

سنتر ناحیه گزین مشتق‌های دی هیدرو بنزوفورو [۲، ۳-b] بنزوفوران از واکنش فنول‌ها و گلی اُکسال با استفاده از یک مایع یونی اسید برونستد

سحر نیرومند، حسین بهمدی*، مهدی پردل، صادق علامه

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

چکیده: واکنش ۲-نفتول و همچنین فنول‌های دارای استخلاف در موضع پارا با گلی اُکسال در حضور مایع یونی اسید برونستد، ۱-(۴-سولفونیل بوتیل) پیریدینیوم هیدروژن سولفات $[Py(CH_2)_4SO_3H][HSO_4]$ به عنوان کاتالیست مورد مطالعه قرار گرفت. نوع حلال، مقدار کاتالیست، دما و زمان بر روی بازده واکنش بررسی شد و مشخص شد که شرایط بهینه برای این واکنش، شرایط بدون حلال، مقدار ۵٪ مولی مایع یونی نسبت به گلی اُکسال، دمای $80^\circ C$ و زمان حدود یک ساعت می باشد. در این شرایط فراورده‌ها با بازده حدود ۸۰٪ به دست آمدند. فراورده‌های به دست آمده، با روش‌های گوناگون طیف بینی مانند $FT-IR$ ، $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ و همچنین مقایسه نقطه ذوب آن‌ها با مقدارهای گزارش شده، شناسایی شدند. نتیجه‌ها طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای نشان می‌دهد که از بین دو ایزومر محتمل با ساختار استالی و اتری، تنها فراورده با ساختار استالی تولید می‌شود.

کلمات کلیدی: سنتر ناحیه گزین؛ ۱۰b، ۵a-دی هیدرو بنزوفورو [۲، ۳-b] بنزوفوران؛ مایع یونی؛ فنول‌ها؛ گلی اُکسال.

KEYWORDS: Regioselective Synthesis; 5a, 10b-Dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran, Ionic Liquid; Phenols; Glyoxal.

مقدمه:

که در آن بین دو حلقه بنزنی ممکن است اتصالات استالی یا اتری وجود داشته باشد (شکل ۱). روستال^۲ واکنش *p*-کرزول را با گلی اُکسال در حلال استیک اسید و در حضور سولفوریک اسید به عنوان کاتالیست و همچنین در حلال بیس ۲-(اتوکسی اتیل) اتر به عنوان حلال و *p*-تولون سولفونیک اسید به عنوان کاتالیست انجام داد [۴]. در حلال استیک اسید و در حضور سولفوریک اسید به عنوان کاتالیست، فراورده با بازده بیش‌تری تولید شد. وی به اشتباه، ساختار اتری (B) را برای فراورده‌ی خود پیشنهاد داد. واکنش فنول‌های دارای استخلاف در موضع پارا و همچنین ۲-نفتول با گلی اُکسال و یا گلی اُکسال بی سولفیت در شرایط گوناگون مانند در حلال استیک اسید و کاتالیست سولفوریک اسید [۴-۶]، در فرمیک اسید به عنوان حلال و کاتالیست [۷، ۸]،

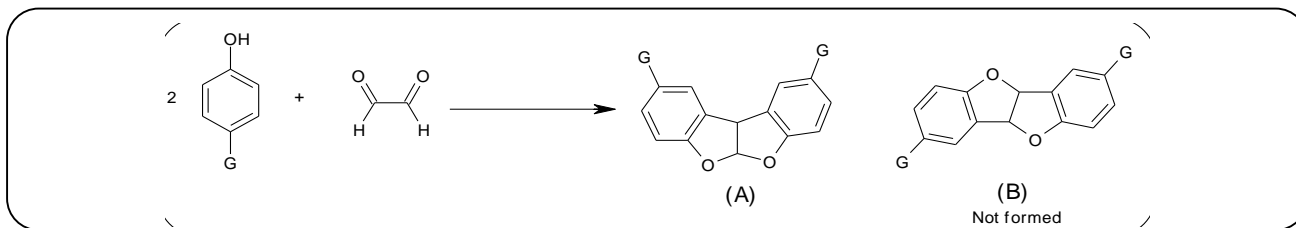
در اثر واکنش فنول با گلی اُکسال که کوچک‌ترین دی آلدئید می‌باشد، رزینی ایجاد می‌شود که بین هسته‌های فنولی، پل‌های اتری و یا اتصال‌های استالی قرار دارد. چون در این واکنش، فنول به عنوان منومر سه‌عاملی و گلی اُکسال به عنوان یک منومر چهار عاملی می‌تواند عمل کنند، یک پلیمر شبکه‌ای و غیر قابل حل تولید می‌شود [۱]. ماراویگنا^۱ واکنش دی فنول‌ها با گلی اُکسال را با استفاده از اسیدهای گوناگون به عنوان کاتالیست بررسی نمود و نشان داد که تری فلورو استیک اسید می‌تواند به عنوان کاتالیست مناسب، پلیمرهای نردبانی با اتصال‌های استالی را ایجاد کند [۲، ۳]. واکنش گلی اُکسال با فنول‌های دارای استخلاف در موضع پارا، پلیمر ایجاد نمی‌کند و به جای آن فراورده‌های دیمری را ایجاد می‌کند

