

磺酸功能化介孔聚合物催化“一锅法”无溶剂合成 3,4-二氢嘧啶-2(1H)-酮*

邢 蓉** 张 彤 张 钺

(盐城师范学院化学化工学院 盐城 224051)

摘 要 通过软模剂合成方法合成了高度有序具有二维六方 ($p6mm$) 的 FDU-15 介孔聚合物材料. 利用气固相磺化法制备得到新型磺酸基功能化介孔聚合物固体酸 (FDU-SO₃H). 通过 X-射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及元素分析等测试手段对 FDU-SO₃H 介孔材料的物化性能进行了表征. 在无溶剂条件下, FDU-SO₃H 能有效地催化以芳香醛、乙酰乙酸甲酯和尿素 (或硫脲) 的三组分一锅法的 Biginelli 反应. 在优化实验的条件下, 合成了一系列 3,4-二氢嘧啶-2(1H)-酮衍生物. 考察了加料顺序、溶剂及反应底物对 Biginelli 反应的影响. 苯甲醛、乙酰乙酸甲酯和尿素在无溶剂, 90 °C 加热 1 h 的条件下反应, 3,4-二氢嘧啶-2(1H)-酮的产率为 91%. 探讨了 Biginelli 可能的反应机理. 实验结果证明, FDU-SO₃H 不仅具有催化活性高、对环境友好及在空气中稳定等优点, 而且重复使用后仍能保持优异的催化活性.

关键词 介孔聚合物, 固体酸, Biginelli 反应, 一锅法

有序介孔聚合物材料的骨架是由高分子组成, 且具有比表面积高、孔道规整、孔径分布窄、骨架结构稳定和孔壁易化学修饰等优点^[1, 2]. 从催化角度出发, 可利用化学修饰手段在介孔骨架中引入各种催化活性组分, 所得功能化有序介孔材料直接用作催化剂或负载贵金属催化剂, 可以用来处理大分子或含大基团的反应物, 在精细化工、医药合成和炼油等领域均优于常规的较小孔径的沸石分子筛^[3, 4]. 许多研究证明, 功能化介孔材料在一些催化反应中能结合均相和非均相催化的优点, 表现出优越的催化活性、高选择性及稳定性.

3,4-二氢嘧啶-2-酮衍生物 (DHPMS) 是近年来有机杂环化合物研究的热点之一. 它是重要的药物中间体, 具有广泛的治疗性和生物活性, 可用作降压剂、钙拮抗剂、 α_1 肾上腺素拮抗剂和神经肽 Y 受体拮抗剂等, 并且在抗肿瘤、抗病毒、抗微生物等领域有着广阔的应用前景^[5-7]. 它是意大利化学家 Biginelli, 在 1893 年首次利用苯甲醛、乙酰乙酸乙酯和尿素在浓盐酸催化条件下于乙醇中加热回流 18 h 合成得到了 3,4-二氢嘧啶-2-酮衍生物, 但是产率较低, 一般为 20% ~ 50%, 且需在

强酸的条件下反应. 随着 DHPMS 实用价值的发现, 这类化合物的合成引起了人们的很大兴趣. 人们为了提高 Biginelli 反应产率, 进行了大量的实验研究工作来改进合成方法. 方法的改进主要集中在两个方面: 一是催化剂的改进, 用 Brønsted 酸、Lewis 酸及固体酸等, 如 HBF₄^[8]、磺化碳^[9]、nanoZnO^[10]、*p*-十二烷基苯磺酸^[11]、PS-PEG-SO₃H^[12]、硅磺酸^[13]、离子交换树脂^[14]、离子液体^[15]、H₃PW₁₂O₄₀^[16]、NH₂SO₃H^[17]、InCl₃^[18] 等做催化剂, 均能得到了产率较高的 3,4-二氢嘧啶-2-酮衍生物; 二是合成方法, 如微波促进、超声合成和固相合成等方法^[19-22]. 这些新的发现研究大大改善了传统方法的不足, 提高了收率、缩短了反应时间. 但上述催化剂仍然存在可改进之处. 因此, 寻找该反应的既高效又环保的催化剂仍是人们研究的重点.

