

تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها در شرایط بدون حلال با استفاده از سیلیکای SBA-15 نانوحفره عامل‌دار شده با پروپیل سولفونیک اسید به‌عنوان کاتالیست قابل استفاده مجدد و سبز

داریوش زارعی* و محمدعلی خلیل‌زاده

استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، واحد قشمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قشمشهر، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۱، بازنگری: بهمن ۱۳۹۱، پذیرش: بهمن ۱۳۹۱

چکیده: در این پژوهش، تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌های متفاوت با بازده عالی در دمای محیط و بدون به‌کارگیری حلال و با استفاده از SBA-15 نانوحفره عامل‌دار شده با پروپیل سولفونیک اسید به‌عنوان کاتالیست مؤثر و سبز، سازگار با محیط زیست، آب‌گریز با پایداری گرمایی بالا و به‌طور کامل ناهمگن انجام شده است. ساده بودن، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست (حداقل ۷ بار) و به‌ویژه عدم به‌کارگیری حلال در این روش، آن را به‌عنوان یک روش سنتزی سبز مطرح کرده است.

واژه‌های کلیدی: سولفونیک اسید جامد، SBA-15، گروه‌های محافظت‌کننده، تتراهیدروپیرانیل، شیمی سبز

مقدمه

تریفلات [۱۱]، $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ [۱۲]، تتراکلروایندات (III) بر پایه ایمیدازول [۱۳]، پرکلرات آهن [۱۴]، $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ [۱۵] و آلومینیم تریفلات [۱۶] جهت تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها به‌کار گرفته شده‌اند. اما این کاتالیست‌ها عیب‌های زیادی مانند شرایط سخت واکنش، دمای بالا و شرایط استخراج سخت دارند. افزون بر آن، مشکل‌هایی در جداسازی کاتالیست‌های همگن غیرقابل بازیافت از فراورده‌ها وجود دارد. به‌دلیل مشکل‌های زیست محیطی، کاتالیست‌های جامد متفاوتی مثل نفیون H- [۱۷]، مونتموریلونیت [۱۸]، خاک رس [۱۹]، آمبرلیست [۲۰]، زئولیت H-Y [۲۱]، $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ تثبیت شده بر سیلیکا [۲۲]، سیلیکاکلرید [۲۳]، سولفوریک اسید تثبیت شده بر سیلیکا [۲۴]، SO_3H تثبیت شده بر سیلیکای بی‌شکل [۲۵]، زیرکونیای سولفات‌ه شده [۲۶] و سولفوریک اسید تثبیت شده بر کربن [۲۷] نیز برای انجام این واکنش ارایه شده‌اند. با وجود بهبود در شرایط واکنش،

تتراهیدروپیرانیل اترها گروه‌های محافظت‌کننده با کاربردهای فراوان هستند، زیرا ارزان بوده، به‌راحتی روی مولکول قرار گرفته و حذف می‌شوند. همچنین سازگار با محیط‌های خنثی و بازی شدید، شرایط اکسایش و کاهش با هیدریدها، و واکنش‌های شامل واکنشگرهای گرینارد، الکیل لیتیم، آلکیل‌ه کردن و آسیله کردن هستند. همچنین واکنش تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها اهمیت زیادی در سنتزهای چندمرحله‌ای به‌ویژه شیمی ترکیب‌های طبیعی دارد [۱]. تتراهیدروپیرانیل اترها به‌راحتی از واکنش گروه هیدروکسیل با ۳، ۴- دی هیدروپیران (DHP) قابل تهیه‌اند. تاکنون کاتالیست‌های متفاوتی شامل $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ [۲]، پیریدینیم p-تولون سولفونات (PPTS) [۳]، p-تولون سولفونیک اسید [۴ و ۵]، DDQ [۶]، ید [۷]، پتاسیم دودکانتگستوکبالت سه آبه [۸]، ایندیم تریفلات [۹]، نمک‌های پلی‌آنیلین [۱۰]، اسکاندیم

در دمای محیط به مدتی که در جدول ۱ نشان داده شده، هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک و کروماتوگرافی گازی بررسی شد. واکنش محافظت کامل با حذف سیگنال الکل در کروماتوگرافی گازی پیگیری شده است. پس از کامل شدن واکنش، با افزودن اتیل استات، صاف کردن مخلوط و تبخیر حلال تحت فشار کم، تتراهیدروپیرانیل اتر با بازده‌های خوب تا عالی تشکیل شد (جدول ۱).

