



Research Article

Reductive amination of carbonyl compounds by tartaric acid - NaBH_4

Shaghayegh Mahmoodi Babarsad, Ahmadsreza Momeni[✉], Mostafa Riahi Farsani^{*✉}

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 03/Aug/2025

Revised: 03/Nov/2025

Accepted: 01/Dec/2025

Keywords:

Reductive amination,
Carbonyl compounds,
Aniline,
Sodium borohydride,
Tartaric acid.

ABSTRACT

In this study, a simple and efficient method for the synthesis of various amines via the reductive amination of carbonyl compounds has been developed. The reaction was carried out at room temperature using anilines, aldehydes, or ketones, with tartaric acid as a green, inexpensive, and non-toxic catalyst, in the presence of sodium borohydride (NaBH_4) as the reducing agent. Tartaric acid plays a key role both in the formation of the imine intermediate and in facilitating its reduction to the corresponding amine. This method exhibits high yields and tolerates a wide range of substrates, including aromatic and aliphatic amines, as well as various aldehydes and ketones. The synthesized amines were characterized using FTIR and ^1H NMR spectroscopy. The approach offers several advantages, such as high efficiency, mild reaction conditions, avoidance of hazardous reagents, and minimized by-product formation. The findings of this study highlight tartaric acid as an effective and sustainable catalyst for reductive amination under mild conditions.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.38540.2381>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Organic Chemistry. E-mail address: riahim91@gmail.com

How to cite this article: Mahmoodi Babarsad, Sh., Momeni, A., & Riahi Farsani, M. (2025). Reductive amination of carbonyl compounds by tartaric acid - NaBH_4 . *Applied Chemistry Today*, 20(76), 153-168. (in Persian)

آمین دار کردن کاهشی ترکیبات کربونیل دار توسط تارتاریک اسید و سدیم بورهیدرید

شقایق محمودی بابرصاد، احمدرضا مؤمنی، مصطفی ریاحی فارسانی*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۵/۱۲ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۱۲ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۹/۱۰	در این پژوهش، روشی ساده و کارآمد برای سنتز انواع آمین‌ها از طریق آمین‌دار کردن کاهشی ترکیبات کربونیل توسعه یافته است. واکنش در دمای محیط با بهره‌گیری از آنیلین، آلدهیدها یا کتون‌ها و اسید تارتاریک به‌عنوان یک کاتالیست سبز، ارزان‌قیمت و غیرسمی، در حضور سدیم بورهیدرید (NaBH_4) به‌عنوان عامل کاهنده انجام پذیرفت. اسید تارتاریک به‌طور هم‌زمان در شکل‌گیری آمین و تسریع کاهش آن به آمین نقش کلیدی ایفا می‌کند. این روش بازدهی بالایی را نشان داده و گستره وسیعی از ترکیبات از جمله آمین‌های آروماتیک و آلیفاتیک، به همراه آلدهیدها و کتون‌های مختلف را شامل می‌شود. شناسایی آمین‌های سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی FTIR و $^1\text{H NMR}$ انجام شد. این رویکرد از مزایایی نظیر بازده بالا، سادگی شرایط واکنش، حذف استفاده از مواد خطرناک و کاهش محصولات جانبی برخوردار است. یافته‌های این پژوهش، اسید تارتاریک را به‌عنوان کاتالیستی مؤثر و پایدار برای آمین‌دار کردن کاهشی در شرایط ملایم معرفی می‌کند.

کلمات کلیدی:

آمیناسیون کاهشی،
ترکیبات کربونیل،
آنیلین، سدیم بورهیدرید،
تارتاریک اسید،
اورگانوکاتالیست.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.38540.2381>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

آمین‌ها یکی از پرکاربردترین گروه از ترکیبات آلی نیتروژن دار هستند، که از آمونیاک مشتق شده و با جایگزینی یک یا چند اتم هیدروژن با گروه‌های آلکیل یا آریل تشکیل می‌شوند. این ترکیبات نقش بسیار مهمی در فرآیندهای شیمیایی و صنایع مختلف ایفا می‌کنند. از کاربردهای گوناگون آنها در صنایع مختلف می‌توان به کاربردهای زیست محیطی [۱،۲]، رنگ و نساجی [۳-۵]، کشاورزی [۶ و ۷]، صنایع پلاستیک سازی [۸-۱۰]، صنایع شیمیایی [۱۱-۱۳] و صنایع دارویی [۱۴-۲۰] اشاره کرد.

از روش های گوناگون ساخت ترکیبات آمینی می‌توان به کاهش گروه‌های نیتروژن دار مانند مشتقات نیترو، سیانو، آزید و کربوکسامید، آلکیل‌اسیون آمونیاک یا آمین‌ها با آلکیل هالیدها یا سولفونات‌ها، سنتز گابریل و آمیناسیون کاهشی ترکیبات کربونیل اشاره کرد.

روش آمین دار کردن کاهشی از بهترین و کاربردی ترین روش‌های به دست آوردن آمین‌ها به ویژه آمین‌های نوع دوم می‌باشد. واکنش آمین دار کردن کاهشی به این صورت است که معمولاً یک آلدهید یا کتون با یک آمین به همراه یک عامل کاهنده به صورت تک ظرفی با یکدیگر واکنش داده و آمین جدید ساخته می‌شود. این روش به طور گسترده ای در داروسازی، کشاورزی

و سنتز مولکول های آلی پیچیده استفاده می شود و آن را به ابزاری حیاتی در زمینه های صنعتی و تحقیقاتی تبدیل کرده است [۲۱].

از مزایای این روش می توان به مواردی مانند تک ظرف بودن واکنش، دامنه ی وسیع برای سنتز ترکیبات آمین های نوع اول، دوم و سوم با ساختارهای متنوع [۲۲]، استفاده از کاتالیست های متفاوت مانند اورگانوکاتالیست ها و کمپلکس های فلزی، همچنین امکان استفاده از هیدروژن مولکولی و استفاده از معرف های دوستار محیط زیست نام برد [۲۳]. مزایای فراوان باعث شده است که این روش به عنوان یک روش مقرون به صرفه و مناسب برای سنتز آمین های گوناگون در نظر گرفته شود.

