

بررسی سنتیز ایستر ذریعه اوكسیدیشن الیهاید در موجودیت مس به عنوان کتلت

پوهنمل مهدی محمدی^۱، پوهنیار غلامسخی جاهد^۲

^۱ عضو کادر علمی دیپارتمنت کیمیا، پوهنهی ساینس پوهنتون بلخ (نویسنده مسئول)

^۲ عضو کادر علمی دیپارتمنت کیمیا، پوهنهی ساینس پوهنتون بلخ

چکیده

این مطالعه یافته‌های ما را بر روی کارکرد کتلت جدید و ارزان از ایوداید مس تحت شرایط محلل و لیگاند برای جوهره شدن اوكسیدیشن مؤثر الیهایدها و الکول‌ها در حضور سودیم سیاناید تحت هوا توصیف می‌کند. ایسترهای مربوطه قلوئی در فشار جو به دست آمده‌اند. در این پروژه ایستری شدن اوكسیدیشن الیهایدها با الکول‌ها و فینول‌ها را مورد مطالعه قرار دادیم که به دلیل استفاده از مس به عنوان کتلت و اوكسیجن به عنوان اوكسیدیشن، هم از جنبه اقتصادی و هم محیط زیست مطلوب می‌باشد. جایگزین نمودن الیهایدها با ارایل هلایدها و حذف مونواکسایدکاربن از سیستم کتلت از دیگر مزایای روش حاضر می‌باشد. همچنین تعاملات کتلت شده با مس الیهایدها در حضور قلوئی‌ها با کمک اوكسیجن هوا به عنوان اوكسیدیشن کننده مورد مطالعه قرار گرفته که بر طبق دانسته‌های ما تا اکنون از کتلت مس برای این تبدیلات استفاده نشده است. تحقیقات در زمینه سنتیز ایسترها از طریق اوكسیدشین آلیهایدها در حضور مس اهمیت زیادی دارد. ایسترها از ترکیبات پرکاربرد در صنایع دواسازی، عطرسازی و مواد کیمیایی صنعتی هستند. مس به عنوان کتلت در این تعامل‌ها نقش حیاتی ایفا می‌کند، زیرا بهبود و انتخاب پذیری تعامل را ممکن می‌سازد. با درک عمیق‌تر از مکانیزم‌های اوكسیدشین و تأثیر مس بر آن، می‌توان روش‌های جدید و کارآمدتری برای سنتیز این ترکیبات توسعه داد. این تحقیقات همچنین می‌تواند به کاهش هزینه‌ها و بهبود ایمنی در عملیه صنعتی کمک کند. به‌طور کلی، این نوع تحقیقات به توسعه فناوری‌های سبزتر و پایدارتر در کیمیا عضوی و صنایع مرتبط منجر می‌شود، که از نظر اقتصادی و محیط‌زیست بسیار حائز اهمیت است.

واژه‌های کلیدی: ایستر، تیوایسترها، مس ایوداید، الیهاید.

مقدمه

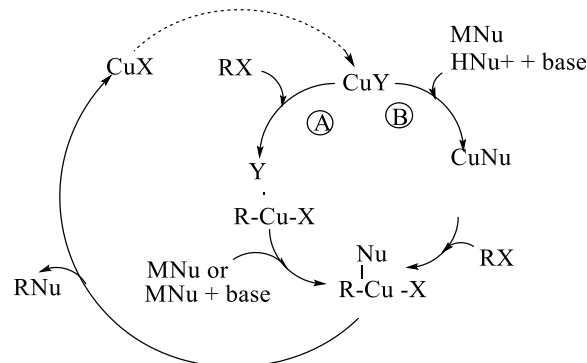
تشکیل رابطه کاربن-کاربن و کاربن-هیترواتوم از اهمیت زیادی درسنتی‌های عضوی برخوردار است. اهمیت این تعاملات در این است که می‌توان از ترکیبات بسیار ساده، مالیکول‌های بسیار ارزشمند و پیچیده را به‌دست آورد. این تعاملات دارای اهمیت زیادی در صنعت دواسازی نیز هستند به همین دلیل نیاز ضروری به توسعه روش‌های انجام این تعاملات احساس می‌شود. تعاملات آلدول^۱، گرینیارد^۲، دیلز آلد^۳ و پروسه‌ها پریسیکلیک مربوطه، ویتیگ^۴ و تعاملات مربوط به آن از جمله پروسه‌های تشکیل رابطه کاربن-کاربن هستند که باعث سنتیز ده‌ها هزار ترکیب عضوی شده اند و به طور افزایشی پیشرفت در چهارچوب کمپلکس کاربن را حاصل کرده‌اند. نخستین رابطه کاربن-کاربن سنتیز شده در سال ۱۸۴۵ میلادی توسط کولب^۵ طی سنتیز استیک اسید رخ داد. در ۲۵ سال آخر قرن بیستم نمونه‌های جدیدی از تعاملات تشکیل رابطه‌های کاربن-کاربن پیدا شدند که توانایی کیمیدانان را برای سنتیز قالب‌هایی از مالیکول‌های پیچیده افزایش دادند. به طور عموم سنتیز این رابطه‌ها، تعاملات جابجا نوکلوپیلی را در بر می‌گیرد که به آکایل هلایدها نیاز دارد. کشف تعاملات انتقالی فلز واسطه برای سنتیز رابطه‌های کاربن-کاربن و کاربن-هیترواتوم از ارایل هلاید برای کیمیدانان کشف مهمی بود. تعاملات هک^۶، سوناگاشیرا میارو^۷، تعاملات سوزوکی^۸ و جوهرای شدن شایع ترین آنها هستند. هک، نگیشی^۹ و سوزوکی به خاطر نقش شان در دهه ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ در تولید پیچیده ترین ابزارها در دسترس کیمیدانان امروزی به نام جوهر شدن‌های متقاطع کتلست شده با پلادیم، برنده جایزه نوبل کیمیا در سال ۲۰۱۰ شدند در این نوع تعاملات به طور عمده از یک ترکیب عضوی فلزی و یک ترکیب ارایل هلاید برای تشکیل رابطه کاربن-کاربن استفاده می‌شود. مکانیزم این تعاملات بر پایه افزایش اکسیدیشن^{۱۰} و حذف کاهشی^{۱۱} استوار است. با اینکه متداول ترین کتلست برای تشکیل رابطه کاربن-کاربن و کاربن-هیترواتوم پلادیم است، اما در بین فلزات واسطه، مس به دلیل ارزان قیمت بودن، غیر سمی بودن نمک‌های مختلف آن و گسترش وسیعی از تعاملات که می‌تواند کتلست کند جایگاه ویژه‌ای دارد.