تهیه SBA-15-Pr-SH:

سنتز SBA-15-Pr-SH با استفاده از روش معروف انجام شده توسط استاکی و همکارانش [۵۳] که شامل یک روش سنتزی بر مبنای تراکم تتراتوکسی سیلان (TEOS) و ۳-مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) در حضور پلورونیک P۱۲۳ به عنوان عامل هدایت کننده ساختار، انجام شده است. در روش تهیه، ۴ گرم از پلورونیک P۱۲۳ (آلدريج، با میانگین وزن مولکولی ۵۸۰۰) در ۱۲۵ گرم محلول ۱/۹ مولار کلریدریک اسید با هم زدن در دمای محیط حل شد. دمای محلول پیش از افزودن ۶/۸۳ گرم TEOS به ۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. پس از ۳ ساعت آبکافت TEOS، پیش ماده MPTMS افزوده شد. محلول به دست آمده به مدت ۲۰ ساعت در ۴۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بدون هم زدن باقی ماند. جامد به دست آمده با صافی جدا شده و در دمای محیط به مدت یک شبانه روز خشک شد. عامل هدایت کننده ساختار با شست‌وشو به وسیله اتانول و به کارگیری دستگاه سوکسیله به مدت ۲۴ ساعت خارج شد.

تهیه SBA-15-Ph-Pr-SH:

به ۳ گرم از سوسپانسیون SBA-15-Pr-SH در تولوئن خشک، ۴ میلی‌مول فنیل تری‌اتوکسی سیلان (PhSi(OEt)₃) افزوده شد. مخلوط به دست آمده ابتدا به مدت ۱ ساعت در دمای محیط هم زده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. ماده جامد صاف و سپس با تولوئن، اتانول و دی‌اتیل اتر شست‌وشو شده و در

در برخی از این روش‌ها هنوز زمان‌های واکنش طولانی‌ست و استفاده از حلال‌های آلی سمی و فرار موجب تولید مقدار زیادی پسماند سمی می‌شوند.

در دهه گذشته کاتالیست‌های اسیدی جامد به دلیل مزایای کاتالیست‌های ناهمگن مانند جداسازی ساده فراورده‌ها، گزینش پذیری بالا، جداسازی ساده، استفاده مجدد از کاتالیست‌ها و کاهش تولید پسماند مضر [۲۸ تا ۳۷] مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. بنابراین، در راستای اهمیت روزافزون شیمی سبز، حذف اسیدهای مضر و گسترش استفاده از اسیدهای جامد ناهمگن به عنوان کاتالیست‌های مؤثر در تتراهیدروپیرانیل دار کردن گروه‌های هیدروکسی به‌ویژه در شرایط بدون حلال همواره از اهمیت بالایی برخوردار بوده است.

در سال‌های اخیر، ما کاربرد کاتالیست ناهمگن و آب‌گریز سولفونیک اسیدی شامل هر دو گروه اسیدی و گروه آب‌گریز فنیل درون کانال‌های SBA-15 به عنوان کاتالیست مؤثر، دوست‌دار محیط زیست و قابل بازیافت برای واکنش پچمن [۳۷] و استرکر [۳۸] را گزارش داده‌ایم. بنابراین، در ادامه برنامه پژوهشی و در راستای استفاده از این اسید جامد نانوحفره برای تبدیلات شیمیایی [۳۷-۴۰]، کاربرد SBA-15-Ph-Pr-SO₃H به عنوان کاتالیست بسیار مؤثر و قابل بازیافت در تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها در شرایط بدون حلال در دمای محیط را بررسی کرده‌ایم.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی از شرکت‌های آلدريج یا فلوکا خریداری شده‌اند. تعیین خلوص واکنشگرها و فراورده‌ها و پیشرفت واکنش (درصد تبدیل) با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Shimadzu (GC-14A) انجام شده است.

