

ارگانوسیلیکای بر پایه‌ی مایع یونی اصلاح شده با سولفونیک اسید: یک کاتالیست جدید و قابل بازیابی برای واکنش بیگینلی

میثم نوروزی و داود الهامی فر*

دانشگاه یاسوج، گروه شیمی، یاسوج، 75918-74831، ایران

تاریخ دریافت: 1397/3/22 تاریخ پذیرش: 1398/2/18

در این مطالعه یک ارگانوسیلیکای جدید و مؤثر بر پایه مایع یونی اصلاح شده با گروه‌های سولفونیک اسید ($OIL@SO_3H$) تهیه، شناسایی و کاربرد آن در سنتز محصولات بیگینلی تحت شرایط ملایم بررسی شده است. ماده $OIL@SO_3H$ از هیدرولیز و تراکم هم‌زمان پیش‌ماده‌های 1،3-بیس(تری‌متوکسی‌سیلیل)-پروپیل‌ایمیدازولیومیدید و 3-تیو پروپیل تری‌متوکسی سیلان در محیط اسیدی و سپس اکسایش گروه‌های تیول توسط آب اکسیژنه سنتز شد. ساختار کاتالیست $OIL@SO_3H$ با بکارگیری روش‌های مختلف از جمله طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز تفرق انرژی پرتو ایکس (EDX) شناسایی و تایید شد. این کاتالیست به‌طور موفقیت‌آمیزی در تراکم تک‌ظرف بیگینلی آلدیدها با اوره و آلکیل استوآستات تحت شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفت و محصولات مربوطه با بازده و انتخاب‌گری عالی به دست آمدند. علاوه بر این، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد این کاتالیست تحت شرایط واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه این بررسی نشان داد که کاتالیست طراحی شده می‌تواند حداقل چهار بار بازیابی و مورد استفاده قرار گیرد.

ارگانوسیلیکای بر پایه‌ی مایع یونی اصلاح شده با سولفونیک اسید.../جلد دوم، شماره اول، سال

کلید واژه: ارگانوسیلیکا، سولفونیک اسید نیبب سده، حسابیت نامحن، واکنش بیجینی

مقدمه

از طرف دیگر، پیتر بیگینلی، شیمیدان ایتالیایی در سال 1983 برای نخستین بار، واکنش تراکمی سه جزئی آریل آلدیهد، اتیل استوآستات و اوره را به وسیله کاتالیست HCl در حلال اتانول انجام داد. نتیجه این واکنش تهیه مشتق‌های 3،4-دی‌هیدروپیریمیدین-2(1H)-اون بود [17-20]. در سال‌های اخیر مطالعات بسیاری بر روی خواص دارویی و زیستی دی‌هیدروپیریمیدینون‌ها انجام گرفته است که از آن جمله می‌توان به خواص ضدویروس، ضدباکتری و ضدتومور آنها اشاره کرد [20-24]. بنابراین، با کشف خواص دارویی و اثرات زیستی دی-هیدروپیریمیدینون‌ها، سنتز سه جزئی تک مرحله‌ای این دسته از ترکیب‌ها مورد توجه قرار گرفته است. برای انجام واکنش بیگینلی از روش‌های مختلفی استفاده شده است [25-30] که بیشتر این روش‌ها معایبی از جمله زمان واکنش طولانی، مقدار بالای کاتالیست مصرفی، دماهای خیلی بالا و استفاده از حلال‌های آلی دارند. در این تحقیق، برای غلبه بر محدودیت‌های موجود در روش‌های قبل، کاتالیست جدید $OIL@SO_3H$ تهیه و بعد از شناسایی با روش‌های مختلف، کاربرد آن در سنتز مشتقات 3،4-دی-هیدروپیریمیدین-2(1H)-اون از طریق واکنش بیگینلی مورد مطالعه قرار گرفت (شکل 1).

