 / SiO_2 / PPA$  MNPs

#### ۴-۲. روش عمومی برای سنتز تترا هیدروبنزو-۱۱-ان

۱ میلی گرم  $FeNi_3 / SiO_2 / PPA$  MNPs به مخلوطی از b- نفتول (۱ میلی مول)، آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول) و دیمیدون (۱ میلی مول) در حمام روغن در ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵-۳۰ دقیقه اضافه شد. واکنش توسط TLC کنترل گردید. پس از اتمام واکنش، کاتالیزور توسط یک آهنربای خارجی از هم جدا شد تا برای آزمایش بعدی مورد استفاده مجدد قرار گیرد. مخلوط واکنش در دمای اتاق، خنک و سپس اتانول سرد اضافه شد. محصول پس از آن فیلتر و جمع آوری گردید. سرانجام ترکیبات f-a-۴ (شکل ۲) بدست آمد.



شکل ۲. سنتز ترا هیدروبنزو -۱۱-ان در حضور  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA MNPs}$

داده های طیفی ترکیبات سنتز شده

12-(4-chlorophenyl)-9, 9-dimethyl-8, 9, 10, 12-tetrahydro-11H-benzo[a]xanthen-11-one (Compound 4a): m.p. 191-194°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3074, 2952, 1651, 1368, 1227, 1165, 1089.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.92 ( $\delta, J=8.2$  Hz, 1H), 7.79–7.75 (m, 2H), 7.46–7.12 (m, 7H), 5.68 (s, 1H), 2.56 (s, 2H), 2.35 ( $\delta, J=13.2$  Hz, 1H), 2.26 ( $\delta, J=16.2$  Hz, 1H), 1.11 (s, 3H), 0.98 (s, 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 196.86, 164.05, 162.42, 147.74, 143.26, 131.92, 129.80, 129.09, 128.48, 128.39, 127.11, 125.01, 123.45, 122.37, 117.04, 115.26, 113.81, 50.84, 41.38, 34.18, 32.23, 29.29, 27.11.

12-(2-methoxyphenyl)-9, 9-dimethyl-8, 9, 10, 12-tetrahydro-11H-benzo[a]xanthen-11-one (Compound 4b): m.p. 163-166°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055, 2955, 1647, 1373, 1228, 1181, 1028.

9,9-dimethyl-12-phenyl-8,9,10,12-tetrahydro-11H-benzo[a]xanthen-11-one (Compound 4c): m.p. 153-156°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053, 20955, 20882, 1649, 1373, 1228, 1180, 1075, 809.

12-(4-methylphenyl)-9, 9-dimethyl-8, 9, 10, 12-tetrahydro-11H-benzo[a]xanthen-11-one (Compound 4d): m.p. 175-178°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3014, 2949, 1648, 1371, 1228, 1183, 1021.

12-(4-methoxyphenyl)-9, 9-dimethyl-8, 9, 10, 12-tetrahydro-11H-benzo[a]xanthen-11-one (Compound 4e): m.p. 199-201°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3062, 2957, 1643, 1224, 1169, 1030.