روش عمومی برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها

به محلولی از الکل (۱ میلی‌مول) و DHP (۱٫۵ میلی‌مول)، کاتالیست (۱۹ میلی‌گرم، ۳ درصد مولی) افزوده و مخلوط واکنش

الکل‌ها با ساختارهای متفاوت مانند الکل‌های نوع اول، بنزیلی، نوع دوم بدون ممانعت و با ممانعت و نوع سوم بدون ممانعت فضایی در حضور کاتالیست در شرایط بدون حلال در دمای محیط به فرآورده تتراهیدروپیرانیل اتر مربوط تبدیل می‌شوند (جدول ۱). الکل‌های بنزیلی و آلیفاتیک گوناگون در کمتر از ۱۰۰ دقیقه به آرامی تتراهیدروپیرانیل دار می‌شوند (جدول ۱، شماره‌های ۱-۸). همچنین این روش برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌های آلیفاتیک نوع دوم (جدول ۱، شماره ۱۳)، فنل (جدول ۱، شماره ۱۴) و مشتقات فنل (جدول ۱، شماره‌های ۱۵-۱۶) مناسب است. ۱-آدامانتانول به عنوان الکل نوع سوم با بازده خوب به THP اتر مربوطه تبدیل می‌شود (جدول ۱، شماره ۱۷). لازم به ذکر است که در مورد الکل‌های نوع دوم و سوم واکنش حذفی مشاهده نشد. پس از به‌دست آمدن این نتیجه‌های مطلوب، به منظور نشان دادن ارزش کاتالیست سنتزی، نتیجه‌های واکنش تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها با کاتالیست SBA-15-Ph-Pr-SO₃H با کاتالیست‌های سیلیکای بی‌شکل عامل‌دار شده با SO₃H [۲۵] و سولفوریک اسید تثبیت شده بر کربن [۲۷] مقایسه شد. بررسی‌ها نشان

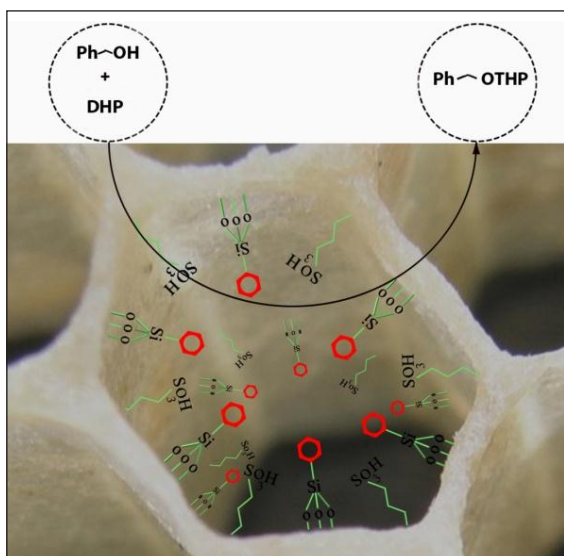
دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه روز خشک شد تا SBA-15-Ph-Pr-SH به‌دست آید.