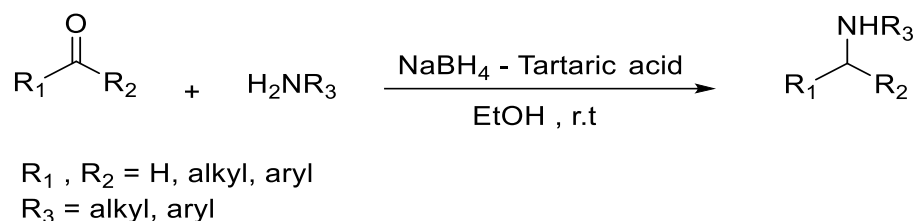
واکنش آمین دار کردن کاهشی معمولاً به دو روش مستقیم و غیر مستقیم انجام می گیرد که در روش آمین دار کردن کاهشی مستقیم یک ترکیب کربونیل (آلدهید یا کتون) به طور مستقیم با یک آمین در حضور یک عامل کاهنده واکنش می دهد، بدون اینکه واسطه ایمن جدا شود. این روش معمولاً به دلیل سادگی و کارایی بیشتر نسبت به روش های دیگر ترجیح داده می شود و امکان سنتز آمین هارا در یک مرحله فراهم می کند. انتخاب عامل کاهنده بسیار مهم است، زیرا باید به طور انتخابی ایمن تشکیل شده در طول واکنش را کاهش دهد و از کاهش ترکیب کربونیل خودداری کند [۲۴]. در روش آمین دار کردن کاهشی غیرمستقیم در طول فرایند واکنش در ابتدا یک ایمن از ترکیب کربونیل و آمین تشکیل می شود و سپس یک مرحله کاهش جداگانه بر روی ایمن انجام می گیرد. این روش انعطاف پذیری بیشتری در انتخاب عوامل کاهنده فراهم می کند، زیرا ترکیب کربونیل در مرحله کاهش وجود ندارد و این امر واکنش های جانبی احتمالی را به حداقل می رساند [۲۵].

در سالهای اخیر بررسی های گوناگونی برای سنتز آمین های مختلف با استفاده از این روش ها به کمک کاتالیزگرهای گوناگون انجام شده است که می توان به مواردی مانند استفاده از سدیم بورهیدرید در مایع یونی اسیدی برونستد ۱-متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات [۲۶]، سدیم بورهیدرید در حضور کاتالیزگر اسید سولفوریک بر روی سیلیکاژل [۲۷]، فنیل سیلان به عنوان کاهنده در حضور دی بوتیل قلع [۲۸]، سدیم بورهیدرید / L-آسکوربیک اسید [۲۹]، سدیم بورهیدرید/ $B(C_6F_5)_3$ [۳۰]، سدیم بورهیدرید/ $\alpha-Fe_2O_3@SiO_2$ به عنوان کاتالیزگر مغناطیسی [۳۱]، سدیم بورهیدرید در حضور اسید جامد مبتنی بر کربن [۳۲(CBSA)]، سدیم بورهیدرید / $B(OSO_3H)_3/SiO_2$ [۳۳]، سدیم بورهیدرید / سیلیکاژل [۳۴]، سدیم بورهیدرید / $FeCl_3 \cdot 7H_2O$ [۳۵]، سدیم بورهیدرید- رزین آمبرلیست ۱۵ [۳۶]، سدیم بورهیدرید پشتیبانی شده بر روی خاک رس اسیدی [۳۷]، استفاده از عامل کاهنده ی دی هیدروپیریدین و مشتقی از تیواوره به عنوان کاتالیزگر [۳۸]، استفاده از دی هیدروپیریدین به عنوان یک کاهنده ارزان و در دسترس و کاتالیزگر پاراتولون سولفونیک اسید [۳۹]، سدیم بورهیدرید- پلی بورات سولفات [۴۰]، و همچنین استفاده از سدیم بورهیدرید به عنوان کاهنده و در حضور کاتالیزگر تری فلات آهن $Fe(OTf)_3$ [۴۱] اشاره کرد.

ارگانوکاتالیست‌ها مولکول‌های کوچک آلی هستند که واکنش‌های شیمیایی را تسهیل می‌کنند و عمدتاً از عناصری مانند کربن، اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و فسفر تشکیل شده‌اند و این ترکیبات به عنوان یک گروه متفاوت از کاتالیست‌ها عمل می‌کنند که شکاف میان کاتالیست‌های آلی-فلزی و کاتالیست‌های آنزیمی را پر می‌کنند و مزایای هر دو نوع کاتالیست را دارا می‌باشند [۴۲]. مزایای متعددی مانند پایداری عالی، عدم استفاده از فلزات سمی در ساختار آنها [۴۳، ۴۴]، سهولت استفاده از این کاتالیزورها در شرایط واکنشی ملایم [۴۵، ۴۶]، قابلیت بازیافت بسیار مناسب [۴۷، ۴۸]، تنوع واکنش‌های این کاتالیست‌ها در سنتزهای نامتقارن [۴۹] و سمیت پایین ارگانوکاتالیست‌ها [۵۰] این ترکیبات را به ترکیباتی بسیار کارآمد در فرایند تولید آمین‌ها تبدیل کرده است.

تارتاریک اسید یک اسید آلی با دو پروتون اسیدی است [۵۱] که کاربردهای مختلفی در داروسازی، صنایع غذایی و نوشیدنی‌ها دارد [۵۲]. تارتاریک اسید دارای مزایای متعدد مانند در دسترس و ارزان بودن، سازگاری با محیط زیست، پایداری و گزینش پذیری بالا می‌باشد [۵۳]، که سبب می‌شود این کاتالیست به عنوان یک کاتالیست ارزشمند در سنتز ترکیبات آلی مانند α -آمینوفسفونات‌ها [۵۴]، واکنش مانیک یک مرحله‌ای، سنتز ترکیبات β -آمینو کربونیل [۵۵]، سنتز پپیریدین‌های عامل دار [۵۶] و سنتز دی‌هیدرو-۲-اکسی پیرول‌ها [۵۷] به کار رود.

