

تبدیل ناحیه گزین اپوکسیدها به β - استوکسی الکلها کاتالیز شده با یک کاتالیزگر

انتقال فاز جدید سبز و بازیافت پذیر

ندا عیاشی^۱، مهدی فلاح مهرجردی^{۲،۳}، علیرضا کیاست^{۳*}^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران^۳ مرکز پژوهشی شیمی محیط زیست، دانشگاه پیام نور اردکان، یزد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۰۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۱/۰۶

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۲۳

چکیده

یک روش ملایم و مؤثر جدید برای باز کردن حلقه اپوکسیدها با آنیون استات در حضور مقادیر کاتالیزوری سیلیکات متصل به پلی اتیلن گلیکول استخلاف شده با ۱- متیل ایمیدازولیوم برمید ($\text{SiO}_2\text{-PEG-ImBr}$) به عنوان یک کاتالیزگر انتقال فاز ناهمگن مؤثر در محیط آبی گزارش شده است. β - استوکسی الکل‌های مختلف با راندمان بالا و ناحیه‌گزینی فوق‌العاده، در مدت زمان کوتاهی به دست آمده است. مهم‌ترین مزایای این روش عبارتند از: بهبود راندمان، ناحیه‌گزینی بالا، استفاده از مقادیر کمتری از کاتالیزگر، جداسازی راحت، سادگی بازیافت کاتالیزگر و سازگاری با محیط زیست. کاتالیزگر بازیافت شده حداقل چهار مرتبه دیگر بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیزوری آن قابل استفاده است.

کلمات کلیدی: شیمی سبز، کاتالیزگر انتقال فاز ناهمگن، باز کردن حلقه اپوکسیدها، β - استوکسی الکل‌ها، قابلیت بازیافت.

۱- مقدمه

یکی از راه‌های دستیابی به شیمی سبز، استفاده از آب به عنوان حلال واکنش می‌باشد. به همین دلیل اخیراً بسیاری از سنتزهای آلی در حلال آب مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱-۳]. متأسفانه استفاده از آب به عنوان حلال به دلیل انحلال‌پذیری کم ترکیبات آلی در آن با محدودیت همراه است. استفاده از کاتالیزگرهای انتقال فاز یکی از مهم‌ترین و مؤثرترین راه حل‌ها برای غلبه بر این محدودیت در استفاده از آب است [۴]. استفاده از کاتالیزگرهای انتقال فاز ناهمگن علاوه بر اینکه امکان بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگر را فراهم می‌کند، جداسازی و خالص‌سازی محصول را نیز تسهیل می‌کند [۵].

اپوکسیدها یکی از مهمترین حدواسطها در سنتز ترکیبات آلی به خصوص در سنتز ترکیبات فعال زیستی به شمار می‌آیند [۶]. حلقه اپوکسیدها می‌تواند در واکنش با نوکلئوفیل‌های مختلف مانند آنیون‌های آزید [۷]، تیوسیانات [۸]، سیانید [۹]، نیترو [۱۰]، نترات [۱۱]، آلکوکسی [۱۲] و ... باز شد* و گستره وسیعی از ترکیبات آلی با گروه‌های عاملی مختلف را تولید نمایند.

آنیون استات به دلیل رزونانس و پایداری، قدرت نوکلئوفیلی کمی برای شرکت در واکنش باز کردن حلقه اپوکسیدها دارد. به همین دلیل برای سنتز β -استوکسی الکل‌ها، عمدتاً مقادیر زیاد واکنشگر در حضور کاتالیزگرهای مختلف استفاده شده است [۲۰-۱۳]. اگرچه روش‌های موجود در منابع، هر کدام مزایایی دارند اما بیشتر آنها شامل معایبی چون زمان طولانی، دشواری تهیه و یا نگهداری واکنشگر یا کاتالیزگر، ناحیه‌گزینی کم و راندمان پائین محصولات هستند. بنابراین نیاز به ارائه روشی ساده و مؤثر برای سنتز این ترکیبات همچنان احساس می‌شود.