تهیه SBA-15-Ph-Pr-SO₃H:

تبدیل گروه‌های تیولی کاتالیست به گروه سولفونیک اسید با استفاده از هیدروژن پراکسید انجام شد. به ازای ۰٫۳ گرم از ماده جامد آب‌گریز، ۱۰ گرم آب اکسیژنه ۳۰ درصد وزنی استفاده شد. این سوسپانسیون در دمای محیط تحت اتمسفر آرگون به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. پس از انجام واکنش اکسایش، محلول صاف شده و با آب و اتانول شست‌وشو داده شد. سرانجام ماده مرطوب حاصل به مدت ۲ ساعت در محلول ۱ مولار سولفوریک اسید هم‌خورد و سپس چندین بار با آب و اتانول شسته شد و تحت خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه‌روز خشک شد تا کاتالیست تهیه شود. مقدار گروه سولفونیک اسید با روش تبدیل یون به‌دست آمد. ۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست به ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی ۱ مولار نمک طعام با pH = ۵٫۱ افزوده شده و مخلوط به‌دست آمده به مدت ۶ ساعت هم‌خورد تا pH محلول به ۲٫۱۹ کاهش یابد. مقدار اسیدیته SBA-15-Ph-Pr-SO₃H برابر ۱۶۱ میلی‌مول بر گرم به‌دست آمد.

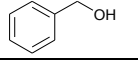
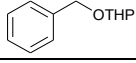
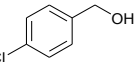
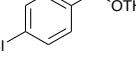
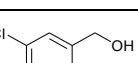
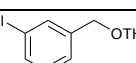
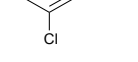
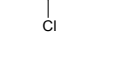
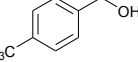
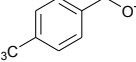
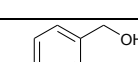
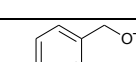
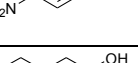
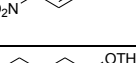
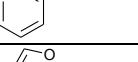
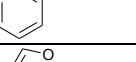
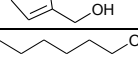
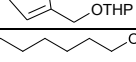
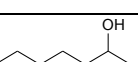
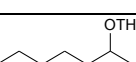
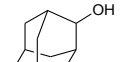
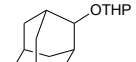
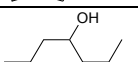
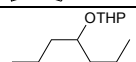
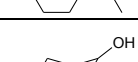
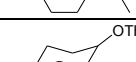
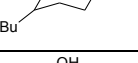
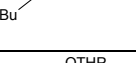
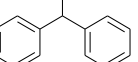
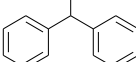
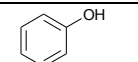
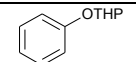
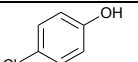
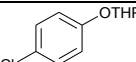
نتیجه‌ها و بحث

در بررسی‌های اولیه جهت تعیین بهترین شرایط، تلاش جهت بهینه کردن میزان DHP و مقدار کاتالیست SBA-15-Ph-Pr-SO₃H در سنتز تتراهیدروپیرانیل اتر از بنزیل الکل انجام شد (شکل ۱). لازم به ذکر است وقتی بنزیل الکل و DHP در غیاب کاتالیست مخلوط می‌شوند واکنشی انجام نمی‌شود که نشان دهنده لزوم وجود کاتالیست برای انجام واکنش است. بررسی شرایط واکنش نشان داد ۱٫۵ میلی‌مول از DHP و ۳ درصد مولی از SBA-15-Ph-Pr-SO₃H در شرایط بدون حلال در دمای محیط برای محافظت بنزیل الکل به تتراهیدروپیرانیل اتر در زمان کوتاه کافیت (۹۹٪ بازده GC پس از ۳۰ دقیقه). همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است در این روش انواع



شکل ۱ شمایی از چگونگی تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها با استفاده از کاتالیست SBA-15-Ph-Pr-SO₃H

جدول ۱ تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها با استفاده از ۳ درصد مولی کاتالیست SBA-15-Ph-Pr-SO₃H در دمای محیط در شرایط بدون حلال

