

# اکسید آهن سولوفونه شده آگریز: یک نانوکاتالیست ناهمگن قابل بازیافت مغناطیسی جدید برای سنتز چهار جزئی تک ظرفی هگزاهیدروکینولین ها

سارا سبحانی\*، تکتتم یاری، رویا جهانشاهی

گروه شیمی، پردیس علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

**چکیده:** یک نانوکاتالیست مغناطیسی سولوفونه ناهمگن جدید که توسط گروههای اکتیلی آگریز شده و باعلامت اختصاری  $\gamma$ -NBS-Hydrophobic- $Fe_2O_3$  نشان داده شده است، با موفقیت سنتز و با روش های مختلف مانند FT-IR، SEM، TEM، TGA و آنالیز عنصری شناسایی شد. این کاتالیزور برای سنتز کارآمد هگزاهیدروکینولین ها (HHQs) از طریق واکنش های چهار جزئی هانش تک ظرفی تحت شرایط بدون حلال به خوبی عمل کرد. افزایش فعالیت کاتالیزوری  $\gamma$ -NBS-Hydrophobic- $Fe_2O_3$  را می توان به اثرات هم افزایی گروه های اسید سولفونیک و گروههای آگریز تثبیت شده بر روی سطح کاتالیزور نسبت داد. وجود گروههای آگریز به خوبی مشکل مسمومیت مکان های اسیدی با آب را در سنتز HHQها که در آن آب تولید می شود، حذف می کند. همچنین انتقال مواد اولیه را که آگریز هستند، به سایت های فعال اسیدی کاتالیزور تسهیل می کند. استفاده از شرایط بدون حلال، راندمان خوب تا عالی محصولات، استفاده از کاتالیزور قابل استفاده مجدد، زمان واکنش کوتاه و روش کار ساده، این روش را از نظر محیط زیستی و اقتصادی برای سنتز HHQها مطلوب می کند. این مطالعه اولین نمونه از کاربرد یک نانوکاتالیست مغناطیسی سولوفونه آگریز برای سنتز چهار جزئی یک مرحله ای HHQها می باشد.

**واژگان کلیدی:** نانوکاتالیست آگریز، نانوکاتالیست ناهمگن، نانوکاتالیست مغناطیسی، واکنش های تولید آب، سنتز هانش

ssobhani@birjand.ac.ir

مرحله ای تک ظرفی هم منجر به کاهش مصرف انرژی، تولید پسماند کمتر و همچنین کاهش مقدار معرف ها و حلال های مصرفی می شود [۵]. همچنین با کاهش مراحل خالص سازی، کم هزینه بودن و بهبود کارایی همراه است [۵]. واکنش های فعال شده توسط کاتالیزورهای اسیدی به طور گسترده در بسیاری از تبدیلات شیمیایی مهم استفاده می شود. اسیدهای مایع متداول مانند  $H_2SO_4$ ،  $H_3PO_4$ ، HF، HCl و  $HNO_3$  باعث آلودگی غیرقابل جبران زیست محیطی و خوردگی شدید تجهیزات می شوند [۶]. برای حل چنین مشکلاتی، کاتالیزورهای اسید جامد ناهمگن قابل بازیافت به عنوان یک جایگزین سبز معرفی شدند که با تثبیت کاتالیزورهای اسیدی

## ۱- مقدمه

در سال های اخیر، قوانین سخت گیرانه زیست محیطی فرصت های نوآورانه ای را در فرآیندهای کاتالیزوری ایجاد کرده که منجر به ایجاد رویکردهای پایدارتر شده است [۱]. در این راستا، بسیاری از تولیدکنندگان مواد شیمیایی معتبر و تخصصی، در تلاشند تا از سیستم های کاتالیزوری ناهمگن سبز به جای انواع کاتالیزورهای مشابه همگن که خود تولید مقادیر زیادی زباله و آلاینده های سمی می کنند استفاده کنند. علاوه بر این، حذف حلال از محیط واکنش به ویژه زمانی که حلال های مورد استفاده سمی باشند از اهمیت زیادی برخوردار است [۴]. انجام واکنش های چند

همگن بر روی بستر های جامد مختلف مانند اکسیدهای فلزی، مواد مزوپور، پلیمرها، ترکیبات کربن و نانوذرات مغناطیسی (MNPs) تهیه می شوند [۱۶-۷]. در میان بسترهای جامد گزارش شده، MNP ها به عنوان یکی از برجسته ترین مواد شناخته شده اند. مزیت اصلی MNP ها قابلیت جداسازی آسان آنها از محیط واکنش توسط یک میدان مغناطیسی خارجی، بدون استفاده از روش های سنتی فیلتراسیون یا سانتریفیوژ است. علاوه بر این، MNP ها دارای خواص فیزیکی فوق العاده ای هستند که می توان به پایداری حرارتی و شیمیایی قابل توجه، قابلیت اصلاح سطح و مساحت سطح بالای آنها اشاره کرد [۱۷]. علاوه بر این، هیچ محدودیتی برای انتقال مواد به سمت مکان های فعال روی سطح MNP ها در مقایسه با بسترهای نانومواد مزوپور وجود ندارد. یک مشکل جدی در بسیاری از واکنش های کاتالیز شده با اسیدها، مسمومیت سطح کاتالیزور با آب توسط مولکول های آب تولید شده به عنوان محصولات جانبی واکنش است. مولکول های آب جذب شده روی سطح کاتالیزور محیط آبدوست تری ایجاد می کنند که نه تنها باعث غیرفعال شدن یا ضعیف شدن جزئی محل های اسیدی می شود، بلکه انتقال مواد ماده اولیه آبریز را به سمت مکان های فعال کاتالیزور کاهش می دهد و در نتیجه فعالیت کاتالیزوری کاهش می یابد. به طور ویژه، برای واکنش های چند مرحله ای تک ظرفی که در آن واسطه های حساس به آب باید در معرض واکنش بیشتر قرار گیرند، وجود مولکول های آب جذب شده روی سطح کاتالیزور، پیشرفت واکنش را کند می کند. در واقع، تعادل آبدوست/آبریز سطح کاتالیزور تأثیر عمده ای بر عملکرد کاتالیزوری دارد. در این زمینه، تحقیقاتی برای تهیه کاتالیزورهای آبریز ناهمگن اسید سولفونیک، با تثبیت اتصال دهنده های آلی پایدار بر روی سطح کاتالیزور، انجام شده است [۲۱-۱۸]. با این حال، علی رغم اهمیت قابل توجه توسعه کاتالیزورهای نانومغناطیسی (MNP) با قابلیت جداسازی آسان در واکنش های کاتالیز شده اسیدی، تنها مطالعات معدودی بر روی استفاده از MNP های سولفون آبریز به عنوان کاتالیزور در واکنش های چند مرحله ای تک ظرفی ارائه شده است [۱۸، ۲۲، ۲۳].