به دلیل توجه ویژه در توسعه روش‌های ملایم و آسان برای سنتز ترکیبات آلی در محیط آبی با استفاده از کاتالیزگرهای قابل بازیافت، مشتقات پلی اتیلن گلیکول را روی سیلیکاژل [۲۱] و رزین داوکس [۲۲] تثبیت کرده و به عنوان کاتالیزگر در سنتزهای آلی استفاده نموده‌ایم. ما در ادامه تحقیقات خود، اخیراً پلی اتیلن گلیکول استخلاف شده با ۱-متیل ایمیدازولیوم برمید را روی سیلیکاژل تثبیت کردیم و از آن به عنوان کاتالیزگر انتقال فاز در سنتز β -هیدروکسی نیتریل‌ها [۲۳] و ۲،۱-آزیدوالکل‌ها [۲۴] استفاده نمودیم. اکنون می‌خواهیم توانایی این کاتالیزگر را در سنتز β -استوکسی الکل‌ها در اثر حمله نوکلئوفیلی آنیون استات به حلقه اپوکسیدهای مختلف در محیط آبی گزارش نماییم.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی به کار برده شده برای واکنش مورد نظر شامل: ترکیبات استایرن اکسید، فنیل گلاسیسیدیل اتر، ایزوپروپیل - ۳،۲-اپوکسی پروپیل اتر، آلپل - ۳،۲-اپوکسی پروپیل اتر، بوتیل - ۳،۲-اپوکسی پروپیل اتر، سیکلوهگزن اکسید، سیکلواکتن اکسید، سیکلودکن اکسید، سیلیکاژل، آلومینای فعال، کلریدریک اسید، تیونیل کلرید، پلی اتیلن گلیکول - ۶۰۰، پیریدین، سدیم برمید، ۱-متیل ایمیدازول، سدیم استات و کلسیم کلرید بدون نیاز به خالص‌سازی مجدد از شرکت مرک آلمان و سیگما آلدریج خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین، از حلال‌های تولوئن، دی‌کلرومتان، استون، استون‌نیتریل، دی‌اتیل اتر، نرمال هگزان و اتیل استات نیز استفاده شد.

شناسایی محصولات با استفاده از مقایسه خواص فیزیکی و طیف‌سنجی انجام گرفت. طیف‌های IR به صورت فیلم نازک یا قرص KBr با دستگاه FT-IR مدل BOMEM MB-Series 1998 گرفته شد. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ با دستگاه اسپکتروفتومتر 400MHz مدل Bruker Advance DPX در حلال دی‌متیل سولفوکسید گرفته شد. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله TLC مدل polygram SILG/UV 254 دنبال گردید. تمام راندمان‌های گزارش شده، مربوط به راندمان محصولات پس از جداسازی می‌باشد.

۲-۲-۲ روش تهیه کاتالیزگر SiO₂-PEG-ImBr**۲-۲-۲-۱ تهیه سیلیکاکلرید**

در ابتدا سیلیکاژل با استفاده از محلول کلریدریک اسید ۵N به مدت یک ساعت فعال گردید و در دمای ۱۲۰°C خشک شد. به ۲۰ گرم سیلیکاژل فعال و خشک تحت گاز نیتروژن، ۴۵ میلی لیتر تیونیل کلرید اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای محیط همزده شد. پس از تقطیر، تیونیل کلرید اضافی خارج شد و سیلیکاکلرید به دست آمده در یک ظرف دربسته نگهداری گردید [۲۴].

۲-۲-۲-۲ تهیه پلی اتیلن گلیکول مونوبرمید

به ۵۰۰ میلی لیتر تولوئن خشک، ۳۰ گرم پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰ و ۷/۹ گرم پیریدین (۰/۱ مول) اضافه گردید. به محلول حاصل طی ۳۰ دقیقه، ۸ گرم تیونیل کلرید (۰/۰۷ مول) قطره قطره اضافه گردید. محلول حاصل به مدت ۶ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفته و سپس حلال و تیونیل کلرید اضافی توسط تقطیر خارج گردیدند. به باقی مانده مواد در بالن ۳۰ میلی لیتر دی کلرومتان خشک اضافه و برای جذب آب از محیط به سوسپانسیون حاصل، ۱۰ گرم آلومینای فعال اضافه گردید. به منظور فعال سازی آلومینا، ۱۰۰ گرم آلومینا در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. پس از ۵ دقیقه همزدن مخلوط توسط همزن مغناطیسی، مخلوط صاف و حلال آن خارج گردید. در این حالت محصول پلی اتیلن گلیکول مونوکلرید با بازده ۹۰ درصد جداسازی شد. به ۳۰ گرم از پلی اتیلن گلیکول مونوکلرید، ۱۵/۵ گرم سدیم برمید (۰/۱۵ مول) اضافه و مخلوط در حمام روغن در دمای ۱۲۰°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. به مخلوط حاصل، دی کلرومتان خشک اضافه و به خوبی هم زده شد. پس از صاف کردن و تبخیر حلال، پلی اتیلن گلیکول مونوبرمید با بازده ۹۵ درصد جداسازی گردید [۲۵].