ما در این مطالعه یک روش سبز، ساده و کاربردی برای آمین‌دار کردن کاهشی مستقیم ترکیبات کربونیل با استفاده از سدیم بورهیدرید در حضور تارتاریک اسید به عنوان یک کاتالیست کارآمد و ارزان را بررسی و گزارش می‌کنیم (طرح ۱).



طرح ۱: سنتز مشتقات آمین با کمک ارگانوکاتالیست تارتاریک اسید و سدیم بورهیدرید

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

کلیه مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش با درجه خلوص بالا از کمپانی Merck آلمان خریداری شده است. خالص بودن همه مواد پیش از استفاده کنترل گردید.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

جهت اندازه‌گیری نقاط ذوب فرآورده‌ها از دستگاه Electrothermal 9100 استفاده شد. طیف FT-IR در گستره‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ با قدرت تفکیک $2\ cm^{-1}$ ، با روش استفاده از قرص KBr با دستگاه تبدیل فوریه پرکین-المر مدل LR 64912C

به دست آمد. طیف رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) با بهره گیری از استاندارد داخلی تترا متیل سیلان (TMS) با قدرت میدان 400 MHz در دمای اتاق توسط دستگاه Bruker Avance III در حلال CDCl_3 ثبت شده است.

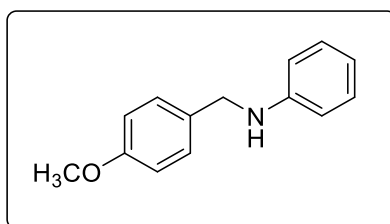
۲-۳- روش عمومی سنتز مشتقات آمین در حضور تارتاریک اسید

جهت سنتز مشتقات آمین، مخلوطی از ۱ میلی مول آلدهیدهای مختلف، $1/2$ میلی مول آنیلین (0.112 گرم)، $1/5$ میلی مول سدیم بورهیدرید (0.057 گرم) و 0.2 میلی مول کاتالیزگر تارتاریک اسید (0.03 گرم)، در ۵ میلی لیتر حلال اتانول و دمای محیط در یک بالن ۲۵ میلی لیتری هم زده شد. با استفاده از TLC در حلال n-هگزان – اتیل استات با نسبت (۱:۴) پیشرفت واکنش بررسی شد. پس از اتمام واکنش، حلال آن تبخیر می شود و محصول موردنظر توسط کروماتوگرافی ستونی جداسازی می گردد.

داده های طیفی برخی از مشتقات آمین ها در حضور ارگانوکاتالیست تارتاریک اسید:

فرآورده های ساخته شده با به کارگیری روش های طیفسنجی FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ شناسایی شدند و نتایج حاصل به شرح زیر می باشد:

N-(۴-متوکسی بنزیل) آنیلین

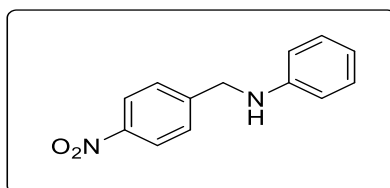


ساختار ترکیب N-(۴-متوکسی بنزیل) آنیلین

FT-IR (cm^{-1} , KBr): 3395 cm^{-1} (N-H), $1441-1603\text{ cm}^{-1}$ (C=C Aromatic), $1243, 1030\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C), 817 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400, MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.99 (s, 1H, NH), 4.29 (s, 2H, CH_2), 6.68 (dd, $J=7.6, 1.0\text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.76 (tt, $J=7.2, 1.0\text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 6.93 (dt, $J=8.8, 2.0\text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

N-(۴-نیترو بنزیل) آنیلین

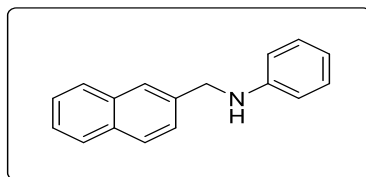


ساختار ترکیب N-(۴-نیترو بنزیل) آنیلین

FT-IR (cm^{-1} , KBr): 3420 cm^{-1} (N-H), $1429\text{-}1601 \text{ cm}^{-1}$ (C=C Aromatic), $1507, 1345 \text{ cm}^{-1}$ (-NO₂), 746 cm^{-1} .

^1H NMR (400, MHz, CDCl_3), δ (ppm): 4.30 (s, 1H, NH), 4.51 (s, 2H, CH₂), 6.61 (dd, $J=7.6, 0.8 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.78 (tt, $J=7.4, 0.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.18-7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.56 (d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.21 (d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H).

N-(نفتالن-۲-ایل متیل) آنیلین

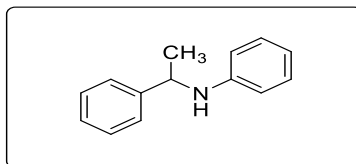


ساختار ترکیب N-(نفتالن-۲-ایل متیل) آنیلین

FT-IR (cm^{-1} , KBr): 3400 cm^{-1} (N-H), $1498\text{-}1596 \text{ cm}^{-1}$ (C=C Aromatic).

^1H NMR (400, MHz, CDCl_3), δ (ppm): 4.53 (s, 2H, CH₂), 4.90 (s, 1H, NH), 6.71-6.74 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (tt, $J=7.2, 1.0 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7.22-7.26 (m, 2H, Ar-H), 7.51-7.56 (m, 3H, Ar-H), 7.85-7.90 (m, 4H, Ar-H).