هگزا هیدروکینولین ها به عنوان زیرمجموعه بسیار مهمی از مشتقات ۴،۱-دی هیدروپیریدین (1,4-DHP) از مهم ترین

هتروسیکل های حاوی نیتروژن هستند که به دلیل خواص دارویی، بیولوژیکی و درمانی قابل توجه مانند خاصیت ضد فشار خون، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده اند [۲۴-۲۷]. به طور کلی، این ترکیبات با روش تراکم هانش سنتز می شوند که شامل یک واکنش تراکم چهار جزئی تک ظرفی از آریل آلدئیدها، مشتقات ۱،۳-سیکلوهاگزان دیون، بتا-کتواسترها و استات آمونیوم است. تا به امروز، چندین کاتالیزور برای سنتز هانش HHQ ها گزارش شده است. تعدادی از این کاتالیزورها عبارتند از  $[Yb(OTf)_3]$  [۲۸]، CAN (نیترات آمونیوم سرب) [۲۹]،  $[FeF_3]$  [۳۰]،  $[La_2O_3]$  [۳۱]،  $[Sc(OTf)_3]$  [۳۲]، هیدروتالسیت  $[Zn-VCO_3]$  [۳۳]،  $[HClO_4-SiO_2]$  [۳۴]، پرکلرات سدیم [۳۵]، اسید سولفوریک سیلیکا بوهمیت [۳۶]، تریتون X-100 [۳۷]، کلرید ساماریم [۳۸]،  $[PtNPs@GO]$  [۳۹]، نیترات بیسموت [۴۰]، NPs کیتوزان [۴۰] و  $[Zr(H_2PO_4)_2]$  [۴۱]. اگرچه موارد گزارش شده مزایای خاص خود را دارند، اما همچنان از کاستی هایی مانند روش کار خسته کننده، دماهای بالا، زمان طولانی واکنش، بازده پایین محصولات، تولید مقادیر زیادی پسماند، نیاز به شرایط کاملاً بدون آب، استفاده از مقادیر زیاد کاتالیزورهای خطرناک/گران قیمت/غیرقابل بازیافت/حساس به رطوبت یا هوا و حلال های سمی رنج می برند. بنابراین، توسعه یک کاتالیزور پایدار، مقاوم در برابر آب، بسیار کارآمد، اقتصادی و قابل بازیافت برای سنتز هانش تک ظرفی چهار جزئی HHQ ها هنوز مورد نیاز است.

در این راستا و به عنوان بخشی از تلاش هایمان در مورد توسعه کاتالیزورهای ناهمگن جدید قابل بازیافت مغناطیسی [۴۳-۴۸]، در این تحقیق، یک نانوکاتالیست مغناطیسی سولفون شده جدید با نام Hydrophobic-NBS- $\gamma$ - $Fe_2O_3$  را سنتز کردیم که با گروه های آبریز تزئین شده است. سپس کاتالیزور سنتز شده با روش های مختلف شناسایی شد. در نهایت، فعالیت کاتالیزوری Hydrophobic-NBS- $\gamma$ - $Fe_2O_3$  به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن مقاوم نسبت به آب در سنتز هانش تک ظرفی چهار جزئی HHQ ها، تحت شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت. براساس مطالعات کتابخانه ای، این مطالعه اولین نمونه از استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی سولفون شده آبریز برای سنتز HHQ ها از طریق واکنش تک ظرفی چهار جزئی هانش

می باشد. از آنجایی که در طی این واکنش آب به عنوان یک محصول جانبی تولید می شود، حضور گروه های اکتیل با ماهیت آبگریزی بر روی سطح MNP های سولفونه شده، مشکل مسمومیت محل های اسیدی با آب را حل کرده و همچنین انتقال مواد اولیه به محل های اسیدی فعال کاتالیزور آبگریز را تسهیل می کند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال ها از شرکت مرک خریداری شده و مستقیماً بدون هیچ تغییری مورد استفاده قرار گرفتند. خلوص محصولات و پیشرفت واکنش ها با استفاده از TLC بر روی صفحات سیلیکاژل پلی گرام SILG/UV254 بررسی شد. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با اسپکتروفتومتر JASCO FT-IR 460 plus در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  با استفاده از KBr در دمای اتاق ثبت شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دستگاه Tescan Mira3 انجام شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد استفاده TEM JEOL JEM-1400 Plus بود. آنالیز ترموگراویمتری (TGA) با استفاده از آنالیزور حرارتی شیمادزو (TG-50) انجام شد. برای آنالیز عنصری از تحلیلگر عنصری Costech 4010 CHNS استفاده شد. همچنین طیف NMR توسط دستگاه Bruker Avance 400 MHz در  $\text{DMSO-d}_6$  حضور تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی به دست آمد و ثابت های کوپلاژ (مقادیر J) بر حسب هرترز ارائه شد.

### ۲-۲- سنتز نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

نانوذرات  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  از طریق روش هم رسوبی شیمیایی با تغییرات جزئی و با استفاده از یون های فریک و فروس در محلول قلیایی سنتز شدند [۴۵]. مقدار  $3/25$  گرم معادل  $0/01$  مول از نمک  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و مقدار  $1/99$  گرم معادل  $0/01$  مول از نمک  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  در آب دیونیزه ( $30$  میلی لیتر) تحت اتمسفر آرگون و در دمای اتاق حل شدند. سپس محلولی از  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $0/6$  مولار،  $200$  میلی لیتر) در دمای محیط به صورت قطره ای و

با سرعت  $1$  میلی لیتر در دقیقه به مخلوط قبلی در حالی که هم زده می شد اضافه شد. هنگامی که pH واکنش به  $11$  رسید، افزودن محلول  $\text{NH}_4\text{OH}$  متوقف شد. محلول سیاه به دست آمده به مدت  $1$  ساعت در دمای اتاق به شدت هم زده شد. سپس سوسپانسیون تحت شرایط رفلاکس به مدت  $1$  ساعت به هم زده شد تا پراکندگی قهوه ای حاصل شود. در مرحله بعد، نانوذرات حاصل توسط یک نوار مغناطیسی جدا شده و با آب دیونیزه ( $3$  مرتبه،  $20$  میلی لیتر) شسته شدند و سپس در طول یک شب خشک شدند. پس از آن، نمونه به دست آمده در دمای  $220$  درجه سانتی گراد با سرعت حرارت  $2$  درجه بر دقیقه به مدت  $3$  ساعت گرم شد تا نانوذرات  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  قهوه ای مایل به قرمز مورد نظر بدست آید.

