



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هشتم، شماره‌ی ۳۲
پاییز ۱۳۹۶، صفحات ۵-۱

خاک تونسیل به عنوان کاتالیزور ارزان، سریع و مناسب برای احیاء آلدهیدها و کتون‌ها در حضور NaBH_3CN

علی دانش

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

Email: adanesh32@yahoo.com

معصومه آقازاده

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

Email: aghazadehchemist@gmail.com

محمد جلیل‌زاده هدایتی

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

Email: m.jalilzadeh@iau-ahar.ac.ir

چکیده

احیاء آلدهیدها و کتون‌ها به الکل‌های مربوطه در حضور سدیم سیانوبورو هیدرید به عنوان عامل کاهنده و خاک تونسیل به عنوان کاتالیزور در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت. Tonsil (کاتالیزور) زمان احیاء هر آلدهید و کتون را به الکل‌های متناسب در مقایسه با احیاء آن‌ها در نبود کاتالیزور کاهش داده و الکل‌هایی با درجه خلوص بالا ایجاد می‌کند. واکنش‌های احیاء در شرایط کم‌تر از ۱۵ دقیقه در دمای اتاق انجام شدند. تمام الکل‌های به دست آمده از کاهش ترکیبات کربونیل مربوطه با استفاده از طیف FT-IR و نقطه ذوب تشخیص داده شدند.

کلید واژه: سدیم سیانوبورو هیدرید، خاک تونسیل، کاهش، آلدهید، کتون، الکل، شیمی سبز.

مقدمه

رس بسیار ارزان و قابل دسترس، معرف‌های سبز و ناهمگنی هستند که در واکنش‌های مختلف آلی مانند تراکم بیگنلی [۵]، اکسیداسیون بایر-ویلگرکتون‌ها [۶]، هیدروآمیناسیون آنتی مارکونیکف [۷]، اپوکسیداسیون آلکن‌ها [۸]، سنتز و ۲ و ۳ و ۴-تتراهیدروکربازول‌ها [۹]، واکنش‌های بنزیلاسیون فریدل-کرافت [۱۰]، بازشدن حلقه اپوکسی توسط تیول‌ها [۱۱]، سنتز بیس فتالیمیدها [۱۲]، سنتز بنزایمیدازول‌ها [۱۳]، واکنش مایکل آمین‌ها [۱۴] و بسیاری از واکنش‌های دیگر بکار رفته است. هدف از این کار کاهش آلدئیدها و کتون‌ها در حضور واکنشگر احیاکننده سدیم سیانوبور هیدرید و خاک تونسیل می‌باشد. دستیابی به کاربرد بیش‌تر، سادگی کار و کاهش زمان واکنش در شرایط بدون حلال نیز از اهداف این پروژه می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تونسیل، خاک رس بنتونیت ارزان قیمت، به صورت تجاری در دسترس است. درصد ترکیبی این رس عبارت است از: $\text{SiO}_2: 74/5$, $\text{Al}_2\text{O}_3: 9/3$, $\text{MgO}: 0/4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3: 1/3$, $\text{CaO}: 4/0$, $\text{K}_2\text{O}: 0/4$ و $\text{H}_2\text{O}: 9/70$

تمام واکنش دهنده‌ها و حلال‌ها از منابع تجاری با بهترین کیفیت خریداری شده و بدون خلص سازی بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفته اند. طیف سنجی IR بر روی طیف‌سنج Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR ثبت شد. تمام راندمان‌ها به محصولات خالص به دست آمده اشاره دارند. TLC برای تعیین خلوص مواد، محصولات و نظارت بر واکنش بر روی سیلیکاژل 60 F₂₅₄ ورق آلومینیومی استفاده شد. تمام محصولات با مقایسه داده‌های طیفی و یا نقطه ذوب با آن‌هایی که در مقالات گزارش شده‌اند [۱۵-۱۶] شناسایی شدند.

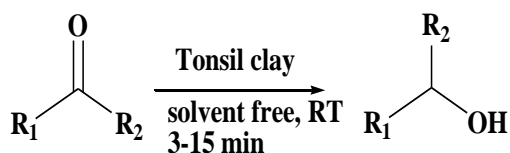
- روش عمومی برای کاهش آلدئیدها و کتون‌ها تحت شرایط بدون حلال

در یک هاون تمیز و خشک، مخلوطی از ۱ میلی‌مول آلدئید یا کتون و یک میلی‌گرم از خاک رس تونسیل