مس

مس از کتلست‌ها فلزی است که بعد از آهن، فراوان ترین و ارزان ترین فلز می‌باشد. مس همچنین به عنوان کمک کتلست در تعاملات دیگر در کنار پلادیم یا دیگر کتلست‌های فلزی استفاده می‌شود. در جدول تناوبی، مس در دوره‌ای چهارم و زیرگروپ

^۱ Aldol^۲ Grignard^۳ Diels-Aldol^۴ Wittig^۵ Kolb^۶ Heck^۷ Miyaura-Sonogashira^۸ Suzuki^۹ Negishi^{۱۰} Oxidative Addition^{۱۱} Reductive Elimination

IB به همراه نقره و طلا واقع است و نمبر اتمی آن ۳۹ بوده. وزن اتمی مس ۶۳/۵۴۶ است. این عنصر دارای حالت های اکسیدیشن ۱+ تا ۳+ می باشد. ترکیبات آن رنگی بوده و آیون های پیچیده تشکیل میدهد. در حرارت های نسبتاً پایین مس (II) پایدارترین حالت مس می باشد، در حالی که در حرارت های بالای ۸۰۰ درجه سانتی گراد مس (I) پایدار است. هدایت حرارتی و الکتریکی بالایی دارد و مقاومت آن با افزایش حرارت بالا می رود. مس در سنتیز ترکیبات عضوی توجهات زیادی را به خود جلب کرده است از جمله خصوصیات مطرح فلز مس، بی خطر بودن، دسترسی آسان و ارزان قیمت بودن این فلز می باشد. استفاده از مس در پروسه های کتلست سناریوی نحوه تبدیلات ترکیبات عضوی را تغییر داده است. تعدادی از سیستم های کتلست مهم با استفاده از فلز مس در سال های اخیر گسترش پیدا کرده اند که در بسیاری از تعاملات عضوی مثل تشکیل رابطه های کاربن - کاربن، ناتیروجن-کاربن، اکسیجن-کاربن، سلفر-کاربن، سیلینیم-کاربن به خوبی بسیاری از انتقالات مفید دیگر با کیمیا فضایی، جهت انتخاب، ایزومری فضایی بسیار خوب عمل کرده اند. مس در حالت های اکسیدیشن متفاوت یک کتلست فلزی مهم در کیمیا به شمار می آید. در مکانیزم کلی تعاملات جوهره شدن توسط مس آورده شد است



(شکل ۱) مکانیزم کلی تعاملات جوهره ای شدن (Surawatanawong, ۲۰۰۸, P: ۶۲۲۲-۶۲۳۲)