۲-۲-۲-۳ تهیه پلی اتیلن گلیکول-۱- متیل ایمیدازولیوم برمید تثبیت شده روی سیلیکاژل (SiO₂-PEG-ImBr)

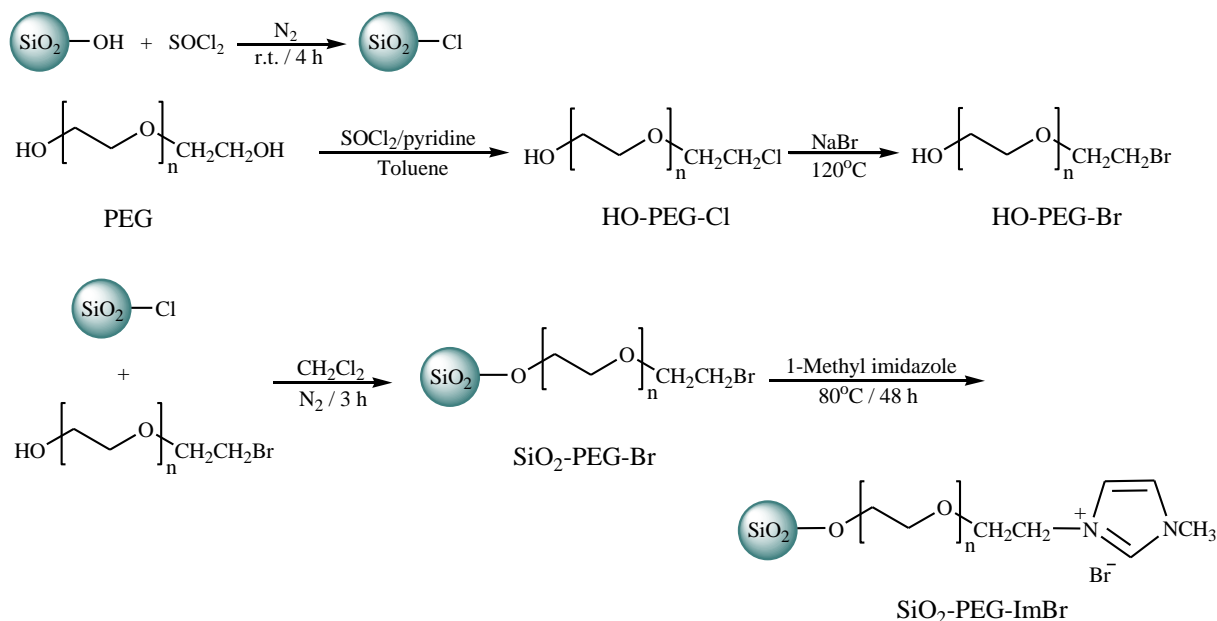
تحت گاز نیتروژن، به سوسپانسیونی از ۱۱ گرم سیلیکاکلرید در ۴۰ میلی لیتر دی کلرومتان خشک، قطره قطره ۵ گرم پلی اتیلن گلیکول مونوبرمید اضافه گردید. مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای محیط و تحت گاز نیتروژن همزده شد. پلی اتیلن گلیکول مونوبرمید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل پس از صاف کردن توسط استون (۳×۲۰ میلی لیتر) به خوبی شستشو گردید. به جامد حاصل ۸/۲ گرم ۱- متیل ایمیدازول (۰/۱ مول) اضافه و مخلوط در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت حرارت داده شد. سپس جامد به دست آمده با اتر (۳×۲۰ میلی لیتر) و سپس استونتریل (۱۰ میلی لیتر) شستشو داده شد و خشک گردید [۲۴].