*عهده دار مکاتبات

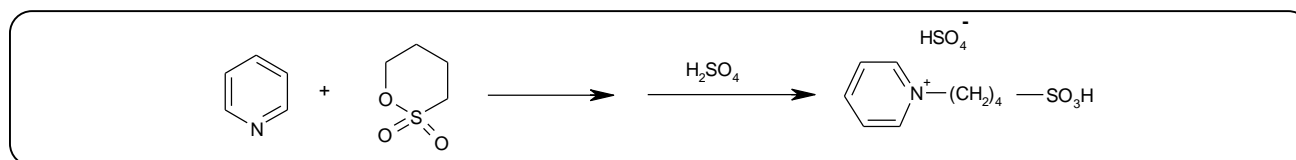
+E-mail: behmadi@mshdiau.ac.ir, hos_behmadi@yahoo.com

(۱) Maravigna

(۲) Rosenthal



شکل ۱- واکنش ناحیه گزین گلی اکسال و فنول های دارای استخلاف در موضع پارا.



شکل ۲- روش تهیه مایع یونی ۱- (۴-سولفونیل بوتیل)پیریدینیوم هیدروژن سولفات.

با توجه به این که مشتق های بنزوفوران ویژگی های سودمند گوناگون مانند: ضد باکتری [۱۸]، ضد اکسندگی [۱۹]، ویژگی های نوری غیر خطی [۲۰]، کاربرد به عنوان لیگاند برای تهیه کمپلکس [۸] و ... را دارا هستند، گسترش و ارایه روش های سنتزی کارآمد، برای سنتز مشتق های دی هیدرو بنزوفورو [۲، ۳-b] بنزوفوران از اهمیت بالایی برخوردار می باشد. به همین خاطر در این کار پژوهشی تلاش شده است تا مشتق های دی هیدرو بنزوفورو [۲، ۳-b] بنزوفوران با استفاده از واکنش فنول ها با گلی اکسال در حضور مایع یونی اسید برونستد، ۱- (۴-سولفونیل بوتیل)پیریدینیوم هیدروژن سولفات $[\text{Py}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$ به عنوان یک کاتالیست اسیدی سبز، تهیه شوند.

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

همه مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص سازی بیش تر، مورد استفاده قرار گرفتند. مایع یونی اسید برونستد ۱- (۴-سولفونیل بوتیل)پیریدینیوم هیدروژن سولفات $[\text{Py}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$ توسط روش ارایه شده در مقاله های سنتز شد [۱۷]. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) توسط صفحه های شیشه ای پوشیده شده با سیلیکاژل ۶۰ و مخلوط حلال n-هگزان/اتیل استات (۲:۸) بررسی شد. طیف FT-IR ترکیبها به صورت قرص KBr توسط دستگاه Bruker Tensor 27

در حلال استیک اسید و کاتالیست متان سولفونیک اسید [۶] و در تری فلورو استیک اسید به عنوان حلال و کاتالیست [۹] بررسی شده است. همچنین کیتو^۱ واکنش ۲- نفتول با گلی اکسال را در محیط بازی انجام داد [۱۰، ۱۱].

در سال های اخیر استفاده از مایع های یونی اسیدی در سنتزهای آلی [۱۲]، الکتروشیمی [۱۳]، جداسازی مواد [۱۴] و زمینه های گوناگون دیگر مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. وارد کردن گروه های سولفونیک اسید (SO_3H) در ساختار مایع های یونی باعث می شود که قدرت اسیدی و همچنین حلالیت آن ها در آب و سایر حلال های قطبی افزایش یابد [۱۶، ۱۷]. بنابراین این گونه مایع های یونی می توانند به عنوان کاتالیست های اسیدی مؤثر در سنتزهای آلی که در محیط اسیدی انجام می شوند، به جای اسیدهای کلاسیک معدنی به کار روند [۱۶، ۱۲]. یکی از مایع های یونی اسید برونستد مناسب، ۱- (۴-سولفونیل بوتیل)پیریدینیوم هیدروژن سولفات $[\text{Py}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$ می باشد که به سادگی از واکنش پیریدین با ۱،۴-بوتان سولتون به دست می آید (شکل ۲). این مایع یونی افزون بر قدرت اسیدی مناسب، نسبت به اسیدهای معدنی کلاسیک نظیر سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید و هیدروکلریک اسید برتری های زیادی مانند: نداشتن خوردگی زیاد، سادگی جداسازی و استفاده دوباره، ثابت دی الکتریک بالا، تولید نکردن بخار و گازهای آلاینده را دارد و بنابراین می تواند به عنوان یک کاتالیست اسیدی سبز در سنتزهای آلی استفاده شود.

(۱) Kito

(۲) Antioxidant

(۳) Nonlinear Optical Properties

FT-IR (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3620 (O-H); 3127, 3064 (C-H); 11622, 1601, 1553, 1513, 1468 (C=C); 1218, 1176 (C-O); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.26 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz), 7.38 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.46 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.49 (d, 2H, $J = 9$ Hz), 7.62 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.87 (d, 1H, $J = 9$ Hz), 7.92 (d, 1H, $J = 9$ Hz), 7.93 (s, 1H, furan), 7.98 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 8.01 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 8.05 (d, 1H, $J = 9$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 110.90, 112.71, 114.57, 117.51, 123.30, 121.63, 122.97, 123.85, 124.84, 124.89, 1126.88, 126.90, 127.21, 128.33, 128.40, 128.76, 129.13, 130.79, 130.87, 134.13, 144.01, 152.09, 154.16; Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C, 85.14; H, 4.55; Found: C, 85.33; H, 4.43.