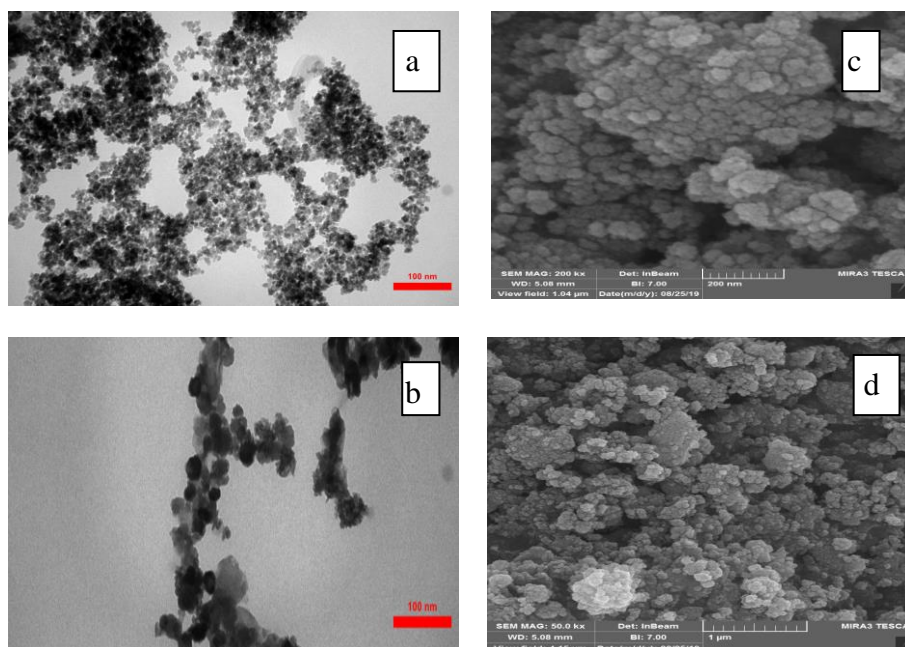
12-(2-chlorophenyl)-9, 9-dimethyl-8, 9, 10, 12-tetrahydro-11H-benzo[a]xanthen-11-one (Compound 4f): m.p. 172-175°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3057, 2944, 1651, 1368, 1228, 1179, 1033, 743.

### ۳. بررسی نتایج

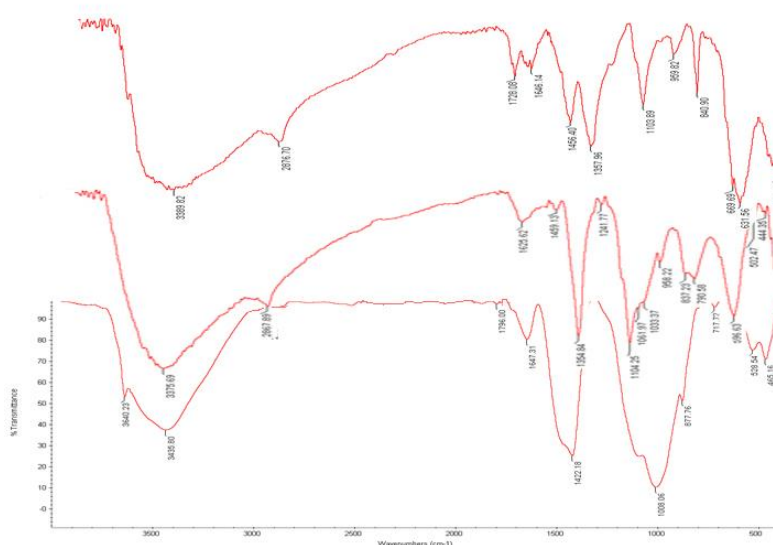
ساختار  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  توسط TEM و SEM مورد بررسی قرار گرفت که دارای ساختارهای یکنواخت و یکپارچه با متوسط قطر ذرات در حدود ۳۰ تا ۴۰ نانومتر (شکل های a و b) است. مقایسه تصاویر TEM و FE-SEM از کاتالیزور استفاده شده با آنهایی که از کاتالیزور تازه نشان داده اند، نشان می دهد که مورفولوژی و ساختار  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  پس از ده دوره تغییری نکرده است. شکل b و d تخریب ساختار  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  را در فرایند استفاده مجدد نشان می دهد. عملکرد  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  بر تغییر مورفولوژی تأثیر نمی گذارد.

از اسپکتروسکوپی IR برای تعیین تغییر سطح کاتالیزور سنتزی استفاده شد. شکل ۴ طیف نانوذرات  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  را قبل و بعد از جذب اسید نشان می دهد، که می تواند بینش بیشتری در مکانیسم جذب اسید ارائه دهد. نوار ارتعاش در  $596 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند Fe-Ni از  $\text{FeNi}_3$  اختصاص داده شد (شکل ۴a). ارتعاشات کشش متقارن و نامتقارن Si-O-Si در  $958 \text{ cm}^{-1}$ ،  $790$  و  $837$  و ارتعاش کششی O-H در  $3435 \text{ cm}^{-1}$  برای  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2$  مشاهده شد (شکل ۴b) عرض این پیک در  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  افزایش می یابد

(شکل ۴) با استفاده از اسید پلی فسفریک، شدت قله در  $1008\text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته و یک پیک جدید در  $877\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد که مربوط به گروه های فسفات است. این نتایج نشان داد که اسید پلی فسفریک با موفقیت روی سطح  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2$  انجام شده است.