ایستر

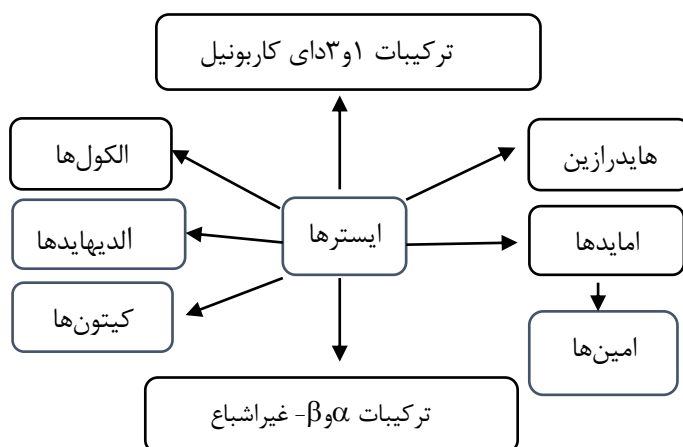
یک گروه عمده از ترکیبات عضوی با فرمول $RCOOR$ ایستر نامیده می شود که در آن گروه R یک گروه الکایل یا ارایل می باشد. ایسترهای حلقه ای نیز که کیتون نامیده می شوند، جزو گروه ایسترها محسوب می شوند. ایسترها در واقع یکی از مشتقات کاربوکسیلیک اسیدها هستند که به جای اتم هایدروجن در گروه کاربوکسیل یک گروه الکایل یا ارایل قرار دارد. ایستر به معنی ایستر اسید است که گاهی به جای آن کلمه اتوسل به معنی نمک فرار را به کار می برند. کلمه ایستر اولین بار در سال ۱۸۴۸ توسط کیمیا دان آلمانی لئوپولد گملین نامگذاری شده است. (Gonzalez, ۲۰۰۳, P: ۲۶۹-۲۷۶)

خواص و موارد استفاده از ایسترها

ایسترها به صورت گسترده ای در طبیعت وجود دارند و کاربردهای وسیعی در صنایع کیمیایی، دوا، عطرسازی و غذایی دارند. ایسترها غالباً فرار و معطراند و رایحه خوشایند بسیاری از گل ها و طعم بسیاری از میوه ها، به علت وجود ایستر در آنها است. مثلاً اسیتات ایزوپنتایل، بوی کیله، والرات ایزوپنتایل، بوی سیب و پروپیونات ایزوبیوتایل بوی نیشکر است. بوی بد مسکه فاسد (مسکه ترش شده) به علت وجود بیوتایریک اسید در آن است. از تعاملات این اسید با ایتایل الکول، ایستر بیوتارات ایتایل به دست می آید که دارای مزه و طعم خوشایند آناناس است. همچنین رایحه قهوه، گلابی و خربوزه نیز ناشی از وجود ایسترها است. ایسترها به عنوان محلل کاربرد وسیعی دارند. خیلی از آنها مانند اسیتات ایتایل و اسیتات بیوتایل به عنوان عامل تعاملات و یا محلل و نرم کننده رزین ها در آزمایشگاه ها و صنعت مورد استفاده قرار می گیرند (Magerlein, ۲۰۰۰, P: ۲۱۳-۲۲۱).

سنتیز ایسترها

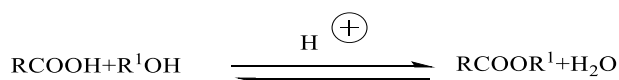
سنتز ایسترها به دلیل پایداری آن‌ها و قابلیت تبدیل شدن به گروه‌های وظیفوی دیگر، توجه بسیاری از کیمیدانان عضوی را به خود جلب کرده است. ایسترها حد واسطه‌های مهمی برای تهیه گروه‌های وظیفوی دیگر نظیر الکل‌ها، امایدها، الیهاایدها، کیتون‌ها و غیره هستند (Reddy, ۲۰۱۱, P: ۳۱۲۶-۳۱۲۹).



(Magerlein, ۲۰۰۰, P: ۲۱۳-۲۲۱) (شکل ۲) کاربرد ایسترها برای تهیه گروه‌های وظیفوی مختلف

روش معمول سنتز ایسترها

ایستریشن، نمونه‌ای از یک تعامل تراکمی است که با حذف داخل مالیکولی و یا بین المالیکولی یک مالیکول کوچک نظیر H_2O از تعاملات همراه است. اولین و قدیمی ترین روش سنتز ایسترها، تعاملات تیزاب‌های عضوی با الکل‌ها در حضور تیزاب‌های معدنی و تیزاب‌های لوئیس مختلف نظیر سلفوریک اسید غلیظ است و در طی این تعاملات ایستر از اجزای سازنده خود یعنی تیزاب و الکل به وجود می‌آید (Rekha, ۲۰۰۹, P: ۷۶۹-۷۷۳).