نتیجه ها و بحث

برای بهینه سازی شرایط واکنش، ابتدا p -کرزول (۴-متیل فنول) با گلی اکسال در شرایط گوناگون واکنش داده شد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده که در جدول ۱ آورده شده است، شرایط بهینه برای انجام واکنش، شرایط بدون حلال، مقدار ۵٪ مولی از کاتالیست مایع یونی نسبت به گلی اکسال، زمان حدود یک ساعت و دمای 80°C می باشد (ردیف ۱۱).

واکنش مشتق‌های دیگر فنول و همچنین ۲-نفتول در شرایط بهینه با گلی اکسال انجام شد که نتیجه‌های آن‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، این واکنش به نوع استخلاف‌های روی حلقه فنولی، خیلی وابسته بوده و با فنول‌های دارای استخلاف الکترون کشنده (ردیف ۱۰) انجام نمی شود. اگر به جای فنول‌ها از ۱- نفتول استفاده شود، چون ۱- نفتول چندین موضع فعال برای واکنش جانشینی الکتروفیلی دارد، مخلوطی از فراورده‌ها تولید می‌شود که جداسازی آن‌ها امکان پذیر نبود، ولی این واکنش با ۲- نفتول خیلی سریع منجر به تولید فراورده شد. افزون بر این، ۳- هیدروکسی - ۲ - نفتوئیک اسید که دارای استخلاف الکترون کشنده کربوکسیلیک اسید می‌باشد با گلی اکسال واکنش می‌دهد (ردیف ۹) و فراورده مورد نظر را تولید می کند درحالی که ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید با گلی اکسال واکنش نمی دهد.

با توجه به مکانیسم واکنش (شکل ۳)، هر چقدر چگالی الکترون روی ترکیب آروماتیک بیش‌تر باشد، ساده‌تر واکنش جانشینی الکتروفیلی روی حلقه فنولی صورت می‌گیرد، همچنین OH فنولی آن نوکلئوفیل تر بوده و آسان‌تر می‌تواند به کربن گروه کربونیل گلی اکسال حمله نماید.

اندازه گیری شد. همچنین طیف‌های $^{13}\text{C NMR}$ ، $^1\text{H NMR}$ و در حضور تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد درونی، توسط دستگاه Bruker 300 DRX Avance اندازه‌گیری شد.

روش عمومی تهیه مشتقات ۱۰b، ۵a-دی هیدرو بنزوفورو [۲, ۳-b] بنزوفوران^۱

در یک بالن ۲۵ میلی لیتری مجهز به مبرد و همزن، مقدار ۵۰ میلی مول فنول، (۲۶ میلی مول، ۳ میلی لیتر) محلول آبی ۴۰٪ گلی اکسال و (۵ درصد مولی نسبت به گلی اکسال یعنی ۱/۳ میلی مول، ۰/۴ گرم) مایع یونی ریخته و در دمای 80°C گرما داده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش سرد شده و با ۱۰ میلی لیتر اتانول هم‌زده می‌شود. رسوب را صاف کرده و زیر صافی برای بازیابی کاتالیست نگه داشته می‌شود. رسوب را در آن در دمای 100°C خشک شد، برای خلص سازی بیش‌تر می‌توان رسوب را در تتراهیدروفوران (THF) نوبلور کرد.

بازیابی کاتالیست مایع یونی اسید برونستد

از آنجایی که کاتالیست مایع یونی در حلال‌های قطبی مانند آب، متانول و اتانول حل می‌شود، زمانی که فراورده واکنش با اتانول شسته می‌شود مایع یونی از فراورده جدا شده و در اتانول حل می‌شود. برای جداسازی کاتالیست مایع یونی از محلول اتانول، این محلول را دو مرتبه و هر بار با ۵ میلی لیتر دی اتیل اتر شسته و دکانته می‌شود. محلول اتانول در دمای 60°C به آرامی تبخیر می‌شود تا مایع یونی باقی بماند.

تهیه ۱- (نفتو[۲, ۱-b] فوران-۱-ایل) نفتالن-۲-آل^۲ (ترکیب F)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتر دارای مبرد و همزن مغناطیسی، (۳/۱ g، ۱۰ mmol) ترکیب (A)، ۴۰ mL استیک اسید و ۲ mL سولفوریک اسید ریخته و دو ساعت بازروانی می‌شود. پس از سرد شدن مخلوط واکنش تا دمای اتاق، رسوب تشکیل می‌شود. رسوب صاف شد و پس از شستن آن با اتانول، در آن و در دمای 100°C خشک شد. ۲/۶ گرم بلورهای زرد کم رنگ با بازده ۸۴٪ و نقطه ذوب $188-186^\circ\text{C}$ به دست آمد.

(۱) 1-(Naphtho[2,1-b]furan-1-yl)naphthalen-2-ol

(۲) 5a, 10b-Dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran

جدول ۱- واکنش *p*-کرزول (۱/۰ مول) با گلی اکسال (۵/۰ مول) در شرایط گوناگون.