شکل ۳. تصاویر TEM از (a)  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  ، (b) بعد از ده بار استفاده، تصاویر SEM از (c)  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  ، (d) بعد از ده بار استفاده



شکل ۴. اسپکتروسکوپی IR از (a)  $\text{FeNi}_3$  ، (b)  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2$  ، (c)  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  MNPs

برای بهینه سازی شرایط واکنش تتراهیدروبنزو [a] زانتن-۱۱-ان با حضور کاتالیزور FeNi<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> / PPA MNPs به عنوان یک سیستم مدل انتخاب شد. تأثیر پارامترهای مختلف مانند حلال و زمان بر واکنش مدل مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱).

جدول ۱. سنتز واکنش تتراهیدروبنزو [a] زانتن-۱۱-ان در حضور نانوکاتالیزور FeNi<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> / PPA در حلال، دما، زمان و مقادیر کاتالیزور مختلف\*

ردیف	حلال	دما	زمان	کاتالیزور	راندمان
۱	H <sub>2</sub> O	Reflux	۳۰	۱	۶۸
۲	EtOH	Reflux	۳۰	۱	۸۴
۳	MeOH	Reflux	۳۰	۱	۶۸
۴	Toluene	Reflux	۳۰	۱	۴۲
۵	DMF	Reflux	۳۰	۱	۵۴
۶	DMSO	Reflux	۳۰	۱	۶۲
۷	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Reflux	۳۰	۱	۷۹
۸	Solvent-free	۶۰	۱۵	۰.۵	۵۵
۹	Solvent-free	۶۰	۱۵	۱	۷۰
۱۰	Solvent-free	۶۰	۱۵	۱.۵	۷۰
۱۱	Solvent-free	۹۰	۱۲	۰.۵	۶۱
۱۲	Solvent-free	۹۰	۱۲	۱	۸۳
۱۳	Solvent-free	۹۰	۱۲	۱.۵	۸۳
۱۴	Solvent-free	۱۲۰	۸	۰.۵	۷۵
۱۵	Solvent-free	۱۲۰	۸	۱	۹۰
۱۶	Solvent-free	۱۲۰	۸	۱.۵	۹۰
۱۷	Solvent-free	۱۲۰	۱۲۰	-	۱۴

<sup>a</sup> شرایط واکنش: آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، دیمیدون (۱ میلی مول)، b-نفتول (۱ میلی مول) و حلال (۵ میلی لیتر).

برای نشان دادن تأثیر حلال، واکنش با حلال‌های مختلف مانند اتانول (EtOH) متانول (MeOH)،  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$ ، دی‌متیل فوران (DMF)، تولوئن با یک میلی گرم کاتالیزور انجام شد (جدول ۱، ردیف ۱-۷). در این مطالعه، عملکرد واکنش در شرایط بدون حلال بیشتر بود و زمان واکنش نیز به طور معنی داری کوتاه تر از حد معمول در شرایط بدون حلال بود، عملکرد محصول با افزایش دما افزایش یافته است. مقدار کاتالیزور در واکنش بررسی شد. هنگامی که واکنش در حضور ۱ میلی گرم از کاتالیزور انجام شد، محصول با عملکرد عالی بدست آمد (جدول ۱، ردیف ۱۵). مقدار کمتر کاتالیزور منجر به بازده کمتر (جدول ۱، ردیف ۱۴) و افزایش مقدار کاتالیزور تأثیر مثبتی بر عملکرد محصول نداشته است (جدول ۱، ردیف ۱۶). در صورت عدم وجود کاتالیزور بعد از ۱۲۰ دقیقه، ۱۴٪ از محصول مورد نظر به دست می آید (جدول ۱، ردیف ۱۷).