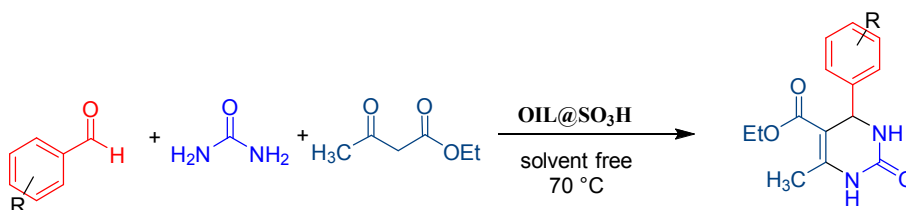
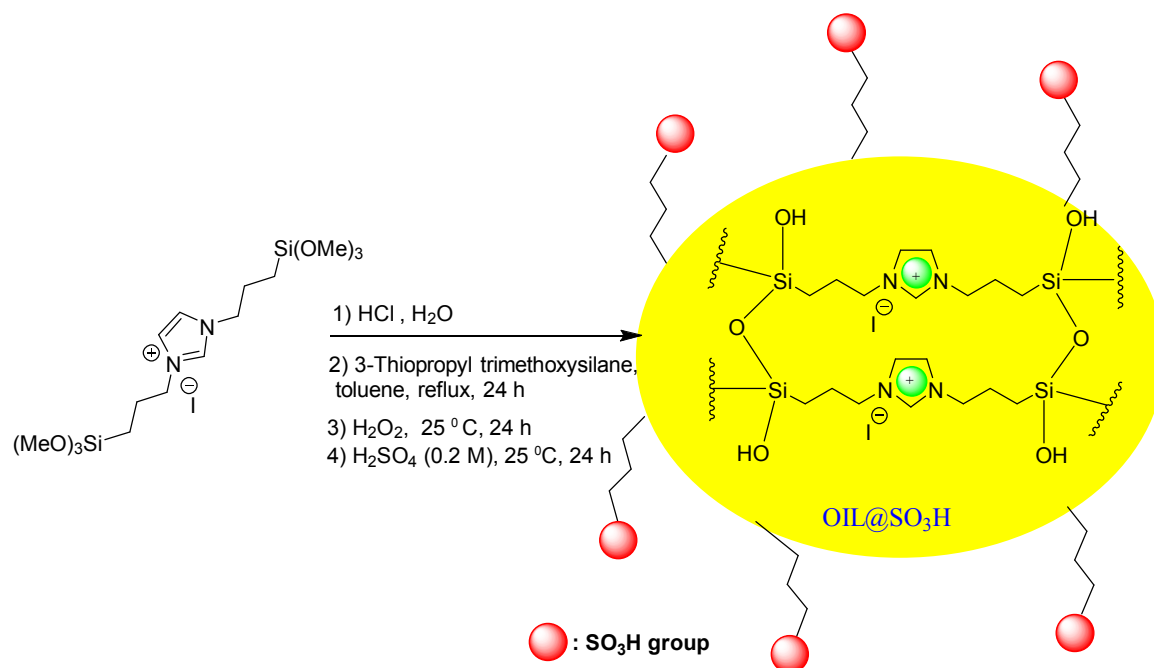
روش‌های تجربی

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

کلیه موادی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است، از شرکت‌های آلدریچ، فلوکا و مرک به صورت خالص خریداری شدند. همه حلال‌ها طبق دستور کارهای استاندارد، خالص‌سازی و خشک شدند. طیف‌های IR با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی FT-IR JASCO-Model 680 و با بکارگیری قرص KBr در محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ثبت شدند. طیف‌های رزونانس مغناطیس هسته توسط دستگاه NMR مدل Bruker ultrasheird با قدرت میدان 9/4 تسلا (400 MHz) در

در طول چند دهه گذشته، مایعات یونی به عنوان یک محیط واکنش جدید و بی‌خطر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. مایعات یونی خواص مطلوب زیادی دارند که از جمله می‌توان به پایداری حرارتی بالا، فشار بخار ناچیز، هدایت الکتریکی مناسب، خاصیت حلال‌گونه خوب، قابلیت تشکیل سیستم‌های دو فازی، داشتن ساختار بلوری مایع، ظرفیت حرارتی بالا، غیر قابل اشتعال بودن، مایع بودن در گستره وسیع دمایی، امتزاج پذیری بالا با آب و حلال‌های مختلف آلی (بسته به نوع کاتیون و آنیون) اشاره کرد [1-7].

از طرف دیگر مایعات یونی تثبیت شده مزایای مایعات یونی و مواد جامد ناهمگن قابل بازیابی را بطور همزمان دارا است. در واقع در این مواد، مایعات یونی مختلف را به‌طور موفقیت‌آمیزی بر روی بسترهای جامد تثبیت می‌کنند و توانایی کاربردی آن‌ها به عنوان کاتالیست یا محیط عمل مورد بررسی قرار می‌گیرد. مایعات یونی اغلب از طریق دو روش شیمیایی و فیزیکی بر روی سطوح جامد تثبیت می‌شوند: در روش اول مایعات یونی با ایجاد پیوند کوئوالانسی طی یک واکنش شیمیایی بر روی سطح جامد قرار می‌گیرند. درحالی‌که در روش دوم، مایعات یونی از طریق برهمکنش‌های هیدروژنی، یونی و غیره در طی مخلوط شدن با سطح جامد، بر روی آن تثبیت می‌شوند [8-14]. تا کنون مواد مختلفی مانند پلیمر، سیلیکا و آلومینا جهت تثبیت مایعات یونی استفاده شده‌اند که در این بین سیلیکا به دلیل ارزان بودن و دسترسی راحت‌تر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. از این رو مواد ارگانوسیلیکای حاوی مایعات یونی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نظیر خاصیت چربی دوستی بالا، پایداری حرارتی و مکانیکی کاربردهای گسترده‌ای در مواد جاذب، کروماتوگرافی، کاتالیست، الکترو شیمی، استخراج فاز جامد، فناوری حسگرها و ذخیره سازی گاز دارند [15 و 16].



شکل 1. سنتز کاتالیست ارگانوسیلیکای حاوی مایع یونی عامل دار شده با گروه‌های سولفونیک اسید ($\text{OIL@SO}_3\text{H}$) و کاربرد آن در انجام واکنش بیگینلی.

