

# اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌ها به استرها با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر نانو روی اکسید

فاطمه دورقی و محمد جواهریان\*

اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۱/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۲۳

## چکیده

در این پروژه تحقیقاتی، کاربرد جدیدی از نانو روی اکسید در اکسایش بایر- ویلیگر کتون به همراه هیدروژن پراکسید معرفی شده است. قابلیت نانو روی اکسید به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن بر اساس اندازه بسیار کوچک و سطح بزرگ آن می‌تواند بهبود و همچنین روند اکسایش بایر- ویلیگر را ارتقا بخشد. سنتز نانو روی اکسید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و FT-IR تأیید شد. سیستم هیدروژن پراکسید / نانو روی اکسید کارایی خوبی در اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌های آلیفاتیک حلقوی، زنجیری و همچنین آروماتیک به محصولات استری یا لاکتونی نشان داد. اثر شرایط واکنش مانند مقدار کاتالیزگر، دمای واکنش، زمان واکنش و حلال‌های متفاوت نیز، بر روی عملکرد کاتالیزی نانو روی اکسید مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نکته قابل توجه این که، مخلوط اکسایشی - کاتالیزی معرفی شده دارای مزایایی از جمله شرایط ساده و ملایم واکنش و بازده خوب محصول بود. طی تحقیقات به عمل آمده توسط این گروه، تا کنون استفاده از سیستم هیدروژن پراکسید / نانو روی اکسید در واکنش بایر- ویلیگر گزارش نشده است. همچنین هیدروژن پراکسید را که در این فرایند، تنها آب به عنوان محصول جانبی تولید می‌کند، به عنوان یک اکسنده سازگار با محیط زیست می‌توان در نظر گرفت.

**واژگان کلیدی:** اکسایش بایر- ویلیگر، هیدروژن پراکسید، نانو روی اکسید، کتون، لاکتون، استر.

## ۱- مقدمه

واکنش اکسایش بایر- ویلیگر از دیرباز، به عنوان واکنش مناسبی برای تبدیل شیمیایی کتون‌ها به استرها و لاکتون‌های مربوط شناخته شده است. همواره این واکنش، به عنوان روش مؤثری در صنایع دارویی مانند تولید آنتی بیوتیک‌ها و همچنین ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در صنایع کشاورزی و حدواسطها مورد توجه و استفاده فراوان بوده است [۱-۴]. در بسیاری از روش‌های سنتی اکسایش بایر- ویلیگر، از پراسیدهای آلی و همچنین ترکیبات شامل فلزات واسطه در حالت اکسایشی بالا به نسبت استوکیومتری استفاده می‌شود [۴،۵]. اگر چه، بیش از یک قرن از کشف واکنش اکسایش بایر- ویلیگر گذشته است؛ اما هنوز هم این روش سنتزی با ارزش با مشکلات و محدودیت‌هایی، از نظر کاربردی، مواجه است.

به عنوان مثال، استفاده از پراسیدهای آلی، به‌عنوان یک روش شناخته شده و مرسوم، باعث تولید یک اکی‌والان نمک کربوکسیلیک اسید مربوط به عنوان پسماند واکنش، به ازای هر اکی‌والان پراسید می‌شود؛ پسماندی که باید دور ریخته یا به سختی و با صرف هزینه بازیافت شود. علاوه بر این، پراسیدهای آلی به طور خطرناکی ترکیباتی واکنش‌پذیر، حساس به ضربه و گران هستند. از این رو، تلاش‌های زیادی برای یافتن جایگزین‌های سبز و مواد کم‌خطری مانند سیستم‌های اکسیژن/آلدئیدها، هیدروژن پراکسید / کربوکسیلیک اسیدها، هیدروژن پراکسید / اسیدها یا بازها و همچنین اکسندهای زیستی و غیره، صورت گرفته است [۱۳-۶].