برای بررسی بیشتر در مورد کارآیی کاتالیزور، راندمان واکنش با اضافه نمودن یک گرم از کاتالیزورهای مختلف مقایسه و اطلاعات مندرج در جدول (۲) ارائه شده است. اثر  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  برای سنتز تتراهیدروبنزو [a] زانتن-۱۱-ان با سایر کاتالیزورها مقایسه شد.

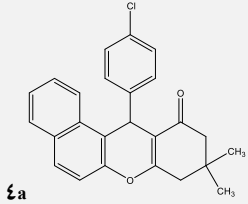
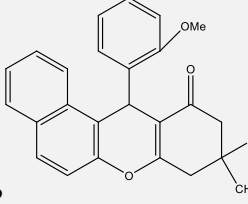
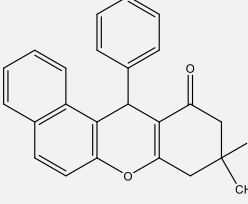
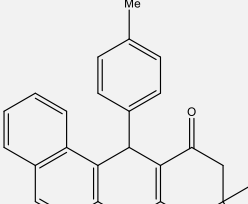
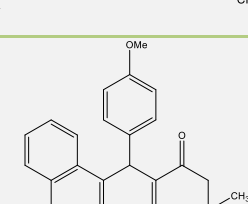
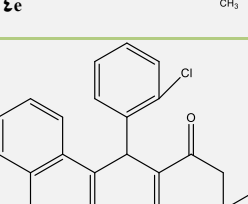
جدول ۲. اثر کاتالیزورهای مختلف برای سنتز واکنش تتراهیدروبنزو [a] زانتن-۱۱-ان<sup>a</sup>

راندمان %	کاتالیزور	ردیف
۹۰	$\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$	۱
۷۳	$\text{SiO}_2 / \text{PPA}$	۲
۸۰	$\text{SiO}_2 / \text{HClO}_4$	۳
۷۵	$\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$	۴
۸۵	P-TSA	۵

<sup>a</sup>شرایط واکنش: آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، دیمیدون (۱ میلی مول)، b-نفтол (۱ میلی مول) در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد.

همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است،  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  به نظر می رسد که از نظر عملکرد و زمان واکنش، یک کاتالیزور کارآمدتر برای این واکنش باشد. پس از بهینه سازی شرایط آزمایشگاهی، برای مطالعه کلی این روش، انواع مختلف آلدهیدهای آروماتیک، واکنش دیمیدون و b-نفтол مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده در (جدول ۳) و آلدهیدهای آروماتیک مختلف حاوی الکترون دهنده و الکترون گیرنده در حالت‌های ارتو، متا و پارا سهولت شکل گیری محصول در بازده خوب تا زیاد نشان داد.

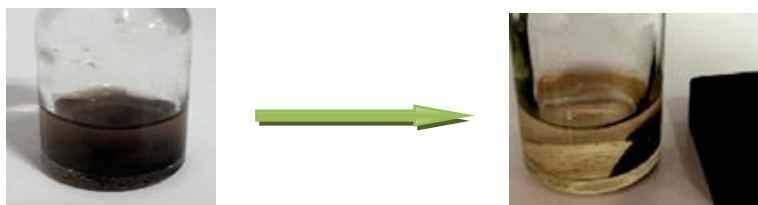
جدول ۳. سنتز مشتقات مختلف واکنش تتراهیدروبنزو [a] زانتن-۱۱-ان در حضور PPA / SiO<sub>2</sub> / FeNi<sub>3</sub>

راندمان	محصول	R	ردیف
۹۰		4-ClC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O	۱
۸۰		2-MeOC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O	۲
۸۲		C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	۳
۷۸		4-MeC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O	۴
۸۶		4-MeOC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O	۵
۸۱		2-ClC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O	۶

شرایط واکنش: آلدهید آروماتیک (۱ میلی مول)، دیمیدون (۱ میلی مول)، b-نفتول (۱ میلی مول) در شرایط بدون حلال، ۸ دقیقه و دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد.

