

## اکسایش الکلها به ترکیبات کربونیل مربوط با استفاده از آلومینیوم نیترات ۹ آبه

## تحت شرایط بدون حلال

اسکندر کلوری\* و مریم میرزائیان

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۶/۹

تاریخ تصحیح: ۹۱/۰۸/۴

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۸/۱۴

## چکیده:

روشی آسان و ساده برای اکسایش الکلها با استفاده از آلومینیوم نیترات نه آبه ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) به عنوان اکسنده، بدون هیچ گونه ماده کمکی دیگر گزارش شده است. واکنشها در شرایط بدون حلال و در دمای  $80^\circ C$  با بازده خوب و با عالی انجام می‌پذیرند.

واژگان کلیدی: الکل، اکسایش، آلومینیوم نیترات نه آبه، شرایط بدون حلال

## ۱- مقدمه:

اکسایش الکلها به مشتقات کربونیل مربوط یکی از مهمترین تبدیلات در سنتز آلی بوده و بویژه کنترل اکسایش الکلهای نوع اول و تولید آلدهید بدون رخدادن اکسایش بیش از اندازه یک امر مهم و چالش بزرگی در اکسایش الکلها می‌باشد [۱].

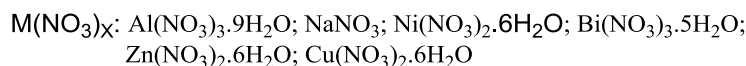
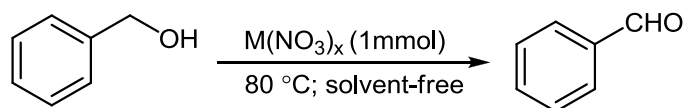
اکسایش الکلها بطور کلاسیک با استفاده از اکسیدانتهایی نظیر پتاسیم پرمنگنات، پتاسیم دی کرومات و ... انجام می‌شود که مشکلات متعددی نظیر سمیت، اکسایش بیش از اندازه و ... در ارتباط با این واکنشگرها وجود دارد. امروزه روشهای متعدد کاتالیزگری و غیر کاتالیزگری برای اکسایش الکلها توسعه یافته‌اند [۹-۲].

نیتراتهای فلزهای غیر سنگین بدلیل سمیت کم، سهولت بکارگیری، دارا بودن خاصیت اسیدی، قدرت اکسایش ملایم تا قوی، به عنوان یک واکنشگر چند منظوره در تبدیلات گروههای عاملی مختلفی نظیر اکسایش الکلها [۱۲-۱۰]، تیولها [۱۳]، اکسایش ۴،۱-دی هیدرو پیریدینها به پیریدین [۱۴]، محافظت و محافظت زدایی [۱۸-۱۵] و ... مورد استفاده قرار گرفته‌اند. "آلومینیوم نیترات ۹ آبه" به عنوان یک نمک نیترات فلزی و اکسنده قوی به سادگی از واکنش فلز آلومینیوم با اسید نیتریک قابل تهیه بوده و در صنایع چرمسازی، منسوجات و پتروشیمی کاربرد داشته و به عنوان ماده ضد خوردگی در

صنایع و ماده ضد عرق در تولید مواد آرایشی-بهداشتی شناخته شده است، اما گزارشهای کمی در ارتباط با استفاده از آلومینیوم نیترات نه آبه در تبدیلات شیمی آلی وجود دارد [۲۳-۱۹]. بنابراین با توجه به تجربیات قبلی که در ارتباط با اکسایش الکلها در اختیار داشتیم [۲۴] و به منظور گسترش کاربرد آلومینیوم نیترات در تبدیلات شیمی آلی بر آن شدیم که به بررسی شرایط لازم برای اکسایش الکلها با استفاده از این نیترات فلزی بپردازیم.

## ۲- بحث و نتیجه گیری:

در ابتدا به منظور تشخیص میزان موثر بودن استفاده از آلومینیوم نیترات در اکسایش الکلها، واکنش اکسایش بنزیل الکل به بنزالدهید به عنوان الکل شاهد با استفاده از نیتراهای فلزی گوناگون از قبیل آلومینیوم، سدیم، نیکل، بیسموت، روی، و مس نیترات در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و در شرایط بدون حلال با نسبت (۱:۱) الکل و نمک نیترات انجام شد (شکل ۱، جدول ۱). بررسی مخلوط واکنش با استفاده از کروماتوگرافی گازی نشان می‌دهد که آلومینیوم نیترات بیشترین بازده و کمترین زمان را برای انجام واکنش در مقایسه با سایر نیتراهای ذکر شده دارا می‌باشد (جدول ۱ ردیف ۱).