احیای گروه‌های عاملی یکی از واکنش‌های عملی در سنتز آلی است و طیف گسترده‌ای از عوامل کاهش دهنده برای این منظور معرفی شده است [۱]. در اوایل قرن بیستم، برای کاهش گروه‌های عاملی مثل آلدئید، کتون و استر، از پودرهای فلزی مانند روی، سدیم و آهن در اسید استیک استفاده می‌شد. بعدها، سدیم در اتانول و همچنین هیدروکسید سدیم و روی در اتانول نیز استفاده شد. آماده‌سازی و استفاده از LiAlH_4 و NaBH_4 در نیمه اول قرن بیستم ایده جدیدی را در این زمینه باز کرد. در میان عوامل کاهش دهنده و ملایم برای گروه‌های عاملی، لیتیم آلومینیوم هیدرید و سدیم بورو هیدرید، بیش‌ترین استفاده و محبوب‌ترین واکنش دهنده‌ها در آزمایشگاه‌های آلی سنتزی هستند. لیتیم آلومینیوم هیدرید قوی‌ترین عامل کاهش دهنده است که توانایی کاهش تمام گروه‌های آلی را داراست. بنابراین، استفاده از این واکنشگر برای احیای انتخابی مولکول‌های چند عاملی بسیار مشکل است. به عبارت دیگر، سدیم بورو هیدرید یک عامل کاهش دهنده ملایم است که ابتدا برای گروه‌های کاربردی در حلال‌های پروتونی انتخاب شده است. NaBH_3CN در محیط‌هایی که NaBH_4 به سرعت هیدرولیز شده و تخریب می‌شود، قابل استفاده است. NaBH_3CN یک عامل کاهش دهنده پایدار و انتخابی است که در بسیاری از سنتزهای آلی استفاده شده است [۲].

واکنش‌های جامد آلی به تازگی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند که مزایایی همچون سادگی روش، صرفه جویی در انرژی، اجتناب از پسماندهای حلال، خطرات و مسمومیت نسبت به واکنش‌های محلول به دست آورده است [۳]. استفاده از کاتالیز، یک ابزار اساسی برای جلوگیری از آلودگی و کم کردن پسماند است. شیمی سبز طراحی محصولات شیمیایی و فرآیندهایی است که مصرف و تولید مواد خطرناک را کاهش می‌دهد یا از بین می‌برد. این مطالعه با استفاده از Tonsil، رس رسوبی بنتونیت، انجام شده است که توسط گروه تحقیقاتی ما در واکنش‌های مختلف شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است [۴]. خاک

در یک فاز جامد روشی است که مولکول‌ها بر روی یک سطح جامد متصل می‌شوند و واکنش گام به گام در یک مخلوط واکنش پیش می‌رود. در مقایسه با سنتز معمولی در شیمی فاز مایع، مزایای این روش، جداسازی آسان محصول واکنش، زمان کوتاه‌تر، ایمنی بیشتر، مزایای اقتصادی و تعاملات محیطی است. بررسی ادبیات نشان می‌دهد که تونسیل به عنوان یک واکنشگر ارزان قیمت و قابل دسترس به طور گسترده در تحولات آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴-۱۴]. بنابراین، در ادامه استفاده از خاک رس تونسیل در واکنش‌های آلی توسط گروه تحقیقاتی ما [۴]، قابلیت کاهش سیستم $\text{NaBH}_3\text{CN}/\text{Tonsil}$ برای کاهش گروه کربونیل آلدئیدها و کتون‌ها در شرایط بدون حلال بررسی شد. واکنش‌ها به صورت کمی در دمای اتاق انجام شد. تمام واکنش‌های بدون حلال در کم‌تر از ۱۵ دقیقه منجر به تشکیل الکل‌های مربوطه در راندمان‌های بالا گردید (جداول ۱و۲).



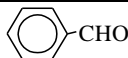
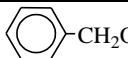
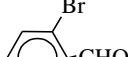
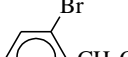
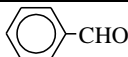
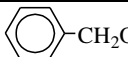
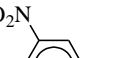
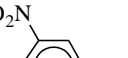


شکل ۱: احیای آلدئیدها و کتون‌ها تحت شرایط بدون حلال

آسیاب شدند. سپس NaBH_3CN (۳ میلی‌مول، ۰/۱۸۸ گرم) اضافه شد و آسیاب مخلوط واکنش ادامه یافت و پیشرفت واکنش توسط $\text{TLC}(\text{CCl}_4/\text{Et}_2\text{O}:۵/۲)$ انجام شد. در صورت لزوم چرخه آسیاب کردن تا زمان تکمیل واکنش انجام شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط با CH_2Cl_2 (۳×۵ میلی‌لیتر) شسته شده و سپس فیلتر شد. فازهای استخراجی با هم ترکیب شده و توسط سدیم سولفات خشک گردید. تبخیر حلال تحت فشار کاهش یافته، محصول الکلی را با راندمان بالا تولید کرد (جداول ۱و۲).

