

مایع یونی تثبیت شده بر روی سیلیکاژل: یک کاتالیست ناهمگن نوین برای سنتز ترکیب‌های α, β - غیر اشباع

مونس هنرمند*⁺

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده: در این پژوهش، مایع یونی تریس(هیدروکسی متیل)متان آمونیوم استات بر روی سیلیکاژل (SiO_2 -THMAA) برای اولین بار سنتز شد. روش ساخت آن به این صورت بود که نخست بروی سطح سیلیکاژل، ۳-کلروپروپیل قرار گرفت، در ادامه طی واکنش ۳-کلروپروپیل سیلیکا با تریس(هیدروکسی متیل)آمین متان و پس از آن تبادل آنیون کلر با استات، فرآورده پایانی SiO_2 -THMAA سنتز شد. SiO_2 -THMAA توسط BET، FT-IR و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین فعالیت کاتالیستی مایع یونی تثبیت شده بر روی سیلیکاژل به عنوان یک کاتالیست ناهمگن برای سنتز ترکیب‌های α, β - غیر اشباع در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. فرآورده‌ها در یک شرایط واکنشی ملایم با بازده بالا در مدت زمان کوتاه سنتز شدند. از سویی قابلیت بازیافت کاتالیست SiO_2 -THMAA در آن واکنش بررسی شد و نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست مورد نظر قابلیت بازیافت، حداقل پس از سه مرتبه را داراست.

واژگان کلیدی: مایع یونی، کاتالیست ناهمگن، سیلیکاژل، قابل بازیافت

KEYWORDS: Ionic liquid, Heterogeneous catalyst, Silica gel, Recyclable

مقدمه

در زمینه‌های گوناگون کاربردهای بسیاری دارند [۱-۴]. یکی از کاربردهای رو به رشد مایع‌های یونی، استفاده از آن‌ها به عنوان کاتالیست برای پیشرفت واکنش می‌باشد. در کنار همه برتری‌هایی که برای مایع‌های یونی ذکر شد، مشکل‌هایی در موقع کار کردن با آن‌ها وجود دارد، برای نمونه بیش‌تر مایع‌های یونی حالت عسلی دارند، در نتیجه به دلیل گرانشی بالای آن‌ها، کار کردن با آن‌ها مشکل و فرآیند انتقال جرم در زمان واکنش به آسانی صورت نمی‌پذیرد. همچنین بازیافت و جداسازی مایع‌های یونی زمان‌بر بوده و باعث هدر رفتن مقداری از آن‌ها می‌شود [۵]. به منظور چیره شدن بر این مشکل‌ها، امروزه شیمی‌دان‌ها مایع‌های یونی را بر روی بسترهای جامد تثبیت می‌کنند [۶-۱۰]. این فناوری افزون بر این که باعث کاهش مقدار مصرف مایع یونی می‌شود، سادگی

مایع‌های یونی به ترکیب‌هایی آلی گفته می‌شوند که از کاتیون‌ها و آنیون‌های گوناگون تشکیل شده و در دمای زیر $100^\circ C$ به صورت مایع می‌باشند. به طور معمول کاتیون مایع‌های یونی از یک ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) و آنیون آن از یک ترکیب معدنی یا آلی با حجم کوچک (با بار منفی) تشکیل شده‌اند. به دلیل تفاوت اندازه بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها، پیوند میان دو جزء تشکیل دهنده مایعات یونی ضعیف است و این ترکیب‌ها در بازه دمایی گسترده‌ای به صورت مایع هستند. مایع‌های یونی به دلیل ویژگی‌های یگانه مانند اشتعال ناپذیری، غیر قابل کئوردینه شدن، فشار بخار ناچیز، پایداری گرمایی - شیمیایی و الکتروشیمیایی بالا، قابلیت تنظیم قطبیت، قابلیت تنظیم امتزاج پذیری با آب یا سایر حلال‌ها و توانایی نگه داری در مدت زمان طولانی،

* عهده‌دار مکاتبات

+ E-mail: honarmand@birjandut.ac.ir; honarmand.moones@yahoo.com

سنتر مایع یونی تریس (هیدروکسی متیل) متان آمونیوم استات بر روی بستر سیلیکاژل SiO₂-THMAA