حلال‌های DMSO و CDCl_3 در دمای محیط گرفته شدند. تعیین شکل ذرات سنتز شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EM3200 انجام شد. به منظور تایید و شناسایی حضور عناصر سازنده کاتالیست سنتز شده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (EDS) توسط دستگاه EDS Sirius SD استفاده شد. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) توسط دستگاه TG/DTA ساخت شرکت Perkin Elmer در محدوده دمایی 25-800 درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. آنالیز پراش پرتو ایکس در محدوده 10-80 درجه توسط دستگاه پراش سنج اشعه ایکس Philips مدل Pert Pro انجام شد. برای بررسی پیشرفت واکنش و تعیین زمان اتمام واکنش از صفحات کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) حاوی شناساگر UV 254 استفاده شد. از حلال اتیل استات و هگزان نرمال برای تانک حلال TLC استفاده شد.

سنتز ارگانوسیلیکای حاوی مایع یونی عامل دار شده با گروه‌های تیول (OIL@SH)

برای تهیه ماده OIL@SH ، ابتدا مقدار 1 گرم از OIL-I ، درون یک بالن حاوی 10 میلی لیتر تولوئن تقطیر شده، تحت اتمسفر آرگون به هم زده شد تا همگن شود. پس از آن، مقدار 0/12 گرم (0/4 میلی مول) 3-تری اتوکسی سایلایل پروپیل تیول به سیستم تزریق و تحت شرایط رفلکس به مدت 24 ساعت قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، مخلوط به دست آمده توسط تولوئن (2 × 10 ml) و اتانول (3 × 10 ml) شستشو داده شد. در نهایت، ارگانوسیلیکای مورد نظر، پس از خشک کردن پودر روی صافی به مدت 12 ساعت در دمای 100 درجه سانتی‌گراد به دست

حلال‌های DMSO و CDCl_3 در دمای محیط گرفته شدند. تعیین شکل ذرات سنتز شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EM3200 انجام شد. به منظور تایید و شناسایی حضور عناصر سازنده کاتالیست سنتز شده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (EDS) توسط دستگاه EDS Sirius SD استفاده شد. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) توسط دستگاه TG/DTA ساخت شرکت Perkin Elmer در محدوده دمایی 25-800 درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. آنالیز پراش پرتو ایکس در محدوده 10-80 درجه توسط دستگاه پراش سنج اشعه ایکس Philips مدل Pert Pro انجام شد. برای بررسی پیشرفت واکنش و تعیین زمان اتمام واکنش از صفحات کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) حاوی شناساگر UV 254 استفاده شد. از حلال اتیل استات و هگزان نرمال برای تانک حلال TLC استفاده شد.

سنتز ارگانوسیلیکای جدید حاوی مایع یونی 1،3-بیس(تری-متوکسی سایلایل پروپیل) ایمیدازولیوم بدید تحت شرایط اسیدی (OIL-I)

برای این منظور، ابتدا 17/7 گرم (34 میلی مول) مایع یونی 1،3-بیس(تری-متوکسی سایلایل پروپیل) ایمیدازولیوم بدید به بالنی که حاوی 17

9.15 (s, 1H). ^{13}C NMR (100.63 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm), 165, 153, 148, 143, 137, 129, 127, 100, 60, 20.2, 18.2, 15 (جدول 2 ردیف 6).

روش بازیابی کاتالیست OIL@SO₃H در واکنش بیگینلی

برای این منظور، واکنش بین بنزالدهید، اتیل استوآستات و اوره به عنوان واکنش شاهد در دمای 70 °C انتخاب شد. پس از پایان واکنش، به مخلوط حاصل اتانول اضافه شد و کاتالیست از طریق صاف کردن از مخلوط واکنش جدا شد. پس از شستن دوباره کاتالیست با اتانول و خشک کردن، مجدداً به ظرف واکنش با مواد اولیه جدید اضافه شد. این عمل چندین مرتبه تکرار و عملکرد کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که این کاتالیست می‌تواند حداقل چهار مرتبه بازیابی و بدون کاهش چشمگیر در زمان و بازده واکنش مورد استفاده مجدد قرار بگیرد.

بحث و نتیجه‌گیری

ارگانوسیلیکای حاوی مایع یونی از هیدرولیز و تراکم پیش ماده مایع یونی 1،3- بیس (تری‌متوکسی‌سایلایل‌پروپیل)‌ایمیدازولیومیدید تهیه شد و سپس سطح آن با استفاده از 3-تری‌اتوکسی‌سایلایل‌پروپیل تیول اصلاح شد. در مرحله بعد از طریق اکسایش گروه‌های SH به SO₃H توسط آب اکسیژنه، کاتالیست ارگانوسیلیکای بر پایه‌ی مایع یونی اصلاح شده با سولفونیک اسید (OIL@SO₃H) تهیه شد (شکل 1).

تعیین و تایید حضور گروه‌های عاملی متفاوت OIL@SO₃H با استفاده از روش طیف سنجی مادون قرمز FT-IR انجام شد (شکل 2). حضور نوارهای نیز در ناحیه 1100 و 923 cm⁻¹ به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای Si-O-Si می‌باشد. نوارهای جذبی در ناحیه 1570 و 1620 cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C و C=N حلقه ایمیدازولیوم موجود در شبکه سیلیکایی می‌باشند. همچنین در ناحیه 3100 cm⁻¹ گروه‌های C-H حلقه آروماتیک و نوار پهن مشاهده شده در ناحیه 3400 cm⁻¹ حضور گروه‌های O-H مربوط به سطح بستر را تایید می‌کند. نوارهای مربوط به پیوندهای C-N و S=O با گروه‌های سیلیکایی در ناحیه 1050 cm⁻¹ تا 1200 cm⁻¹ همپوشانی کرده است (شکل 2).