N-(۱-فنیل اتیل) آنیلین



ساختار ترکیب N-(۱-فنیل اتیل) آنیلین

FT-IR (cm^{-1} , KBr): 3358 cm^{-1} (N-H), $1346\text{-}1601 \text{ cm}^{-1}$ (C=C Aromatic), 2976 cm^{-1} (-CH₃), $731, 699 \text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR (400, MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.52 (d, $J=6.4 \text{ Hz}$, 3H, CH₃), 4.67 (s, 1H, NH), 4.88 (q, $J=6.6 \text{ Hz}$, 1H, CH), 6.70-6.73 (m, 2H, Ar-H), 6.80-6.89 (m, 1H, Ar-H), 7.20-7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.27-7.37 (m, 1H, Ar-H), 7.38-7.67 (m, 4H, Ar-H).

۳- بحث و نتیجه گیری

در ابتدا شرایط واکنش کاهش ایمین و آمین دار کردن کاهشی مستقیم مورد بررسی قرار گرفت. سدیم بورهیدرید به عنوان عامل کاهنده انتخاب شد. به منظور اثبات برتری تارتاریک اسید نسبت به سایر کاتالیزورها (جدول ۱)، ما کاتالیزگرهای مختلفی مانند سدیم بورهیدرید/ آسکروبیک اسید، سدیم بورهیدرید/ بوریک اسید و سدیم بورهیدرید/ سالیسیلیک اسید را بررسی کردیم. در

میان این واکنش ها زوج کاهنده سدیم بورهیدرید/ تارتاریک اسید از نظر بازده زوج بهتری بود. در حضور تارتاریک اسید به تنهایی محصول مورد نظر ایجاد نشد و همچنین در حضور سدیم بورهیدرید و در غیاب تارتاریک اسید تنها محصولات مشاهده شده آنیلین و الکل بود (جدول ۱، ردیف ۵ و ۶).

جدول ۱. بهینه سازی عامل کاهنده برای آمین دار کردن کاهشی مستقیم^۱

ردیف	کاهنده	زمان (دقیقه)	بازده (%) ^۲
۱	سالیسیلیک اسید/ سدیم بورهیدرید	۳۰	۶۵
۲	بوریک اسید/ سدیم بورهیدرید	۳۰	۷۰
۳	تارتاریک اسید/ سدیم بورهیدرید	۳۰	۹۰
۴	آسکوربیک اسید/ سدیم بورهیدرید	۳۰	۸۰
۵	تارتاریک اسید	۳۰	--
۶	سدیم بورهیدرید	۳۰	--

^۱ شرایط واکنش: ۴-کلروبنزآلدئید (۱ میلی مول)، آنیلین (۱ میلی مول) در حضور عامل کاهنده و ۵ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال در دمای اتاق. ^۲ بازده جداسازی شده.

در ابتدا سنتز مشتقات آمین ها با حضور ارگانوکاتالیست تارتاریک اسید در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت که محصول مورد نظر ایجاد نشد (جدول ۲، ردیف ۱). با توجه به این نکته واکنش در حلال های مختلف مانند استونیتریل، کلروفرم، اتانول، اتیل استات، π -هگزان، متانول و آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۲ ردیف ۱ تا ۸ آورده شده است، با توجه به مشاهدات، بهترین حلال اتانول می باشد (جدول ۲، ردیف ۴).

انجام واکنش در تمامی حلال ها در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. این امر نه تنها شرایط واکنش را ساده می کند، بلکه احتمال کاهش آلدئیدها را نیز از بین می برد. با این وجود واکنش در حلال اتانول و در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در جدول ۲، مشاهده می شود در دمای محیط، واکنش با بهترین زمان و بازده انجام می گیرد.

جدول ۲. بهینه سازی شرایط واکنش نوع حلال و دما

ردیف	حلال	دما	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	بدون حلال	دمای اتاق	۶۰	-
۲	استونیتریل	دمای اتاق	۶۰	۷۵
۳	کلروفرم	دمای اتاق	۶۰	۴۰
۴	اتانول	دمای اتاق	۳۰	۹۰
۵	اتیل استات	دمای اتاق	۶۰	۳۰
۶	π -هگزان	دمای اتاق	۶۰	۲۵
۷	متانول	دمای اتاق	۶۰	۶۵
۸	آب	دمای اتاق	۴۵	۸۰
۹	اتانول	دمای اتاق	۳۰	۹۰
۱۰	اتانول	۴۰	۳۰	۷۵
۱۱	اتانول	۶۰	۳۰	۵۵
۱۲	اتانول	بازروانی	۳۰	۶۰

شرایط واکنش: ۴-نیترобенزآلدئید (۱ میلی مول)، آنیلین (۱/۲ میلی مول) و ۵ میلی لیتر حلال در حضور عامل کاهنده

پس از تعیین شرایط مناسب برای واکنش با توجه به اهمیت زوج تارتاریک اسید/ سدیم بورهیدرید مقدار بهینه آن برای واکنش آمین دار کردن کاهشی مستقیم مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است مقدار ۰/۲ میلی مول تارتاریک اسید و ۱/۵ میلی مول سدیم بورهیدرید بهترین زمان و بازده را در واکنش مورد نظر نشان می دهد.

جدول ۳. بهینه سازی مقدار کاتالیست برای آمین دار کردن کاهشی مستقیم

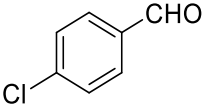
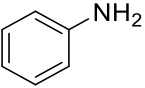
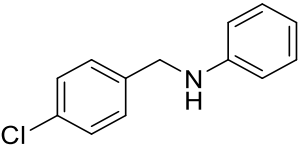
ردیف	سدیم بورهیدرید (میلی مول)	تارتاریک اسید (میلی مول)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۰/۲	۰/۲	۶۰	۴۵
۲	۰/۵	۰/۲	۶۰	۶۰
۳	۱	۰/۲	۴۵	۷۵
۴	۱/۵	۰/۲	۴۰	۸۰
۵	۱/۵	۰/۱	۶۰	۷۵
۶	۱/۵	۰/۵	۳۰	۸۰
۷	۱/۵	۰/۷	۲۵	۶۵
۸	۱/۵	۱	۲۵	۵۰

شرایط واکنش : ۴- نیتروبنزآلدئید (۱ میلی مول)، آنیلین (۱/۲ میلی مول) و ۵ میلی لیتر اتانول در حضور عامل کاهنده