۲-۳- روش عمومی تبدیل اپوکسیدها به β -استوکسی الکل‌ها در حضور کاتالیزگر SiO₂-PEG-ImBr در آب

در حضور ۰/۲ گرم از کاتالیزگر انتقال فاز Si₂O-PEG-ImBr، ۱ میلی‌مول اپوکسید و ۶ میلی‌مول سدیم استات (۰/۴۹۲ گرم) را در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری حاوی ۵ میلی‌لیتر آب مخلوط کرده و در دمای ۹۰°C همزده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC و در تانک هگزان - اتیل استات با نسبت ۵ به ۱ دنبال شد. پس از اتمام واکنش و رسیدن دمای مخلوط به دمای محیط، به مخلوط ۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و توسط کاغذ صافی صاف گردید. جامدات روی کاغذ صافی با اتر (۳۰ میلی‌لیتر) به خوبی شسته و فاز اتری در یک کیف جداکننده به فاز آبی اضافه شد. فاز آلی پس از جداسازی با کلسیم کلرید خشک شد. با تبخیر حلال، β -استوکسی الکل‌های مربوطه با بازده بالا (۶۴-۷۸ درصد) به دست آمد.

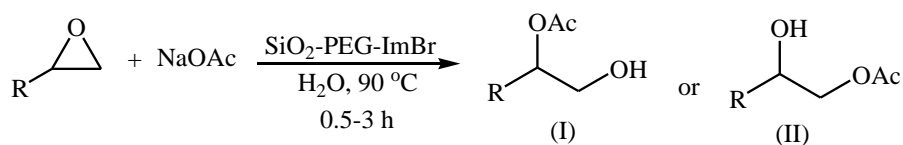
۳- بحث و نتیجه‌گیری

انجام واکنش‌های شیمیایی در سیستم‌های دوفازی آبی - آلی گسترش فراوانی یافته و در این راستا پلی اتیلن گلیکول‌ها با وزن مولکولی پایین به عنوان کاتالیزگر انتقال فاز غیریونی جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. این پلیمرها به علت غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، کاربرد عمومی و آسان و امکان دسترسی تجاری حائز اهمیت هستند. اما پلی اتیلن گلیکول‌های با وزن مولکولی پایین مایع بوده و استفاده از آنها به عنوان کاتالیزگر انتقال فاز به علت ایجاد امولسیون پایدار در واکنش مشکل است زیرا در چنین شرایطی بازیافت پلی اتیلن گلیکول و استفاده مجدد از آن مقرون به صرفه نخواهد بود. لذا در این پروژه بر آن شدیم تا پلی اتیلن گلیکول را از طریق یکی از عامل‌های هیدروکسی انتهایی آن بر روی بستر سیلیکاژل تثبیت کرده و به منظور افزایش توانایی آن در انتقال گونه‌های یونی از فاز آبی به فاز آلی، عامل هیدروکسی انتهایی دیگر آن را به یک سر یونی تبدیل کنیم. به منظور تهیه کاتالیزگر انتقال فاز مورد نظر، ابتدا پس از تهیه سیلیکاکلرید و پلی اتیلن گلیکول مونوبرمید، این دو ترکیب به یکدیگر متصل شدند و با افزایش ۱- متیل ایمیدازول، کاتالیزگر SiO₂-PEG-ImBr تهیه گردید (شکل ۱).

شکل ۱. تهیه کاتالیزگر SiO₂-PEG-ImBr

با توجه به کارایی کاتالیزگر SiO₂-PEG-ImBr در سنتز β- هیدروکسی نیتریل‌ها [۲۳] و ۲،۱- آزدیوالکل‌ها [۲۴] تصمیم گرفته شد که کارایی این کاتالیزگر انتقال فاز در تبدیل اپوکسیدها به β- استوکسی الکل‌ها در فاز آبی بررسی شود. این ترکیبات به نوبه خود دارای کاربردهای متنوعی بوده و در سنتزهای آلی از اهمیت بالایی برخوردارند. روش کلاسیک برای تهیه این ترکیبات شامل باز کردن حلقه پرفشار اپوکسید توسط آنیون مورد نظر در حضور کاتالیزگرهای متعدد می‌باشد. روش‌های گزارش شده در منابع کتابخانه‌ای اگرچه راه را برای سنتز این ترکیبات هموار نموده‌اند، اما عاری از اشکال نمی‌باشند. بر این اساس در این تحقیق سعی شده با استفاده از کاتالیزگر انتقال فاز سنتزی (SiO₂-PEG-ImBr)، ضمن بهبود بازده، افزایش انتخاب‌گری و کاهش زمان واکنش‌ها، واکنش‌ها در حلال ایمن آب انجام شوند.