最近我们报道利用气固相传导磺化方法成功制备了磺酸功能化有序介孔聚合物 (FDU-14-SO₃H 和 FDU-15-SO₃H), 此催化剂能有效的催化环己酮肟的 Beckmann 重排和大分子尺寸的醛与乙二醇的缩合反应^[23]. 而磺酸功能化介孔聚合物

* 2013-09-10 收稿, 2013-12-30 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 21143009)、江苏省“青蓝工程”资助、盐城市科技项目 (项目号 YK2009028)、华东师范大学上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室资助项目和江苏省大学生创新项目 (项目号 201310324063X) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: xingrr@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13326

在 Biginelli reaction 反应中的应用未见报道,因此我们将磺酸功能化有序介孔聚合物 FDU-SO₃H 应用于“一锅法”无溶剂合成 3, 4-二氢嘧啶-2(1H)-酮及其衍生物的 Biginelli reaction 中,考察了催化剂的催化活性.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

苯酚、甲醛、NaOH、聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙烯醚三嵌段聚合物 (P123, $M_w = 5800$)、芳香醛、乙酰乙酸甲酯、尿素、硫脲所用试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.采用 Bruker 公司 D8 ADVANCE X-射线粉末衍射仪 (CuK α 为射线源, $\lambda = 0.15418$ nm)、日本 HITACHI 公司的 S-4800 型扫描电子显微镜、X-5 型显微熔点仪、德国 Bruck-400 型核磁共振仪、Perkin-Elmer 公司的 Perkin-Elmer series II 2400 CHNS analyzer 仪器元素分析仪测定.

1.2 磺酸功能化介孔聚合物的合成

根据以前我们所报道的合成方法制备 FDU-15 介孔材料^[23,24].将 28.0 g 苯酚和 71 g 甲醛溶液 (38%) 分别加入 728 g 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液,在 72 °C 搅拌 1.5 h 后混合溶液成深紫色的溶液,然后混合溶液冷却到室温后加入已搅拌澄清的聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙烯醚三嵌段聚合物水溶液 (67.2 g, 700 g 去离子水) 中,随后此混合溶液在水浴锅中 64 °C 搅拌 120 h 和 72 °C 搅拌 48 h.冷却后过滤,在 80 °C 下干燥得深黄色粉末产物,在 350 °C 真空条件下灼烧 6 h 得棕色 FDU-15 介孔聚合物产物.

通过一种新型有效的气固相传导磺化方法合成 FDU-SO₃H.取 0.3 g FDU-15 样品放入聚四氟乙烯内衬置于装有 5 mL 50 wt% SO₃/H₂SO₄ 的釜中,在 60 °C 的温度下反应 24 h,磺化后样品用 FDU-SO₃H 表示,用热水 (> 80 °C) 反复洗涤掉样品上物理吸附的磺酸根直到用 Ba²⁺ 检测不到滤液中 SO₄²⁻ 存在.过滤和干燥得到 FDU-SO₃H 样品.

1.3 Biginelli 催化反应

将 50 mmol 苯甲醛, 50 mmol 乙酰乙酸甲酯, 60 mmol 尿素以及 0.4 g FDU-SO₃H 催化剂分别加入三口烧瓶中,在 90 °C 下混合加热搅拌回流适当时间.反应结束后,将滤液冷却后,加入 100 mL 冰水,搅拌、抽滤,并用冰水洗涤抽滤出来的粗产

品,再将粗产品溶解在热无水乙醇中趁热过滤出固体催化剂,催化剂用乙醇多次洗脱后干燥,以备下次重复使用.滤液冷却进行结晶,粗产品用乙醇重结晶.并用显微熔点测定仪、IR 及对产品进行测试,数值基本与文献报道值一致.代表性化合物 3,4-二氢嘧啶-2-酮 (表 3, Entry 1): mp 203 ~ 205 °C; IR (KBr, ν): 3245, 1725, 1641 cm⁻¹; ¹H-NMR (D'' > d₆, δ): 1.09 (t, 3H), 2.24 (s, 3H), 3.95 (q, 2H), 5.15 (s, 1H), 7.17 ~ 7.33 (m, 5H), 7.75 (s, 1H), 9.20 (s, 1H).