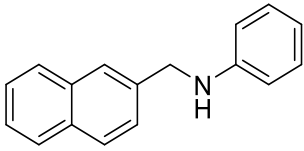
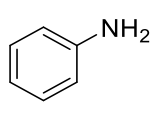
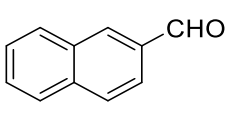
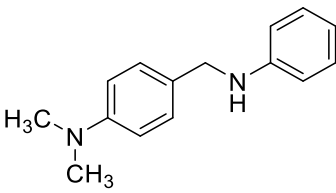
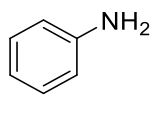
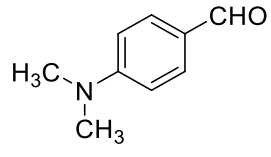
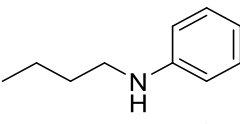
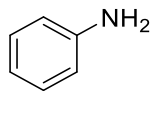
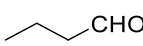
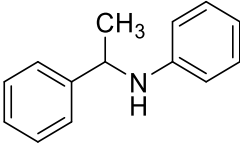
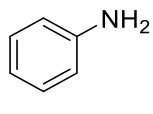
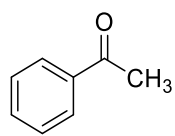
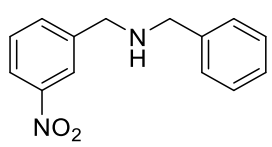
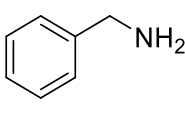
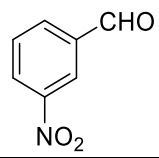
پس از به دست آوردن شرایط بهینه واکنش، واکنش با آلدئیدها و آمین های مختلف برای نشان دادن فراگیری آن، با چندین آلدئید، آمین آروماتیک و آلیفاتیک حاوی گروه های الکترون کشنده و الکترون دهنده مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

همانطور که در جدول ۴ مشاهده می شود، آلدئیدهای آروماتیک پس از واکنش با آمین ها، نتیجه بهتری نسبت به آلدئیدهای آلیفاتیک در واکنش نشان می دهند که احتمالاً به دلیل افزایش خصلت مثبت اتم کربن کربونیل است. وجود حلقه های بزرگتر مانند نفتالین (جدول ۴، ردیف ۱۳) بازده را کاهش می دهد که بازده پایین تر مشاهده شده ممکن است به دلیل ممانعت فضایی بین حلقه های فنیل موجود در مجاورت گروه کربونیل باشد. محصولات هتروسیکل نیز بازده قابل قبولی نشان داده اند (جدول ۴، ردیف ۱۲). ما همچنین واکنش کتون ها را نیز مورد بررسی قرار دادیم که بازده جداسازی شده رضایت بخش بود (جدول ۴، ردیف ۱۶). فراورده های حاصل از واکنش، با استفاده از آنالیزهای طیف سنجی IR و $^1\text{H NMR}$ و نقطه ذوب مربوط به آن ها شناسایی و بررسی گردید.

جدول ۴. سنتز مشتقات آمین ها در حضور ترکیبات کربونیل مختلف با استفاده از ارگانوکاتالیست تارتاریک اسید

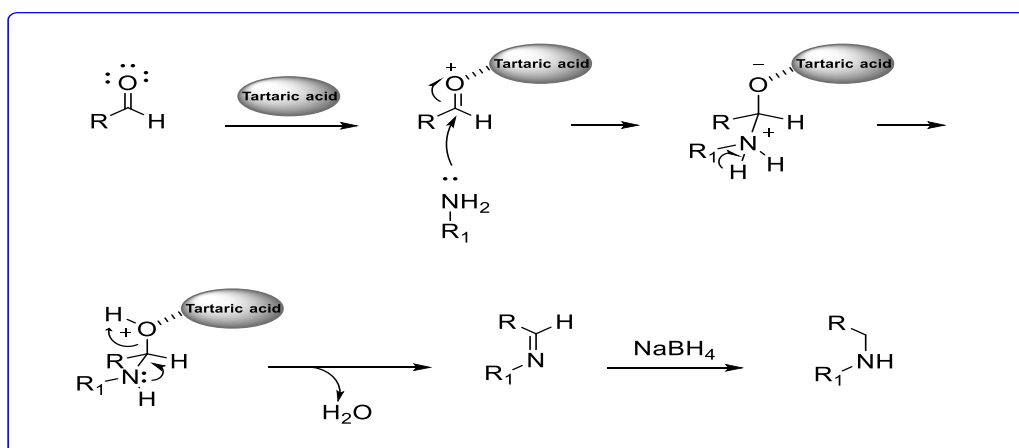
ردیف	ترکیبات کربونیل	آمین	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱				۴۵	۹۲

۹۰	۳۰				۲
۸۰	۵۵				۳
۸۵	۷۰				۴
۸۵	۶۰				۵
۸۴	۷۵				۶
۷۵	۸۰				۷
۸۳	۸۰				۸
۸۵	۶۰				۹
۹۰	۵۵				۱۰
۷۵	۵۰				۱۱
۷۰	۷۵				۱۲

۸۵	۱۰۰				۱۳
۷۰	۱۰۰				۱۴
۶۷	۸۵				۱۵
۷۲	۷۵				۱۶
۸۸	۵۰				۱۷

شرایط واکنش: ۱ میلی مول ترکیبات کربونیل مختلف، ۱/۲ میلی مول آنیلین (۰/۱۱۲ گرم)، ۱/۵ میلی مول سدیم بورهیدرید (۰/۰۵۷ گرم) و ۰/۲ میلی مول کاتالیست (۰/۰۳ گرم)، حلال اتانول (۵ میلی لیتر) و در دمای محیط.