شکل ۱. اکسایش بنزیل الکل در حضور نیتراهای فلزی مختلف در شرایط بدون حلال

جدول ۱. نتایج حاصل از اکسایش بنزیل الکل در حضور نیتراهای فلزی مختلف<sup>۱</sup>

ردیف	نمک نیترات	زمان (دقیقه)	بازده (%) <sup>۲</sup>
۱	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	۱۵	۹۳
۲	NaNO <sub>3</sub>	۲۴۰	۴۹
۳	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	۹۰	۳۶
۴	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	۱۵	۹۰
۵	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	۶۰	۷۶
۶	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	۱۰۰	۶۷

آ. بنزیل الکل ۱ میلی مول، نمک نیترات فلزی ۱ میلی مول، بدون حلال، ۸۰ درجه سانتی گراد  
ب. اندازه گیری شده با استفاده از گاز کروماتوگرافی (GC)

در ادامه به منظور دستیابی شرایط بهینه اکسایش الکلها با استفاده از آلومینیوم نیترات به بررسی اثر حلالهای مختلف، تغییر مقدار واکنشگر و تغییرات دما بر زمان و بازده واکنش با بکارگیری بنزیل الکل به عنوان الگو پرداخته شد. نتایج حاصل از بکارگیری حلالهای مختلف (جدول ۲)، نظیر اتانول، آب، استونیتریل، نرمال هگزان، تتراهیدروفوران، در مقایسه با شرایط بدون حلال نشان می‌دهد که شرایط بدون حلال کمترین زمان را جهت انجام اکسایش در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد دارد ضمن اینکه تحت شرایط مذکور بازده خوبی از بنزالدئید بدست می‌دهد. اگرچه بازده استفاده از حلال استونیتریل با شرایط بدون حلال یکسان است، اما اکسایش در این حلال با زمان بسیار بیشتری انجام می‌گیرد ضمن اینکه استونیتریل حلال سمی محسوب می‌گردد.

جدول ۲. نتایج حاصل از اکسایش بنزیل الکل در حضور حلالهای مختلف و عدم حضور حلال<sup>۱</sup>

بازده (%) <sup>۲</sup>	زمان (دقیقه)	حلال	ردیف
۹۰	۲۰	-	۱
۰	۴۸۰	H <sub>2</sub> O	۲
۹۰	۱۵۰	CH <sub>3</sub> CN	۳
۵۹	۳۵۰	EtOH	۴
۴۰	۲۱۰	THF	۵
۰	۴۸۰	n-Hexane	۶

آ. بنزیل الکل (۱ میلی‌مول)، حلال (۳ میلی‌لیتر)، دما ۷۰ درجه سانتی‌گراد

ب. اندازه‌گیری شده با استفاده از گاز کروماتوگرافی (GC)

به منظور افزایش بازده واکنش اکسایش در شرایط بدون حلال به بررسی اثر مقادیر مختلف واکنش بر بازده واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد پرداخته شد (جدول ۳). همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است افزایش مقدار واکنشگر از ۰/۳۳ میلی‌مول به ازای یک مول بنزیل الکل به ۱/۵ میلی‌مول موجب افزایش بازده از ۸۱ درصد به ۹۹ درصد می‌شود.

بازده (%) <sup>۲</sup>	آلومینیوم نیترات ۹ آب (میلی‌مول)	ردیف
۸۱	۰/۳۳	۱
۸۶	۰/۶۶	۲
۹۳	۱/۰	۳
۹۸	۱/۲	۴
۹۸	۱/۳	۵
۹۹	۱/۵	۶

بررسی اثر دماهای مختلف بر پیشرفت واکنش نشان می‌دهد که گرمادهی برای واکنش بسیار ضروری می‌باشد بطوری که در دمای اتاق بعد از ۲۴ ساعت تنها ۳۷٪ محصول بدست می‌آید در حالی که افزایش دما به ۸۰ °C موجب کاهش زمان واکنش به ۱۵ دقیقه (۰/۲۵ ساعت) و افزایش راندمان به ۹۹٪ می‌شود (جدول ۴).