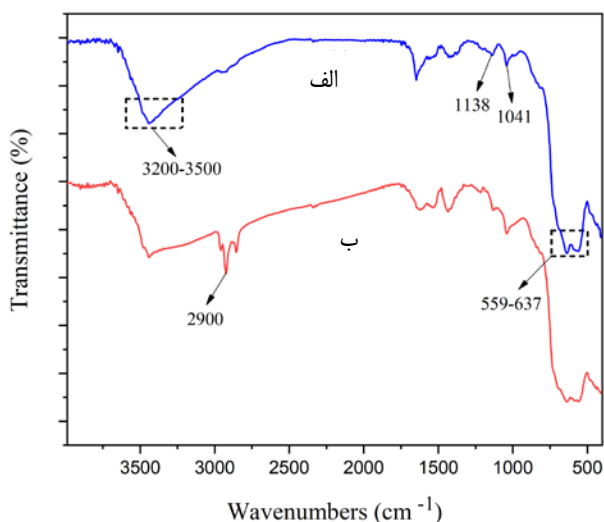
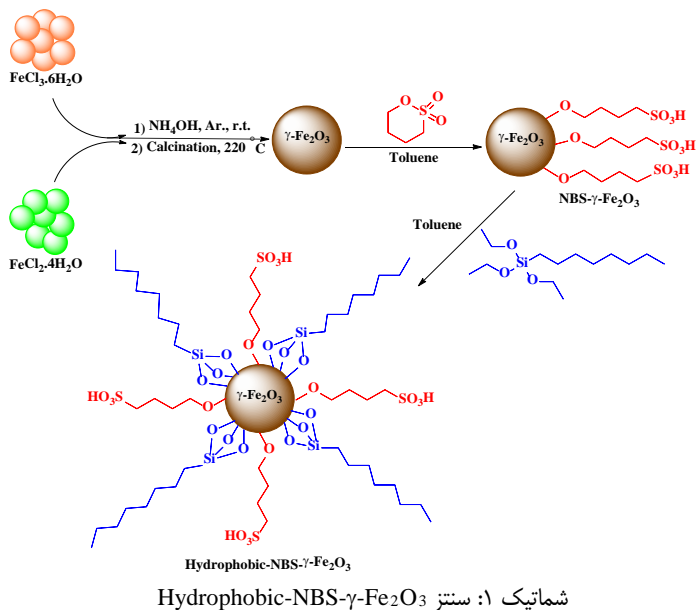
### ۲-۳- سنتز $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [۴۹]

$6$  گرم از نانوذرات  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در مخلوطی  $1:1$  از اتانول و آب دیونیزه ( $400$  میلی لیتر) توسط فراصوت به مدت  $30$  دقیقه پراکنده شدند. سپس برای غنی سازی گروه های هیدروکسیل روی سطح  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، به آن  $100$  میلی لیتر محلول  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $25$  درصد حجمی/حجمی) اضافه شد و سوسپانسیون حاصل به مدت  $24$  ساعت در دمای  $60$  درجه سانتی گراد به شدت هم زده شد. سپس نانوذرات به دست آمده با استفاده از آهن ربای خارجی جدا شده و به طور متوالی با آب دیونیزه، اتانول و هگزان شسته شدند. جامد حاصل در  $300$  میلی لیتر محلول تولوئن  $0/1$  مولار از  $4,1$ - بوتان سولتون معلق شد. این محلول کلئیدی به مدت  $48$  ساعت رفلاکس شد. در نهایت، ماده به دست آمده با استفاده از آهنربا جداسازی و سپس دو بار با  $\text{CH}_3\text{CN}$  و آب دیونیزه شستشو داده شد. در آخر رسوب به دست آمده در خلاء خشک شد تا  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  قهوه ای مایل به قرمز به دست آید.

### ۲-۴- سنتز $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

تری اتوکسی اکتیل سیلان ( $4$  میلی مول) به یک سوسپانسیون حاوی  $3$  گرم از  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در تولوئن خشک ( $100$  میلی لیتر) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت  $1$  ساعت در دمای محیط هم زده شد و سپس به مدت  $24$  ساعت

کریستالی  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  نسبت داد(شکل ۱ الف و ب). علاوه بر این، نوارهای مشاهده شده در  $1041$  و  $1138$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس



شکل ۱. طیفهای FT-IR مربوط به الف)  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و ب)  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

های ارتعاش کششی گروه های  $\text{S=O}$  می باشد(شکل ۱ الف و ب). همچنین، یک نوار نسبتاً پهن در محدوده  $3200\text{--}3500$   $\text{cm}^{-1}$  دیده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی OH گروه های  $\text{SO}_3\text{H}$  و گروه های هیدروکسیل متصل به سطح است (شکل ۱ الف و ب). در طیف FT-IR مربوط به  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، نوارهای جذبی واضح تری در  $2900$   $\text{cm}^{-1}$  دیده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی C-H است و نشان از تثبیت موفقیت آمیز گروه های آبگریز بر

رفلاکس شد. جامد به دست آمده با آهنربا جدا شد و بارها با EtOH و  $\text{Et}_2\text{O}$  شستشو داده شد. سپس، در دمای  $120$  درجه سانتی گراد به مدت یک شب خشک شد تا  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  مربوطه به دست آید.

## ۲-۵- روش کلی برای سنتز چهار جزئی تک ظرفی $\text{HHQ}$ ها کاتالیز شده توسط $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

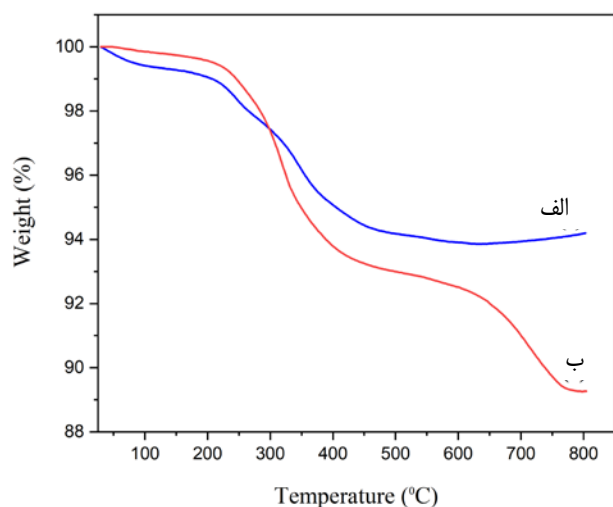
$\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (۱ مول درصد) به مخلوط آریل آلدهید (۱ میلی مول)، دیمدون (۱ میلی مول)، اتیل استواسات (۱ میلی مول) و استات آمونیوم (۱ میلی مول) اضافه شد. مخلوط فوق در دمای  $60$  درجه سانتی گراد هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC بررسی شد. پس از گذشت زمان ذکر شده، به مخلوط واکنش اجازه داده شد تا دمای محیط خنک شود. پس از آن، مخلوط واکنش با  $5$  میلی لیتر EtOH رقیق شده و سپس کاتالیزور با آهنربای مغناطیسی جدا شد. سپس، کاتالیزور جدا شده با  $5$  میلی لیتر EtOH شسته شد، در هوا خشک شد و برای استفاده های مجدد تحت شرایط واکنش یکسان مورد استفاده قرار گرفت. پس از آن، حلال مخلوط به دست آمده تحت خلاء تبخیر شد. در نهایت محصولات خالص از طریق تبلور در EtOH به دست آمد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- سنتز و شناسایی $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  از طریق روش ذکر شده در شما تیک ۱ سنتز شد. در ابتدا،  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  از طریق واکنش  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  با ۱،۴-بوتان سولتون در تولون در شرایط رفلاکس سنتز شد. سپس  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  از طریق واکنش  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  با تری اتوکسی اکتیل سیلان در تولون خشک بدست آمد. طیف FT-IR مربوط به  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در شکل ۱ نشان داده شده است. نوار جذبی پهن در محدوده  $3200\text{--}3500$   $\text{cm}^{-1}$  را می توان به ارتعاشات کششی پیوندهای Fe-O در شبکه

گونه تمایل به فاز آبی درک کرد (شکل ۴). سایر موارد در اطلاعات تکمیلی آورده شده اند.