مکانیسم پیشنهادی در طرح ۲ نشان داده شده است. در ابتدا آلدهید توسط کاتالیست فعال می شود، سپس گروه کربونیل آلدهید مورد حمله آمین قرار می گیرد و آمین از طریق واکنش تراکمی و آزاد شدن آب تشکیل می شود سپس آمین حاصل به وسیله عامل کاهنده یعنی سدیم بورهیدرید کاهش می یابد و آمین مربوطه تشکیل می گردد.



طرح ۲: مکانیسم پیشنهادی جهت سنتز آمین ها با آلدهیدهای مختلف در حضور ارگانوکاتالیست تارتاریک اسید

برای مقایسه ی عملکرد سیستم کاتالیزوری مربوطه با نمونه ای از مطالعات قبلی نتایج گزارشات در جدول ۵ که نشان دهنده ی نوع کاتالیست مورد استفاده در این واکنش به همراه شرایط واکنش و بازده واکنش آورده شده است که برتری سیستم کاتالیزوری را از جهت بازده و زمان در این مطالعه به خوبی نشان می دهد.

جدول ۵. مقایسه ی عملکرد سیستم کاتالیزوری مربوطه با نمونه ای از مطالعات قبلی نتایج گزارشات

توع کاتالیست	دما / حلال (°C)	زمان (ساعت)	بازده (%)	شماره منبع
NaBH ₄ / Brønsted acidic ionic liquid	۲۵ / بدون حلال	۱-۳	۸۰-۹۵	۲۶
NaBH ₄ / SiO ₂ -H ₂ SO ₄	۲۵ / بدون حلال	۲-۴	۸۵-۹۲	۲۷
PhSiH ₃ / Bu ₂ SnCl ₂	۲۵ / دی کلرومتان	۴-۶	۸۰-۹۰	۲۸
NaBH ₄ / L-ascorbic acid	۲۵ / آب	۱-۲	۸۸-۹۶	۲۹
B(C ₆ F ₅) ₃ / NaBH ₄	۵۰ / بدون حلال	۳-۵	۸۰-۹۰	۳۰
α-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	۶۰ / اتانول	۳	۸۵-۹۳	۳۱
NaBH ₄ / CBSA	۲۵-۳۰ / اتانول	۲	۸۵-۹۰	۳۲
NaBH ₄ / B(OSO ₃ H) ₃ -SiO ₂	۲۵-۶۰ / بدون حلال و استونیتریل	۱-۳	۸۵-۹۵	۳۳
NaBH ₄ / SiO ₂	۲۵ / بدون حلال	۲-۳	۷۵-۸۵	۳۴
NaBH ₄ / CeCl ₃ ·7H ₂ O	۵۰ / اتانول	۳	۸۸-۹۳	۳۵
NaBH ₄ / Amberlyst-15	۲۵ / بدون حلال	۲-۳	۸۵-۹۰	۳۶
NaBH ₄ / Clay	۲۵ / بدون حلال	<۱	۸۰-۹۰	۳۷
Thiourea derivative	۲۵ / استونیتریل	۶	۷۰-۸۰	۳۸
Dihydropyridine	۶۰ / آب	۲-۳	۷۵-۸۵	۳۹
NaBH ₄ / Sulfated polyborate	۴۰ / اتانول	۲-۴	۸۵-۹۵	۴۰
NaBH ₄ / Tartaric acid	۲۵ / اتانول	۰/۵-۱/۵	۹۲-۹۷	این کار

۴- نتیجه گیری

دراین پژوهش، ما یک روش سنتزی ساده، دردسترس، بی خطر و سازگار با محیط زیست برای آمین دارکردن کاهشی مستقیم با استفاده از تارتاریک اسید و سدیم بورهیدرید را بدون استفاده از هیچ کاتالیزور فلز واسطه توسعه داده ایم. جایگزینی کاتالیزورهای فلزی گران قیمت و سمی با تارتاریک اسید سازگار با محیط زیست، از نکات برجسته این روش است.

۵- تقدیر و تشکر

این پژوهش توسط دانشگاه شهرکرد پشتیبانی شده است مؤلفان هیچ وابستگی یا مشارکت مالی دیگری با هر سازمان یا نهاد با منافع مالی یا درگیری مالی با موضوع یا مطالب مورد بحث در دست نوشته جدا از موارد بیان شده، ندارند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Saaidpour, S., Bahmani, A., & Rostami, A. (2015). Prediction the normal boiling points of primary, secondary and tertiary liquid amines from their molecular structure descriptors. *CMST*, 21(4), 201-210.
- [2] Ekimova, M., Quevedo, W., Szyk, L., Iannuzzi, M., Wernet, P., Odelius, M., & Nibbering, E. (2017). Aqueous solvation of ammonia and ammonium: Probing hydrogen bond motifs with FT-IR and soft-X-ray spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 139(36), 12773-12783.
- [3] Akbari, S., & Koztowski, R. M. (2018). A review of application of amine-terminated dendritic materials in textile engineering. *Journal of the Textile Institute*, 110(3), 460-467.