جدول ۴. تاثیر دما بر بازده اکسایش بنزیل الکل در حضور آلومینیوم نیترات ۹ آب<sup>ا</sup>

بازده (%) <sup>ب</sup>	زمان (ساعت)	دما (°C)	ردیف
۹۹	۰/۲۵	۸۰	۱
۷۹	۴	۶۰	۲
۶۲	۷	۴۰	۳
۳۷	۲۴	دمای اتاق	۴

آ. بنزیل الکل (۱ میلی‌مول)، آلومینیوم نیترات ۹ آب (۱/۵ میلی‌مول)، شرایط بدون حلال

ب. اندازه گیری شده با استفاده از گاز کروماتوگرافی (GC)

پس از بهینه سازی شرایط واکنش، الکلهای متفاوتی از قبیل مشتقات بنزیل الکل، الکلهای آلیفاتیک و آلیلی در این شرایط بهینه اکسید شدند که نتایج در جدول ۵ قابل مشاهده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد مشتقات مختلف بنزیل الکل با حضور گروه‌های دهنده و کشنده به خوبی به آلدئید مربوط بدون وقوع اکسایش بیش از حد قابل توجهی تبدیل می‌شوند (جدول ۵ ردیفهای ۲ تا ۵).

جدول ۵. نتایج حاصل از اکسایش الکلهای مختلف با استفاده از آلومینیوم نیترات ۹ آب<sup>ا</sup>

بازده (%) <sup>ب</sup>	زمان (دقیقه)	محصول	الکل	ردیف
۹۹	۱۵	Benzaldehyde	Benzyl alcohol	۱
۹۰	۱۵	<i>p</i> -F-benzaldehyde	<i>p</i> -F-benzyl alcohol	۲
۹۸	۳۰	<i>p</i> -Br-benzaldehyde	<i>p</i> -Br-benzyl alcohol	۳
۹۲	۲۰	<i>m</i> -O <sub>2</sub> N-benzaldehyde	<i>m</i> -O <sub>2</sub> N-benzyl alcohol	۴
۹۷	۱۵	<i>p</i> -MeO-benzaldehyde	<i>p</i> -MeO-benzyl alcohol	۵
۸۳	۶۰	Benzophenone	Benzyl alcohol	۶
۹۹	۶۰	Cinnamaldehyde	Cinnamyl alcohol	۷
۹۰	۱۶۰	Furfural	Furfuryl alcohol	۸
۷۴	۱۲۰	1-Phenyl ethanal	1-Phenyl ethanol	۹
۷۰ <sup>ج</sup>	۱۲۰	Cholestenone	Cholesterol	۱۰
۹۵	۱۸۰	Menthone	Menthol	۱۱
۹۸	۱۸۰	Benzil	Benzoin	۱۲

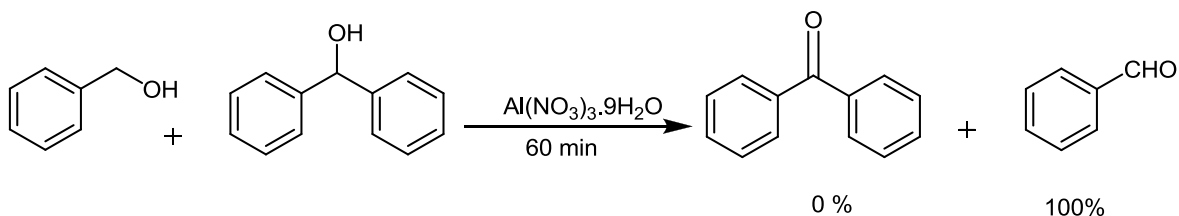
آ. الکل (۱ میلی‌مول)، آلومینیوم نیترات ۹ آب (۱/۵ میلی‌مول)، ۸۰ درجه سانتی‌گراد، بدون حلال

ب. اندازه گیری شده با استفاده از گاز کروماتوگرافی (GC)