هیدروژن پراکسید با میزان اکسیژن بالا (۴۷٪ وزنی)، از لحاظ تجاری در دسترس، ارزان و سازگار با محیط زیست است. علاوه بر این، حذف هیدروژن پراکسید اضافی، به‌دلیل تولید محصول جانبی آب، از طریق یک استخراج آبی-آلی به‌راحتی انجام می‌گیرد. بنابراین، هیدروژن پراکسید دارای پتانسیل کافی برای معرفی به عنوان یک اکسنده مناسب در توسعه و ارتقای شیمی پاک و پایدار است [۱۴،۱۵،۴]. با وجود این مزایا، هیدروژن پراکسید در میان طیف گسترده‌ای از پراسیدها و پراسیدهای مورد استفاده در واکنش بایر- ویلیگر، جزو ضعیف‌ترین اکسندها محسوب می‌شود [۱۶،۴]. از این رو، دو راهکار عملی برای غلبه بر ضعف قدرت اکسندگی هیدروژن پراکسید عبارتند از: (الف) استفاده از کاتالیزگرهای اسیدی برای افزایش قدرت الکترون‌دوستی گروه کربونیل کتون، (ب) استفاده از یک ترکیب بازی برای پروتون‌زدایی یا قطبی‌کردن پیوند O-H هیدروژن پراکسید به منظور افزایش قدرت هسته‌دوستی آن برای حمله به گروه کربونیل کتون.

در سال‌های اخیر، استفاده از مواد نانو ساختار در سنتز آلی به عنوان کاتالیزگرهای فعال با توجه به سطح بسیار زیاد آن‌ها و کارایی بیش‌تر نسبت به مواد مشابه توده‌ای، مورد توجه فراوان پژوهشگران قرار گرفته‌اند. نانو روی اکسید یکی از مواد نانو ساختاری است که در طیف گسترده‌ای از زمینه‌های گوناگون مرتبط با فناوری نانو مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱-۱۷]. هنگام استفاده از نانو روی اکسید به عنوان کاتالیزگر، فعالیت کالیزگری آن، نه تنها به دلیل افزایش سطح، بلکه به دلیل تغییرات عمده در خواص سطحی، افزایش می‌یابد [۲۲].

اخیراً، این گروه پژوهشی گزارشی در مورد استفاده از پودر نانو روی اکسید، به‌عنوان کاتالیزگر مؤثری در واکنش استیل‌دار کردن الکل‌ها ارائه کرده است [۲۳]. لذا در ادامه کارهای این گروه بر مبنای توسعه واکنش‌های سازگار با محیط زیست، گزارش نتایج پژوهش انجام شده در زمینه اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌های آلیفاتیک، حلقوی، زنجیری و آروماتیک با استفاده از سیستم کاتالیزگری مؤثر هیدروژن پراکسید / نانو روی اکسید ارائه می‌شود. در این پروژه علاوه بر انجام واکنش، جنبه‌های ناحیه‌گزینی واکنش اکسایش بایر- ویلیگر در کتون‌های مختلف و همچنین برخی از واکنش‌های شیمی‌گزین رقابتی بین اپوکسید شدن پیوند دوگانه و اکسایش گروه کربونیل در (+)-کاروون برای مشخص کردن مکان‌های فعال‌تر مولکول‌ها، در شرایط واکنش، مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