یافته‌ها و بحث

سدیم سیانوبورو هیدرید روش‌های مناسبی را برای کاهش گروه‌های عاملی آلی مانند گروه کربونیل در آلدئیدها و کتون‌ها توسعه داده است. به منظور دستیابی به روش‌های ساده‌تر، ارزان‌تر و سازگار با محیط زیست و غلبه بر معایب سدیم سیانوبورو هیدرید در مقادیر pH پایین، فرآیند کاهش آلدئیدها و کتون‌ها در فاز جامد و همچنین با استفاده از تونسیل به عنوان کاتالیزور بررسی گردید. علیرغم خصوصیات اسید لوئیس و برنستد-لوری - خاک رس مورد مطالعه، اسیدیته آن در مقایسه با اسید سولفوریک یا تریفلیک [۱۷] بسیار کم است و بدون از دست دادن قدرت کاهش NaBH_3CN نیز همراه است. واکنش‌های شیمیایی

جدول ۱- احیای آلدئیدها در حضور سدیم سیانوبورو هیدرید و خاک تونسیل تحت شرایط بدون حلال

ردیف	ماده اولیه	محصول	نسبت مولی ماده اولیه / NaBH_3CN	زمان (دقیقه)	راندمان (%)
۱			۳:۱	۳	۹۶
۲			۳:۱	۵	۹۳
۳			۳:۱	۳	۹۵
۴			۳:۱	۳	۹۷
۵			۳:۱	۳	۹۸

۹۱	۸	۳:۱			۶
۹۶	۱۰	۳:۱			۷
۹۸	۵	۳:۱			۸
۹۵	۶	۳:۱			۹
۹۴	۶	۳:۱			۱۰

جدول ۲- احیای کتون‌ها در حضور سدیم سیانوبوروهایدride و خاک تونسیل تحت شرایط بدون حلال

راندمان (%)	زمان (دقیقه)	نسبت مولی ماده اولیه / NaBH_3CN	محصول	ماده اولیه	ردیف
۹۸	۹	۳:۱			۱
۹۶	۱۰	۳:۱			۲
۹۵	۱۵	۳:۱			۳
۹۸	۱۰	۳:۱			۴
۹۷	۸	۳:۱			۵

نتیجه‌گیری

واکنش فاز جامد با تونسیل یک روش موثر و ساده برای احیای گروه کربونیل است. این روش شامل آسیاب کردن مخلوطی از NaBH_3CN ، خاک معدنی و ترکیبات کربونیل دار در غیاب هر حلال آلی است. واکنش در دمای اتاق به مدت کم‌تر از ۱۵ دقیقه انجام می‌شود. مزایای سیستم $\text{NaBH}_3\text{CN}/\text{Tonsil}$ در کاهش آلدئیدها و کتون‌ها با مقایسه با NaBH_3CN / متانول اسیدی مورد بررسی قرار گرفت [۱۷]. جداول ۱ و ۲ نشان می‌دهد که پتانسیل احیای NaBH_3CN در خاک تونسیل نسبت به متانول اسیدی کارایی بیشتری دارد. بازده بالا، زمان

واکنش پایین، روش کار ساده و همچنین مزایای شرایط واکنش بدون حلال، از مزیت‌های این روش است.

منابع

- [1] (a) S. D. Burke, R. L. Danheiser., 1999, Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents; Wiley- VCH: New York; (b) J. Seyden-Penne., 1997, Reductions by the Alumino and Borohydrides in Organic Synthesis; 2nd ed., Wiley- VCH: New York; (c) M. Hudlicky., 1984, Reductions in Organic Chemistry; Ellis Horwood: Chichester; (d) A. F. Abdel-Magid., 1996, Reductions in Organic Synthesis; ACS Symposium Series, Vol. 641; (e) P. G. Andersson, I. J. Munslow., 2008, Modern Reduction Methods; Wiley-VCH: New York.
- [2] (a) L. A. Paquette, D. Crich, P. L. Fuchs, G. A. Molander., 2009, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 2nd ed.; Wiley- VCH: Weinheim; (b) O. Han, Y. Shih, L.-D. Liu, H.-W. Liu., 1988, On the mechanism of sodium cyanoborohydride reduction of tosylhydrazones, J. Org. Chem.