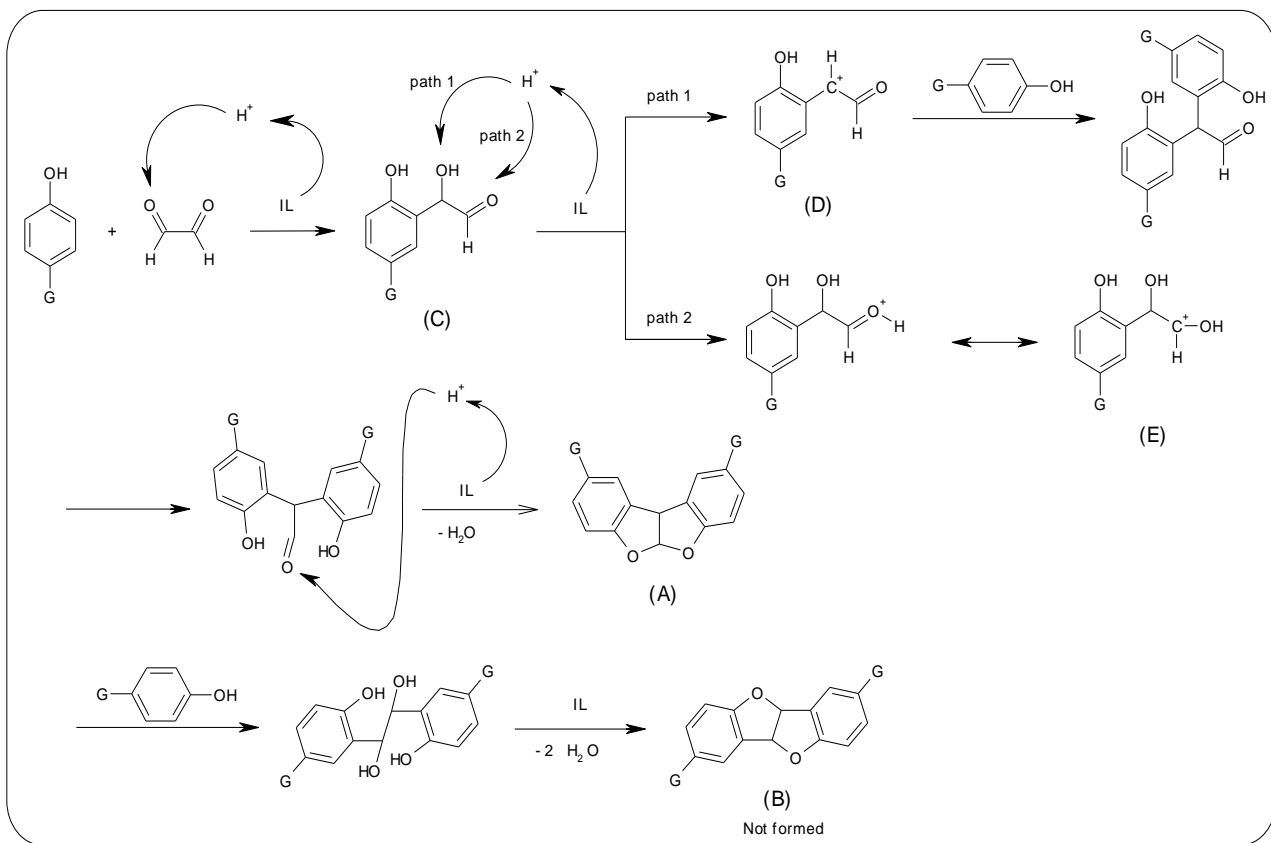
مرجع	بازده (%)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	مقدار کاتالیست	مقدار حلال	کاتالیست	حلال	دی آلدئید	ردیف
[۵]	۵۳	۶۰	۳۰	۲۰ mL	۱۰۰ mL	H ₂ SO ₄	HOAc	گلی اکسال	۱
[۶]	۵۳	۹۰	۹۰	۴۵ mL	۱۵۰:۷۵ mL	H ₂ SO ₄	HOAc:H ₂ O	گلی اکسال بی سولفیت	۲
[۶]	۸۶	۶۰	۳۵	۳۰ mL	۱۰۰ mL	CH ₃ SO ₃ H	HOAc	گلی اکسال	۳
	۶۳	۶۰	۳۵	۰/۴ gr	۱۰۰ mL	IL	HOAc	گلی اکسال	۴
	۷۰	۶۰	۸۰	۰/۴ gr	۱۰۰ mL	IL	HOAc	گلی اکسال	۵
	۳۰	۶۰	رفلاکس	۰/۴ gr	۱۰۰ mL	IL	اتانول	گلی اکسال	۶
	۴۳	۶۰	رفلاکس	۰/۴ gr	۱۰۰ mL	IL	استونیتریل	گلی اکسال	۷
	ناچیز	۶۰	۸۰	-	-	-	-	گلی اکسال	۸
	۴۵	۶۰	۸۰	۰/۲ gr	-	IL	-	گلی اکسال	۹
	۴۰	۶۰	۴۰	۰/۴ gr	-	IL	-	گلی اکسال	۱۰
	۸۵	۶۰	۸۰	۰/۴ gr	-	IL	-	گلی اکسال	۱۱
	۸۷	۶۰	۸۰	۰/۵ gr	-	IL	-	گلی اکسال	۱۲
	۸۵	۶۰	۱۰۰	۰/۴ gr	-	IL	-	گلی اکسال	۱۳

جدول ۲- واکنش مشتق‌های فنولی دارای استخلاف در موضع پارا و نفتول‌ها با گلی اکسال در حضور ۵٪ مایع یونی به عنوان کاتالیست در دمای ۸۰°C.