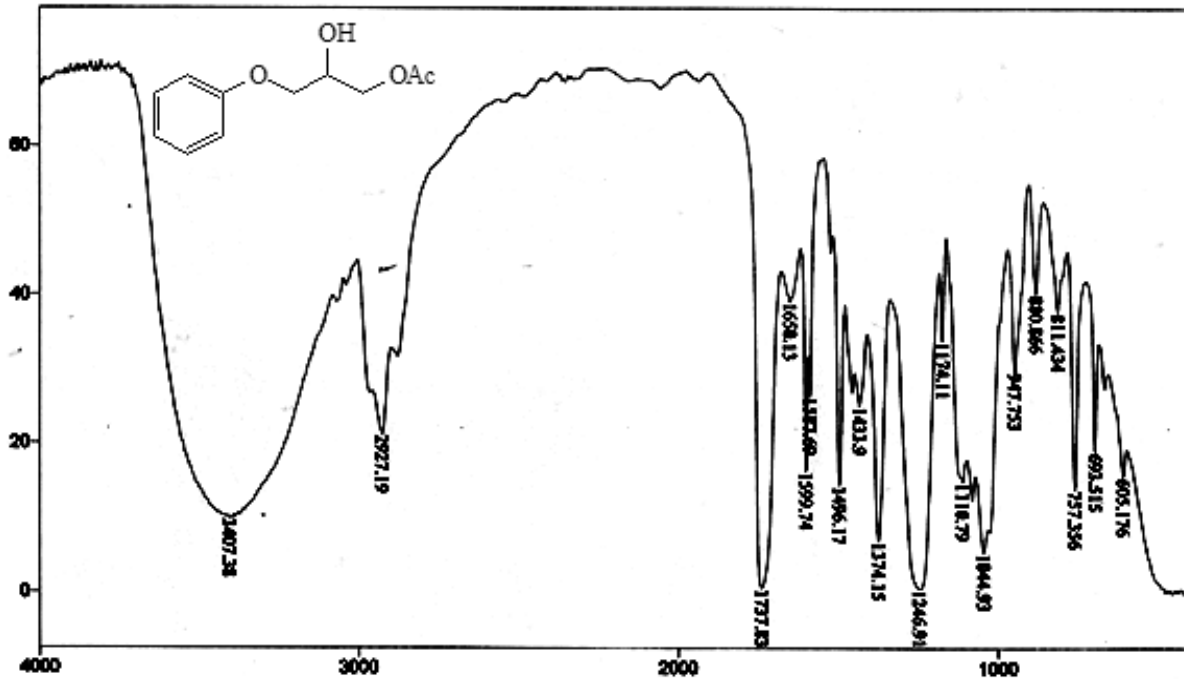
بررسی واکنش باز کردن حلقه اپوکسید فنیل گلاسیدیل اتر با آنیون استات در حضور کاتالیزگر SiO₂-PEG-ImBr در آب نشان داد که برای باز کردن اپوکسید در زمان مناسب و تشکیل محصولات با راندمان خوب، نیاز به ۶ برابر مولی آنیون استات نسبت به اپوکسید و ۰/۲ گرم کاتالیزگر می‌باشد و واکنش باید در دمای ۹۰°C انجام شود. تحت شرایط بهینه، اپوکسیدهای مختلف دارای گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده واکنش داده شد و β- استوکسی الکل‌های مربوطه با راندمان بالا به دست آمد (شکل ۲ و جدول ۱).