ج. بازده مربوط به محصول جداسازی شده

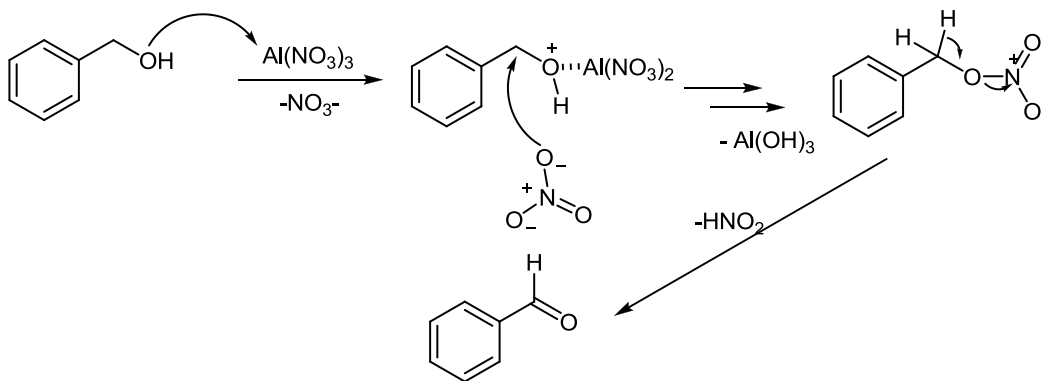
همچنین الکل‌های آلیفاتیک نیز به خوبی به کربونیل مربوط اکسید می‌شوند. در ارتباط با الکل‌های غیر بنزلی و آلیلی بطور کلی زمان اکسایش نسبت به الکل‌های بنزلی بالاتر است (جدول ۵ ردیف‌های ۹ تا ۱۱).

آلومینیوم نیترات گزینش پذیری خوبی در اکسایش الکلها نشان می‌دهد با طراحی یک سری از واکنش‌های رقابتی مشخص گردید که در واکنش بین الکل‌های نوع اول و دوم منحصراً الکل نوع اول اکسید شده و الکل نوع دوم حتی در زمان طولانی دست‌نخورده باقی می‌ماند. به عنوان مثال بررسی واکنش رقابتی بین بنزیل الکل و بنزهیدرول نشان می‌دهد ترکیب درصد محصول ۱۰۰٪ شامل بنزالدهید بوده و هیچگونه بنزوفونونی در مخلوط مشاهده نمی‌شود (شکل ۲).



شکل ۲. واکنش رقابتی بین بنزیل الکل و بنزهیدرول

ساز و کار پیشنهادی اکسایش الکلها با استفاده از آلومینیوم نیترات در شکل ۳ نشان داده شده است. این ساز و کار با الگوبرداری از ساز و کار اکسایش الکلها با استفاده از اسید نیتریک [۲۵] و با توجه به شواهد موجود در طول انجام واکنش نظیر خروج ناچیز گاز خرمایی رنگ که احتمال قوی حاصل تخریب نیتروز اسید می باشد، پیشنهاد شده است.



شکل ۳. ساز و کار پیشنهادی اکسایش الکلها با استفاده از آلومینیوم نیترات نه آبه

## ۲-۱- روش عمومی اکسایش الکل‌ها:

مخلوطی از الکل (۱ میلی مول) و آلومینیوم نیترات (۱/۵ میلی مول) در دما  $80^\circ\text{C}$  و بدون حضور حلال هم زده می‌شود. پیشرفت و تکمیل واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (فاز ثابت سیلیکاژل، حلال استون: n-هگزان ۳ : ۷)

بررسی شده و پس از تکمیل واکنش با افزودن مقدار کمی حلال مناسب بازده واکنش توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه گیری می شود.

### ۳- نتیجه گیری کلی:

علی رغم اینکه آلومینیوم نیترات نه آبه اکسیدکننده قوی می باشد اما تحت شرایط بدون حلال و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد بخوبی اکسایش الکلها بویژه الکلهای نوع اول را به کربونیل مربوطه انجام می دهد و اکسایش بیش از اندازه قابل مشاهده نبوده و یا بطور ناچیز صورت می گیرد. شرایط انجام واکنش بسیار ساده بوده و با بازده خوب تا عالی انجام می گیرد.

### ۴- تقدیر و تشکر:

نویسندگان مقاله حاضر، از حمایت های مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه سمنان و همچنین حمایت های بیدریغ پروفیسور محمدعلی زلفی گل صمیمانه تشکر می نمایند.