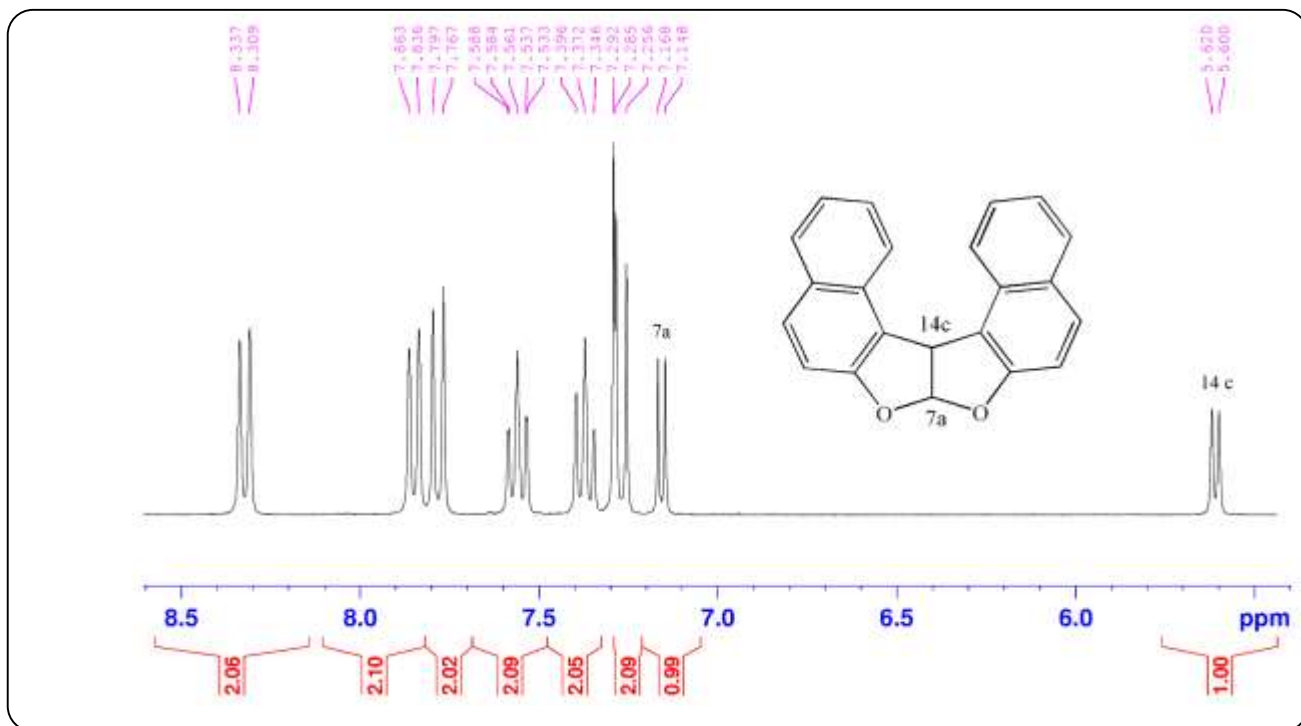
مرجع	بازده (%)	نقطه ذوب (°C) مراجع	نقطه ذوب (°C)	بازده بدست آمده (%)	زمان (دقیقه)	فنول	ردیف
[۵]	۵۳	۱۹۴-۱۹۵	۱۹۵-۱۹۶	۸۵	۶۰	<i>p</i> -کرزول	۱
[۶]	۸۳	۲۳۳-۲۳۴	۲۳۳-۲۳۵	۸۸	۶۰	۳، ۴-دی متیل فنول	۲
[۲۱]	۵۶	۲۵۰-۲۵۱	۲۵۰-۲۵۲	۷۵	۶۰	۲، ۴-دی متیل فنول	۳
[۶]	۸۰	۲۵۵-۲۵۶	۲۵۳-۲۵۴	۷۸	۶۰	۴-کلرو-۳-متیل فنول	۴
[۵]	۲۸	۲۳۴-۲۳۶	۲۳۴-۲۳۶	۶۸	۶۰	۴-کلرو فنول	۵
[۶]	۲۹	۲۵۵-۲۵۶	۲۵۶-۲۵۸	۵۴	۱۲۰	۴-برمو فنول	۶
[۲۲]	۱۱	۱۷۷-۱۷۷/۵	۱۷۷-۱۷۸	۶۵	۶۰	۴-متوکسی فنول	۷
[۵]	۷۹	۲۳۶/۵-۲۳۸	۲۳۸-۲۴۰	۹۵	۳۰	۲-نفتول	۸
[۸]	۶۰	۲۱۰-۲۲۰	۲۱۸-۲۱۶	۷۰	۶۰	۳-هیدروکسی-۲-نفتوئیک اسید	۹
				-	۲۴۰	۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید	۱۰