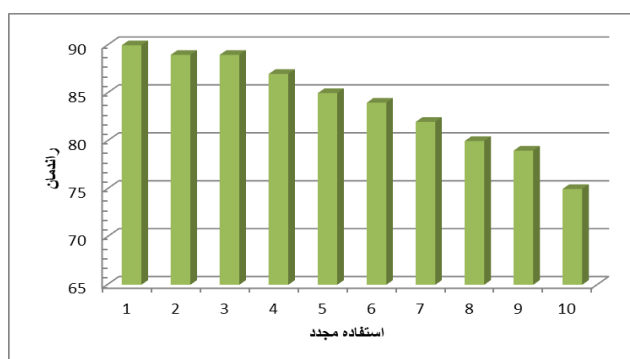


همچنین، با قرار دادن یک آهنربا در نزدیکی بالن واکنش، می توان توانایی جداسازی مغناطیسی کاتالیزور  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  را مشاهده کرد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، کاتالیزور مغناطیسی به راحتی قابل جذب است و با خارج شدن آهنربای خارجی، کاتالیزور با لرزش کمی در محلول واکنش پخش می شود.



شکل ۵. جداسازی کاتالیزور  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  با مغناطیس

$\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  که به طور موثر تا ده چرخه متوالی مورد استفاده مجدد قرار می گیرد. فعالیت نانو کاتالیست بعد از ده چرخه کاتالیزوری به شدت کاهش نمی یابد. این نشان می دهد که کاتالیزور اسید جامد پایدار است و می تواند برای استفاده های مکرر احیا شود (شکل ۶).