---

## Oxidation of alcohols to corresponding carbonyl compounds using aluminum nitrate nine hydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) under solvent-free conditions

Eskandar Kolvari\* and Maryam Mirzaeeyan

Department of Chemistry, Semnan University, Semnan, Iran

Received: 20 August 2012 Received in revised form: 25 October 2012 Accepted: 4 November 2012

### Abstract

*A simple and easy method has been reported for the oxidation of alcohols using aluminum nitrate nine hydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) as an oxidant, without any auxiliary reagent. Reactions were accomplished in solvent-free conditions with excellent or good yields at 80 °C.*

**Keywords:** Alcohol, Oxidation, Aluminum nitrate nine hydrate, Solvent-free conditions

---

\*. **Corresponding Author:** Department of Chemistry, Semnan University, Semnan, Iran.  
E-mail address: kolvari@semnan.ac.ir

## ۴- مراجع:

- [1] G. Tojo and M. I. Fernandez, 2010. Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: A Guide to Current Common Practice (Basic Reactions in Organic Synthesis) Springer
- [2] H. Cong, Z. J. Li, Y. H. Wang, Z. Tao, T. Yamato, S. F. Xue and G. Wei, *J. Mol. Catal. A : Chem.* **374** (2013) 32.
- [3] O. Das and T. K. Paine, *Dalton Trans.* **41** (2012) 11476.
- [4] G. Joshi, R. D. Patil and S. Adimurthy, *RSC Adv.* **2** (2012) 2235.
- [5] A. Kamimura, Y. Nozaki, M. Nishiyama and M. Nakayama, *RSC Adv.* **3** (2013) 468.
- [6] M. A. Pasha and S. Nagashree, *Ultrason. Sonochem.* **20** (2013) 810.
- [7] F. Rajabi, A. Pineda, S. Naserian, A. M. Balu, R. Luque and A. A. Romero, *Green Chem.* 2013.
- [8] P. Wang, J. Cai, J. Yang, C. Sun, L. Li, H. Hu and M. Ji, *Tetrahedron Lett.* **54** (2013) 533.
- [9] G. Wu, X. Wang, N. Guan and L. Li, *Appl. Catal. B.* **136** (2013) 177.
- [10] C. Christopher, S. Lawrence, M. Anbu Kulandainathan, K. Kulangiappar, M. Easu Raja, N. Xavier and S. Raja, *Tetrahedron Lett.* **53** (2012) 2802.
- [11] F. Mohanazadeh and S. Ghamsari, *React. Funct. Polym.* **29** (1996) 193.
- [12] V. V. Namboodiri, V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 8839.
- [13] M. M. Khodaei, I. Mohammadpoor-Baltork and K. Nikoofar, *ChemInform*, **34** (2003) 24.
- [14] A. Maquestiau, A. Mayence and J. J. V. Eynde, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991) 3839.
- [15] K. J. Eash, M. S. Pulia, L. C. Wieland and R. S. Mohan, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 8399.
- [16] K. J. Eash, M. S. Pulia, L. C. Wieland, R. S. Mohan, *J. Org. Chem.* **65** (2001) 8399.
- [17] G. Maity and S. C. Roy, *Synth. Commun.* **23** (1993) 1667.
- [18] N. Srivastava, S. K. Dasgupta and B. K. Banik, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 1191.
- [19] E. Kolvari and M. Mirzaeeyan, *J. Chem.* **2013**. (2013) Article ID 767825.
- [20] E. Kolvari, M. A. Zolfigol and M. Mirzaeean, *Helv. Chim. Acta.* **95** (2012) 115.
- [21] A. G. Choghamarani and S. Rezaei, *J. Chin. Chem. Soc.* **56** (2009) 271.



- 
- [22] A. Ghorbani-Choghamarani, H. Goudarziafshar, M. Nikoorazm and S. Yousefi, *Can. J. Chem.* **87**(2009) 1144.
- [23] A. G. Choghamarani, M. Nikoorazm, H. Goudarziafshar and B. Tahmasbi, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **30** (2009) 388.
- [24] M. A. Zolfigol, F. Shirini, G. Chehardoli and E. Kolvari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **265** (2007) 272.
- [25] D. S. Ross, C. L. Gu, G. P. Hum and R. Malhotra, *Int. J. Chem. Kin.* **18** (1986) 1277.