- [4] Asiaban, S., & Moradian, S. M. (2012). Investigation of tensile properties and dyeing behavior of various polypropylene/amine modifier blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(4), 2162–2171.
- [5] Vidya, V. J., & Sadasivan, V. (2018). Synthesis, characterization and applications of some azo dyes derived from various aromatic amines. *Asian Journal of Chemistry*, 30(9), 2049–2053.
- [6] Baiker, A., & Kijenski, J. (1985). Catalytic synthesis of higher aliphatic amines from the corresponding alcohols. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 27(4), 653–697.
- [7] Gao, M., Li, S., Lin, Y., Geng, Y., Ling, X., Wang, L., Qin, A., & Tang, B. Z. (2016). Fluorescent light-up detection of amine vapors based on aggregation-induced emission. *ACS Sensors*, 1(2), 179–184.
- [8] Teh, P. L., Mariatti, M., Wagiman, A. N. R., & Beh, K. S. (2008). Effect of curing agent on the properties of mineral silica filled epoxy composites. *Polymer Composites*, 29(1), 27–36.
- [9] Okamoto, Y., & Klemarczyk, P. T. (1993). Primers for bonding polyolefin substrates with alkyl cyanoacrylate adhesive. *Journal of Adhesion*, 40(2), 81–91.
- [10] Park, S., & Kim, D. S. (2014). Preparation and physical properties of an epoxy nanocomposite with amine-functionalized graphenes. *PES*, 54(5), 985–991.
- [11] Malinowski, S., Wrobel, M., & Woszuik, A. (2021). Quantum chemical analysis of the corrosion inhibition potential by aliphatic amines. *Materials*, 14(20), 1–23.
- [12] Farzaliyev, V. M., Aliyev, S. R., Babai, R. M., Mammadova, R. F., Guliyeva, G. M., Mammadov, A. M., & Eivazova, G. S. (2023). Synthesis of aminomethyl derivatives of 3-mercapto-2-hydroxypropyl-1-isobutyl ether and their study as protective additives to lubricant oils. *Chemical Problems*, 1(21), 48–56.
- [13] Lundgren, S. M., & Eriksson, K. (2015). Boosting the friction performance of amine friction modifiers with MoDTC. *Sea International Journal of Fuels and Lubricants*, 8(1), 27–30.
- [14] Bazyar, Z., Baluchi, N., & Zarei, M. (2025). Synthesis and characterization of palladium stabilized silicon carbide as a heterogeneous photocatalyst in Heck coupling reaction under visible light irradiation. *Applied Chemistry Today*, 75, 31–48.
- [15] Rajaei, M., Malakooti, R., Hadizadeh, S., & Feghhi, A. (2024). Iron(III) Schiff base complex immobilized on porous silica and magnetic silica: A comparative study for the oxidation of benzylic alcohols and sulfides. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 59–74.
- [16] Forooghi, K., Rudbari, H. A., & Azadbakht, R. (2024). The effect of the position of the pyridine nitrogen atom in the tridentate NN'O Schiff base ligand on the type of coordination polymer of the copper(II) complex: A crystallographic study. *Applied Chemistry Today*, 19, 283–304.
- [17] Atghaei, M., Shafaatian, B., & Ahmad Rezvani, S. (2024). Investigation of interaction of CT-DNA with new nickel and palladium complexes containing ferrocene group with N and S donor atoms. *Applied Chemistry Today*, 19, 189–204.

- [18] Bazyar, Z., Baluchi, N., & Zarei, M. (2025). Synthesis and characterization of palladium stabilized silicon carbide as a heterogeneous photocatalyst in Heck coupling reaction under visible light irradiation. *Applied Chemistry Today*, 20(75), 31–48.
- [19] Baeten, M., & Maes, B. (2016). Guanidine synthesis: Use of amidines as guanylation agents. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 358(5), 826–833.
- [20] Ghosh, S. C., Ngiam, J. S. Y., Seayad, A. M., Tuan, D. T., Chai, C. L., & Chen, A. (2012). Copper-catalyzed oxidative amidation of aldehydes with amine salts: Synthesis of primary, secondary, and tertiary amides. *Journal of Organic Chemistry*, 77(18), 8007–8015.
- [21] Tripathi, R. P., Verma, S. S., Pandey, J., & Tiwari, V. K. (2008). Recent development on catalytic reductive amination and applications. *Cheminform*, 40(15), 1093–1115.
- [22] Murugesan, K., Senthamarai, T., Chandrashekhar, V. G., Natte, K., Kamer, P. C. J., Beller, M., & Jagadeesh, R. V. (2020). Catalytic reductive aminations using molecular hydrogen for synthesis of different kinds of amines. *Chemical Society Reviews*, 49(17), 6273–6328.
- [23] Gilio, A. K., Thorpe, T. W., Turner, N., & Grogan, G. (2022). Reductive aminations by imine reductases: From milligrams to tons. *Chemical Science*, 13(17), 4697–4713.
- [24] Abdel-Majid, A. F., Carson, K. G., Harris, B. D., Maryanoff, C. A., & Shah, R. D. (1996). Reductive amination of aldehydes and ketones with sodium triacetoxyborohydride: Studies on direct and indirect reductive amination procedures. *Journal of Organic Chemistry*, 61(11), 3849–3862.
- [25] Cho, B. T., & Kang, S. K. (2005). Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions. *Tetrahedron*, 61(24), 5725–5734.
- [26] Reddy, P. S., Kanjilal, S., Sunitha, S., & Prasad, R. B. N. (2007). Reductive amination of carbonyl compounds using NaBH₄ in a Brønsted acidic ionic liquid. *Tetrahedron Letters*, 48(50), 8807–8810.
- [27] Alinezhad, H., Tajbakhsh, M., & Zare, M. (2009). Reductive amination of aldehydes and ketones under heterogeneous and solvent-free conditions using sodium-borohydride and silica-gel-supported sulfuric acid. *Synthetic Communications*, 39(16), 2907–2916.
- [28] Apodaca, R., & Xiao, W. (2001). Direct reductive amination of aldehydes and ketones using phenylsilane: Catalysis by dibutyltin dichloride. *Organic Letters*, 3(11), 1745–1748.
- [29] Mukherjee, S., Pariyar, G., Mitra, B., & Ghosh, P. (2022). Room temperature direct reductive amination of carbonyl compounds by L-ascorbic acid–NaBH₄ in water. *ChemSelect*, 7(29), 1–5.
- [30] Nagarsenkar, A., Prajapati, S. K., & Bathini, N. B. (2015). An efficient catalytic reductive amination: A facile one-pot access to 1,2-dihydropyrrolo[3,4-b]indol-3(4H)-ones by using B(C₆F₅)₃/NaBH₄. *Journal of Chemical Sciences*, 127(4), 711–716.
- [31] Ziyadi, H., & Heydari, A. (2014). Core-shell α -Fe₂O₃@SiO₂ nanofibers: A magnetic recyclable catalyst for one-pot reductive amination of carbonyl compounds. *Catalysis Letters*, 144(12), 2210–2215.