شکل ۳. TGA مربوط به الف)  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و ب)  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

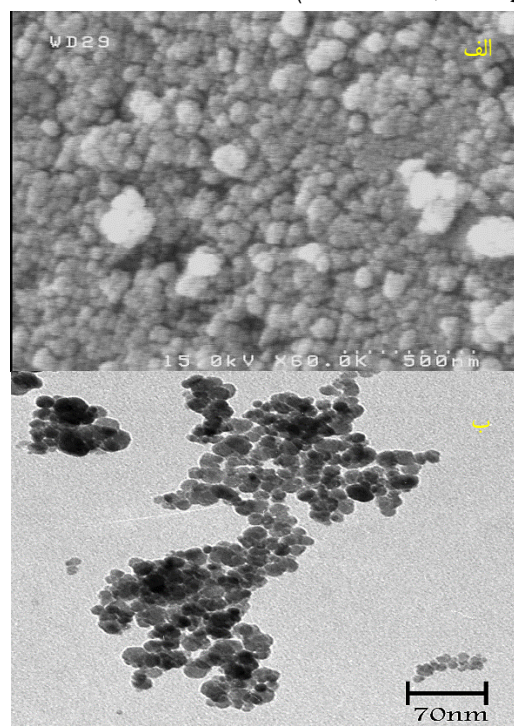


شکل ۴. عکس کاتالیزور در آب / n-هگزان.

### ۲-۳- فعالیت کاتالیزوری $\gamma\text{-NBS-Fe}_2\text{O}_3$ در سنتز چهار جزئی تک ظرفی HHHQها

پس از آماده سازی و شناسایی موفقیت آمیز  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  کاربرد کاتالیزوری آن نسبت به سنتز چهار جزئی تک ظرفی هانش HHHQها ارزیابی شد. در ارزیابی اولیه، واکنش چهار جزئی بنزالدئید (۱ میلی مول)، دیمدون (۱ میلی مول)، اتیل استواتات (۱ میلی مول) و استات آمونیوم (۱ میلی مول) به عنوان واکنش مدل (شماتیک ۲) انتخاب شد و اثرات عوامل مختلفی از جمله حلال های مختلف، دما و مقادیر کاتالیزور در میزان پیشرفت واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تغییرات حلال (جدول ۱، ردیف ۱-۵) نشان داد که بهترین بازده محصول در شرایط بدون حلال به دست می آید (جدول ۱، ردیف ۳). واکنش مدل در دماهای مختلف تحت شرایط مشابه انجام شد

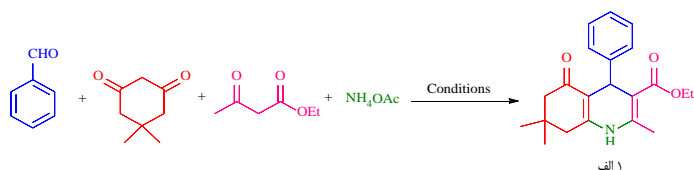
روی سطح کاتالیزور دارد (شکل ۱ ب). تصاویر SEM و TEM برای درک خواص مورفولوژیکی  $\gamma\text{-NBS-Fe}_2\text{O}_3$  مورد ارزیابی قرار گرفتند (شکل ۲). با توجه به تصویر SEM (شکل ۲ الف)، نانوذرات دارای مورفولوژی کروی هستند. همچنین تصویر TEM (شکل ۲ ب) نشان داد که قطر نانوذرات به طور متوسط حدود ۱۴-۱۷ نانومتر است. بر اساس داده های آنالیز عنصری  $\gamma\text{-NBS-Fe}_2\text{O}_3$ ، مقدار اسید سولفونیک تثبیت شده روی سطح نانوذرات  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  برابر با  $0.92 \text{ mmol g}^{-1}$  تخمین زده شد ( $C = 1/68 \%$ ).



شکل ۲. تصاویر SEM (الف) و TEM (ب) از  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

TGA مربوط به  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در شکل ۳ نشان داده شده است. کاهش جرم اولیه در دماهای زیر  $150^\circ\text{C}$  به تبخیر مولکول های آب جذب شده نسبت داده می شود. کاهش وزن اصلی بین  $150^\circ\text{C}$  و  $750^\circ\text{C}$  را می توان به تجزیه گروه های عاملی آلی موجود در  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  اختصاص داد (شکل ۳). همانطور که مشخص است، کاهش جرم  $\text{Hydrophobic-NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  به وضوح بیشتر از  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  است که به خوبی حضور زنجیره های آبگریز در  $\text{NBS-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  را تایید می کند. ویژگی آبگریزی کاتالیزور را نیز می توان به وضوح از پراکندگی کاتالیزور در فاز آلی بدون هیچ

(جدول ۱، ردیف ۶-۸) و بهترین بازده محصول در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۳). با این حال، با



شما تیک ۲. سنتز ۱ الف

جدول ۱. بهینه سازی شرایط واکنش برای سنتز چهار جزئی ۱ الف

بازده (%) <sup>الف</sup>	T (°C)	حلال	کاتالیزور (mol%)	ردیف
۵۰	۶۰	H <sub>2</sub> O	۱	۱
۵۰	۶۰	EtOH	۱	۲
۹۸	۶۰	-	۱	۳
۴۵	۶۰	CH <sub>3</sub> CN	۱	۴
۴۵	۶۰	n-Hexane	۱	۵
۶۵	r.t.	-	۱	۶
۸۰	۴۰	-	۱	۷
۹۸	۸۰	-	۱	۸
۹۸	۶۰	-	۲	۹
۶۰	۶۰	-	۰/۵	۱۰
۲۰	۶۰	-	-	۱۱
۵۵	۶۰	-	۱۳	۱۲

<sup>الف</sup> شرایط واکنش: بنزالدئید (۱ میلی مول)، دیمدون (۱ میلی مول)، اتیل استواستات (۱ میلی مول)، آمونیوم استات (۱ میلی مول) و کاتالیزور، ۳۰ دقیقه  
<sup>ب</sup> واکنش در حضور NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به عنوان کاتالیزور

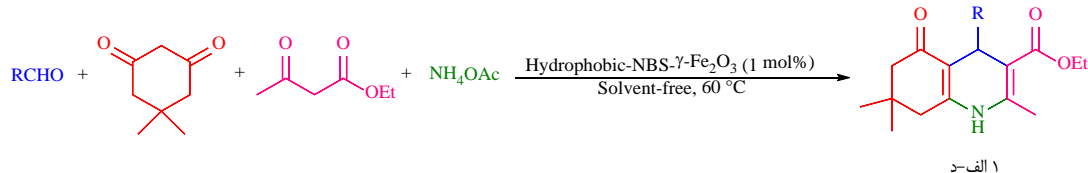
افزایش بیشتر دما، پیشرفت بیشتری در پیشرفت واکنش حاصل نشد (جدول ۱، ردیف ۸). در تلاش برای بهینه سازی مقدار کاتالیزور (جدول ۱، ردیف ۹ و ۱۰)، بهترین بازده محصول در حضور ۱ مول درصد از کاتالیزور به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۳).