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 1 分别给出了磺化前后样品的小角 XRD 粉末衍射图谱. FDU-15 样品的 XRD 图谱中清楚显示了 3 个衍射峰,它们对应的 d 值分别为 7.93、4.64、4.10 nm,分别归属于有序二维六方结构、p6mm 对称性的 [10]、[11]、[20] 晶面小角衍射峰 (图 1(a)), 经过磺化反应处理后所得 FDU-SO₃H 样品显示了归属于二维六方结构的 3 个衍射峰,所对应的 d 值分别为 7.65、4.42、3.91 nm. 根据文献所报道的晶胞常数计算方法^[25, 26], 由 XRD 谱图中二维六方结构的 [10] 晶面所对应的 d 值计算了 FDU-15 和 FDU-SO₃H 样品的晶胞常数,所得数据分别为 9.16 和 8.83 nm. 相比于 FDU 介孔聚合物母体,磺化后样品的晶胞常数变小、晶胞有一些收缩、衍射峰的强度略有下降,可能原因是磺化过程中导致样品部分脱水和有机骨架的缩聚.然而,磺化后样品 XRD 衍射峰仍显示和保持了有序的二维六方 (p6mm) 介孔结构.说明在磺化介孔聚合物的过程中,母体 FDU-15 介孔聚合物原始的介观结构得到很好的保持.

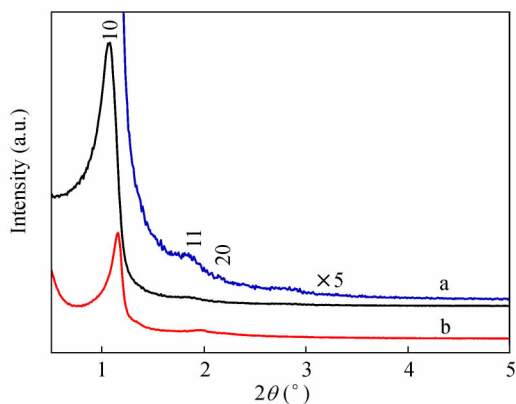


Fig. 1 XRD patterns of (a) FDU-15 and (b) FDU-SO₃H

2.2 扫描电镜 (SEM) 分析

图 2 给出了 FDU-15 和 FDU-SO₃H 样品的扫描电镜图. 如图 2 所示, 样品磺化前后的形貌没有发生变化, 均由螺旋棒状形颗粒组成, 化学修饰未破坏介孔聚合物样品的形貌.

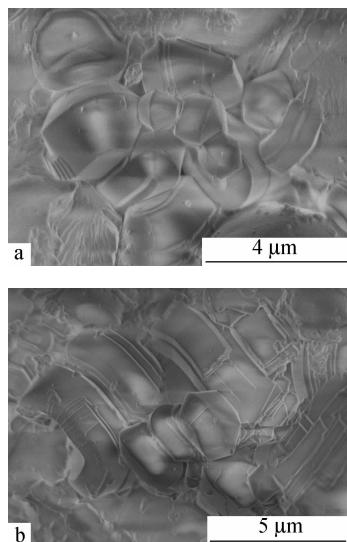


Fig. 2 FE-SEM images of (a) FDU-15 and (b) FDU-SO₃H

2.3 酸性位的分析

FDU-SO₃H 样品进行酸量的定量分析是采用酸碱中和滴定方法进行分析, 得到 FDU-SO₃H 酸量为 2.0 mmol/g. 进一步对 FDU-SO₃H 样品进行了 S 元素分析, 得到样品的 S 含量为 1.9 mmol/g. 此外, FDU-15 磺化前和磺化后的红外谱图与文献中报道相一致^[23], 相对于 FDU-15 样品, FDU-SO₃H 样品在 1030 cm⁻¹ 处明显多出一个新的吸收峰, 归属于引入介孔聚合物中的磺酸基中 S=O 的对称伸缩. 实验结果证明, 磺酸基已被成功引入介孔聚合物孔道中且形成了大量的 Brønsted 酸性位.