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه OIL@SO₃H نشان داد که این نمونه دارای ذرات کاملاً یکنواخت و منظم کروی شکل است که از جمله خصوصیات مواد کاتالیستی با کارایی بالا و مؤثر است (شکل 3).

به منظور تایید و تشخیص حضور عناصر در کاتالیست سنتز شده از آنالیز تفرق انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد. در نمودار مرتبط با این آنالیز پیک‌های مربوط به عناصر S, I, C, N, Si, O به خوبی نشان داده شده است که حضور این عناصر بیانگر تثبیت موفق گروه‌های سولفونیک اسید بر روی بستر ارگانوسیلیکای بر پایه مایع‌یونی است (شکل 4).

پایداری حرارتی گروه‌های عاملی آلی در ارگانوسیلیکای بر پایه مایع‌یونی عامل‌دار شده با سولفونیک اسید در دمای اتاق تا دمای 800

آمد و تحت عنوان OIL@SH نامگذاری شد.

سنتز کاتالیست ارگانوسیلیکای حاوی مایع‌یونی عامل‌دار شده با گروه‌های سولفونیک اسید (OIL@SO₃H)

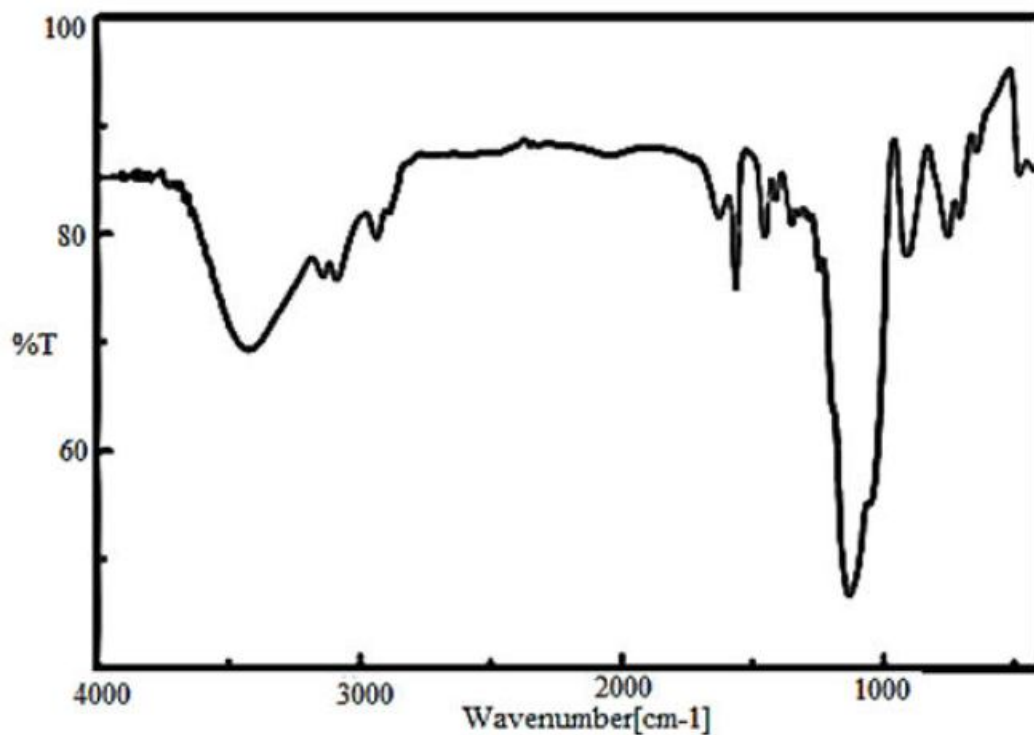
برای این منظور، 1/5 گرم از OIL@SH به بالنی که حاوی 38/7 میلی لیتر آب اکسیژنه 30% بود اضافه و به مدت 24 ساعت در دمای اتاق تحت اتمسفر آرگون به هم زده شد. پس از تکمیل فرایند اکسایش SH به SO₃H توسط آب اکسیژنه، مخلوط حاصل صاف و پس از شستشو با آب و اتانول، محصول به دست آمده در دمای 60 درجه سانتی‌گراد به مدت 12 ساعت قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. ماده نهایی به صورت پودر بود و تحت عنوان OIL@SO₃H نامگذاری شد. در ادامه برای تعیین مقدار بارگیری گروه اسیدی SO₃H بر روی بستر کاتالیست ناهمگن، 5/8 گرم سدیم کلرید در 50 میلی لیتر آب مقطر به طور کامل حل و سپس مقدار 0/05 گرم از نمونه به محلول آب نمک اضافه و به مدت 48 ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. سپس، محلول صاف و قدرت اسیدی آن با دستگاه pH متر اندازه‌گیری گردید. محلول زیر صافی با سود 0/04 نرمال که قبلاً استاندارد شده بود تیتر و بر اساس این آزمایش، مقدار بارگیری سولفونیک اسید روی سطح کاتالیست OIL@SO₃H به میزان 1/95 میلی مول بر گرم به دست آمد [31].