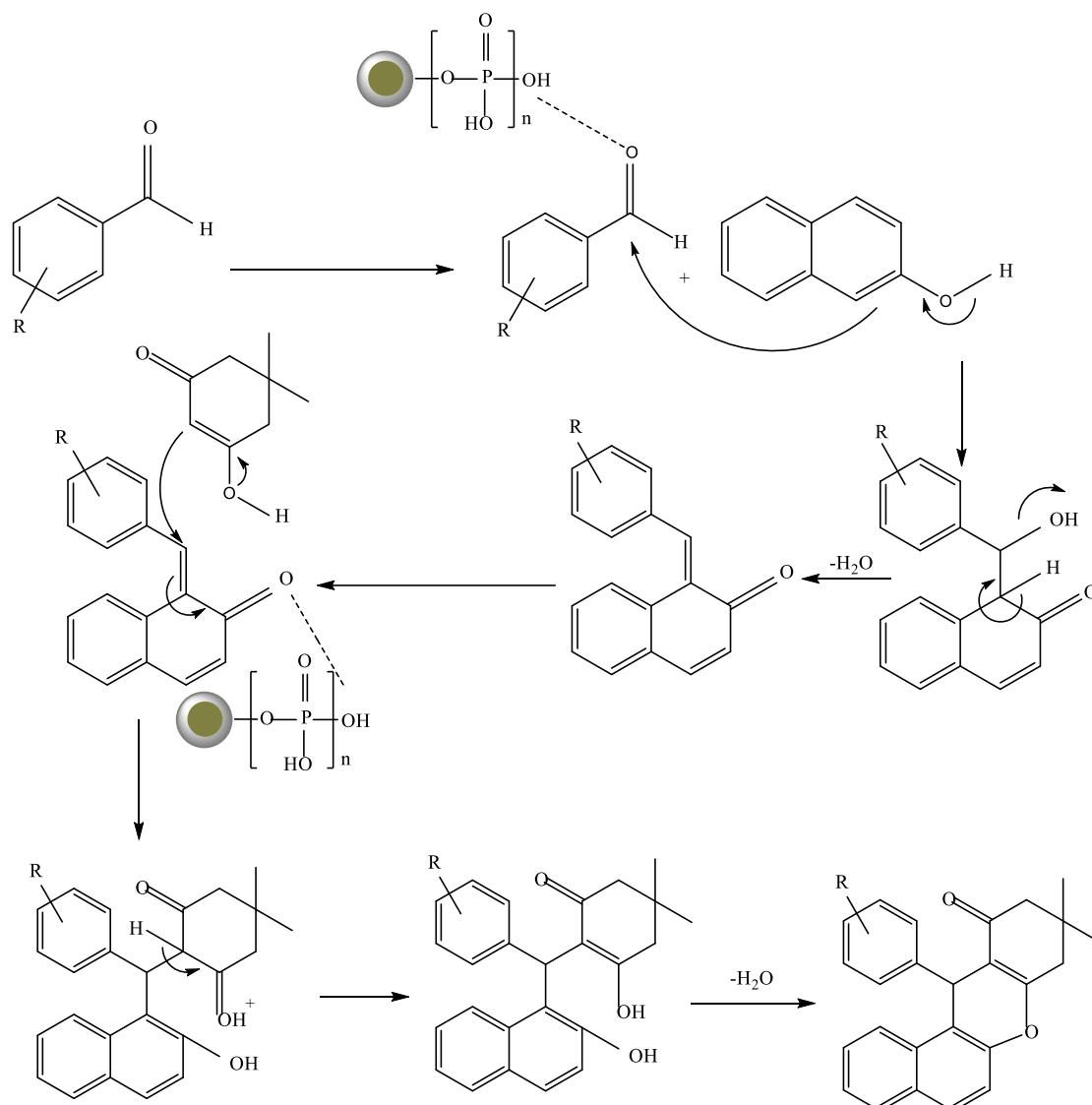


شکل ۶. استفاده مجدد از کاتالیزور

مکانیسم واکنش در شکل ۷ آورده شده است. آلدهید آروماتیک توسط کاتالیزور  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  برای ارائه حملات b - نفتول به گروه کربونیل از آلدهیدهای آروماتیک فعال می شود و واسطه ای را فراهم می کند. سپس با از بین بردن  $\text{H}_2\text{O}$ ، ارتوکینون متید (o-QM) تهیه می شود. واسطه دوباره توسط  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  فعال می شود تا به یک پذیرنده مایکل تبدیل و به دیمیدون اضافه شود. سرانجام، با حذف  $\text{H}_2\text{O}$  محصول تتراهیدروبنزو [a] زانتن -۱۱-ان تولید می شود.

#### ۴- نتیجه گیری

کاتالیزور  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  با استفاده از یک روش جدید و کم هزینه به عنوان یک نانو کاتالیست به طور مستقیم از طریق واکنش اسید در  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2$  سنتز شد. سنتز  $\text{FeNi}_3 / \text{SiO}_2 / \text{PPA}$  MNPs به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن قابل بازیافت برای سنتز یک واکنش کارآمد از تتراهیدروبنزو [a] زانتن -۱۱-ان با بازده محصول بالا استفاده شد. این نانو کاتالیست به دلیل قابلیت بازیافت ساده، راهی جدید برای فرآیندهای مداوم فراهم می کند. از دیدگاه علمی، نتایج ما کاربرد نانو کاتالیست اسید را گسترش می دهد.



شکل ۷. مکانیسم واکنش

## ۵. مراجع

- [1] Sin, E., Yi, S.S. and Lee, Y.S., 2010. Chitosan-g-mPEG-supported palladium (0) catalyst for Suzuki cross-coupling reaction in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 315(1), pp.99-104.
- [2] Zhang, Y., Zhao, Y. and Xia, C., 2009. Basic ionic liquids supported on hydroxyapatite-encapsulated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites: An efficient magnetic and recyclable heterogeneous catalyst for aqueous Knoevenagel condensation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306(1-2), pp.107-112.
- [3] Aoyama, T., Takido, T. and Kodomari, M., 2004. Silica gel-supported polyphosphoric acid (PPA/SiO<sub>2</sub>) as an efficient and reusable catalyst for conversion of carbonyl compounds into oxathioacetals and dithioacetals. *Synlett*, 2004(13), pp.2307-2310.
- [4] Astruc, D., Lu, F. and Aranzas, J.R., 2005. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(48), pp.7852-7872.