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، یک آزمایش شاهد در غیاب کاتالیزور با بازده بسیار پایین محصول همراه بود (جدول ۱، ردیف ۱۱). برای درک بهتر نقش گروه های آبنگریز تثبیت شده بر روی کاتالیزور، واکنش در حضور NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به عنوان کاتالیزور انجام شد. به طور شگفت انگیزی، پیشرفت واکنش در غیاب گروه های آبنگریز به طور چشمگیری کاهش یافت (جدول ۱، ردیف ۱۲). این نتیجه نشان داد که افزایش فعالیت کاتالیزوری Hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را می توان به اثرات هم افزایی گروه های سولفونیک و گروه های آبنگریز تثبیت شده بر روی کاتالیزور نسبت داد. در واقع دفع آب از محاورت محل های اسیدی کاتالیزور با استفاده از گروه های تری اتوکسی (اکتیل) سیلان متصل به نانوکاتالیست سولفونه شده، امکان دسترسی به مکان های اسیدی فعال کاتالیزور را فراهم می کند. در نتیجه، انتقال مواد اولیه آبنگریز به محل های اسیدی فعال کاتالیزور و تشکیل انامین حساس به آب در مرحله اول واکنش به تأخیر نمی افتد. سپس از این روش برای واکنش آلدئیدهای مختلف، دیمدون، اتیل استواستات و استات آمونیوم، تحت شرایط واکنش بهینه استفاده شد (شما تیک ۳، جدول ۲). همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، بدون در نظر گرفتن ماهیت الکترونیکی آلدئیدها، HHQ های مربوطه با بازده خوب تا بالا به دست آمد.

### ۳-۳- قابلیت استفاده مجدد از Hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در سنتز چهار جزئی تک ظرفی HHQ ها

مهم ترین موضوعاتی که به ویژه برای کاربردهای تجاری و صنعتی کاتالیزورهای ناهمگن باید مورد توجه قرار گیرد، قابلیت جداسازی راحت و بازیافت آنهاست. در این راستا، برای بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور، واکنش مدل تحت شرایط واکنش بهینه انجام شد. پس از اتمام هر واکنش، مخلوط واکنش با EtOH رقیق شد و کاتالیزور با استفاده از آهنربای خارجی جدا شد. پس از آن، کاتالیزور با EtOH شسته و در هوا خشک شد. سپس، کاتالیزور بازیافت شده مجدداً در واکنش های متوالی، تحت شرایط مشابه مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ مشخص است، کاتالیزور با موفقیت در پنج واکنش متوالی بدون تغییر قابل توجه فعالیت مورد استفاده قرار گرفت. بازده میانگین

برای پنج دوره متوالی ۹۴/۸٪ بود که به وضوح قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور را نشان می دهد. مقایسه طیف FT-IR کاتالیزور



شماره ۳. سنتز چهار جزئی تک ظرفی HHQ های ۱ الف-د که توسط Hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تحت شرایط بدون حلال کاتالیز شده است.

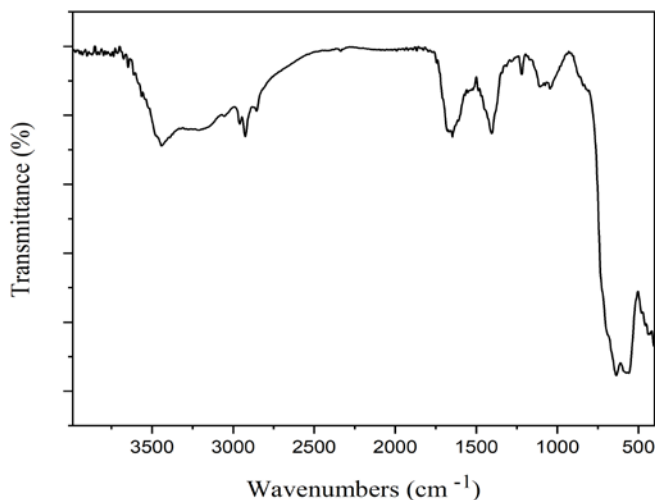
جدول ۲. سنتز چهار جزئی تک ظرفی HHQ های مختلف کاتالیز شده توسط Hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تحت شرایط بدون حلال

ردیف	R	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%) <sup>الف</sup>	M.P. (°C)	
					بدرست آمده	گزارش شده
۱	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	۱الف	۱۵	۹۸	۲۰۲-۲۰۴	۲۰۳-۲۰۵[۵۰]
۲	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱ب	۲۰	۹۸	۲۴۲-۲۴۳	۲۴۲-۲۴۴[۱۶]
۳	3-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱پ	۲۰	۸۳	۱۷۶-۱۷۷	۱۷۷-۱۷۸[۵۱]
۴	4-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱ت	۳۵	۹۷	۱۴۱-۱۴۳	۱۴۰-۱۴۲[۳۰]
۵	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱ث	۲۵	۹۷	۲۴۵-۲۴۶	۲۴۵-۲۴۶[۵۱]
۶	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱ج	۳۰	۹۳	۲۵۴-۲۵۶	۲۵۵-۲۵۷[۵۰]
۷	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱چ	۱۵	۹۶	۲۶۱-۲۶۲	۲۶۰-۲۶۱[۲۸]
۸	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱ح	۲۰	۹۴	۲۵۶-۲۵۸	۲۵۷-۲۵۹[۲۸]
۹	4-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱خ	۲۰	۸۹	۲۳۰-۲۳۲	۲۳۲-۲۳۴[۲۸]
۱۰	3-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	۱د	۳۵	۸۶	۲۱۰-۲۱۱	۲۱۱-۲۱۳[۵۲]

<sup>الف</sup> شرایط واکنش: ال‌دهید (۱ میلی مول)، دیمدون (۱ میلی مول)، اتیل استواسات (۱ میلی مول)، آمونیوم استات (۱ میلی مول)، کاتالیزور (۱ درصد مول)، ۶۰ درجه سانتی گراد

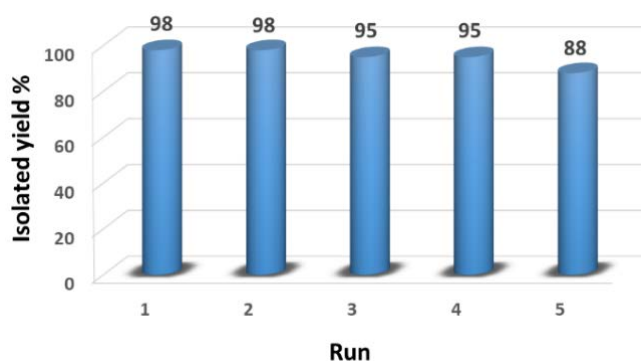
می باشد. کاهش ناچیز در مقدار گروه های سولفون در کاتالیزور باز یافت شده در مقایسه با کاتالیزور تازه، نشان دهنده پایداری بالا و دوام مناسب کاتالیزور است.

برای روشن شدن بیشتر مزایای سیستم کاتالیزوری حاضر نسبت به تعدادی از کاتالیزورهای ناهمگن اسیدی گزارش شده قبلی در



شکل ۶ طیف FT-IR مربوط به Hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> پس از پنج بار استفاده مجدد.