باید توجه داشت که تشکیل ایستر، تعاملات کند و برگشت پذیر می‌باشد و به همین دلیل از کتلت‌های تیزابی در تهیه ایستر استفاده می‌شود. سرعت تعاملات ایستری شدن بدون استفاده از کتلت به قدری کم است که حتی در حرارت بالا، برقراری حالت تعادل ممکن است هفته‌ها طول بکشد. همچنین باید توجه داشت که در تعاملات ایستری شدن، H از مالیکول الکل OH از مالیکول تیزاب در تشکیل آب شرکت می‌کنند. این تعاملات به خصوص در مورد فینول‌ها نیاز به کوشش فراوان برای راندن تعاملات به سمت تکامل دارد. در آزمایشگاه غالباً تعامل با تیزاب کلورایدها یا انهایدرایدها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ایستری شدن یک تیزاب، الکل به عنوان تعاملات نوکلئوفیلی عمل می‌کند (Mori, ۱۹۸۳, P: ۴۰۵۸-۴۰۶۷).

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه و محلول‌های مورد نیاز از شرکت‌های مرک^{۱۲}، فلوکا^{۱۳} و آلدریچ^{۱۴} تهیه و بدون خالص سازی اضافی مصرف شده اند. میزان پیشرفت تعاملات و ثبت مدت زمان انجام تعاملات به کمک کروماتوگرافی لایه نازک (TLC^{۱۵}) بررسی گردید. TLC مورد

^{۱۲} Merck

^{۱۳} Fluka

^{۱۴} Aldrich

^{۱۵} Thin Layer Chromatography

استفاده از مدل G/UV در ۲۵۲ nm و با استفاده از صفحات TLC-Card silica gel بوده است. همچنین طیف های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ با دستگاه Bruker مدت ۴۰۰، ۲۵۰ DRX-Avance در حلال CDCl_3 به نسبت به TMS به عنوان استاندارد داخلی ثبت شده است.

روش عمومی تهیه ایسترها

نمک سودیم سیانید (۵/۰ میلی مول ۲۴/۰ گرم)، به یک بالون ۲۵ میلی لیتری مجهز به مقناطیسی که داخل حمام روغن با حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد قرار داشت افزوده شد. سپس به ترتیب الدیهاید (۱ میلی مول)، مس (II) ایوید (۲۰ مول درصد، ۳۸/۰ گرم) و الکل (۱/۲ میلی مول) به ظرف تعاملات اضافه شد. مخلوط تعاملات تحت اتموسفر هوا به هم زده شد و پیشرفت تعاملات توسط کروماتوگرافی لایه نازک دنبال گردید. پس از کامل شدن تعاملات، اجازه داده شد تا مخلوط تعاملات تا در حرارت اتاق سرد شود. سپس محصول تعاملات با ایتایل اسیتات (۵×۱ میلی لیتر) استخراج و توسط کروماتوگرافی صفحه ای با استفاده از محلول n- هگزان خالص گردید.

سنتیز ۴- میتایل بنزالدیهاید به عنوان یک روش نمونه برای سنتیز ایسترها

مخلوطی از n- اوکتانول (۱/۲ میلی مول ۱۹/۰ میلی لیتر)، سودیم سیانید (۵/۰ میلی مول ۲۴/۰ گرم)، مس (I) ایوید (۲۰ مول درصد ۳۸/۰ گرم) و ۴- میتایل بنزالدیهاید (۱ میلی مول، ۱۲/۰ میلی لیتر) در یک بالون ۲۵ میلی لیتری انداخته شد و در حمام روغن در حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و اجازه داده شد تا مخلوط تعاملات تا زمان کامل شدن تعاملات حل گردد. پس از طی مدت زمان لازم برای کامل شدن تعاملات (۳۳ ساعت) که با کروماتوگرافی لایه نازک تشخیص داده شد، برای جدا کردن محصول، ایتایل اسیتات (۵×۱ میلی لیتر) به مخلوط تعاملات اضافه و فاز عضوی جدا گردید. سپس با استفاده از کروماتوگرافی و محلول n- هگزان محصول خالص ۴- میتایل بنزالدیهاید ۸۶٪ به دست آمد.

روش عمومی تهیه بنزوآت ایسترها

در داخل بالون ۲۵ میلی لیتری مجهز به مقناطیسی، ایوید مس (I) (۲۰ مول درصد، ۳۸/۰ گرم)، فینول (۱/۲ میلی مول)، سودیم سیانید (۵/۰ میلی مول ۲۴/۰ گرم)، الدیهاید (۱ میلی مول) و سودیم هیدرواکساید (۱/۲ میلی مول ۴۸/۰ گرم)، اضافه شد و اجازه داده شد مخلوط فوق در حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد به هم بخورد. با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک روند پیشرفت تعاملات کنترل گردید. پس از اتمام تعاملات، ایتایل اسیتات (۵×۱ میلی لیتر) به ظرف تعاملات اضافه گردید و فاز عضوی جدا شد. در نهایت با استفاده از کروماتوگرافی صفحه ای و با استفاده از ترکیب محلول های n- هگزان و ایتایل اسیتات محصول مورد نظر به صورت خالص به دست آمد.