- [5] Schätz, A., Reiser, O. and Stark, W.J., 2010. Nanoparticles as semi-heterogeneous catalyst supports. *Chemistry—A European Journal*, 16(30), pp.8950-8967.
- [6] Bell, A.T., 2003. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, 299(5613), pp.1688-1691.
- [7] Nasrollahzadeh, M., Habibi, D., Shahkarami, Z. and Bayat, Y., 2009. A general synthetic method for the formation of arylaminotetrazoles using natural natrolite zeolite as a new and reusable heterogeneous catalyst. *Tetrahedron*, 65(51), pp.10715-10719.
- [8] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A. and Goodwin, J.G., 2005. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(14), pp.5353-5363.
- [9] Bamoniri, A., Mirjalili, B.B.F. and Moshtael-Arani, N., 2014. Nano BF<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>: A green heterogeneous solid acid for synthesis of formazan dyes under solvent-free condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393, pp.272-278.
- [10] Safari, J. and Zarnegar, Z., 2015. An environmentally friendly approach to the green synthesis of azo dyes in the presence of magnetic solid acid catalysts. *RSC Advances*, 5(23), pp.17738-17745.
- [11] Bamoniri, A., Mirjalili, B.B.F. and Moshtael-Arani, N., 2014. Environmentally green approach to synthesize azo dyes based on 1-naphthol using nano BF<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> under solvent-free conditions. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7(4), pp.393-403.
- [12] Zarei, A., Hajipour, A.R. and Khazdooz, L., 2010. The one-pot synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo [a, j] xanthenes catalyzed by P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under microwave irradiation. *Dyes and Pigments*, 85(3), pp.133-138.
- [13] Knight, C.G. and Stephens, T., 1989. Xanthene-dye-labelled phosphatidylethanolamines as probes of interfacial pH. Studies in phospholipid vesicles. *Biochemical Journal*, 258(3), pp.683-687.
- [14] Dabiri, M., Baghbanzadeh, M., Nikcheh, M.S. and Arzroomchilar, E., 2008. Eco-friendly and efficient one-pot synthesis of alkyl-or aryl-14H-dibenzo [a, j] xanthenes in water. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 18(1), pp.436-438.
- [15] Zolfigol, M.A., Khakyzadeh, V., Moosavi-Zare, A.R., Zare, A., Azimi, S.B., Asgari, Z. and Hasaninejad, A., 2012. Preparation of various xanthene derivatives over sulfonic acid functionalized imidazolium salts (SAFIS) as novel, highly efficient and reusable catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 15(8), pp.719-736.
- [16] Shirini, F., Yahyazadeh, A. and Mohammadi, K., 2014. One-pot synthesis of various xanthene derivatives using ionic liquid 1, 3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient and reusable catalyst under solvent-free conditions. *Chinese Chemical Letters*, 25(2), pp.341-347.
- [17] Shirini, F. and Khaligh, N.G., 2012. Succinimide-N-sulfonic acid: an efficient catalyst for the synthesis of xanthene derivatives under solvent-free conditions. *Dyes and Pigments*, 95(3), pp.789-794.
- [18] Beigbaghlou, S.S., Marjani, K., Habibi, A. and Atghia, S.V., 2016. Introduction of a new ionic liquid solid acid based on clay as an efficient, recyclable and thermally stable catalyst for organic transformations. *RSC advances*, 6(24), pp.20306-20316.
- [19] Sonei, S., Gholizadeh, M. and Taghavi, F., 2019. Cu (II) Anchored on Modified Magnetic Nanoparticles: As a Green and Efficient Recyclable Nano Catalyst for One Pot Synthesis of 12-Aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydrobenzo [a] xanthene-11-one". *Polycyclic Aromatic Compounds*, pp.1-16.
- [20] Nandi, G.C., Samai, S., Kumar, R. and Singh, M.S., 2009. An efficient one-pot synthesis of tetrahydrobenzo [a] xanthene-11-one and diazabenzo [a] anthracene-9, 11-dione derivatives under solvent free condition. *Tetrahedron*, 65(34), pp.7129-7134.
- [21] Li, J., Tang, W., Lu, L. and Su, W., 2008. Strontium triflate catalyzed one-pot condensation of β-naphthol, aldehydes and cyclic 1, 3-dicarbonyl compounds. *Tetrahedron Letters*, 49(50), pp.7117-7120.