2.4 催化性能的研究

2.4.1 加料顺序对 Biginelli 反应的影响

如表 1 所示, 芳香醛、尿素、乙酰乙酸甲酯及催化剂的加料顺序不同导致所得产品的产率不一样, 其中按芳香醛、尿素、乙酰乙酸乙酯、FDU-SO₃H 的顺序时产率最高为 91% (Entry 1); 而 Entry 6~8 产率较低分别为 65%、65% 和 62%, 说明加料顺序对 Biginelli 反应有很大的影响. 我们推测这与 Biginelli 反应机理有关. 如图 3 所示, 在 Biginelli 反应中, 酸性催化剂可激活芳香醛中的羰基, 使羰基碳的亲电性增强, 从而促进醛和尿素发生缩合反应, 生成酰基亚胺正离子中间体^[27,28].

此中间体与乙酰乙酸甲酯进一步反应得目标产物. Entry 3 产率较高为 88%, 可从最近 Davoodnia 报道的 Biginelli 反应机理得到解释^[9]. 即 β-酮和醛先发生 Knoevenagel 缩合反应生成中间体, 此中间体再脱水形成烯炔与尿素发生亲核反应生成产物. 至于先加催化剂后加反应产物 (Entry 6 和 7), 得到产品产率较低, 可能与非均相催化有关, 因为在无溶剂下先加固体催化剂, 在逐次加入反应底物, 影响了反应底物与催化剂的催化活性位接触, 导致产率降低. 在没有催化剂的条件下, 是不发生 Biginelli 反应的 (Entry 8), 说明是 FDU-SO₃H 介孔固体酸催化了 Biginelli 反应.

Table 1 Addition sequence of the Biginelli reaction^a

Entry	Substrates				Yield ^c (%)
	1	2	3	4	
1	PhCHO	(NH ₂) ₂ CO	C ₆ H ₁₀ O ₃	Catal. ^b	91
2	(NH ₂) ₂ CO	Catal.	PhCHO	C ₆ H ₁₀ O ₃	88
3	C ₆ H ₁₀ O ₃	PhCHO	Catal.	(NH ₂) ₂ CO	88
4	PhCHO	(NH ₂) ₂ CO	Catal.	C ₆ H ₁₀ O ₃	86
5	C ₆ H ₁₀ O ₃	Catal.	(NH ₂) ₂ CO	PhCHO	80
6	Catal.	PhCHO	(NH ₂) ₂ CO	C ₆ H ₁₀ O ₃	65
7	Catal.	C ₆ H ₁₀ O ₃	PhCHO	(NH ₂) ₂ CO	65
8	PhCHO	(NH ₂) ₂ CO	C ₆ H ₁₀ O ₃	No catal.	0

^aReaction conditions: 40 mmol PhCHO, 40 mmol C₆H₁₀O₃, 50 mmol (NH₂)₂CO, 0.5 g catal., 90 °C, 1 h; ^bCatalyst: FDU-SO₃H;

^cIsolated yield

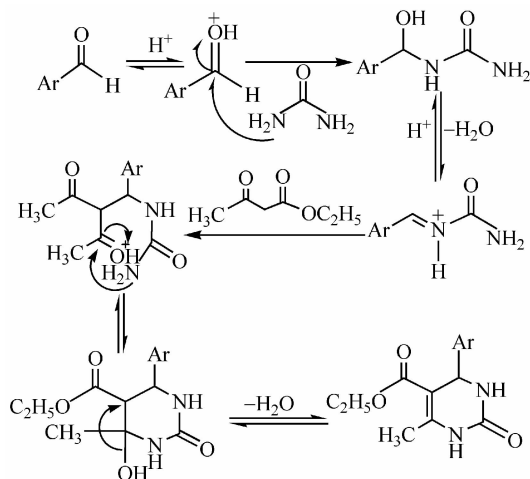


Fig. 3 The possible mechanisms of Biginelli reaction

2.4.2 溶剂对 FDU-SO₃H 的催化性能的影响

在多数有机反应中溶剂会对反应速率产生一定的影响, 选择合适的溶剂不仅可以加快反应速率, 而且可以提高反应产率. 本实验考查了乙醇、苯、甲苯、乙腈等溶剂对 Biginelli 反应的影响, 结