روش عمومی سنتز مشتقات 4,3-دی‌هیدروپیریمیدینون در حضور کاتالیست OIL@SO₃H

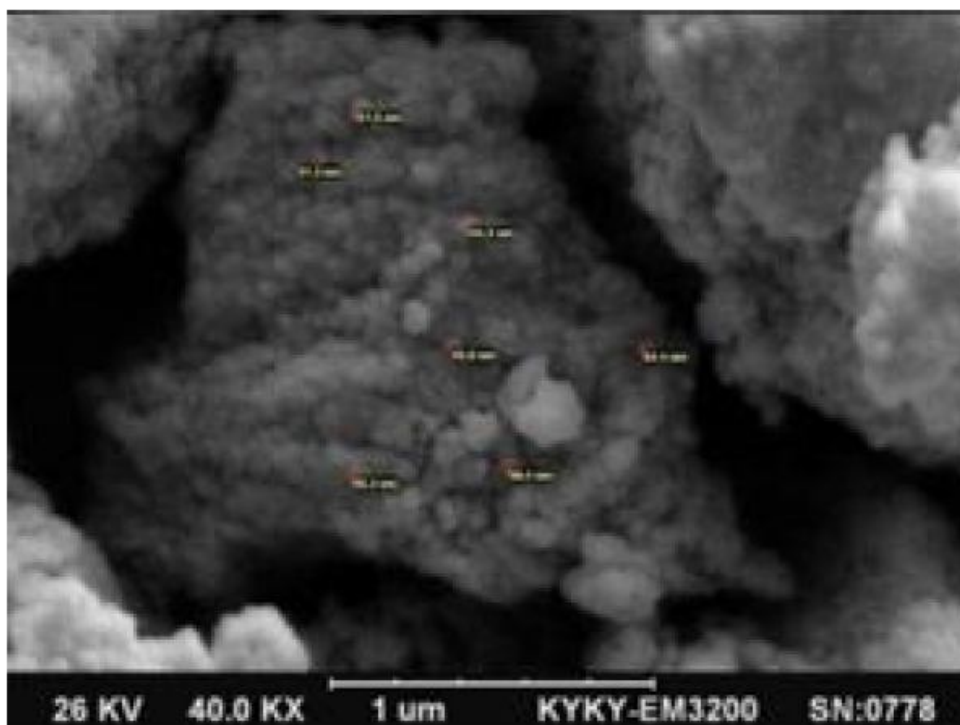
به منظور انجام این واکنش، مقدار 1 میلی‌مول بنزالدهید، 1/5 میلی‌مول اوره، 1 میلی‌مول اتیل استوآستات و 0/03 گرم کاتالیست OIL@SO₃H در ظرف واکنش با هم مخلوط شدند. ظرف واکنش درون حمام روغن در دمای 70 °C قرار گرفت و پیشرفت واکنش با استفاده از TLC دنبال شد. بعد از پایان واکنش، به مخلوط حاصل اتانول داغ اضافه و کاتالیست از طریق صاف کردن از مخلوط واکنش جدا شد. در پایان به منظور خالص‌سازی، خرده یخ به محلول اتانولی اضافه و محصول به صورت رسوب یا بلورهای جامد به دست آمد و از طریق کاغذ صافی جدا و با روش‌های مختلف شناسایی شد. داده‌های طیفی دو مشتق از محصولات واکنش بیگینلی در ادامه آمده است.

Ethyl6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidine-5-carboxylate; M. p.: 201-202 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3243, 3116, 2977, 1694, 1688, 1648, 1463, 1224. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm), 1.15 (t, 3H, $J = 4$ Hz), 2.40 (s, 3H), 4.05 (q, 2H, $J = 4.8$ Hz), 5.20 (s, 1H), 7.23-7.38 (m, 5H), 9.7 (s, 1H), 10.38 (s, 1H). ^{13}C NMR (100.63 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 174, 165, 145, 143, 129, 128, 127, 101, 60, 54, 17, 15$; (جدول 2، ردیف 1).