نخست ۶ گرم سیلیکاژل به مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ میلی لیتر HCl ۶ مولار هم خورد و پس از آن با آب یون زدایی شده شسته شد. اطمینان از نبود یون‌های کلر توسط محلول نیترات نقره (AgNO₃) به دست آمد. سپس سیلیکاژل فعال شده به مدت ۲۴ ساعت، در دمای ۱۰۰ °C خشک شد. در ادامه، ۵ گرم سیلیکاژل فعال شده و ۲ میلی لیتر ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان در ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک در شرایط بازروانی به مدت ۲۴ ساعت به هم خورد. پس از سرد شدن مخلوط واکنش، جامد به دست آمده صاف شد و به وسیله حلال‌هایی همچون تولوئن، آب یون زدایی شده و متانول شسته شد و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۶۰ °C قرار گرفت. سپس ۴ گرم از ۳-کلروپروپیل سیلیکا و ۰/۶ گرم تریس (هیدروکسی متیل) آمین متان در ۵۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. پس از آن جامد به دست آمده صاف شد و سه مرتبه با اتانول شسته و در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک شد. در مرحله آخر، ۴ گرم از جامد به دست آمده از مرحله پیش به همراه ۰/۷ گرم از سدیم استات در ۵۰ میلی لیتر آب به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی هم زده و فراورده پایانی که همان تریس (هیدروکسی متیل) متان آمونیوم استات بر روی بستر سیلیکاژل SiO₂-THMAA بود، صاف و سه مرتبه توسط اتانول و آب شسته شد.

روش کلی سنتز ترکیب ها α,β غیر اشباع در حضور SiO₂-THMAA

۵ مول درصد از SiO₂-THMAA به مخلوط ۱ میلی مول از آلدهید یا کتون و ۱ میلی مول از ترکیب ها حاوی متیلن‌های فعال در دمای اتاق افزوده شد. پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. پس از گذشت مدت زمان لازم برای انجام واکنش، به مخلوط واکنش، اتانول داغ افزوده و کاتالیست SiO₂-THMAA صاف شد. مادر آب که دارای ترکیب های α,β غیر اشباع و مواد اولیه واکنش نداده بود، در اتانول تحت تبلور دوباره قرار گرفت و با این رو فراورده خالص α,β غیر اشباع به دست آمد. کاتالیست SiO₂-THMAA در آون خلاء در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت به منظور استفاده بعدی قرار گرفت.

اطلاعات طیفی برخی از مشتقات α,β غیر اشباع

2-Benzylidenemalononitrile. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.58 (2 H, t, J = 7.2 Hz, Ar), 7.67 (1 H, t, J = 7.2, J = 1.2 Hz, Ar), 7.82 (1 H, s, CH=), 7.94 (2 H, d, J = 7.6 Hz, Ar).

کار با آن‌ها را نیز موجب می‌شود. مایع‌های یونی تثبیت شده بر روی بسترهای جامد در واکنش‌های آلی به عنوان کاتالیست ناهمگن عمل کرده و پس از پایان واکنش به آسانی با یک صاف کردن ساده از محیط واکنش خارج و بازیافت می‌شوند.

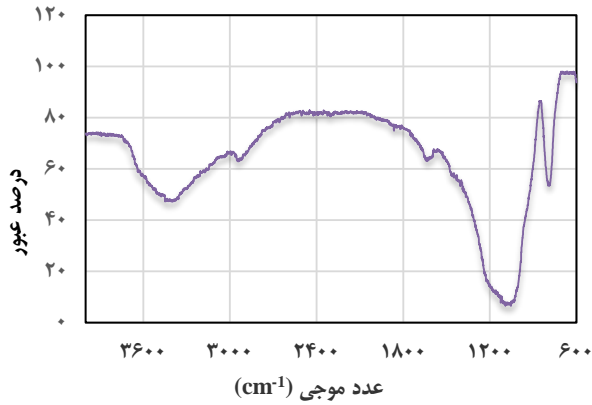
ترکیب‌های α,β غیر اشباع به طور گسترده‌ای به عنوان حدواسط‌های کلیدی در سنتز مواد شیمیایی، داروها و پلیمرها استفاده می‌شوند [۱۴، ۱۵]. این حدواسط‌های راهبردی، از واکنش میان آلدهید یا کتون با ترکیب‌ها دارای گروه‌های متیلن‌های فعال تهیه می‌شوند. تاکنون گزارش‌های بسیاری مبنی بر سنتز این ترکیب‌ها ارائه شده است [۱۶-۱۷] که برخی از آن‌ها، از عیب‌هایی همچون تشکیل فراورده‌های جانبی ناخواسته، مدت زمان طولانی انجام واکنش، دمای بالا، بازده پایین فراورده‌ها، شرایط واکنش دشوار، خلص سازی خسته کننده و استفاده از کاتالیست‌ها و حلال‌های سمی و گران رنج می‌برند. بنابراین با توجه به کاربردهای گسترده ترکیب‌ها α,β غیر اشباع در زمینه‌های گوناگون، معرفی یک روش سبز برای تهیه این دسته از ترکیب‌ها، با استفاده از یک کاتالیست قابل بازیافت هنوز مورد تقاضاست.