果如表 2 所示. 在所选溶剂中, 用水作为溶剂产率最低, 主要是由于在 90 °C 时, 用水做溶剂, 尿素在水相的溶解度很大, 而乙酰乙酸甲酯及芳香醛在水的溶解度很小, 反应物不在同一个相中, 反应物不能充分接触, 反应速率较小, 产率较低. 其中乙腈作溶剂的产率高于甲苯、苯和乙醇, 这可能与有机溶剂的极性有关, 极性高的有机溶剂对 Biginelli 反应更加有利. 在无溶剂的条件下反应的产率较高, 因为反应物之间进行充分接触, 使得产率有所升高. 在实验中, 选择苯、甲苯、乙腈等作为有机溶剂都会对环境带来危害, 绿色合成更加注重反应溶剂的使用. 虽然水是绿色溶剂, 但是用水作溶剂时, 反应产率太低. 本着绿色化学的理念, 从能耗、对环境的影响以及原料成本等综合因素考虑, 本实验采用无溶剂法进行实验.

Table 2 The effect of solvents on the catalytic property of FDU-15-SO₃H^a

Entry	Solvent	Yield ^b (%)
1	Free	91
2	CH ₃ CN	60
3	C ₂ H ₅ OH	56
4	C ₆ H ₆	38
5	PhCH ₃	36
6	H ₂ O	20

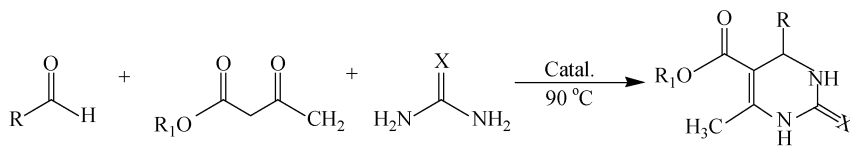
^aReaction conditions: 40 mmol PhCHO, 40 mmol C₆H₁₀O₃, 50 mmol (NH₂)₂CO, solvent 10 mL, 0.5 g catal., 90 °C, 1 h; ^bIsolated yield

2.4.3 FDU-SO₃H 对不同反应物的催化性能

根据上述实验所得的最优反应条件进行 Biginelli 反应. 为了考察 FDU-SO₃H 催化剂的普适性, 我们扩大了 Biginelli 反应的芳香醛底物种类, 进一步考察了含给电子或吸电子取代基芳香醛底物和乙酰乙酸甲酯及尿素(或硫脲) Biginelli 反应. 实验结果如表 3 所示, 当芳香醛的苯环上有一 OCH₃、-Cl 一类的供电子基团时, Biginelli 反应的产率有所升高, 这与供电子基团能活化芳香醛上的羰基氧原子, 有利于反应进行有关; 但当芳香醛的苯环上有一 NO₂ 一类的强吸电子取代基时, Biginelli 反应的产率则降低, 这可能与吸电子基团钝化了芳香醛上的羰基氧原子, 不利于反应进行, 导致产品的产率降低. 但苯甲醛、2,4-二氯苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、4-氯苯甲醛、4-硝基苯甲醛等芳香醛在 FDU-SO₃H 作催化剂的条件下均能顺利进行 Biginelli 反应, 即苯环上无论有吸电子基团还是供电子基团都能进行 Biginelli 反应, 说明 FDU-SO₃H 作为固体催化剂对 Biginelli 反应具有普适性.

在三组分之中, 用硫脲作反应底物的 Biginelli 反应产率均都低于用尿素作反应底物, 这可能是 C=O 与 2 个氨基形成 *p*- π 吸电子共轭效应比 S=C 与 2 个氨基形成 *p*- π 吸电子共轭效应强, 有利于醛上的碳正离子的进攻使得 Biginelli 反应易于进行.