بازیافتی پس از پنج بار استفاده متوالی (شکل ۶) با کاتالیزور تازه سنتز شده (شکل ۱)، نشاندهنده حفظ موقعیت و شدت نسبی نوارهای جذب مشخصه در طول فرآیند بازیافت می باشد. این نتیجه به وضوح نشان داد که تغییر اساسی در ساختار شیمیایی کاتالیزور رخ نداده است. همچنین آنالیز عنصری پنجمین کاتالیزور بازیافتی نشان داد که مقدار گروه های اسید سولفونیک تثبیت شده بر روی سطح کاتالیزور ۰/۸۹ میلی مول بر گرم (۱/۶۵٪ C) است.



شکل ۵. قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور در سنتز چهار جزئی تک ظرفی ۱ الف در ۱۵ دقیقه.

جدول ۳. مقایسه معیارهای سبز Hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با برخی کاتالیزورهای اسیدی ناهمگن گزارش شده برای سنتز چهار جزئی تک ظرفی الف

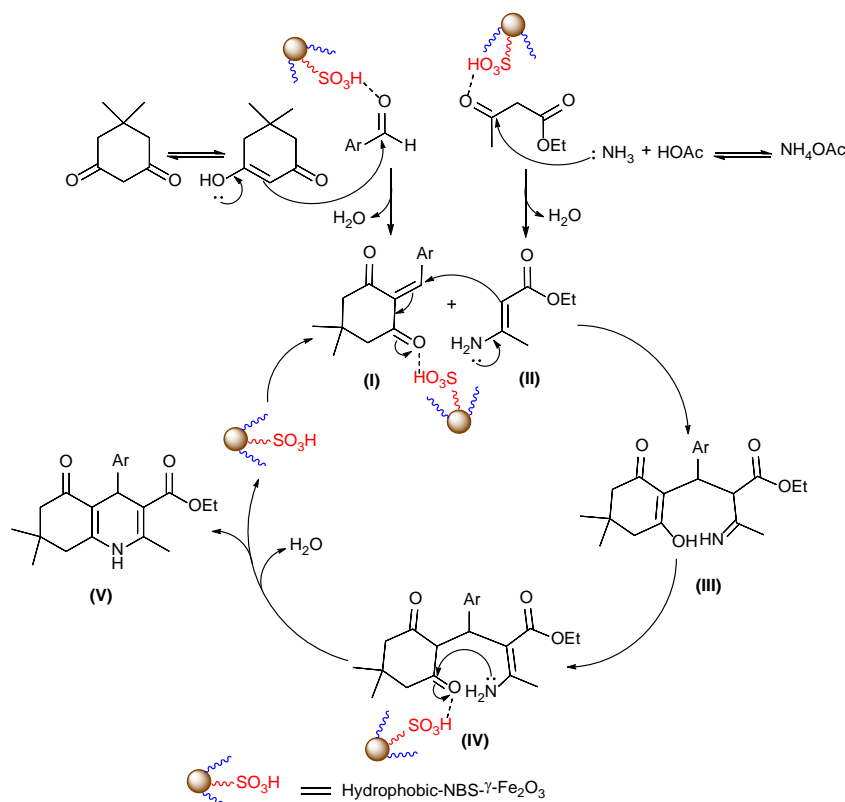
ردیف	کاتالیزور	AE	AE <sub>f</sub>	CE	RME	OE	PMI	E factor	SI	WI	T (°C)	بازده (%)
۱ (این کار)	Hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۷۴/۸۳	۷۳/۳۴	۸۹/۱۳	۳۷/۲۸	۹۷/۹۲	۳۶/۹۹	۳۵/۹۹	۳۵/۶۳	۰	۶۰	۹۸
۲ [۵۵]	[Dsim]H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>الف</sup>	۳۶/۱۸	۴۳/۰۱	۴۲/۱۷	۳۴/۰۸	۹۴/۱۹	۱۶۲/۸۰	۱۶۱/۸۰	۹۷/۱۷	۶۲/۶۹	۵۰	۹۴
۳ [۱۵]	SBISAC <sup>ب</sup>	۷۲/۳۷	۶۵/۸۶	۸۱/۱۹	۶۵/۸۱	۹۰/۹۳	۵۹/۵۶	۵۸/۵۶	۶۴/۰۲	۰	۵۰	۹۱
۴ [۵۶]	[pyridine-SO <sub>3</sub> H]Cl	۳۶/۱۸	۳۴/۰۱	۴۲/۱۷	۳۴/۰۸	۹۴/۱۹	۱۶۲/۸۰	۱۶۱/۸۰	۹۷/۱۷	۶۲/۶۹	۵۰	۹۴
۵ [۵۷]	Picolinaldehyde-melamine copper complex <sup>ب</sup>	۳۶/۱۸	۳۲/۹۲	۳۲/۵۹	۳۲/۹۰	۹۰/۹۵	۷۶/۲۵	۷۵/۲۵	۷۳/۲۱	۰	۵۰	۹۱
۶ [۱۴]	n-FTSA <sup>ج</sup>	۷۲/۳۷	۷۰/۱۹	۷۸/۰۷	۵۷/۹۲	۸۰/۰۳	-	-	-	-	۸۰	۹۷
۷ [۳۴]	HClO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	۶۸/۹۷	۶۵/۵۲	۸۲/۹۱	۶۵/۵۸	۹۵/۰۸	-	-	-	-	۹۰	۹۵
۸ [۱۶]	SBA-Pr-SO <sub>3</sub> H <sup>د</sup>	۶۸/۹۷	۵۸/۶۲	۷۴/۳۷	۵۸/۶۵	۸۵/۰۴	-	-	-	-	۹۰	۸۵
۹ [۱۳]	GSA@MNP <sub>s</sub> <sup>ه</sup>	۶۸/۹۷	۶۲/۰۷	۸۰/۷۶	۶۵/۱۷	۹۴/۴۹	-	-	-	-	۷۸	۹۰
۱۰ [۱۲]	n-ZrSA <sup>و</sup>	۷۴/۸۳	۷۰/۳۴	۸۵/۶۵	۷۰/۴۱	۹۴/۱۰	-	-	-	-	۱۰۰	۹۴
۱۱ [۳۶]	Boehmite-SSA <sup>ز</sup>	۷۴/۸۳	۷۰/۳۴	۸۵/۶۵	۷۰/۴۱	۹۴/۱۰	-	-	-	-	۸۰	۹۴
۱۲ [۵۸]	Pd-Ru-Ni@GO <sup>ح</sup>	۶۳/۹۶	۵۹/۴۸	۷۸/۱۲	۵۹/۴۳	۹۲/۹۲	-	-	-	-	۷۰	۹۳

<sup>الف</sup> Brønsted acidic ionic liquid 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate; <sup>ب</sup> silica-bonded imidazolium-sulfonic acid chloride; <sup>ج</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>@melamine@picolinaldehyde@Cu; <sup>د</sup> nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H; <sup>ه</sup> Sulfonic acid functionalized SBA-15; <sup>و</sup> Glucosulfonic acid immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs; <sup>ز</sup> Nano-zirconia-supported sulfonic acid; <sup>ح</sup> Boehmite silica sulfuric acid; <sup>ح</sup> Highly monodispersed PdRuNi nanoparticles furnished with graphene oxide.