در این پژوهش، برای اولین بار مایع یونی تریس (هیدروکسی متیل) متان آمونیوم استات بر روی بستر سیلیکاژل SiO₂-THMAA تثبیت شد. پس از شناسایی SiO₂-THMAA، فعالیت کاتالیستی آن برای سنتز ترکیب‌ها α,β غیر اشباع مورد ارزیابی قرار گرفت.

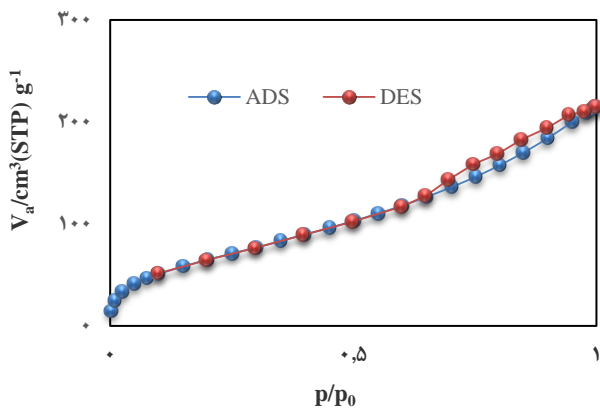
روش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت آلد ریج خریداری شده و بدون خلص سازی دوباره مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل F254 60 و لامپ فرابنفش استفاده شد. طیف‌های NMR توسط دستگاه اسپکترواسپین بروکر آوانس با قدرت ۴۰۰ مگاهرتز به دست آمده است. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) توسط دستگاه JASCO FT-IR 460 plus به دست آمد. دستگاه آنالیز عنصری CHNS مدل Vario EL III برای دستیابی به مقدار کربن و هیدروژن کاتالیست مورد نظر مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری مساحت سطح BET کاتالیست با استفاده از دستگاه BEL-MAX در دمای نیتروژن مایع انجام شد.