Table 3 FDU-15-SO₃H catalyzed Biginelli reaction^a



Entry	Substrate			Time (min)	Yield ^b (%)
	R	R ₁	X		
1	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	O	60	91
2	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	O	30	89
3	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	O	40	90
4	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	O	60	91
5	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	O	120	50
6	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	S	60	86
7	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	S	30	84
8	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	S	40	87
9	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	S	60	90
10	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	S	120	47

^aReaction conditions: 40 mmol aldehyde, 40 mmol β -dicarbonyl compound, 50 mmol urea or thiourea, 0.5 g catal., 90 °C, 1 h; ^bIsolated yield

2.4.4 催化剂的循环使用

在非均相催化中,催化剂在反应中的回收和重复使用是非常重要的,它是工业上能够连续化生产的基础. FDU-SO₃H 的循环使用情况见图 4. 由图 4 可知, FDU-SO₃H 能够循环 4 次且催化活性没有明显降低,在第 4 次催化反应后产率仍达

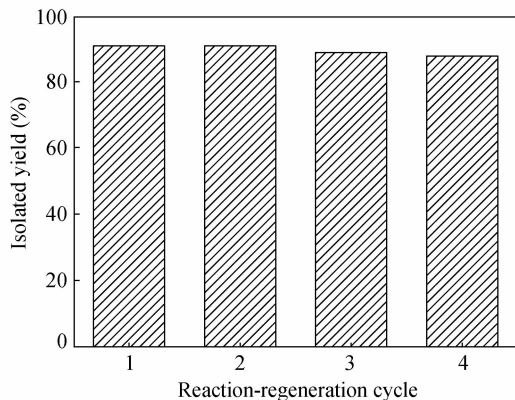


Fig. 4 Cyclic use of FDU-SO₃H for Biginelli reaction

到 88%, 说明在 Biginelli reaction 反应中 FDU-SO₃H 具有优异稳定的非均相催化性能.

3 结论

介孔聚合物兼具介孔材料和聚合物(疏水性、易修饰、相比较于硅基介孔材料更耐酸和碱性等)的优点,所以它作为催化剂载体能适用于更广泛的反应介质. 此外,固载在介孔聚合物中的催化剂受孔道约束而不易流失具有持久性优点. 本论文中以磺化介孔聚合物(FDU-SO₃H)作为催化剂,能够在无溶剂条件下实现芳香醛、乙酰乙酸甲酯、尿素(或硫脲)三组分“一锅法”的 Biginelli 反应,并且催化剂可以循环使用 4 次后,产率仍达到 88%,说明介孔材料 FDU-SO₃H 是稳定、高效、可循环的固体酸催化剂,避免了强酸作为催化剂易腐蚀设备的缺点,为 Biginelli 反应工业工艺上连续化生产提供了可能性.