این نتایج امیدوارکننده را می توان به اثرات هم افزایی گروه های اسید سولفونیک تثبیت شده و گروه های آبگریز بر روی سطح کاتالیزور نسبت داد. شایان ذکر است که اکثر روش های گزارش شده برای سنتز یک کاتالیزور سولفون ناهمگن از استفاده از منبع اسید کلروسولفوریک خطرناک، سمی و خورنده رنج می برند. در روش حاضر، ۱،۴-بوتان سولتون به عنوان یک منبع اسید سولفونیک ایمن و آسان استفاده شده است. همچنین، این مطالعه اولین نمونه از استفاده از نانو کاتالیست مغناطیسی سولفون آبگریز برای سنتز چهار جزئی تک ظرفی HHQها است.

واکنش چهار جزئی تک ظرفی بنزالدئید، دیمدون، اتیل استواسات و استات آمونیوم، مجموعه ای از معیارهای سبز [۵۳]، [۵۴] از جمله اقتصاد اتمی (AE)، بازده اتمی (AE<sub>f</sub>)، بازده کربن (CE)، بازده جرم واکنش (RME)، بازده بهینه (OE)، شدت جرم فرآیند (PMI)، ضریب E (E)، شدت حلال (SI)، و شدت آب (WI) محاسبه شد (جدول ۳). همانطور که در جدول ۳ مشاهده می شود، با توجه به مقادیر بالای AE، AE<sub>f</sub>، CE، RME، OE و مقادیر پایین PMI، E، SI و WI، واکنش حاضر یک پروتکل کارآمد، پایدار و سبزتر برای سنتز HHQها است.





شما تیک ۴. یک مکانیسم قابل قبول برای واکنش چهار جزئی تک ظرفی آریل آلدئیدها، دیمدون، اتیل استواسات و استات آمونیوم که توسط Hydrophobic-NBS- $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  کاتالیز می شود.

این روش می تواند به خوبی از محل های اسیدی فعال کاتالیزور با کمک گروه آبریز متصل به سطح کاتالیزور دفع می شود.

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله، یک نانوکاتالیست مغناطیسی سولفون ه ناهمگن جدید حاوی گروه های آبریز (Hydrophobic-NBS- $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )، با موفقیت از طریق تثبیت گروه تری اتوکسی سیلان بر روی  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  سولفون ه شده با ۱،۴-بوتان سولتون سنتز شد. کاتالیزور جدید سنتز شده با تکنیک های مختلف از جمله FT-IR، SEM، TEM، TGA و آنالیز عنصری شناسایی شد. فعالیت کاتالیزوری Hydrophobic-NBS- $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  برای سنتز هانش هگزا هیدروکینولین ها از طریق واکنش های چهار جزئی تک ظرفی انواع آریل آلدئیدها، دیمدون، اتیل استواسات و استات آمونیوم مورد بررسی قرار گرفت. HHQ های مختلف در حضور این کاتالیزور با بازده خوب تا عالی در شرایط بدون حلال سنتز شدند. اثرات هم افزایی گروه های اسید سولفونیک تثبیت شده و گروه های آبریز بر روی سطح کاتالیزور باعث افزایش فعالیت

یک مکانیسم قابل قبول که بر مبنای مقالات چاپ شده قبلی [۵۵، ۵۶] برای سنتز HHQها با استفاده از کاتالیزور Hydrophobic-NBS- $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  می توان ارئه داد، در شما تیک ۴ آورده شده است. در ابتدا، واکنش بین اشکال انولیزه شده دیمدون با آلدئید فعال شده توسط گروه های اسیدی روی کاتالیزور و به دنبال آن از دست دادن آب، منجر به تولید حد واسط I می شود. آمونیاک که از استات آمونیوم آزاد می شود، با بتا-کتواستر فعال شده توسط گروه های اسیدی روی کاتالیزور، واکنش داده و حد واسط II را پس از دست دادن آب ایجاد می کند. پس از آن، واکنش بین مولکولی بین حد واسط فعال شده I که توسط گروه های اسیدی روی کاتالیزور ایجاد شده و حد واسط میانی II، حد واسط III را ایجاد می کند که متعاقباً با توتومریزاسیون به حد واسط IV تبدیل شد. سپس، حمله هسته دوستی درون مولکولی گروه  $\text{NH}_2$  به گروه کربونیل فعال در حد واسط IV، محصول مورد نظر V را پس از دست دادن آب ایجاد می کند. کاتالیزور اسیدی آبریز آزاد شده دوباره وارد چرخه کاتالیزوری می شود. شایان ذکر است که آب تولید شده در طی

10. B. Karaman, A. Bozkurt Int J Hydrog Energy 43, 6229 (2018)
11. Iimura S, Nobutou D, Manabe K, Kobayashi S (2003) Chem Commun 1644.
12. A. Amoozadeh, S. Rahmani, M. Bitaraf, FB. Abadi, E. Tabrizian New J Chem 40, 770 (2016)
13. M. Hajjami, B. Tahmasbi RSC Adv 5, 59194 (2015)
14. A. Amoozadeh, S. Golian, S. Rahmani RSC Adv 5,45974 (2015)
15. AR. Moosavi-Zare, MA. Zolfigol, M, Zarei, A. Zare, J. Afsar Appl Catal A Gen 505, 224(2015)
16. ZG. Mohammadi, AR. Badiei, Y. Khaniania, M. Hadadpour Iran J Chem Chem Eng 29, 1(2010)
17. YH. Liu, J. Deng, JW. Gao, ZH. Zhang Adv Synth Catal 354, 441 (2012)
18. A. Mobaraki, B. Movassagh, B. Karimi Appl Catal A Gen 472, 123(2014)
19. B. Karimi, Mirzaei HM, Mobaraki A Catal Sci Technol 2, 828(2012)
20. T. Okuhara, Chem Rev. 102, 3641(2002)
21. IK. Mbaraka, BH. Shanks J Catal 229, 365(2005)
22. A. Mobaraki, B. Movassagh, B. Karimi, ACS Comb Sci, 16, 352(2014)
- 23 B. Movassagh, L. Tahershamsi, A. Mobaraki Tetrahedron Lett 56,1851 (2015)
24. G. Roma, M. Di Braccio, G. Grossi, F. Mattioli, M. Ghia Eur J Med Chem. 35,1021 (2000)
25. MP. Maguire, KR. Sheets, K. McVety, AP. Spada, AJ. Zilberstein Med Chem 37, 2129(1994)

کاتالیزوری Hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وجود گروه های آبگریز به خوبی مشکل مسمومیت با آب کاتالیزور را در سنتز HHQها به عنوان یک واکنش تولید کننده آب حل کرد. همچنین انتقال مواد اولیه آبگریز را به سایت های اسیدی فعال کاتالیزور تسهیل کرد. راندمان بالا و بازیابی مغناطیسی ساده و استفاده مجدد از کاتالیزور، استفاده از شرایط بدون حلال، بازده خوب تا بالای تولید محصولات، زمان کوتاه واکنش، کمتر شدن تعداد مراحل و هزینه انجام واکنش و روش کار ساده سنتز کاتالیزور، این روش را از نظر زیست محیطی و اقتصادی برای سنتز HHQها مطلوب می کند. علاوه بر این، آنالیز معیارهای سبز برای این پروتکل انجام شد و نتایج مطلوبی بدست آمد. بر اساس مطالعات کتابخانه ای، این مقاله اولین گزارش برای استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی سولفونه شده آبگریز برای سنتز چهار جزئی تک ظرفی HHQها است.