یافته ها

مطالعات اولیه با بررسی تعاملات ۴- میتایل بنزالدیهاید (۱/۰ میلی مول) با ۲- فینایل ایتانول (۱/۲ میلی مول) به عنوان تعامل به کارگیری ایوید مس (I) (۲۰ مول درصد) به عنوان کتلیست و ترشیوتبوتیل هیدروپرواکساید (۱/۲ میلی مول) به عنوان اکسیدیشن در محلول دای میتایل فارم الهاید (DMF) در حرارت ۱۰۰ درجه سانتی گراد تحت شرایط عادی هوا انجام شد (جدول ۱، شماره ۱) در این حالت تعاملات پیشرفت نداشت و هیچ محصولی تشخیص داده نشد. افزایش مقدار کتلیست تا ۵۰ مول درصد تحت شرایط یکسان نیز هیچ اثری در پیشرفت تعاملات نداشت (جدول ۱، شماره ۲). در تلاشی دیگر با افزودن ۰/۲ میلی مول سودیم سیانید به مخلوط تعاملات، انجام شد و پس از ۲۴ ساعت محصول مورد نظر با قلوئی متوسط به دست آمد (جدول ۱، شماره ۳). این نتیجه امید بخش ما را به انجام بهینه سازی بیشتر جهت بهبود قلوئی محصول تشویق کرد. انجام تعاملات در حضور کتلیست های دیگر مس مانند مس (II) اسیتات و مس (I) برای فینایل فاسفین ایوید نشان داد که کتلیست ایوید مس (I) بهترین کتلیست انتخاب می باشد (جدول ۱، شماره های ۴ و ۵) بهینه سازی حلال های تحت شرایط یکسان نشان

داد که DMF مؤثرترین حلال در این تعاملات می باشد، درحالی که محلول های دیگر مانند دای میتایل سلفراکساید (DMSO)، تولوئن، اسیتونیتریل و تترا هایدرو فوران (THF) کم تر مؤثر بودند (جدول ۱، شماره ۶). دفع محلول های عضوی یک مشکل عمده برای صنایع کیمیاوی است. علاوه بر این، محلول های عضوی گران قیمت، سمی، قابل اشتعال و در بیشتر مواقع غیرقابل باز یافت هستند؛ بنابراین، تعاملات بعدی در شرایط بدون حلال انجام شدند. علاوه بر محلول زمانی که TBHP به عنوان اکسیدیشن از مخلوط تعاملات حذف شد اساساً نتایج یکسان به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۷). این نتیجه نشان می دهد که اکسیجین نقش مهمی در تعاملات ایفا می کند. برای اثبات نقش اکسیجین، تعاملات درغیاب اکسیجین و تحت اتمسفر نایتروجن انجام شد. همانطور که انتظار میرفت، زمانی که تعاملات تحت اتموسفر نایتروجن انجام شد، هیچ محصولی مشاهده نگردید (جدول ۱، ردیف ۸). به عنوان آخرین تلاش در بهینه سازی شرایط تعاملات مشخص شد که با این شرایط (۱ میلی مول -۴ میتایل بنز الدیهاید، ۱/۲ میلی مول ۲- فینایل ایتانول، ۵/۰ میلی مول سودیم سیاناید در حضور ۲۰ مول درصد ایوداید مس (I) در حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد (جدول ۱ شماره)).

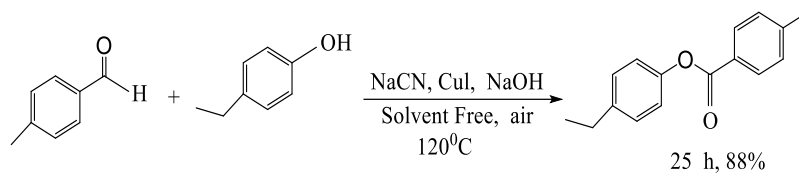
(جدول ۱) اثر پارمترهای مختلف بر سنتیز ایستر کتلتست شده با ایوداید مس از تعاملات پارا میتایل بنز الدیهاید (۱/۰ میلی مول و ۲- فینول ایتایل (۱/۲ میلی مول) (Rekha, ۲۰۰۹, P.۷۶۹).

ردیف	کتلتست	اکسیدیشن	محلول	حرارت (درجه سانتی گرید)	محصول تعاملات (درصد)
۱	Cul (۲۰ مول درصد)	TBHP (۲/۰ میلی مول)	DMF/ -	۱۰۰	-
۲	Cul (۲۰ مول درصد)	TBHP (۲/۰ میلی مول)	DMF/ -	۱۰۰	-
۳	Cul (۲۰ مول درصد)	TBHP (۲/۰ میلی مول)	DMF/NaCN	۱۰۰	۶۳
۴	Cul (۲۰ مول درصد)	TBHP (۲/۰ میلی مول)	DMF/NaCN	۱۰۰	۴۰
۵	Cul (۲۰ مول درصد)	TBHP (۲/۰ میلی مول)	DMF/NaCN	۱۱۰	۵۰
۶	Cul (۲۰ مول درصد)	TBHP (۲/۰ میلی مول)	DMF/NaCN	۱۰۰	مقدار ناچیز
۷	Cul (۲۰ مول درصد)	-	/NaCN-	۱۰۰	۶۵
۸	Cul (۲۰ مول درصد)	-	/NaCN-	۱۰۰	-
۹	Cul (۲۰ مول درصد)	-	-/NaCN (۵/۰ میلی مول)	۱۲۰	۸۸