شماره	واکنشگر	فراورده	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل
۱			۳۰	۹۹
۲			۴۰	۹۰
۳			۷۰	۸۰
۴			۵۵	۹۷
۵			۵۵	۸۰
۶			۹۰	۹۹
۷			۷۰	۹۶
۸			۶۵	۹۸
۹			۵۰	۹۸
۱۰			۸۰	۹۰
۱۱			۸۰	۸۹
۱۲			۹۵	۹۰
۱۳			۷۰	۹۳
۱۴			۸۰	۹۸
۱۵			۸۰	۹۵
۱۶			۱۸۰	۷۲
۱۷			۹۰	۹۱

a. درصد تبدیل به دست آمده از کروماتوگرافی گازی

داد درصد بالاتر فراورده‌ها با کاتالیست SBA-15-Ph-Pr-SO₃H ممکن است مربوط به قرار داشتن گروه فنیل مجاور گروه اسیدی باشد. بر مبنای این مشاهدات، واضح است که اندازه حفره و آب‌گریز بودن کاتالیست عامل‌های مؤثری در کارایی کاتالیست در واکنش به‌ویژه در شرایط بدون حلال هستند.

امکان بازیافت کاتالیست نیز مطالعه شد. بدین منظور واکنش بنزیل الکل و DHP در حضور کاتالیست بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش برای مرتبه اول، اتیل استات افزوده و کاتالیست با صاف شدن از محیط واکنش جدا شد. SBA-15-Ph-Pr-SO₃H با موفقیت در ۷ واکنش متوالی بدون کاهش چشم‌گیری در کارایی بازیافت شد که نشان دهنده قابلیت بازیافت عملی کاتالیست است. در مقایسه با روش‌های قدیمی که استفاده از حلال‌های فرار و کاتالیست‌های غیرقابل بازیافت منجر به مصرف انرژی زیاد و آسیب‌رسانی به محیط زیست می‌شد. سادگی بازیافت و ویژگی‌های جالب این کاتالیست است. این قابلیت بازیافت نشان دهنده پایداری بالای کاتالیست تحت شرایط واکنش است.

نتیجه گیری

به‌طور خلاصه، روشی بدون حلال برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها با استفاده از کاتالیست بسیار مؤثر، قابل بازیافت و آب‌گریز SBA-15-Ph-Pr-SO₃H در دمای محیط ارایه شده است. واضح است که ظرفیت کاتالیستی عالی، پایداری بالای کاتالیست، جداسازی بسیار ساده و استفاده مجدد از کاتالیست، این روش را به‌عنوان روشی دوست‌دار محیط زیست و جایگزینی مناسب برای روش‌های قبلی که جداسازی فراورده‌ها منجر به تولید پسماند زیادی می‌شد، مطرح ساخته است.

مراجع

- [1] Greene, T.W.; Wuts, P.G.M. Protective Groups in Organic Synthesis, 2nd ed.; Wiley: New York, 1991.
- [2] Alper, H.; Dinkes, L.; Synthesis, 81-81, 1972.
- [3] Miyashita, M.; Yoshikoshi, A.; Grieco, P. A.;