- [32] Shokrolahi, A., Zali, A., & Keshavarz, M. (2011). Reductive amination of aldehydes and ketones by NaBH₄ using carbon-based solid acid (CBSA) as catalyst. *Green Chemistry*, 4(3), 195–203.
- [33] Hamadi, H., & Javadi, S. (2017). One-pot reductive amination of carbonyl compounds with NaBH₄-B(OSO₃H)₃/SiO₂ in acetonitrile and in solvent-free condition. *Journal of Chemical Sciences*, 129(1), 75–80.
- [34] Revathi, H., & Thirumalaikumar, M. (2013). Reductive amination of aldehydes with sodium borohydride-silica gel system. *Chemical Science Transactions*, 2(1), 43–46.
- [35] Zhu, X., Zhou, X., & Zhang, W. (2015). One-pot reductive amination of araldehydes by aniline using borohydride with CeCl₃·7H₂O as catalyst. *Chemical Research*, 39(1), 390–393.
- [36] Alinezhad, H., Tajbakhsh, M., & Mahdavi, N. (2010). One-pot reductive amination of carbonyl compounds using sodium borohydride–Amberlyst 15. *Synthetic Communications*, 40(7), 951–956.
- [37] Varma, R., & Dahiya, R. (1998). Sodium borohydride on wet clay: Solvent-free reductive amination of carbonyl compounds using microwaves. *Tetrahedron*, 54(1), 6293–6298.
- [38] Huang, Y. B., & Cai, C. (2009). Direct reductive amination of aldehydes and ketones mediated by a thiourea derivative as an organocatalyst. *Chemical Research*, 11(1), 686–688.
- [39] Ghafari, H., & Hashemi, M. M. (2012). One-pot reductive amination of aldehydes by the dihydropyridine in water. *Science Iran*, 19(6), 1591–1593.
- [40] Ganwir, P., & Chaturbhuj, G. (2021). Sulfated polyborate: A dual catalyst for the reductive amination of aldehydes and ketones by NaBH₄. *Tetrahedron Letters*, 74(1), 6293–6298.
- [41] Kumar, N. U., Reddy, B. S., Reddy, V. P., & Bandichhor, R. (2012). Iron triflate catalyzed reductive amination of aldehydes using sodium borohydride. *Tetrahedron Letters*, 53(33), 4354–4356.
- [42] Kralik, M., Koosh, P., Markovich, M., & Lopatka, P. (2024). Organic and metal–organic polymer-based catalysts: Enfant terrible companions or good assistants. *Molecules*, 29(19), 1–65.
- [43] Mahe, O., Briere, J. F., & Dez, I. (2015). Chitosan: An upgraded polysaccharide waste for organocatalysis. *European Journal of Organic Chemistry*, 2015(12), 2559–2578.
- [44] Demirbas, N., & Demirbas, A. (2021). Organocatalyzed heterocyclic transformations in green media. *COCAT*, 8(1), 27–71.
- [45] Bhat, A. (2024). Recent advances in organocatalytic synthesis and catalytic activity of substituted pyrrolidines. *COCAT*, 13(1), 2–24.
- [46] Rodriguez-Esrich, C., & Pericas, M. A. (2015). Organocatalysis on tap: Enantioselective continuous flow processes mediated by solid-supported chiral organocatalysts. *European Journal of Organic Chemistry*, 2015(6), 1173–1188.
- [47] Gruttadauria, M., Giacalone, F., & Noto, R. (2008). Supported proline and proline-derivatives as recyclable organocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 37(8), 1666–1688.
- [48] Meninno, S. (2019). Valorization of waste: Sustainable organocatalysts from renewable resources. *ChemSusChem*, 13(3), 439–468.

- [49] Chai, Z., & Zhao, G. (2012). Efficient organocatalysts derived from simple chiral acyclic amino acids in asymmetric catalysis. *Catalysis Science & Technology*, 2(1), 29–41.
- [50] Gao, X., Han, J., & Wang, L. (2015). Design of highly stable iminophosphoranes as recyclable organocatalysts: Application to asymmetric chlorinations of oxindoles. *Organic Letters*, 17(18), 4596–4599.
- [51] Diewok, J., Juan, A. D., Tauler, R., & Lendl, B. (2002). Quantitation of mixtures of diprotic organic acids by FT-IR flow titrations and multivariate curve resolution. *Applied Spectroscopy*, 56(1), 40–50.
- [52] Li, M., Su, J., Yang, H., Feng, L., Wang, M., Xu, G., Shao, J., & Ma, C. (2023). Grape tartaric acid: Chemistry, function, metabolism, and regulation. *Horticulturae*, 9(11), 1–19.
- [53] Luan, Y., Barbato, K. S., Moquist, P. N., Kodama, T., & Schaus, S. E. (2015). Enantioselective synthesis of 1,2-dihydronaphthalene-1-carbaldehydes by addition of boronates to isochromene acetals catalyzed by tartaric acid. *Journal of the American Chemical Society*, 137(9), 3233–3236.
- [54] Gangwar, N., & Kasana, V. K. (2011). Tartaric acid-catalyzed synthesis of α -aminophosphonates under solvent-free conditions. *Synthetic Communications*, 41(18), 2800–2804.
- [55] Dong, H., Liu, Q., & Qiao, Y. (2018). Tartaric acid–zinc nitrate as an efficient Brønsted acid-assisted Lewis's acid catalyst for the Mannich reaction. *Journal of Chemical Research*, 42(1), 463–466.
- [56] Aboonajmi, J., & Maghsoodlou, M. T. (2015). Tartaric acid: A natural, green and highly efficient catalyst for the one-pot synthesis of functionalized piperidines. *Research on Chemical Intermediates*, 41(11), 8057–8065.
- [57] Mohamadpour, F., Maghsoodlou, M. T., Heydari, R., & Lashkari, M. (2016). Tartaric acid: A naturally green and efficient di-functional Brønsted acid catalyst for the one-pot four-component synthesis of polysubstituted dihydropyrrol-2-ones at ambient temperature. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 41(3), 843–849.