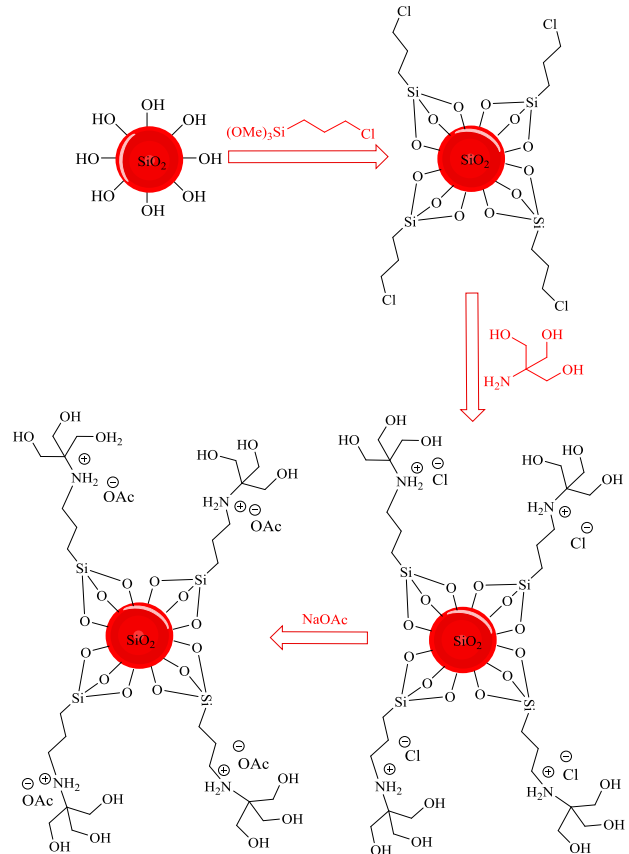


شکل ۱- طیف FT-IR کاتالیست SiO₂-THMAA



شکل ۲- همدمای جذب-واجذب کاتالیست SiO₂-THMAA

گروه عاملی Si-O می‌باشد. پیک ضعیف در ناحیه 1500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه عاملی N-H و پیک مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H در ناحیه 2950 cm^{-1} دیده می‌شود. همچنین پیک پهن در ناحیه 3300 cm^{-1} متعلق به ارتعاش‌های کششی گروه O-H می‌باشد. همدمای جذب-واجذب کاتالیست SiO₂-THMAA در شکل ۲ نمایش داده شده است. مساحت سطح SiO₂-THMAA ($313/19\text{ m}^2/\text{g}$) در مقایسه با سیلیکاژل معمولی ($550\text{ m}^2/\text{g}$) نشان از تثبیت موفقیت آمیز مایع یونی بروی بستر سیلیکاژل را دارد. بر اساس آنالیز عنصری SiO₂-THMAA (درصد نیتروژن: $1/596\%$ و درصد کربن: $12/316\%$) میزان مایع یونی تثبیت شده بر روی بستر سیلیکاژل، $1/14\text{ mmol/g}$ محاسبه شد. پس از اطمینان از سنتز موفقیت آمیز SiO₂-THMAA فعالیت کاتالیستی آن برای تهیه ترکیب‌های α,β غیراشباع مورد بررسی قرار گرفت (شمای ۲). واکنش میان آلدهید یا کتون با ترکیب‌های دارای گروه‌های متیلن فعال در حضور ۵ مول درصد از SiO₂-THMAA در دمای اتاق و شرایط بدون حلال انجام شد.



شمای ۱- سنتز SiO₂-THMAA

2-(4-Chlorobenzylidene)malononitrile. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 7.71 (2 H, d, $J = 7.8\text{ Hz}$, Ar), 7.96 (2 H, d, $J = 8.7\text{ Hz}$, Ar), 8.55 (1 H, s, CH=).

2-(2-Chlorobenzylidene)malononitrile. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44-7.53 (1 H, m, Ar), 7.59 (2 H, d, $J = 4.9\text{ Hz}$, Ar), 8.22 (1 H, d, $J = 7.6\text{ Hz}$, Ar), 8.30 (1 H, s, CH=).

2-(4-Methoxybenzylidene)malononitrile. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.04 (2 H, d, $J = 9\text{ Hz}$, Ar), 7.68 (1 H, s, CH=), 7.94 (2 H, d, $J = 9\text{ Hz}$, Ar).

2-(4-Methylbenzylidene)malononitrile. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (2 H, d, $J = 8.1\text{ Hz}$, Ar), 7.75 (1 H, s, CH=), 7.85 (2 H, d, $J = 8.4\text{ Hz}$, Ar).

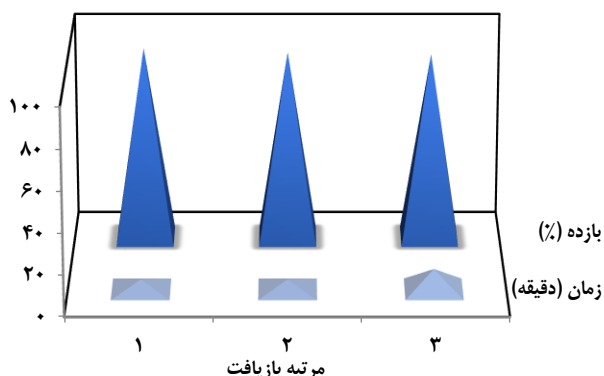
نتیجه‌ها و بحث

چگونگی سنتز مایع یونی تریس(هیدروکسی متیل)متان آمونیوم استات بر روی بستر سیلیکاژل SiO₂-THMAA در شمای ۱ به نشان شده است. پس از سنتز مایع یونی تثبیت شده بروی سیلیکاژل، SiO₂-THMAA توسط آنالیزهای FT-IR، BET و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. همان‌گونه که در طیف FT-IR کاتالیست SiO₂-THMAA دیده می‌شود (شکل ۱)، پیک پهن در ناحیه 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی

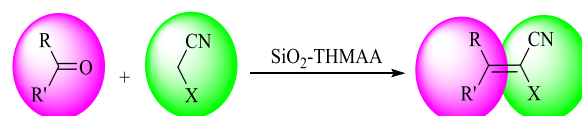
جدول ۱- تهیه ترکیب ها α,β غیراشباع در حضور $\text{SiO}_2\text{-THMAA}$ الف

ردیف	R	R'	X	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب مشاهده شده / نقطه ذوب مرجع $^{\circ}\text{C}$ [مرجع]
۱	Ph	H	CN	۵	۹۴	۸۳-۸۴ / ۸۳-۸۴ [۲۳]
۲	4-ClPh	H	CN	۵	۹۵	۱۶۱-۱۶۲ / ۱۶۳-۱۶۳ [۲۳]
۳	2-ClPh	H	CN	۵	۹۰	۹۴-۹۵ / ۹۴ [۲۱]
۴	4-OMePh	H	CN	۱۰	۹۰	۱۱۵-۱۱۶ / ۱۱۸ [۲۲]
۵	4-MePh	H	CN	۱۰	۹۲	۱۳۰-۱۳۱ / ۱۳۲-۱۳۴ [۲۳]
۶	Ph	Ph	CN	۳۰	۸۸	۱۴۲-۱۴۳ / ۱۴۴-۱۴۴ [۲۲]
۷	Ph	CH_3	CN	۲۰	۸۵	۹۵-۹۶ / ۹۴-۹۶ [۲۲]
۸	Ph	H	CO_2Et	۱۲۰	۸۹	۴۸-۴۹ / ۴۹-۵۰ [۲۰]
۹	4-ClPh	H	CO_2Et	۹۰	۹۲	۹۱-۹۰ / ۹۰ [۲۰]
۱۰	4-OMePh	H	CO_2Et	۱۸۰	۸۱	۸۳-۸۴ / ۷۹-۸۱ [۲۰]
۱۱	4-MePh	H	CO_2Et	۱۵۰	۸۱	۹۳-۹۰ / ۹۱ [۲۰]
۱۲	Ph	H	CO_2NH_2	۱۸۰	۹۰	۱۱۹-۱۲۰ / ۱۲۳-۱۲۴ [۲۳]
۱۳	4-ClPh	H	CO_2NH_2	۱۲۰	۹۱	۲۰۶-۲۰۷ / ۲۰۶-۲۰۷ [۲۳]

الف بازده فراورده‌های خالص، شرایط انجام واکنش: آلدهید یا کتون (۱ میلی‌مول) و ترکیب‌ها حاوی متیلن‌های فعال (۱ میلی‌مول)، کاتالیست (۵ مول درصد)، بدون حلال، دمای اتاق.



شکل ۳- قابلیت بازیافت $\text{SiO}_2\text{-THMAA}$ در واکنش بنزآلدهید و مالونونیتریل



R = Ph, 4-ClPh, 2-ClPh, 4-OMePh, 4-MePh
 R' = H, CH_3 , Ph
 X = CN, CO_2Et , CO_2NH_2

شمای ۲- سنتز ترکیب ها α,β غیراشباع در حضور $\text{SiO}_2\text{-THMAA}$

نتیجه‌های این بررسی در جدول ۱ نمایش داده شده است. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، آلدهیدهای آروماتیک دارای گروه‌های دهنده و کشنده الکترون در مدت زمان کوتاه با مالونونیتریل واکنش دادند. کتون‌هایی مانند بنزوفنون و استوفنون نیز توانستند در مدت زمان به نسبت کوتاه با مالونونیتریل واکنش داده و فراورده مورد نظر را سنتز نمایند. همچنین آلدهیدهای گوناگون قادر به انجام واکنش با سیانواستات و آمینواستات بودند و توانستند فراورده‌های α,β غیراشباع مربوطه را با بازده بالا تولید کنند. قابلیت بازیافت $\text{SiO}_2\text{-THMAA}$ در سنتز ترکیب‌های α,β غیراشباع در واکنش بنزآلدهید و مالونونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست در نتیجه افزودن اتانول داغ به مخلوط واکنش و صاف کردن و سرانجام خشک کردن، بازیافت شد. کاتالیست بازیافت شده حداقل تا سه مرتبه قابلیت استفاده دوباره را داشت و فعالیت خوبی از خود به نمایش گذاشت (شکل ۳).