64-78%

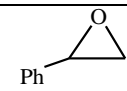
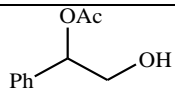
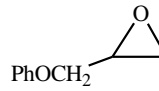
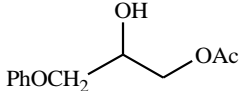
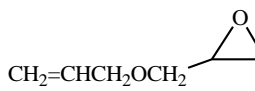
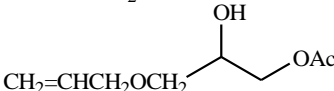
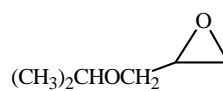
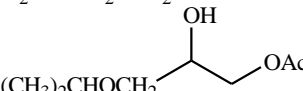
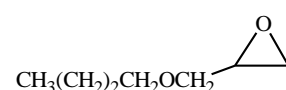
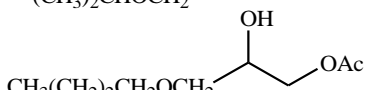
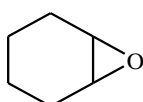
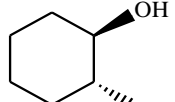
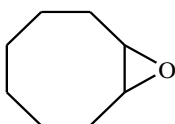
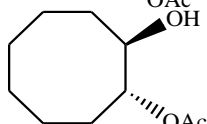
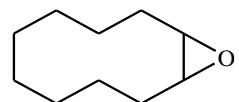
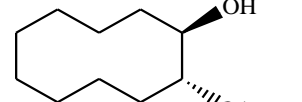
شکل ۲. سنتز ناحیه‌گزین β- استوکسی الکل‌ها در حضور کاتالیزگر انتقال فاز

جهت شناسایی محصولات، علاوه بر بررسی خواص فیزیکی، طیف‌های IR و NMR آنها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. در طیف IR محصولات خالص به دست آمده، پیک پهن مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- در ناحیه $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ نشان-دهنده تشکیل گروه هیدروکسی الکی است. پیک مربوط به گروه کربونیل استات نیز در ناحیه $1750-1700 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است (شکل ۳).



شکل ۳. طیف IR ترکیب ۱- استوکسی- ۳- فنوکسی پروپان-۲-ال

جدول ۱. تهیه β -استوکسی الکل‌ها از اپوکسیدهای مختلف در حضور SiO₂-PEG-ImBr در محیط آبی

ردیف	ماده اولیه	محصول	زمان (ساعت)	راندمان (%)
۱			۰/۵	۷۰
۲			۱	۷۲
۳			۰/۵	۷۵
۴			۱	۷۸
۵			۱	۷۰
۶			۲	۶۴
*۷			۳	۷۰
*۸			۳	۷۱

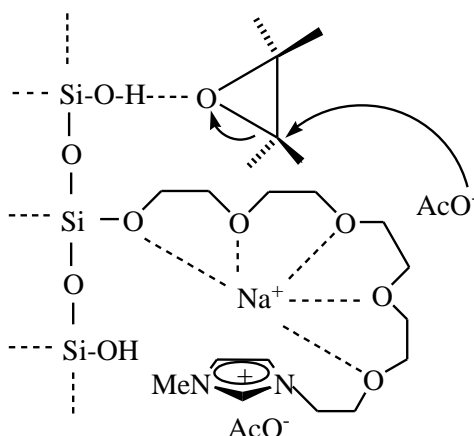
* نسبت مولی این اپوکسیدها به یون استات ۱ به ۷ است.

ناحیه‌گزینی واکنش باز شدن نوکلئوفیلی حلقه اپوکسیدها به مکانیزم واکنش و اثرات الکترونی و فضایی بستگی دارد. در مورد استایرن اکسید (جدول ۱، ردیف ۱)، آنیون استات به کربن با استخلاف بیشتر اپوکسید حمله کرده در حالی که در فنیل گلاسیسیدیل اتر (جدول ۱، ردیف ۲)، حمله نوکلئوفیل به کربن با استخلاف کمتر، محصول مربوطه را حاصل کرده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در مورد اپوکسیدهای دارای گروه‌های الکترون‌کشنده، اثرات فضایی تعیین‌کننده محل حمله نوکلئوفیل به حلقه اپوکسید می‌باشد و به همین دلیل آنیون استات به کربن با استخلاف کمتر حمله کرده است؛ اما در مورد اپوکسیدهای دارای گروه‌های الکترون‌دهنده نظیر استایرن اکسید، اثرات الکترونی ارجحیت دارد و در نتیجه استات به کربن نوع دوم که استخلاف بیشتری دارد، حمله کرده و محصول حاصل از این حمله، تنها محصول واکنش است.