تمام تعاملات پس از ۲۴ ساعت پایان داده شدند.
محصول تعاملات مربوط به محصول خالص سازی شده است.
محصول تحت اتموسفر نایتروجن انجام شد.
محصول پس از ۴۸ ساعت خالص سازی شد.

هرچند پیشرفت های چشم گیری در پروسه های اکسیدیشن برای تشکیل ایسترهای ساده حاصل شده است، سنتیز مشتقات ارایل بنزوات باوجود اهمیت شان به عنوان عنصر اصلی و ضروری در سنتیز ترکیبات طبیعی و دوائی کم تر مورد توجه قرار گرفته است. افزایش

نوکلئوفیلی فینول به مشتقات کاربوکسیلیک اسید فعال شده، تبادل ایستری و تعاملات اکسیدیشن بایر ویلیگر^{۱۶} روش های مرسوم برای سنتیز این ترکیبات هستند.

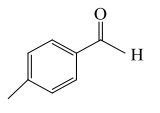
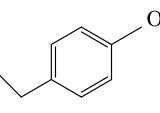
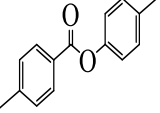
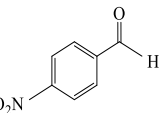
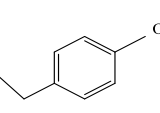
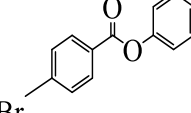


(شکل ۳) تعاملات ۴- میتایل بنزین آلدیهاید با ۴- ایتایل فینول (Cavani, ۲۰۰۹, P. ۵۰۸).

(جدول ۲) سنتیز ایسترهای بنزوات توسط جوهره شدن اکسیدشین الدیهاید با فینول ایتایل در حضور سودیم سیاناید و سودیم هایدروکساید با استفاده از ایوداید مس (I) به عنوان کاتلیست در حرارت ۱۰۰-۱۲۰ درجه سانتی گراد.

ردیف	الدیهاید	فینول	محصول	زمان تعاملات (ساعت)	حاصل تعاملات (درصد)
۱				۲۴	—
۲				۲۴	—
۳				۲۴	۶۳
۴				۲۴	۴۰
۵				۲۴	۵۰
۶				۲۴	مقدار ناچیز
۷				۲۴	۶۵

^{۱۶} Bayer Villiger

۸				۲۴	-
۹				۲۴	۸۸

شرایط تعاملات: سودیم سیاناید (۵/۰ میلی مول)، الدیهاید (۱۰/۱ میلی مول)، فینول (۱/۲ میلی مول)، ایوداید مس (۱) (مول درصد)، سودیم هایدرواکساید (۱/۲ میلی مول)، در حرارت ۱۰۰ درجه سانتی گراد محصول تعاملات مربوط به محصول خالص سازی شده است.

مناقشه

برای بررسی سنتیز ایسترها از طریق اکسیدشین الدیهاید در موجودیت مس، ابتدا باید اصول اساسی هر یک از این تعامل ها را بررسی کرد. سنتیز ایسترها معمولاً شامل دو مرحله اصلی است، اکسیدشین الدیهاید به کاربوکسیلیک اسید و سپس ایستریفیکشین این با الکل برای تولید ایسترها. در اینجا، ما بر روی استفاده از مس به عنوان کتلست تمرکز نمودیم. اکسیدشین الدیهاید با گروپ کاربونیل (CHO-) در ساختار خود می توانند تحت اکسیدشین قرار گیرند و به کاربوکسیلیک اسید تبدیل شوند. این تعامل معمولاً با استفاده از اکسایدکننده های قوی انجام می شود. در اینجا مس به عنوان کتلست ممکن است در عملیه اکسیدشین نقش داشته باشد. اکسیدشین الدیهاید می توانند به کاربوکسیلیک اسید اکساید شوند. این تعامل معمولاً با استفاده از اکسایدکننده قوی انجام می شود. در اینجا، مس به عنوان کتلست برای تسریع این عملیه بررسی می شود. مس به عنوان کتلست مس (به ویژه مس (II) ترکیبات) می تواند در اکسیدشین الدیهاید به کار رود. مکانیزم تعامل مس (II) می تواند با استفاده از اکسایدکننده مانند هایدروجن پراکساید یا دیگر اکسایدکننده ها، به طور غیرمستقیم بر روی اکسیدشین الدیهاید اثر بگذارد.