این دو فراورده را به راحتی می‌توان توسط طیف بینی ¹H NMR تشخیص داد. در طیف ترکیب اتری (ترکیب A) به علت تقارن هر دو اتم هیدروژن آلیفاتیک، یکسان بوده و باید به صورت یک پیک یکتایی در حدود δ = ۶/۴ ppm ظاهر شوند. در حالی که در ساختار استالی (ترکیب B) این دو هیدروژن هم ارز نبوده و باید به صورت دو پیک مجزا و دوتایی ظاهر شوند. در شکل (۴) طیف ¹H NMR ترکیب به دست آمده از واکنش ۲-نفتول و گلی اکسال نشان داده شده است.

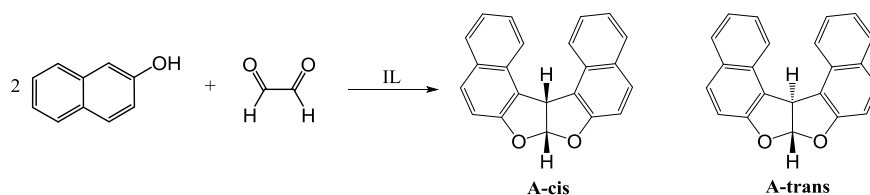
با توجه به مکانیسم اریه شده، دو مسیر گوناگون برای انجام واکنش وجود داشته و در نتیجه امکان تشکیل دو فراورده که نسبت به هم ایزومر هستند، وجود دارد. در مسیر (1) حدواسط کربوکاتیونی تولید شده، کربوکاتیون بنزیلی (D) می‌باشد که در اثر رزونانس با حلقه فنولی پایدار می‌شود ولی برای حدواسط تولید شده در مسیر (۲) یعنی کربوکاتیون (E) این گونه فرم‌های رزونانسی امکانپذیر نیست. به همین علت فراورده مسیر (۱) که ساختار استالی دارد (ترکیب A)، تولید می‌شود و نه فراورده مسیر (۲) که ساختار اتری دارد (ترکیب B).



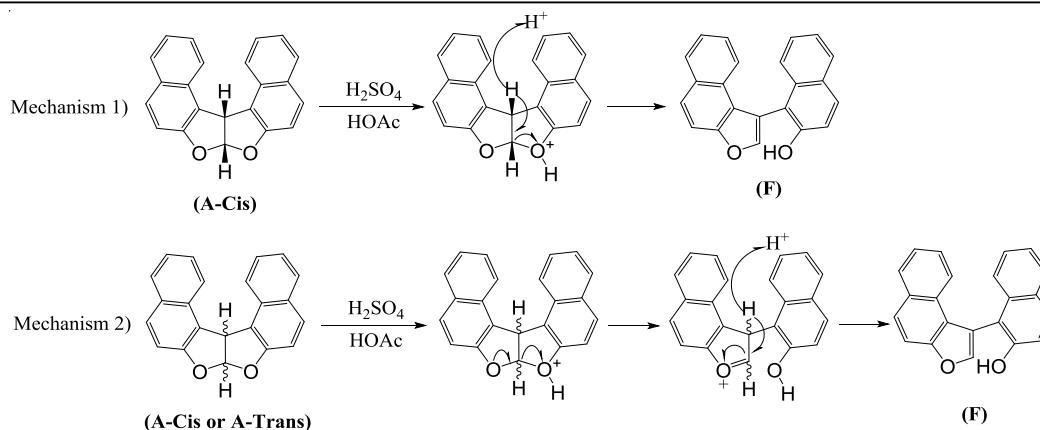
شکل ۳- مکانیسم‌های پیشنهادی برای واکنش گلی اکسال و فنول‌های دارای استخلاف در موضع پارا.



شکل ۴- طیف $^1\text{H NMR}$ فرآورده به دست آمده از واکنش ۲-نفتول و گلی اکسال.



شکل ۵ - ساختارهای سیس و ترانس برای فرآورده واکنش ۲-نفتول و گلی اکسال.



شکل ۶ - مکانیسم‌های پیشنهادی برای حلقه گشائی ۱۴c، ۷a-دی هیدرو-نفتو[۲،۱-b]نفتو[۴،۵:۲'،۱']فورو[۳،۲-d]فوران در محیط اسیدی.

بچگارد^۲ و همکاران تلاش کردند که با استفاده از بلورنگاری پرتو X ساختار این ترکیب را تعیین نمایند [۲۳]. ولی آن‌ها نتوانستند از این ترکیب تک بلور مناسب برای انجام این آزمایش را تهیه کنند، به همین علت از مشتق دیگر آن یعنی ۱۲، ۳-دی برومو-نفتو[۲،۱-b]نفتو[۴،۵:۲'،۱']فورو[۳،۲-d]فوران استفاده کردند و ثابت کردند که دو هیدروژن 7a، 14c نسبت به هم سیس هستند.