- [12] S. Perumal, S. Mariappan, S. Selvaraj., 2004, A microwave assisted synthesis of 2-aryl-1-arylmethyl-1H-1,3-benzimidazoles in the presences of K-10, *Arkivoc* 8, 46.
- [13] N.S. Shaikh, V.H. Deshpande, A.V. Bedekar., 2001, Clay catalyzed chemoselective Michael type addition of aliphatic amines to α , β -ethylenic compounds, *Tetrahedron* 57, 9045.
- [14] R. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, T. C. Morrill., 1980, in: *The Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 558-560.
- [15] Vogel, Arthur in *Textbook of Practical Organic Chemistry*, (Eds.: Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Rogers, V., Smith, P. W. G., Tatchell, A. R.), Longman, London, (1986).
- [16] R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst., 1971, Cyanohydrinborate anion as a selective reducing agent, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2897.
- [17] Y.M. Vargas-Rodriguez, H.I. Beltran, E. Vazquez-Labastida, C. Linares-Lopez, M. Salmon., 2007, Synthesis and characterization of montmorillonite clays with modulable porosity induced with acids and superacids. *J. Mater. Res.* 22, 788-800.
- 53 2105.; (c) S. Kim, C. H. Oh, J. S. Ko, K. H. Ahn, Y. J. Kim., 1985, Zinc-modified cyanoborohydride as a selective reducing agent, *J. Org. Chem.* 50 1927.; (d) R.O. Hutchins, I.M. Taffer, W. Burgoyne., 1981, Regio and stereoselective cleavage of epoxides with cyanoborohydride and boron trifluoride etherate, *J. Org. Chem.* 46 5214-5215.; (e) R. O. Hutchins, D. Rotstein, N. Natale, J. Fanelli., 1976, Selective reduction of α , β -unsaturated esters, nitriles, and nitro compounds with sodium cyanoborohydride, *J. Org. Chem.* 41, 3328; (f) C. F. Lane., 1975, Sodium Cyanoborohydride-A Highly Selective Reducing Agent for Organic Functional Groups, *Synthesis*, 3,135. ; (g) R. O. Hutchins, M. Kacher, L. Rua., 1975, Synthetic utility and mechanism of the reductive deoxygenation of alpha, beta.-unsaturated p-tosylhydrazones with sodium cyanoborohydride, *J. Org. Chem.* 40, 923.; (h) R. O. Hutchins, C. A. Milewski, B. E. Maryanoff., 1973, Selective deoxygenation of ketones and aldehydes including hindered systems with sodium cyanoborohydride, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3662. ; (i) R. O. Hutchins, B. E. Maryanoff, C. A. Milewski., 1971, Selective reduction of aliphatic ketones and aldehydes to hydrocarbons with sodium cyanoborohydride and p-toluenesulfonyl hydrazide in dimethylformamide-sulfolane, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1793.
- [3] (a) K. Burgess., 1999, In *Solid-Phase Organic Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim; (b) A. W. Czarnik., 2001, *Solid-Phase Organic Syntheses*; Vol.1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim; (c) F. Z. Dörwald., 2002, *Organic Synthesis on Solid Phase: Supports, Linkers, Reactions*; 2nd ed., Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim; (d) K. Tanaka., 2003, *Solvent-free Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: New York.
- [4] M. Badali, J. Khalafy, M. Aghazadeh R.H., 2016, Prager Synthesis of bis-quinoxaline derivatives using Tonsil clay as a catalyst, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 30(1), 129-136.
- [5] V. Singh, V. Sapehiyia, V.S. Srivastava., 2006, ZrO₂-pillared clay: An efficient catalyst for solventless synthesis of biologically active multifunctional dihydropyrimidinones, *Catal. Commun.* 7, 571.
- [6] T. Kawabata, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira., 2006, Improved Fe/Mg-Al hydrotalcite catalyst for Baeyer-Villiger oxidation of ketones with molecular oxygen and benzaldehyde *J. Mol. Catal. A: Chem.* 253, 279.
- [7] T. Joseph, G.V. Shanbhag, D.P. Sawant, S.B. Halligudi., 2006, Chemoselective anti-Markovnikov hydroamination of α , β -ethylenic compounds with amines using montmorillonite clay, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 250, 210.
- [8] B. Bahramian, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad., 2006, Manganese (III) salen immobilized on montmorillonite as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate, *Catal. Commun.* 7, 289.
- [9] A. Dhakshinamoorthy, K. Pitchumani., 2005, Facile clay-induced Fischer indole synthesis: A new approach to synthesis of 1, 2, 3, 4-tetrahydrocarbazole and indoles, *Appl. Catal. A: General* 292, 305.
- [10] V.R. Choudhary, R. Jha, V.S. Narkhede., 2005, In-Mg-hydrotalcite anionic clay as catalyst or catalyst precursor for Friedel-Crafts type benzylation reactions, *J. Mol. Catal. A: General* 239, 76.
- [11] M.M. Mojtahedi, M.H. Ghasemi, M.S. Abaee, M. Bolourtchian., 2005, Microwave-assisted ring opening of epoxides with thiols on montmorillonite K-10 solid support, *Arkivoc* 15, 68.