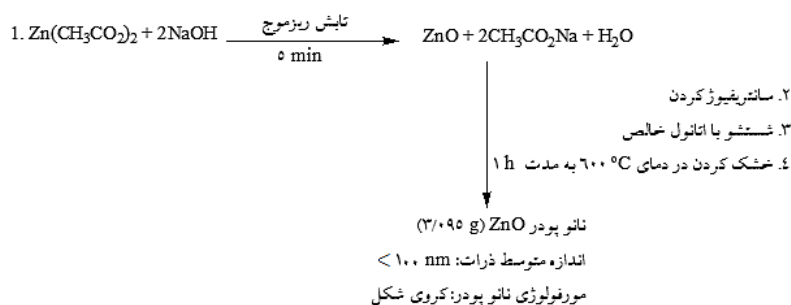
## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- دستگاه ها و معرف های مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این پژوهش، از شرکت های مرک، فلوکا و آلد ریچ خریداری و بدون خالص سازی مجدد استفاده شدند. طیف های IR به وسیله دستگاه طیف سنج مادون قرمز جین باپتیست آو بوم مدل 450 با استفاده از قرص پتاسیم برمید گرفته شده است. همچنین طیف های  $^1\text{H NMR}$  توسط دستگاه بروکر آوانس DPX با قدرت ۴۰۰ مگاهرتز در حلال  $\text{CDCl}_3$  با استاندارد داخلی TMS و طیف های  $^{13}\text{C NMR}$  با دستگاه بروکر آوانس با قدرت ۷۵ مگاهرتز به دست آمده است. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل-F254 60 با ضخامت ۰/۲۵ میلی متر (مرک) و لامپ فرابنفش UV 254-336 nm یا به روش غوطه وری در مخزن معرف های شیمیایی معمول مانند DNP،  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (غلیظ)،  $\text{I}_2$ ، و غیره مشاهده شدند. دمای ذوب محصولات سنتز شده با دستگاه نقطه ذوب بوچی مدل D-545 اندازه گیری شدند.

## ۲-۲- سنتز نانو روی اکسید

در یک بالن ته گرد،  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (۴۰ mmol، ۸/۸ g) به ۲-پروپانول (۳۶۰ mL) در دمای  $50^\circ\text{C}$  اضافه و بشدت هم زده شد. در بالن دیگر، یک محلول سدیم هیدروکسید الکلی با اضافه کردن سدیم هیدروکسید (۸۰ mmol، ۳/۲ g) به ۲-پروپانول (۹۰ mL) در دمای  $50^\circ\text{C}$  و هم زدن شدید تهیه شد. فلاسک های حاوی  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و محلول سدیم هیدروکسید الکلی در حمام آب یخ سرد شد. سپس، محلول سدیم هیدروکسید به محلول روی استات همراه با هم زدن شدید اضافه شد. حجم کل محلول نهایی به ۴۵۰ mL رسید. محلول نهایی در یک دستگاه ریزموج به مدت ۵ دقیقه گرم شد. پس از ۵ دقیقه، محلول شفاف به دست آمد. با سانتریفوژ محلول شفاف، محصول سفید رنگی به دست آمد. محصول سفید رنگ، دو بار با اتانول خالص شسته و در دمای  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت خشک شد. سپس، پودر سفید رنگ حاصل در دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت خشک شد. پس از شست و شو و خشک کردن، نانو روی اکسید (۳/۰۹۵ g) با متوسط اندازه ذرات کوچک تر از ۱۰۰ nm به دست آمد، (شکل ۱) [۲۳].



شکل ۱- مراحل سنتز نانو روی اکسید با تابش ریزموج

## ۳-۲- روش عمومی اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌ها به استرها

به‌عنوان یک روش عمومی، کتون (۱ mmol) و نانو روی اکسید (۰/۰۴ g, ۰/۵ mmol) در کلروفرم (۵ mL) حل و در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس، هیدروژن پراکسید ۳۵٪ (۲۰ mmol, ۱/۶ mL) به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای ۶۰°C تا اتمام واکنش تقطیر برگشتی شد. پیشرفت واکنش با TLC و محلول مخزن هگزان/اتیل استات (۵:۱) پی‌گیری شد. محصول واکنش با دی‌کلرومتان (۳ × ۱۰ mL) استخراج و با محلول آب نمک (۲ × ۱۰ mL) شسته شد. محلول با CaCl<sub>2</sub> خشک و پس از ۱۵ دقیقه صاف شد. حلال با دستگاه تبخیرکن چرخان تبخیر شد. طیف‌های مربوط استر تهیه شده گرفته شد و با مقایسه خواص فیزیکی آن با ترکیبات شناخته شده تشخیص داده شد.