نتیجه گیری
 در این مطالعه، مایع یونی تریس(هیدروکسی متیل) متان آمونیوم استات برای اولین بار بر روی سیلیکاژل ($\text{SiO}_2\text{-THMAA}$) تثبیت شد. $\text{SiO}_2\text{-THMAA}$ توسط FT-IR، BET و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. فعالیت کاتالیستی آن در سنتز ترکیب‌ها α,β غیراشباع در شرایط بسیار ملایم بررسی شد. در این روش، مشتق‌های گوناگون α,β غیراشباع از واکنش میان آلدهید یا کتون با ترکیب‌ها حاوی متیلن‌های فعال در دمای اتاق و شرایط بدون حلال سنتز شدند. قابلیت بازیافت

قدردانی

نویسنده مقاله از دانشگاه صنعتی بیرجند برای حمایت مالی سپاسگزاری می نماید.

کاتالیست $\text{SiO}_2\text{-THMAA}$ مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد $\text{SiO}_2\text{-THMAA}$ حداقل می تواند تا سه مرتبه بدون کاهش فعالیت، دوباره در واکنش یادشده مورد استفاده قرار بگیرد. بازده بالای فرآورده ها، نبود فرآورده های جانبی، استفاده نکردن از حلال های سمی و دمای بالا و قابلیت بازیافت کاتالیست مورد استفاده از برتری های استفاده از این روش می باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۰۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۰۸

مراجع

- [۱] صحرائی، وهاب؛ قطبی، سیروس؛ تقی خانی، وحید؛ نظری، خداداد، بررسی ضریب فعالیت محلول های الکترولیتی و ضریب اسمزی مایع یونی $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ با استفاده از معادله حالت SAFT-MSA GV، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۱(۱): ۴۵ تا ۵۴ (۱۳۹۱).
- [2] Sheldon R., *Catalytic Reactions in Ionic Liquids*, *Chem. Commun.*, **23**: 2399-2407 (2001).
- [3] Welton T., *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*, *Chem. Rev.*, **99**(8): 2071-2084 (1999).
- [4] Seddon K.R., *Ionic Liquids for Clean Technology*, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **68**(4): 351-356 (1997).
- [5] Zhao D., Liao Y., Zhang Z., *Toxicity of Ionic Liquids*, *Clean*, **35**(1): 42-48 (2007).
- [6] Jiang W., Zheng D., Xun S., Qin Y., Lu Q., Zhu W., Li H., *Polyoxometalate-Based Ionic Liquid Supported on Graphite Carbon Induced Solvent-Free Ultra-Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuels*, *Fuel*, **190**: 1-9 (2017).
- [7] Isaad J., Achari A., *Synthesis and Spectroscopic Characterization of Azoic Dyes Based on Pyrazolone Derivatives Catalyzed by an Acidic Ionic Liquid Supported on Silica-Coated Magnetite Nanoparticle*, *J. Mol. Struct.*, **1154**: 557-564 (2018).
- [8] Safaei Ghomi J., Zahedi S., *Novel Ionic Liquid Supported on Fe_3O_4 Nanoparticles and Its Application as a Catalyst in Mannich Reaction Under Ultrasonic Irradiation*, *Ultrason. Sonochem.*, **34**: 916-923 (2017).
- [9] Cheng W., Chen X., Sun J., Wang J., Zhang S., *SBA-15 Supported Triazolium-Based Ionic Liquids as Highly Efficient and Recyclable Catalysts for Fixation of CO_2 with Epoxides*, *J. Catal.*, **200**: 117-124 (2013).
- [10] Hosseini Daragahi S.A., Mohebat R., Mosslemin M.S., *Green and Eco-Friendly Synthesis of Quinoxalines by Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported on Nano- SiO_2 Under Solvent-Free Conditions*, *Org. Prep. Proced. Intern.*, **50**(3): 301-313 (2018).
- [11] Corma A., *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*, *Chem. Rev.*, **97**(6): 2373-2420 (1997).