## مراجع

1. J. Clark, D. Macquarrie, Chem. Commun., 853-860 (1998)
2. P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, Catal. Today, 55, 11(2000)
3. J. P. Dacquin, H. E. Cross, D. R. Brown, T. Düren, J. J. Williams, A. F. Lee, K. Wilson, Green Chem., 12, 1383(2010)
4. F. P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T. H. Petchey, J. H. Clark, T. J. Farmer, A. J. Hunt, C. R. McElroy, J. Sherwood, Sustain Chem Process, 4, 1(2016)
5. Y. Hayashi, Chem. Sci., 7, 866(2016)
6. P. Gupta, S. Paul Catal Today 236, 153(2014)
7. B. Karimi, D. Zareyee Org Lett 10,3989(2008)
8. A. Mahajan, P. Gupta Environ Chem Lett 1, (2020)
9. R. Gong, Z. Ma, X. Wang, Y. Han, Y. Guo, G. Sun, Y. Li, J. Zhou RSC Adv 9, 28902 (2019)

41. J. Safari, F. Azizi, M. Sadeghi, *New J Chem.* 39, 1905 (2015)
42. Ş. Beşoluk, M. Kucukislamoglu, M. Zengin, M. Arslan, M. Nebioğlu *Turkish J Chem.* 34, 411 (2010)
43. R. Jahanshahi, A. Khazae, S. Sobhani, JM. Sansano, *New J Chem.* 44, 11513 (2020)
44. R. Jahanshahi, S. Sobhani, JM. Sansano *Chemistry Select*, 5, 10114 (2020)
45. S. Sobhani, R. Jahanshahi *New J. Chem.* 37, 1009 (2013)
46. S. Sobhani, A. Habibollahi, Z. Zeraatkar *Org Process Res. Dev.* 23, 1321 (2019)
47. H. Hosseini-Moghadam, S. Sobhani, JM. Sansano, *ACS Omega* 5, 18619 (2020)
48. S. Sobhani, F. Khakzad, *Appl Organomet Chem.* 31, e3877 (2017)
49. S. Sobhani, M. Honarmand *Appl Catal A Gen* 467, 456 (2013)
50. SJ. Song, ZX. Shan, Y. Jin *Synth Commun* 40, 3067 (2010)
51. A. Kumar, RA. Maurya *Tetrahedron* 63, 1946 (2007)
52. Yarie M, Zolfigol MA, Bayat Y, Asgari A, Alonso DA, Khoshnood A (2016) *RSC Adv* 6:82842.
53. Roschangar F, Sheldon RA, Senanayake CH (2015) *Green Chem* 17:752.
54. Constable DJ, Curzons AD, Cunningham VL (2002) *Green Chem* 4:521.
55. Zare A, Abi F, Moosavi-Zare AR, Beyzavi MH, Zolfigol MA (2013) *J Mol Liq* 178:113.
26. E. Baydar, MG. Gündüz, VS. Krishna, R. Şimşek, D. Sriram, SÖ. Yıldırım, RJ. Butcher, C. Şafak *Res. Chem. Intermed.* 43,7471 (2017)
27. R. Mannhold, B. Jablonka, W. Voigt, K. Schoenafinger, E. Schraven, *Eur J Med Chem.* 27, 229 (1992)
28. LM. Wang, J. Sheng, L. Zhang, JW. Han, ZY. Fan, H. Tian, CT. Qian, *Tetrahedron* 61, 1539 (2005)
29. S. Ko, CF. Yao *Tetrahedron* 62,7293 (2006)
30. R. Surasani, D. Kalita, AD. Rao, K. Yarbaji, KB. Chandrasekhar *J. Fluor. Chem.* 135, 91 (2012)
31. BP. Gangwar, V. Palakollu, A. Singh, S. Kanvah, S. Sharma *RSC Adv* 4, 55407(2014)
32. JL. Donelson, RA. Gibbs, SK. De *J Mol. Catal. A Chem.* 256, 309 (2006)
33. R. Pagadala, S. Maddila, VD. Dasireddy, SB. Jonnalagadda *Catal. Commun.* 45, 148 (2014)
34. M. Maheswara, V. Siddaiah, GLV. Damu, CV. Rao *Arkivoc* 2, 201(2006)
35. SS. Makone, DB. Vyawahare, *Int. J. Chem. Tech. Res.* 5, 1550 (2013)
36. A. Ghorbani-Choghamarani, B. Tahmasbi *New J. Chem.* 40,1205 (2016)
37. PP. Ghosh, P. Mukherjee, AR. Das *RSC Adv.* 3, 8220 (2013)
38. P. Sarnikar, YD. Mane, SM. Survase, BC. Khade *Der Pharma Chem.* 7, 1 (2015)
39. H. Pamuk, B. Aday, F. Şen, M. Kaya *RSC Adv.* 5, 49295 (2015)
40. D. Bandyopadhyay, S. Maldonado, BK. Banik *Molecules* 17, 2643 (2012)

56. A. Khazaei, MA. Zolfigol, AR. Moosavi-Zare, J. Afsar, Zare A, V. Khakyzadeh, MH. Beyzavi Chinese J Catal 34, 1936 (2013)

57. A. Khazaei, M. Mahmoudiani Gilan, N. Sarmasti Appl Organomet Chem 32,:e4151 (2018)

58. T. Demirci, B. Çelik, Y. Yıldız, S. Eriş, M. Arslan, F. Sen, B. Kilbas RSC Adv 6, 76948. (2016)

# Hydrophobic sulfonated iron oxide: A new magnetically recyclable heterogeneous nanocatalyst for the efficient one-pot four-component synthesis of hexahydroquinolines

S. Sobhani\*, T. Yari, R. Jahanshahi

Department of Chemistry, College of Sciences, University of Birjand, Birjand, Iran

**Abstract:** Abstract A new heterogeneous sulfonated magnetic nanocatalyst decorated with hydrophobic tag denoted as hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is successfully synthesized and characterized by different methods such as FT-IR, SEM, TEM, TGA and elemental analysis. The catalyst worked well for the efficient synthesis of hexahydroquinolines (HHQs) via the Hantzsch one-pot four-component reactions under solvent-free conditions. The enhanced catalytic activity of hydrophobic-NBS- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> could be attributed to the synergistic effects of the anchored sulfonic acid groups and hydrophobic tags on the catalyst surface. The presence of hydrophobic tags well circumvents the problem of water-poisoning of acidic sites in the synthesis of HHQs as a water generating reaction and also facilitates the mass transfer of hydrophobic starting materials to the active acidic sites of the catalyst. Using the solvent-free conditions, good to high yields of the products, use of reusable catalyst, short reaction times and simple work-up procedure make this method favorable from the environmental and economic viewpoints for the synthesis of HHQs. This study represents the first example of using a hydrophobic sulfonated magnetic nanocatalyst towards the one-pot four-component synthesis of HHQs.

**Keywords:** Hydrophobic nanocatalyst, Heterogeneous nanocatalyst, Magnetic nanocatalyst, Water generating reactions, Hantzsch synthesis