## ۴-۲- داده‌های طیفی تعدادی از استرهای سنتز شده

جدول ۱، ردیف ۱

۶-هیدروکسی هگزانوئیک اسید لاکتون

IR (neat, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  741, 842, 910, 943, 1059 (C-O stretching), 1144, 1269, 1357, 1446 (CH<sub>2</sub> bending), 1736 (-C=O stretching), 2836, 2939 (C-H stretching); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  / ppm): 1.41-1.74 (4H, m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O), 2.37 (2H, q,  $J$  = 6.9 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C=O), 3.34 (2H, q,  $J$  = 7.1 Hz, -CH<sub>2</sub>-C=O), 4.09 (2H, t,  $J$  = 6.8 Hz, -CH<sub>2</sub>-O); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  / ppm): 24.63 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O), 25.87 (-CH<sub>2</sub>), 28.32 (-CH<sub>2</sub>), 35.01(-CH<sub>2</sub>C=O), 63.98 (-CH<sub>2</sub>-O), 173.45 (-C=O).

جدول ۱، ردیف ۲

۶-هیدروکسی-۵-متیل هگزانوئیک اسید لاکتون

IR (neat, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  705, 844, 940, 1013 (C-O stretching), 1055, 1104, 1164, 1215, 1265, 1349, 1458 (CH<sub>2</sub> bending), 1735 (-C=O stretching), 2869, 2931 (C-H stretching); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  / ppm): 1.08 (3H, d, -CH<sub>3</sub>), 1.22-1.55 (4H, m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 1.60 (1H, m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 3.32 (2H, t,  $J$  = 7 Hz, -CH<sub>2</sub>-C=O), 4.11 (2H, d,  $J$  = 6.8 Hz, -CH<sub>2</sub>-O); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  / ppm): 18.12 (-CH<sub>3</sub>), 25.21(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O), 31.85 (-CH), 36.11 (-CH<sub>2</sub>-C=O), 38.13 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C=O), 65.45 (-CH<sub>2</sub>-O), 174.56 (-C=O).

جدول ۱، ردیف ۴

۴-اکساتریسیکلو- [۴,۳,۱,۱۳,۸] آن دکان-۵-اون

IR (neat, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  939, 1067, 1128, 1249 (C-O stretching), 1377 (CH<sub>3</sub> bending), 145 (CH<sub>2</sub> bending), 1736 (-C=O stretching), 2875, 2964 (C-H stretching); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  / ppm): 1.12- 1.23 (1H, m, -CH-C=O) 1.70-1.96 (6H, m, CH-CH<sub>2</sub>-CH), 2.05-2.15 (4H, m, CH-CH<sub>2</sub>-CH), 3.08-3.12 (3H, m, CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>), 4.43 (1H, m, -CH-O); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  / ppm): 25.85 (-CH<sub>2</sub>), 30.66 (-CH<sub>2</sub>), 33.82 (-CH<sub>2</sub>), 35.72 (-CH<sub>2</sub>CH-O), 40.98 (-CHC=O), 73.25 (-CH-O), 179.12 (-C=O).

## جدول ۱، ردیف ۵

۱،۸،۸-تری متیل-۳-اکسا بی سیکلو- [۳،۲،۱] اکتان-۳-اون

IR (neat, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  677, 758, 834, 939, 1067, 1128, 1249 (C-O stretching), 1373, 1390, 1470, 1738 (-C=O stretching), 2875, 2964 (C-H stretching); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  / ppm): 0.90 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.01 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.64 (2H, m, CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.04 (1H, m, CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>), 2.19 (2H, m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.53 (1H, dd,  $J = 17.5, 1.33$  Hz), 2.76 (1H, ddd,  $J = 17.5, 4.82, 2.63$  Hz); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  / ppm):  $\delta$  18.51 (-CH<sub>3</sub>), 23.70 (-CH<sub>3</sub>), 26.15 (-CH<sub>3</sub>), 28.91 (-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>C=O), 36.97 (-CH<sub>2</sub>C=O), 37.43 (-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)C=O), 42.80 (-CHCH<sub>2</sub>C=O), 43.65 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 90.13 (-C-O), 172.33 (-C=O).