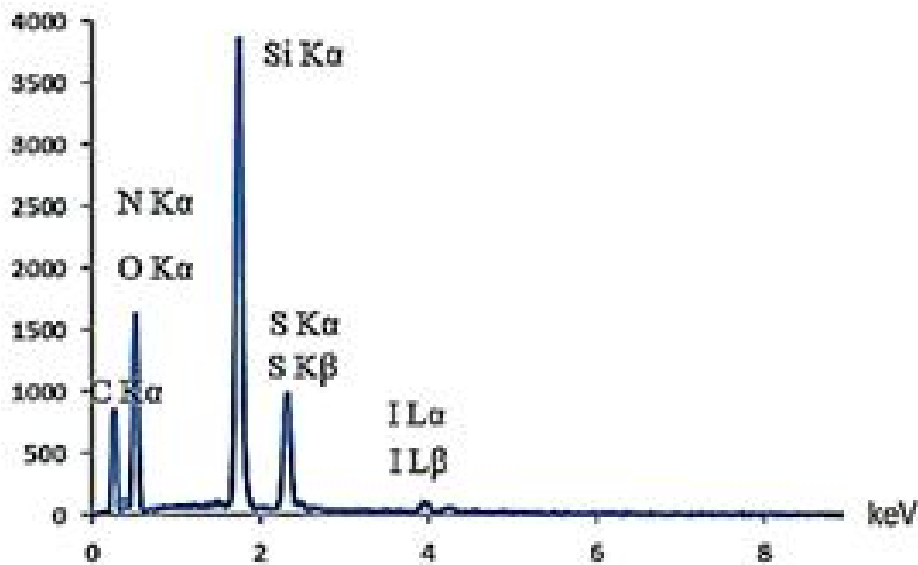
5-Ethoxycarbonyl-4-(*p*-tolyl)-6-methyl-3,4-dihydro-pyrimidin-2(1H)-one; M. p.: 216-217 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3244, 3116, 2997, 1724, 1660, 1459, 1649, 1221. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm), 1.08 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 2.01 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 3.96 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 5.09 (s, 1H), 7.10 (s, 4H), 7.80 (s, 1H),



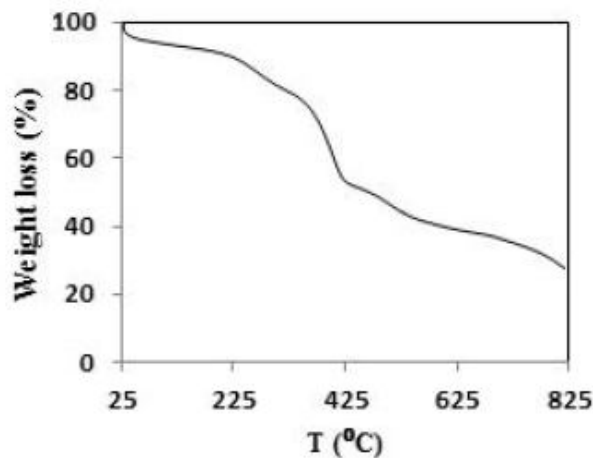
شکل 2. طیف FT-IR کاتالیست OIL@SO₃H.



شکل 3. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاتالیست OIL@SO₃H.



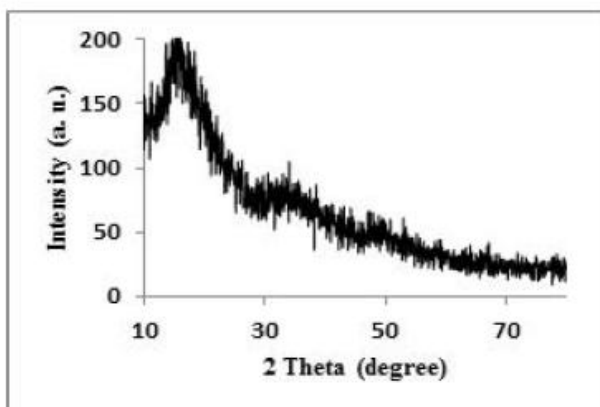
شکل 4. آنالیز تفرق انرژی پرتو ایکس (EDX) کاتالیست OIL@SO₃H.



شکل 5. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) کاتالیست OIL@SO₃H.

پیک پهن در محدوده 18 تا 20 درجه ظاهر شده است که نشان می‌دهد ماده ارگانوسیلیکای به خوبی تشکیل شده است (شکل 6). در ادامه اثر کاتالیستی OIL@SO₃H برای سنتز ترکیبات 3،4-دی‌هیدروپیریمیدین-2(1H)-اُن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا تراکم بین بنزآلدهید (1 میلی‌مول)، اتیل‌استوئات (1 میلی‌مول) و اوره (1/5 میلی‌مول) برای بهینه‌سازی شرایط واکنش انتخاب شد. مخلوطی از سه ماده فوق در حضور مقادیر وزنی مختلفی از کاتالیست در حلال‌های مختلف قطبی و غیر قطبی و همچنین در غیاب حلال و در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول 1 نشان می‌دهد که اگر چه در حلال‌های قطبی و غیر قطبی واکنش تا حدودی مناسب پیش می‌رود (جدول 1، ردیف‌های 1 تا

درجه‌سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل 5). اولین کاهش وزن مشاهده شده زیر دمای 100 درجه‌سانتی‌گراد مربوط به حذف آب و حلال‌های الکلی از روی سطح است. کاهش وزن در حدود دمای 100 تا 300 درجه‌سانتی‌گراد مربوط به تخریب گروه‌های پروپیل سولفونیک اسید و قسمتی از مایعات یونی قرار گرفته بر روی سطح کاتالیست است. کاهش وزن شدید در محدوده دمایی 300 تا 600 درجه‌سانتی‌گراد مربوط به تخریب مایعات یونی است که درون بافت بستر هستند و از دو طرف به اتم‌های سیلیکون شبکه متصل شده‌اند. این آنالیز به همراه آنالیزهای FT-IR و EDX پایداری بسیار خوب گروه‌های عاملی قرار گرفته شده در بدنه این ساختار را تأیید می‌کند. در آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیست OIL@SO₃H یک



شکل 6. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) کتالیست $OIL@SO_3H$.