- [12] Armistead C.G., Tiler A.J., Hambelton F.H., Mitchell S.A., Hochev J.A., [Surface Hydroxylation of Silica](#), *J. Phys. Chem.*, **73**(11): 3947-3953 (1969).
- [۱۳] نعلبندی، احمد؛ خلیلی، علی اصغر، اپوکسیداسیون روغن سویا توسط کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۳(۳)**: ۱۹ تا ۲۹ (۱۳۹۳).
- [14] Freeman F., [Properties and Reactions of Ylidenemalononitriles](#), *Chem. Rev.*, **80**(4): 329-350 (1980).
- [15] Volkova M.S., Jensen K.C., Lozinskaya N.A., Sosonyuk S.E., Proskurnina M.V., Mesecar A.D., Zefirov N.S., [Synthesis of Novel MT₃ Receptor Ligands via an Unusual Knoevenagel Condensation](#), *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **22**(24): 7578-7581 (2012).
- [16] Tietze L.F., Beifuss U., "The [Knoevenagel Reaction](#)" Trost (Ed.), "Comprehensive Organic Synthesis", Pergamon Press, Oxford, UK (1991).
- [17] Franconetti A., Domínguez-Rodríguez P., Lara-García D., Prado-Gotor R., Cabrera-Escribano F., [Native and Modified Chitosan-Based Hydrogels as Green Heterogeneous Organocatalysts for Imine-Mediated Knoevenagel Condensation](#), *Appl. Catal. A: Gen.*, **517**: 176-186 (2016).
- [18] Dong X., Hui Y., Xie S., Zhang P., Zhou G., Xie Z., [Schiff Base Supported MCM-41 Catalyzed the Knoevenagel Condensation in Water](#), *RSC Adv.*, **3**(10): 3222-3226 (2013).
- [19] Rosati O., Lanari D., Scavo R., Persia D., Marmottini F., Nocchetti M., Curini M., Piermatti O., [Zirconium Potassium Phosphate Methyl and/or Phenyl Phosphonates as Heterogeneous Catalysts for Knoevenagel Condensation Under Solvent Free Conditions](#), *Microporous Mesoporous Mat.*, **268**:251-259 (2018).
- [20] Yadav J.S., Reddy B.V.S., Basa A.K., Visali B., Narsaiah A.V., Nagaiah K., [Phosphane-Catalyzed Knoevenagel Condensation: A Facile Synthesis of \$\alpha\$ -Cyanoacrylates and \$\alpha\$ -Cyanoacrylonitriles](#), *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**(3): 546-551 (2004).
- [21] Wang D.Y., Xi G.H., Ma J.J., Wang C., Zhang X.C., Wang Q.Q., [Condensation Reactions of Aromatic Aldehydes with Active Methylene Compounds Catalyzed by Alkaline Ionic Liquid](#), *Synth. Commun.*, **41**(20): 3060-3065 (2011).
- [22] Yamashita K., Tanaka T., Hayashi M., [Use of Isopropyl Alcohol as a Solvent in Ti\(O-i-Pr\)₄-Catalyzed Knöevenagel Reactions](#), *Tetrahedron*, **61**(33): 7981-7985 (2005).
- [23] Wang D.Y., Xi G. H., Ma J. J., Wang C., Zhang X.C., Wang Q.Q., [Condensation Reactions of Aromatic Aldehydes with Active Methylene Compounds Catalyzed by Alkaline Ionic Liquid](#), *Synth. Commun.*, **41**(5): 3060-3065 (2011).
- [24] Appaturi J. N., Selvaraj M., Abdul Hamid S. B., [Synthesis of 3-\(2-furylmethylene\)-2,4-Pentanedione Using DL-Alanine Functionalized MCM-41 Catalyst via Knoevenagel Condensation Reaction](#), *Microporous Mesoporous Mat.*, **260**: 260-269 (2018).