نتجیه گیری

در روش های گزارش شده قبلی جهت سنتیز ایسترها، از ارایل هلایدها، الکل و کاربن مونواکساید عمدتاً در حضور کتلست پلادیم و لیگاندهای فاسفورس استفاده شده است. با این حال این روش ها با مشکلاتی از قبیل لزوم وجود لیگاندهای فاسفورس، درجه حرارت بالای تعاملات، فشار بالای کاربن مونواکساید و استفاده از گاز سمی و مضر کاربن مونواکساید رو به رو هستند. از طرفی هر چند که سیستم کتلست پلادیم، یک سیستم شناخته شده است ولی پلادیم فلز گران قیمتی است. در این پروژه ما ایستری شدن اکسیدشین الدیهاید با الکل ها و فینول ها را مورد مطالعه قرار دادیم که به دلیل استفاده از مس به عنوان کتلست و اوکسیجن به عنوان اکسیدشین هم از جنبه اقتصادی و هم زیست محیطی مطلوب می باشد. جایگزین نمودن الدیهاید با ارایل هلایدها و حذف مونواکساید کاربن از سیستم کتلست از دیگر مزایای روش حاضر می باشد. ترکیب اکسیدشین الدیهاید با مس و سنتیز ایسترها از کاربوکسیلیک اسید نشان دهنده دو مرحله کلیدی در سنتیز کیمیاوی است. استفاده از مس به عنوان کتلست در اکسیدشین می تواند به ویژه در تعامل پیچیده و کنترل شده مفید باشد، در حالی که ایستریفیکشین برای تولید ایسترها یک عملیه استاندارد در کیمیاوی عضوی است. مس به عنوان کتلست می تواند به طور مؤثری در اکسیدشین الدیهاید به کاربوکسیلیک اسید عمل کند، و سپس این اسیدها می توانند برای تولید ایسترها مورد استفاده قرار گیرند. این عملیه نیاز به کنترل دقیق شرایط تعامل و استفاده از کتلست مناسب دارد تا به بازده بالا و خلوص مطلوب دست یابید.

منابع

- Burhardt, M. N., Taaning, R. H., & Skrydstrup, T. (۲۰۱۳). *Pd-catalyzed thiocarbonylation with stoichiometric carbon monoxide: scope and applications*. *Organic letters*, 15(۴), ۹۴۸-۹۵۱.
- Cavani, F., & Teles, J. H. (۲۰۰۹). *Sustainability in catalytic oxidation: an alternative approach or a structural evolution?* *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2(۶), ۵۰۸-۵۳۴.
- Gonzalez, M. A., & Smith, R. L. (۲۰۰۳). *A methodology to evaluate process sustainability*. *Environmental Progress*, 22(4), 269-276.
- Heropoulos, G. A., & Villalonga-Barber, C. (۲۰۱۱). *A clean, palladium-catalyzed oxidative esterification of aldehydes using benzyl chloride*. *Tetrahedron letters*, 52(41), 5319-5322.
- Hassan, J., Sévignon, M., Gozzi, C., Schulz, E., & Lemaire, M. (۲۰۰۲). *Aryl- aryl bond formation one century after the discovery of the Ullmann reaction*. *Chemical reviews*, 102(5), 1359-1470.
- Li, C. J. (۲۰۰۵). *Organic reactions in aqueous media with a focus on carbon- carbon bond formations: a decade update*. *Chemical Reviews*, 105(8), 3095-3166.
- Luo, F., Pan, C., Cheng, J., & Chen, F. (۲۰۱۱). *Palladium/NHC-catalyzed tandem benzylic oxidation/oxidative esterification of benzylic alcohols with phenols*. *Tetrahedron*, 67(33), 5878-۵۸۸۲.
- Lee, C. F., Basha, R. S., & Badsara, S. S. (۲۰۱۹). *Engineered C-S bond construction*. *Sulfur Chemistry*, 153-197.
- Mori, M., Washioka, Y., Urayama, T., Yoshiura, K., Chiba, K., & Ban, Y. (۱۹۸۳). *Palladium-catalyzed carbonylation. A new synthesis of. Alpha.-methylene. gamma.-, Delta.-, Epsilon.-lactams and lactones including bicyclic lactams of pyrrolizidine and indolizidine skeletons*. *The Journal of Organic Chemistry*, 48(22), 4058-4067.
- Magerlein, W., Beller, M., & Indolese, A. F. (۲۰۰۰). *Palladium-catalyzed carbonylation of aryl halides—a detailed investigation of the alkoxycarbonylation of 4-bromoacetophenone*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 156(1-2), 213-221.
- Maki, B. E., Chan, A., Phillips, E. M., & Scheidt, K. A. (۲۰۰۷). *Tandem oxidation of allylic and benzylic alcohols to esters catalyzed by N-heterocyclic carbenes*. *Organic Letters*, 9(2), 371-374.
- Marsden, C., Taarning, E., Hansen, D., Johansen, L., Klitgaard, S. K., Egeblad, K., & Christensen, C. H. (۲۰۰۸). *Aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions using supported gold nanoparticle catalysts*. *Green Chemistry*, 10(2), 168-170.
- Nakaya, R., Yorimitsu, H., & Oshima, K. (۲۰۱۱). *Bis (cyclopentadienyldicarbonyliron) as a convenient carbon monoxide source in palladium-catalyzed carbonylative coupling of aryl iodides with amines, alcohols, and thiols*. *Chemistry Letters*, 40(9), 904-906.
- Ozawa, F., Kawasaki, N., Okamoto, H., Yamamoto, T., & Yamamoto, A. (۱۹۸۷). *Mechanisms of double and single carbonylation reactions of aryl iodides catalyzed by palladium complexes to give. Alpha.-keto esters and esters*. *Organometallics*, 6(8), 1640-1651.
- Reddy, R. S., Rosa, J. N., Veiros, L. F., Caddick, S., & Gois, P. M. (۲۰۱۱). *NHC/Iron cooperative catalysis: aerobic oxidative esterification of aldehydes with phenols*. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 9(9), 3126-3129.
- Rekha, V. V., Ramani, M. V., Ratnamala, A., Rupakalpana, V., Subbaraju, G. V., Satyanarayana, C., & Rao, C. S. (۲۰۰۹). *A simple, efficient, green, and cost effective and chemoselective process for the esterification of carboxylic acids*. *Organic Process Research & Development*, 13(4), 769-773.
- Sharma, S., Park, J., Kim, M., Kwak, J. H., Jung, Y. H., & Kim, I. S. (۲۰۱۳). *Cu (II)-catalyzed oxidative esterification of -carbonyl substituted phenols from the alcohol oxidation level*. *Tetrahedron*, 69(45), 9391-9397.
- Surawatanawong, P., & Hall, M. B. (۲۰۰۸). *Theoretical study of alternative pathways for the Heck reaction through dipalladium and “ligand-free” palladium intermediates*. *Organometallics*, 27(23), 6222-6232.
- Yadav, G. D., & Mujeebur Rahuman, M. S. M. (۲۰۰۳). *Synthesis of fragrance and flavour grade esters: activities of different ion exchange resins and kinetic studies*. *Clean technologies and environmental policy*, 5, 128-135.