همچنین سیکلوهاگزن اکسید به عنوان نمونه‌ای از اپوکسیدهای حلقوی تحت شرایط بهینه با آنیون استات وارد واکنش گردید. پیگیری واکنش با TLC نشان داد که واکنش پس از ۲ ساعت در دمای محیط به طور کامل به اتمام رسید و ۲- استوکسی سیکلوهاگزانول با راندمان ۶۴ درصد تشکیل گردید. بررسی طیف ¹H-NMR این ترکیب و ثابت کوپلاژ هیدروژن‌های مجاور نشان می‌دهد که محصول به دست آمده دارای فضاگزینی آنتی می‌باشد (³J₁₂ = ۱۵ Hz).

در کاتالیزگر SiO₂-PEG-ImBr، سه واحد مختلف به یکدیگر متصل شده‌اند که هرکدام از آنها نقشی را در تسریع واکنش باز

کردن حلقه اپوکسیدها توسط آنیون استات ایفا می‌کنند. به نظر می‌رسد که واحدهای پلی اتیلن گلیکول، مانند کراون اترها با کاتیون سدیم تشکیل کمپلکس داده و آنیون استات را برای حمله نوکلئوفیلی فعال‌تر می‌کند. واحدهای ۱- متیل ایمیدازولیوم، به کاتالیزگر خاصیت مایع یونی می‌دهد و در کنار واحدهای پلی اتیلن گلیکول، به آن توانایی می‌دهند که بعنوان کاتالیزگر انتقال فاز در واکنش عمل کند. علاوه بر این، گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح سیلیکاژل با تشکیل پیوند هیدروژنی با اکسیژن حلقه اپوکسید، حمله نوکلئوفیل به حلقه و باز شدن آن را سرعت می‌بخشد (شکل ۴).

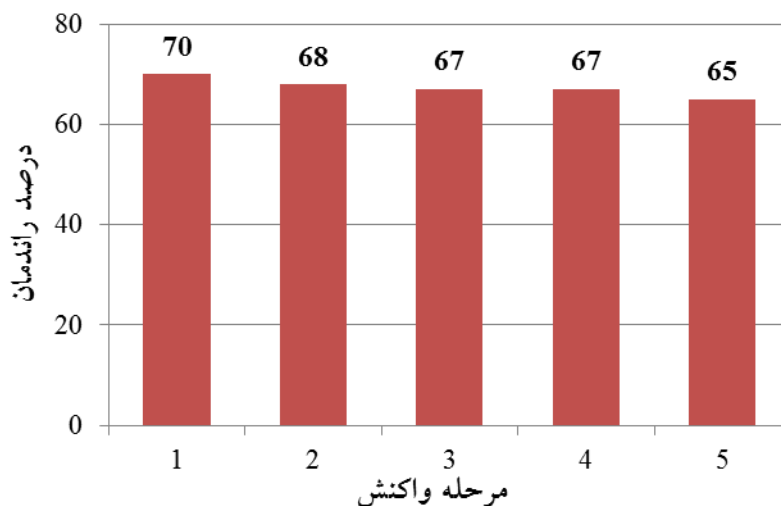


شکل ۴. نقش کاتالیزوری $\text{SiO}_2\text{-PEG-ImBr}$ در واکنش باز شدن حلقه اپوکسید توسط آنیون استات

در تمام واکنش‌ها، محصولات به راحتی با صاف کردن توسط کاغذ صافی از کاتالیزگر جدا گردیدند. به محیط آبی، اتر افزوده شد و فاز آلی که حاوی محصولات است، از فاز آبی جداسازی گردید. به دلیل اهمیت استفاده مجدد از کاتالیزگر در واکنش‌های آلی به ویژه در صنعت، قابلیت بازیافت کاتالیزگر $\text{SiO}_2\text{-PEG-ImBr}$ بررسی گردید. پس از انجام واکنش استایرن اکسید با سدیم استات تحت شرایط بهینه، کاتالیزگر با صاف کردن جداسازی، با آب و متانول شسته و در دمای 70°C خشک شد. سپس کاتالیزگر بازیافتی، ۴ مرتبه دیگر در واکنش مشابه مورد استفاده قرار گرفت. پس از ۳۰ دقیقه، راندمان محصولات در این واکنش‌ها به ترتیب ۷۰، ۶۸، ۶۷، ۶۷ و ۶۵ درصد به دست آمد که نشان می‌دهد در این واکنش، توانایی کاتالیزوری $\text{SiO}_2\text{-PEG-ImBr}$ به مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد (نمودار ۱).