REFERENCES

- Meng Y, Gu D, Zhang F, Shi Y, Cheng L, Feng D, Wu Z, Chen Z, Wang Y, Stein A, Zhao D. *Chem Mater*, 2006, 18: 4447 ~ 4464
- Wang Y, Zhao D. *Chem Rev*, 2007, 107(7): 2821 ~ 2860
- Melero J A, Grieken R V, Morales G. *Chem Rev*, 2006, 106: 3790 ~ 3812
- Taguchi A, Schüth F. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, 77: 1 ~ 45
- Kappe C O, Fabian W M F, Semones M A. *Tetrahedron*, 1997, 53(8): 2803 ~ 2816
- Kappe, C O. *Tetrahedron*, 1993, 49(32): 6937 ~ 6963
- Kappe, C O. *Eur J Med Chem*, 2000, 35: 1043 ~ 1052
- Chen W, Qin S, Jin J. *Catal Commun*, 2007, 8: 123 ~ 126
- Moghaddas M, Davoodnia A, Heravi M, Tavakoli-hoseini N. *Chinese J Catal*, 2012, 33: 706 ~ 710
- Tamaddon F, Moradi S. *J Mole Catal A: Chem*, 2013, 370: 117 ~ 122
- Bigdeli M, Gholami G, Sheikhhosseini E. *Chinese Chemical Letters*, 2011, 22: 903 ~ 906
- Quan Z, Da Y, Zhang Z, Wang X. *Catal Commun*, 2009, 10: 1146 ~ 1148
- Salehi P, Dabiri M, Zolfigol M, Fard M. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 2889 ~ 2891
- Joseph J K, Hain S L, Sain B. *J Mole Catal A: Chem* 2006, 247: 99 ~ 102
- Li M, Guo W, Wen L, Li Y, Yang H. *J Mole Catal A: Chem*, 2006, 258: 133 ~ 138
- Mishra B G, Kumar D, Rao V S. *Catal Commun*, 2006, 7: 457 ~ 459
- Jin T S, Zhang S L, Zhang S Y, Guo J J, Li T S. *J Chem Research*, 2002, 1: 37 ~ 39
- Ranu B C, Hajra A, Jana U. *J Org Chem*, 2000, 65: 6270 ~ 6272
- Kappe C O, Kumar D, Varma R S. *Synthesis*, 1999, 10: 1799 ~ 1803
- Varughese D J, Manhas M S, Bose A K. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47(38): 6795 ~ 6797
- Zhao Xinhai(赵新海), Liu Chenjiang(刘晨江), Li Yanping(李燕萍). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2010, 31(9): 1769 ~ 1773
- Pérez R, Beryozkina T, Zbruyev O Z, Haas W, Kappe C O. *J Comb Chem*, 2002, 4(5): 501 ~ 510
- Xing R, Liu N, Liu Y, Wu H, Jiang Y, Chen L, He M, Wu P. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 2455 ~ 2461
- Xing R, Liu Y, Wu H, Li X, He M, Wu P. *Chem Commun*, 2008, 47: 6297 ~ 6299
- Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka B F, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6024 ~ 6036
- Schumacher K, Ravikovitch P I, Chesne A D, Neimark A V, Unger K K. *Langmuir*, 2000, 16(10): 4648 ~ 4654

- 27 Raj M K, Rao P H S, Manjunatha S G, Sridharan R, Nambiar S, Keshwan J, Rappai J, Bhagat S, Shwetha B S, Hegde D, Santhosh U. *Tetrahedron Letters*, 2011, 52: 3605 ~ 3609
- 28 Ma J G, Zhang J M, Jiang H H, Ma W Y, Zhou J H. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19(3): 375 ~ 378

One-pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones Catalyzed by SO₃H-Functionalized Mesopolymer under Solvent-free Conditions

Rong Xing*, Tong Zhang, Yue Zhang

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Teachers College, Yancheng 224051)

Abstract The well-ordered 2D hexagonal structure FDU-15 mesoporous polymer with the P6mm space group has been synthesized by soft template method. Novel sulfonic acid group-functionalized FDU-15 mesoporous polymer solid acid (FDU-SO₃H) catalyst was successfully prepared through vapour-phase transfer sulfonation of FDU-15. Various techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis have been adopted to track the functionalization processes, and to characterize the physicochemical properties of the FDU-SO₃H. The FDU-SO₃H catalyst was tested in the Biginelli reactions of aromatic aldehydes, ethyl acetoacetate and urea (or thiourea) under solvent-free conditions. In order to find the optimal reaction conditions for the FDU-SO₃H catalyst, the effects of additive sequence, solvents, reaction substrates in the Biginelli reaction have been investigated. 3,4-Dihydropyrimidinones/thiones and their derivatives have been synthesized under the optimum reaction conditions. A high yield of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as 91% was achieved when Biginelli reaction of benzaldehyde, ethyl acetoacetate and urea was carried out at 90 °C for 1 h under solvent-free conditions. The FDU-SO₃H catalyst exhibited similar catalytic activity even after four cycles for Biginelli reaction of benzaldehyde, ethyl acetoacetate and urea. The possible mechanisms of Biginelli reaction have been discussed. The experimental results verified that the FDU-SO₃H was able to act as a highly active, eco-friendly, stable and reusable heterogeneous catalyst.

Keywords Mesopolymer, Solid acid, Biginelli reaction, One-pot

* Corresponding author; Rong Xing, E-mail: xingrr@126.com