جدول 1. تعیین بهترین شرایط برای واکنش سمجرتی بین بنزآلدهید، اوره و اتیل استوآستات

ردیف	حلال	دما (درجه‌ی سانتی‌گراد)	کتالیست (گرم)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
1	اتانول	تقطیر برگشتی	0/03	120	50
2	استونیتریل	تقطیر برگشتی	0/03	120	30
3	آب	تقطیر برگشتی	0/03	120	60
4	تولون	تقطیر برگشتی	0/03	120	35
5	-	90	0/03	15	93
6	-	70	0/03	15	93
7	-	70	0/01	30	62
8	-	70	-	150	10
9 ^a	-	70	0/03	15	95

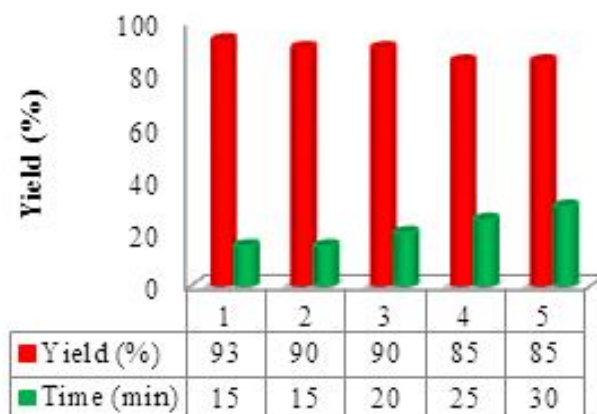
^aبه جای $OIL@SO_3H$ از $BPMO-IL-SO_3H$ به عنوان کتالیست استفاده شد.

در ادامه اثر کتالیستی $OIL@SO_3H$ با ارگانوسیلیکای مزوحفره منظم بر پایه مایع یونی عامل دار شده با گروه‌های سولفونیک اسید ($SO_3H-BPMO-IL$) مقایسه شد [32].

نتیجه حاصل از کتالیست $BPMO-IL-SO_3H$ به دلیل داشتن نانوحفرات منظم از برتری جزیی (حدود دو درصد) برخوردار بود (جدول 1، ردیف 9). این در حالی است که هزینه و مراحل سنتز کتالیست $OIL@SO_3H$ نسبت به $BPMO-IL-SO_3H$ به مراتب کمتر است.

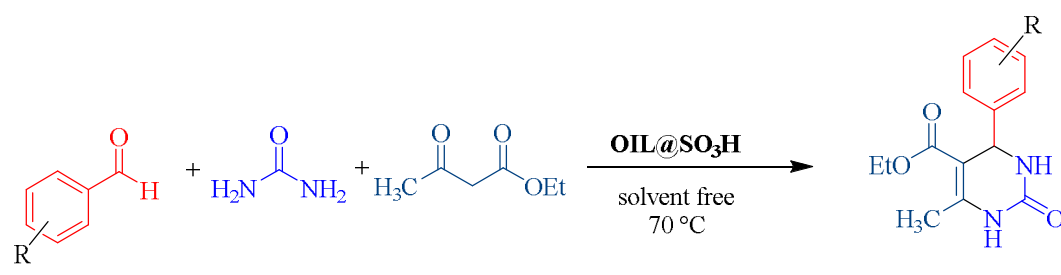
4)، اما بهترین شرایط برای انجام واکنش در غیاب حلال، در دمای 70 درجه سانتی‌گراد و در حضور 0/03 گرم از کتالیست حاصل شد (جدول 1، ردیف 6).

به منظور تأیید اثر کتالیستی $OIL@SO_3H$ استفاده شده، واکنش فوق در غیاب کتالیست نیز دنبال گردید. نتیجه این بررسی نشان داد که پس از گذشت 150 دقیقه واکنش پیشرفت قابل توجهی نداشت و پس از (ردیف 8).



شکل 7. تعداد مراحل بازیابی کاتالیست OIL@SO₃H در واکنش بیگنلی.

جدول 2. سنتز مشتقات دی‌هیدروپیریمیدین‌آون‌هادر حضور OIL@SO₃H در شرایط بدون حلال و دمای 70 درجه سانتی‌گراد



ردیف	R	زمان (دقیقه)	بازده (%)	M.p. بهدست آمده	M.p. گزارش شده [مرجع]
1	H	15	93	201-202	200-202 [33]
2	4-NO ₂	10	95	208-210	206-208 [33]
3	2-NO ₂	10	92	218-220	221 [34]
4	4-Cl	10	85	208-210	210-212 [33]
5	4-OH	25	88	235-238	230-232 [22]
6	4-Me	30	85	212-214	216-217 [22]