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش، روشی جدید، ساده و مؤثر برای سنتز β -استوکسی الکل‌ها از طریق واکنش باز شدن ناحیه‌گزین حلقه اپوکسیدها توسط آنیون استات در حضور مقادیر کاتالیزوری یک کاتالیزگر انتقال فاز جدید تثبیت شده روی سیلیکاژل در محیط آبی را ارائه می‌دهد. از مزایای روش حاضر می‌توان به سادگی و راحتی شرایط واکنش، ناحیه‌گزینی بالا، جداسازی راحت محصولات، قابلیت بازیافت کاتالیزگر، راندمان بالای محصولات و سازگاری با محیط زیست اشاره نمود.

نمودار ۱. قابلیت بازیافت کاتالیزگر SiO₂-PEG-ImBr

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] C.J. Li, T.H. Chan "Comprehensive organic reactions in aqueous media", John Wiley & Sons, Hoboken, 2nd Ed., (1997).
- [۲] هنرمند، مونس؛ مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، ویژه نامه نخستین سمینار شیمی کاربردی ایران، (۱۳۹۵) ص ۴۱.
- [۳] ملکی، بهروز؛ طیبی، رضا؛ بقایری، مهدی؛ نصرآبادی، زهرا، مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، شماره ۴۳ (۱۳۹۶) ص ۸۱.
- [4] C.M. Starks, C.L. Liotta, M. Halpern "Phase-transfer catalysis", Chapman and Hall, New York, 1st Ed., (1994).
- [5] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **98** (1998) 199.
- [6] E.J. Corey, S. Shibata, R.K. Bakshi, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2861.
- [7] A.R. Kiasat, R. Mirzajani, H. Shalbaf, T. Tabatabaei, M. Fallah-Mehrjardi, *J. Chin. Chem. Soc.* **56** (2009) 594.
- [8] A.R. Kiasat, M. Fallah-Mehrjardi, *Catal. Commun.* **9** (2008) 1497.
- [9] A. Kamal, G.B.R. Khanna, R. Ramu, *Tetrahedron: Asy.* **13** (2002) 2039.
- [10] J.C. Borah, S. Gogoi, J. Boruwa, N.C. Barua, *Synth. Commun.*, **35** (2005) 873.
- [11] B. Tamami, N. Iranpoor, R. Rezaie, *Iran. Polym. J.* **13** (2004) 495.
- [12] G.D. Yadav, S. Singh, *Tetrahedron Lett.* **55** (2014) 3979.
- [13] G. Xie, L. Xu, J. Hu, S. Ma, W. Hou, , F. Tao, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2967.
- [14] N. Iranpoor, I. Mohammadpour-Baltork, F. Shiriny Zardaloo, *Tetrahedron*, **47** (1991) 9861.
- [15] A. Mohammadpour-Baltork, S. Tangestaninejad, H. Aliyan, V. Mirkhani, *Synth. Commun.* **30** (2000) 2365.

- [15] R.-H. Fan, X.-L. Hou, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 4411.
- [16] V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, B. Yadollahi, L. Alipanah, *Tetrahedron*, **59** (2003) 8213.
- [17] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, A.A. Jafari, S. Makarem, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **250** (2006) 237.
- [18] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, S.A. Taghavi, *Catal. Commun.* **8** (2007) 2087.
- [19] E. Alvarez-Manzaneda, R. Chahboun, E. Alvarez, R. Alvarez-Manzaneda, P.E. Muñoz, F. Jiménez, H. Bouanou, *Tetrahedron Lett.* **52** (2011) 4017.
- [20] A.R. Kiasat, M. Zayadi, *Catal. Commun.* **9** (2008) 2063.
- [21] A.R. Kiasat, R. Badri, B. Zargar, S. Sayyahi, *J. Org. Chem.* **73** (2008) 8382.
- [22] A.R. Kiasat, N. Ayashi, M. Fallah-Mehrjardi, *Helv. Chim. Acta*, **96** (2013) 275.
- [23] A.R. Kiasat, N. Ayashi, M. Fallah-Mehrjardi, *J. Iran. Chem. Soc.* **10** (2013) 1175.
- [24] S. Grinberg, E. Shaubi, *Tetrahedron*, **47** (1991) 2895.