- Zweifel, G., & Polston, N. L. (۱۹۷۰). *Selective hydroboration of conjugated diynes with dialkylboranes. A convenient route to conjugated cis-enynes, Alpha. Beta.-acetylenic ketones, and cis, cis-dienes. Journal of the American Chemical Society*, 92(13), 4068-4071.
- Zhang, M., Zhang, S., Zhang, G., Chen, F., & Cheng, J. (۲۰۱۱). *Palladium/NHC-catalyzed oxidative esterification of aldehydes with phenols. Tetrahedron Letters*, 52(19), 2480-2483.
- Zheng, Y., Song, W. B., & Xuan, L. J. (۲۰۱۶). *The asymmetric total synthesis of (+)-salvianolic acid A. Tetrahedron*, 72(33), 5047-505

Investigation of ester synthesis via aldehyde oxidation in the presence of copper as a catalyst

Abstract

This study describes our findings on the performance of a new and inexpensive copper iodide catalyst under solvent-free and ligand-free conditions for the effective oxidation of aldehydes and alcohols in the presence of sodium cyanide in air. The corresponding esters were obtained under ambient pressure, and in the next part of this study, the direct coupling interactions of aldehydes with thiols for the preparation of copper-catalyzed thioesters under solvent-free conditions are reported. In this project, we examined the esterification of aldehydes with alcohols and phenols, which is advantageous both economically and environmentally, due to the use of copper as a catalyst and oxygen as the oxidant. Replacing aldehydes with aryl halides and eliminating carbon monoxide from the catalyst system are additional benefits of the current method. Moreover, the thiocarbonylation interaction of copper-catalyzed aldehydes in the presence of thiols using air oxygen as the oxidant has been studied, which, to our knowledge, has not previously been explored with copper catalysts for these transformations. Research in the field of thioester synthesis through the oxidation of aldehydes in the presence of copper is of considerable importance. Thioesters are widely used compounds in the pharmaceutical, fragrance, and industrial chemical sectors. Copper plays a vital role as a catalyst in these interactions, enabling the improvement and selectivity of the reactions. By gaining a deeper understanding of oxidation mechanisms and the influence of copper on them, new and more efficient methods for synthesizing these compounds can be developed. This research could also contribute to cost reduction and improved safety in industrial processes. Overall, this type of research leads to the development of greener and more sustainable technologies in organic chemistry and related industries, which is highly significant from both economic and environmental perspectives.

Keywords: Esters, Thio esters, Copper Iodide, Aldehydes