- [22] Zhang, Z.H., Zhang, P., Yang, S.H., Wang, H.J. and Deng, J., 2010. Multicomponent, solvent-free synthesis of 12-aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydrobenzo [a]-xanthen-11-one derivatives catalysed by cyanuric chloride. *Journal of chemical sciences*, 122(3), pp.427-432.
- [23] Khurana, J.M. and Magoo, D., 2009. pTSA-catalyzed one-pot synthesis of 12-aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydrobenzo [a] xanthen-11-ones in ionic liquid and neat conditions. *Tetrahedron Letters*, 50(33), pp.4777-4780.
- [24] Gao, S., Tsai, C.H. and Yao, C.F., 2009. A simple and green approach for the synthesis of tetrahydrobenzo [a]-xanthen-11-one derivatives using tetrabutyl ammonium fluoride in water. *Synlett*, 2009(06), pp.949-954.
- [25] Mashraqui, S.H., Patil, M.B., Mistry, H.D., Ghadigaonkar, S. and Meetsma, A., 2004. A three-component reaction of phenol, aldehyde, and active methylene substrate under Lewis acid catalysis: successful trapping of o-quinone methide to afford benzopyran systems. *Chemistry letters*, 33(8), pp.1058-1059.
- [26] Rohaniyan, M., Davoodnia, A., Beyramabadi, S.A. and Khojastehnezhad, A., 2019. Phosphomolybdic acid supported on Schiff base functionalized graphene oxide nanosheets: Preparation, characterization, and first catalytic application in the multi-component synthesis of tetrahydrobenzo [a] xanthen-11-ones. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(5), p.e4881.
- [27] Das, B., Laxminarayana, K., Krishnaiah, M. and Srinivas, Y., 2007. An efficient and convenient protocol for the synthesis of novel 12-aryl-or 12-alkyl-8, 9, 10, 12-tetrahydrobenzo [a] xanthen-11-one derivatives. *Synlett*, 2007(20), pp.3107-3112.

## Synthesis of new magnetic FeNi<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> / PPA magnetic nanocatalysts in tetrahydrobenzo [a] xanthene-11-ones reaction under solvent-free conditions

Fatemeh Amarloo, Rahele Zhiani<sup>\*1</sup>, Alireza Motavalizadehkakhky

Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran.

Submitted: 08 April 2019, Revised: 08 June 2019, Accepted: 04 July 2019

### Abstract

Xanthenes and benzo Xanthenes are important heterocyclic systems and also have biological and pharmacological properties, such as antibacterial properties against the virus. In this study, FeNi<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> / PPA nanoparticles were synthesized as solid acid support for the synthesis of multicomponent reaction of tetrahydrobenzo[a]xanthene-11-ones in solvent-free conditions. The reaction of tetrahydrobenzo[a]xanthene-11-ones with 1gr of the catalyst was achieved in high yield products at 120 ° C without solvent and temperature. FeNi<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> / PPA nanoparticles were confirmed by IR, TEM, SEM and EDX spectroscopy. The results showed that the catalyst has high activity, environmentally friendly, heterogeneous and can be easily recovered from the reaction mixture without losing its catalytic activity.

**Keywords:** Nanoparticles, Catalyst, Xanthene, Green Chemistry.

---

<sup>\*</sup>Corresponding author : Raheleh Zhiani

**Adress:** Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran

**Tel:** 09155020845

**E-mail:** r\_zhiani2006@yahoo.com