- J. Org. Chem., 42, 3772-3774, 1977.
- [4] Corey, E.J.; Niwa, H.; Knolle, J.; J. Am. Chem. Soc., 100, 1942-1943, 1978.
- [5] Bernady, K.F.; Floyd, M.B.; Poletto, J.F.; Weiss, M.J.; J. Org. Chem., 44, 1438-1447, 1979.
- [6] Tanemura, K.; Horaguchi, T.; Suzuki, T.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 304-305, 1992.
- [7] Deka, N.; Samara, J.C.; J. Org. Chem., 66, 1947-1948, 2001.
- [8] Habibi, M.H.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor Baltork, I.; Mirkhani, V.; Yadollahi, B.; Tetrahedron Lett., 42, 2851-2853, 2001.
- [9] Mineno, T.; Tetrahedron Lett., 43, 7975-7978, 2002.
- [10] Palaniappan, S.; Sai Ram, M.; Amarnath, C. A.; Green Chem., 4, 369-371, 2002.
- [11] Karimi, B.; Ma'mani, L.; Tetrahedron Lett., 44, 6051-6053, 2003.
- [12] Wang, Y.G.; Wu, X. X.; Jiang, Z.Y.; Tetrahedron Lett., 45, 2973-2976, 2004.
- [13] Kim, Y.J.; Varma, R. S.; Tetrahedron Lett., 46, 1467-1469, 2005.
- [14] Heravi, M. M.; Behbahani, F.K.; Oskooie, H.A.; Hekmat Shoar, R.; Tetrahedron Lett., 46, 2543-2545, 2005.
- [15] Shirini, F.; Zolfigol, M.A.; Abri, A.R.; Chin. Chem. Lett., 18, 803-806, 2007.
- [16] Williams, D.B.G.; Simelane, S.B.; Lawton, M.; Kinfe, H.H.; Tetrahedron, 66, 4573-4576, 2010.
- [17] Olah, G.A.; Husain, A.; Singh, B.P.; Synthesis, 892-895, 1983.
- [18] Hoyer, S.; Laszlo, P.; Orlovic, M.; Polla, E.; Synthesis, 655-657, 1986.
- [19] Campele, J.M.; Garcia, A.; Lafont, F.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Synth. Commun., 24, 1345-1350, 1994.
- [20] Bongini, A.; Cardillo, G.; Orena, M.; Sandri, S.; Synthesis, 618-620, 1979.
- [21] Kumar, P.; Dinesh, C.V.; Reddy, R.S.; Pandey, B.; Synthesis, 1069-1070, 1993.
- [22] Nishiguchi, T.; Kawamine, K.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1766-1767, 1990.
- [23] Ravindranath, N.; Ramesh, C.; Das, B.; Synlett, 1777-1778, 2001.
- [24] Heravi, M.M.; Ajami, D.; Ghassemzadeh, M.; Synth. Commun., 29, 1013-1016, 1999.
- [25] Shimizu, K.; Hayashi, E.; Hatamachi, T.; Kodama, T.; Kitamaya, Y.; Tetrahedron Lett., 45, 5135-5138, 2004.
- [26] Reddy, B.M.; Sreekanth, P.M.; Lakshmanan, P.; J. Mol. Catal. A. Chem., 237, 93-100, 2005.
- [27] Yang, J.H.; Zhang, X.; Liu, W.Y.; Chin. Chem. Lett., 19, 893-896, 2008.
- [28] Wilson, K.; Lee, A.F.; Macquarrie, D.J.; Clark, J.H.; Appl. Catal. A., 228, 127-133, 2002.
- [29] Corma, A.; Chem. Rev., 95, 559-614, 1995.
- [30] Corma, A.; Garcia, H.; Catal. Today, 38, 257-308, 1997.
- [31] Okuhara T.; Chem. Rev., 102, 3641-3666, 2002.
- [32] Mbaraka, I.K.; Radu, D.R.; Lin, V. S.; Shanks, B.H.; J. Catal., 219, 329-336, 2003.
- [33] Melero, J.A.; Stucky, G. D.; Van Grieken, R.; Morales, G.; J. Mater. Chem., 12, 1664-1670, 2002.
- [34] Van Rhijn, W.M.; De Vos, D.E.; Sels, B.F.; Bossaert, W. D.; Jacobs, P.A.; Chem. Commun., 317-318, 1998.
- [35] Lim, M.H.; Blanford, C.F.; Stein, A.; Chem. Mater., 10, 467-470, 1998.
- [36] Yang, Q.; Kapoor, M.P.; Inagaki, S.; J. Am. Chem. Soc., 124, 9694-9695, 2002.
- [37] Karimi, B.; Zareyee, D.; Org. Lett., 10, 3989-3992, 2008.
- [38] Karimi, B.; Zareyee, D.; J. Mater. Chem., 19, 8665-8670, 2009.
- [39] Zareyee, D.; Karimi, B.; Tetrahedron Lett., 48, 1277-1280, 2007.
- [40] Zareyee D.; Ghandali, M.S.; Khalilzadeh, M.A.; Catal. Lett., 141, 1521-1525, 2011.