- 8) G. Singh, A. Kumar, (2008).
 9) M. Freemantle, Chem. Eng. News. 76 (1998) 32.
 10) P. Suarez, S. Einloft, J. Dullius, R. De Souza, J. Dupont, J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. 95 (1998) 1626.
 11) J.D. Holbrey, K.R. Seddon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2133 (1999).
 12) D.M. Eike, J.F. Brennecke, E.J. Maginn, Green Chem. 5 (2003) 323.
 13) C.P. Mehnert, Chem. Eur. J. 11 (2005) 50.
 14) B. Xin, J. Hao, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 7171.
 15) G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev. 102 (2002) 4093.
 16) A. Wight, M. Davis, Chem. Rev. 102 (2002) 3589.
 17) A. Brown, D.L. Kunze, A. Yatani, Nature 311 (1984) 570.
 18) L.E. Overman, M.H. Rabinowitz, P.A. Renhowe, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 2657.
 19) T.U. Mayer, T.M. Kapoor, S.J. Haggarty, R.W. King, S.L. Schreiber, T.J. Mitchison, Sci. 286 (1999) 971.
 20) İ.S. Zorkun, S. Saraç, S. Çelebi, K. Erol, Biorg. Med. Chem. 14 (2006) 8582.
 21) C.O. Kappe, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 879.
 22) E.H. Hu, D.R. Sidler, U.-H. Dolling, J. Org. Chem. 63 (1998) 3454.
 23) E. Klein, S. DeBonis, B. Thiede, D.A. Skoufias, F. Kozielski, L. Lebeau, Biorg. Med. Chem. 15 (2007) 6474.
 24) O.C. Agbaje, O.O. Fadeyi, S.A. Fadeyi, L.E. Myles, C.O. Okoro, Bioorg. Med. Chem. Lett. 21 (2011) 989.
 25) B. Karimi, A. Mobaraki, H.M. Mirzaei, D. Zareyee, H. Vali, Chem. Cat. Chem. 6 (2014) 212.
 26) G.H. Mahdavinia, H. Sepehrian, Chin. Chem. Lett. 19 (2008) 1435.
 27) R. Gupta, S. Paul, R. Gupta, J. Mol. Catal. A: Chem. 266 (2007) 50.
 28) M.M. Heravi, K. Bakhtiari, F.F. Bamoharram, Catal. Commun. 7 (2006) 373.
 29) J. Xin, L. Chang, Z. Hou, D. Shang, X. Liu, X. Feng, Chem.-A European J. 14 (2008) 3177.
 30) A.K. Bose, S. Pednekar, S.N. Ganguly, G. Chakraborty, M.S. Manhas, Tetrahedron Lett. 45 (2004) 8351.
 31) M. Norouzi, D. Elhamifar, R. Mirbagheri, Z.

لذا در ادامه از OIL@SO₃H استفاده شد.
 پس از به‌دست آوردن شرایط بهینه، آلدئیدهای مختلف حاوی استخلاف‌های الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده در تراکم با اوره و اتیل-استواسات در حضور کاتالیست OIL@SO₃H و در شرایط بدون حلال وارد واکنش شدند. نتایج کلی به‌دست آمده پس از تبلور مجدد در جدول 2 آمده است. بررسی نتایج در جدول 2 نشان می‌دهد که آلدئیدهای حاوی استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده برآحتی در واکنش تراکم بیگینلی در حضور کاتالیست شرکت کرده و محصولات با بازده مطلوب و در زمان‌های کوتاه ایجاد می‌کنند. استخلاف‌های الکترون‌کشنده در موقعیت پارای حلقه آروماتیک باعث تسریع واکنش شده در صورتیکه برای استخلافات الکترون‌دهنده مدت زمان لازم برای انجام واکنش طولانی‌تر شده است.
 به منظور بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیست OIL@SO₃H، از کاتالیست بازیابی شده چهار بار در واکنش بنزآلدئید، اتیل‌استواسات و اوره استفاده شد (شکل 7). پس از استفاده مجدد این کاتالیست مقدار بارگیری اسیدی آن و همچنین بازده و زمان واکنش تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق کاتالیست OIL@SO₃H سنتز شد و با استفاده از روش‌هایی مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، وزن‌سنجی حرارتی و تفرق انرژی پرتو ایکس شناسایی شد. این آنالیزها تثبیت موفق و پایداری واحدهای مایعات یونی و سولفونیک اسید را در بافت کاتالیست تایید کردند. کاربرد کاتالیست مذکور در واکنش بیگینلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی نشان داد که محصولات بیگینلی با بازده بالایی تولید می‌شوند. همچنین این کاتالیست چندین بار بازیابی و مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه یاسوج به دلیل حمایت‌های مالی جهت انجام این پروژه تقدیر و تشکر می‌کنند.

منابع و مراجع

 - 1) M.J. Earle, K.R. Seddon, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1391.
 - 2) T. Welton, Chem. Rev. 99 (1999) 2071.
 - 3) T. Welton, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 2459.
 - 4) R. Sheldon, Chem. Commun. 2399 (2001).
 - 5) C.M. Gordon, Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 101.
 - 6) N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 123.
 - 7) P.N. Tshibangu, S.N. Ndwandwe, E.D. Dikio, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 2.



- 33) C.V. Reddy, M. Mahesh, P. Raju, T.R. Babu, V.N. Reddy, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 2657.
- 34) A. Shaabani, A. Bazgir, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 2575.
- 32) D. Elhamifar, B. Karimi, A. Moradi, J. Rastegar, *Chem. Plus Chem.* 79 (2014) 1147.
- Ramazani, J. *Taiwan Inst. Chem. Eng.* 89 (2018) 234.