در این کار پژوهشی، برای تایید فرم سیس در ۱۴c، ۷a-دی هیدرو-نفتو[۲،۱-b]نفتو[۴،۵:۲'،۱']فورو[۳،۲-d]فوران، این ترکیب در محیط اسیدی گرما داده شد تا حلقه باز شود. برای این واکنش حلقه گشائی، دو مکانیسم ارائه شده است (شکل ۶). به نظر می‌رسد مکانیسم (۱) از (۲) صحیح تر باشد. چون زوج الکترون‌های اتم اکسیژن در رزونانس با حلقه هستند و به نظر می‌رسد نتوانند از طریق مکانیسم (۲) باعث باز شدن حلقه استالی شوند. در مکانیسم (۱)، چون یک واکنش حذفی شبیه E₂ صورت می‌گیرد، می‌توان اثبات کرد که هیدروژن ۱۴c و اکسیژن ترانس باشند، در نتیجه دو اتم هیدروژن ۱۴c و ۷a باید سیس باشند.

همان‌گونه که دیده می‌شود هیدروژن 14c که روی کربن متصل به دو حلقه نفتالی قرار دارد به علت اثرهای آنیزوتروپی دو حلقه آروماتیک در $\delta = 5/61$ ppm ظاهر شده است. هیدروژن استالی (7a) نیز به علت الکترون کشندگی دو اتم اکسیژن، نپوشیده شده و در میدان ضعیف تر ($\delta = 7/16$ ppm) دیده می‌شود. افزون بر این، در طیف ¹³C NMR این ترکیب دوازده پیک شاخص دیده می‌شود و پیک مربوط به کربن (14c) در $\delta = 49/5$ ppm که تأیید می‌کند ساختار فرآورده استالی می‌باشد نه اتری. چون در ساختار اتری، به علت تقارن، این دو اتم کربن باید به صورت یک پیک در بازه $\delta \approx 90$ ppm ظاهر شوند.

موضوع مهم دیگر در رابطه با ساختار این ترکیب‌ها، این است که هیدروژن‌های متصل به کربن‌های 7a و 14c می‌توانند نسبت به هم سیس و یا ترانس باشند (شکل ۵). با توجه به رابطه کارپلاس^۱ $[J^3(\varphi) = C \cos 2\varphi + B \cos \varphi + A]$ ثابت جفت شدن این دو نوع هیدروژن در شکل سیس و یا ترانس با هم تفاوت چندانی ندارد. بنابراین بر اساس تفسیر طیف ¹H NMR این ترکیب، نمی‌توان مشخص کرد که ترکیب به صورت کدام کنفورمر می‌باشد.

(۱) Karplus equation

(۲) Bechgaard

(۳) X-ray crystallography

(۴) 7a,14c-dihydronaphtho[2,1-b]naphtho[1',2':4,5]furo[3,2-d]furan

نتیجه گیری

تهیه شدند. همچنین کاتالیست به کار برده شده، قابل بازیابی و استفاده دوباره می‌باشد. سه بار بازیابی و استفاده دوباره کاتالیست در سنتز ترکیب (A) نشان داد که بازده تولید فرآورده تغییر چشمگیری نمی‌کند، بنابراین استفاده از این روش برتری‌های زیادی مانند حذف حلال و در نتیجه برطرف شدن مشکل‌های مربوط به استفاده از حلال، بازده خوب، مدت زمان مناسب، روش آسان جداسازی و خالص‌سازی فرآورده‌ها، استفاده دوباره کاتالیست و در نتیجه ارزان بودن را دارا می‌باشد.

تاکنون روش‌های گوناگونی برای سنتز بنزوفورو بنزوفوران‌ها ارائه شده است که در بیش‌تر این روش‌ها از مقدار زیادی حلال اسیدی مانند استیک اسید، فرمیک اسید و کاتالیست‌های اسیدی گران مانند متان، سولفونیک اسید و یا تری فلورواستیک اسید استفاده شده است. همچنین در برخی از این روش‌ها به جای ماده اولیه گلی اکسال که به صورت محلول ۴۰٪ آبی در دسترس می‌باشد، از گلی اکسال بی سولفیت و یا گلی اکسال خشک استفاده شده است که برای تهیه آن‌ها باید واکنش‌های اضافی را انجام داد. در روش سنتزی ارائه شده در این مقاله، این مشتق‌ها از واکنش گلی اکسال با فنول‌ها در شرایط بدون حلال با بازده خوبی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳۱

مراجع

- [1] Chwala A., Barteck W., [Über einige Kondensationsreaktionen des Glyoxals](#), *Monatsh. Chem.*, **82**: 652-653 (1951).
- [2] Maravingna P., [Thermally Stable Polymers by Condensation of Diphenols with Glyoxal](#), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **26**(9): 2475-2485 (1988).
- [3] Tunca A.A., Sirkecioglu O., Talinli N., Akar A., [Condensation Polymers from Diphenols and Glyoxal](#), *Eur. Polym. J.*, **31**(1): 9-14 (1995).
- [4] Rosenthal A., Zaionchkovsky A., [The Condensation of Glyoxal with p-Cresol](#), *Can. J. Chem.*, **38**(11): 2277-2278 (1960).
- [5] Coxworth E.C.M., [Reaction of Glyoxal at Ortho Position of Phenols: Synthesis of 5a,10b-Dihydrobenzofuro\[2,3-b\]benzofurans and 2-\(3-Benzofuranyl\)phenols](#), *Can. J. Chem.*, **45**(15): 1777-1784 (1967).
- [6] Rahmatpour A., [5a,10b-Dihydrobenzofuro\[2,3-b\]benzofuran Type Compounds and Related Products from p-Substituted Phenols and Glyoxal](#), *J. Heterocyclic Chem.*, **47**(5): 1011-1016 (2010).
- [7] Tunca A.A., Talinli N., Akar A., [Investigation on the Condensation of Dialdehydes with 2-Naphthol, 2-Thionaphthole and Dihydroxynaphthalenes](#), *Tetrahedron*, **51**(7): 2109-2116 (1995).
- [8] Ergunes D., Kokce Z., Sirkecioglu O., Talinli N., [Novel N-O Type Oxazoline Ligands](#), *Rev. Roum. Chim.*, **55**(8): 455-458 (2010).
- [9] Banihashemi A., Rahmatpour A., [Efficient Condensation of p-Substituted Phenols, p-Thiocresol and 2,7-Dihydroxy naphthalene with Malonaldehyde Tetramethyl Acetal in Trifluoroacetic Acid](#), *Tetrahedron*, **55**(23): 7271-7278 (1999).
- [10] Kito T., Yoshinaga K., Yamaye M., Mizobe H., [Base-Catalyzed Alkylation of 2-Naphthol with Glyoxal](#), *J. Org. Chem.*, **56**: 3336-3339 (1991).

- [11] Fan X., Yamaye M., Kosugi Y., Okazaki H., Mizobe H., Yanai T., Kito T., [Stereochemistry of the Products from the Alkylation of 2-Naphthol with Glyoxal](#), *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **23**(9): 2001-2005 (1994).
- [12] Abdi M., Behmadi H., Es-haghi A., [Synthesis of Some New Molecular Tweezer Molecules Bearing Dibenzobarallene Pincers Using a Bronsted-Acid Ionic Liquid as Catalyst](#), *Heterocycl. lett.*, **7**(2): 7275-279 (2017).
- [۱۳] اتابکی، فریبرز؛ یوسفی، محمدحسن؛ آل کرم، ایمان، بررسی و بهبود رسانایی پلی(۴، ۳- اتیلن دی اکسی تیوفن): پلی(استایرن سولفونیک اسید (PEDOT:PSS) با افزودن نانوذرات نقره و مایع یونی 2 متیل ایمیدازولیوم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۵: ۳۹ تا ۴۸ (۱۳۹۵).
- [۱۴] طلعت مهرباد، ژیلا؛ شیخلوئی، حسین؛ ارجمندی راد، فرزاد، اندازه گیری مقدار جزیی سرب در نمونه‌های زیست محیطی و زیستی به روش میکرواستخراج با یک قطره مایع یونی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۳: ۶۱ تا ۶۸ (۱۳۹۳).
- [15] Ghandi K., [A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications](#), *Green and Sustainable Chemistry*, **4**: 44-53 (2014).
- [16] Behmadi H., Naderipour S., Saadati S.M., Barghamadi M., Shaker M., Tavakoli-Hoseini N., [Solvent-Free Synthesis of New 2,4,6-Triarylpyridines Catalyzed by a Brønsted Acidic Ionic Liquid as a Green and Reusable Catalyst](#), *J. Heterocyclic Chem.* **48**(5): 1117-1121 (2011).
- [17] Davoodnia A., Bakavoli M., Moloudi R., Tavakoli-Hoseini N., Khashi M., [Highly Efficient, One-Pot, Solvent Free Synthesis of 2,4,6-Triarylpyridines Using a Brønsted Acidic Ionic Liquid as Reusable Catalyst](#), *Monatsh. Chem.*, **141**(8): 867-870 (2010).
- [18] Hiremathad A., Patil M.R., Chethana K. R., Chand K., Santos M.A., Keri R.S., [Benzofuran: an Emerging Scaffold for Antimicrobial Agents](#), *RSC Adv.*, **5**: 96809-96828 (2015).
- [19] Chand K., Rajeshwaria, Hiremathad A., Singh M., Santos M.A., Keri R.S., [A Review on Antioxidant Potential of Bioactive Heterocycle Benzofuran: Natural and Synthetic Derivatives](#), *Pharmacological Reports*, **69**(2): 281-295 (2017).
- [20] Millefiori S., Alparone A., Millefiori A., [Nonlinear Optical Properties of Benzofurobenzofurans](#), *J. Heterocyclic Chem.* **34**(1): 195-201 (1997).
- [21] Venuti M.C., [2,3-Dihydroxy-1,4-dioxane: A Stable Synthetic Equivalent of Anhydrous Glyoxal](#), *Synthesis*, **1982**(1): 61-63 (1982).
- [22] Nanbu M., Momonoi K., Oguro S., Kawase Y., [The Synthesis of the Benzofuro\[2,3-*b*\]benzofuran Derivative](#), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**(11): 3421-3422 (1975).
- [23] Eskildsen J., Krebs F.C., Faldt A., Sommer-Larsen P., Bechgaard K., [Preparation and Structural Properties of 7,8-Dioxa\[6\]helicenes and 7a,14c-Dihydro-7,8-dioxa\[6\]helicenes](#), *J. Org. Chem.*, **66**(2): 200-205 (2001).