## جدول ۱، ردیف ۶

۶-هیدروکسی-۲-متیل-۵-(۱-متیل اتیل) هگزان-۲-انویک اسید لاکتون

IR (neat, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  797, 953, 1074, 1119, 1267 (C-O stretching), 1377, 1460, 1679 (C=C- stretching), 1731 (-C=O stretching), 2858 (C-H sp<sup>3</sup> stretching), 2922, 2953 (C-H sp<sup>2</sup> stretching); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  / ppm): 1.67 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.73 (2H, m, -CH<sub>2</sub>), 2.38 (3H, d,  $J = 1.51$  Hz, CH<sub>3</sub>-C-C=O), 2.53 (1H, m, =CH-CH-CH<sub>2</sub>-O), 4.31 (2H, m, -CH<sub>2</sub>-O), 4.95-5.13 (2H, dd,  $J = 4.2$  Hz =CH<sub>2</sub>), 6.34-6.37 (1H, t,  $J = 3.6$  Hz, =CH-CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  / ppm): 15.67 (-CH<sub>3</sub>-C-C=O), 18.34 (-CH<sub>3</sub>-C=CH<sub>2</sub>), 29.69 (-CH<sub>2</sub>), 41.35 (-CH-CH<sub>2</sub>O), 57.97 (-CH<sub>2</sub>-O), 113.58 (=CH<sub>2</sub>), 135.58 (=C-CH<sub>3</sub>), 143.92 (-CH=C-CH<sub>3</sub>), 144.16 (-C=CH<sub>2</sub>), 188.83 (-C=O).

## جدول ۱، ردیف ۸

استوکسی استیک اسید اتیل استر

IR (neat, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  743, 842, 959, 1074, 1123, 1274 (C-O stretching), 1373, 1463, 1731(-C=O stretching), 2855, 2924, 2955 (C-H stretching); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  / ppm): 0.91-1.11 (3H, t,  $J = 5.36$  Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.17 (3H, s, O=C-CH<sub>3</sub>), 4.20-4.24 (2H, q,  $J = 5.35$  Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.23 (2H, s, O-CH<sub>2</sub>-C=O); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  / ppm): 30.33 (-CH<sub>3</sub>), 38.70 (-CH<sub>3</sub>), 68.17 (-CH<sub>2</sub>), 73.33 (-CH<sub>2</sub>), 158.74 (-C=O), 167.83 (-C=O).

## جدول ۱، ردیف ۹

فنیل اتانوات

IR (neat, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  689 (mono subst. oop ph), 749 (mono subst. oop ph), 814, 927 1023, 1192 (C-O stretching), 1212, 1365, 1490, 1595 (C=C- stretching of aromatic), 1764 (-C=O stretching), 2851 (C-H sp<sup>3</sup> stretching), 2927, 2959 (C-H sp<sup>2</sup> stretching); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  / ppm): 2.32 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 7.40-7.44 (2H, m,  $J = 8.6$

Hz, Ph), 7.36-7.38 (1H, m,  $J = 8.7$  Hz, Ph), 7.27-7.33 (2H, m,  $J = 8.8$  Hz, Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  / ppm): 21.12 (- $\text{CH}_3$ ), 121.61 (=CH), 125.86 (=CH), 129.46 (=CH), 150.74 (=C-O), 170.55 (-C=O).

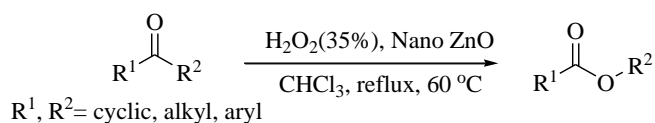
جدول ۱، ردیف ۱۰

۴-متوکسی فنیل اتانوات

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  701, 745, 823 (C-H para subst. oop ph), 1023, 1124, 1203 (C-O stretching), 1377 ( $\text{CH}_3$  bending), 1462, 1574, 1608 (C=C- stretching of aromatic), 1760 (-C=O stretching), 2871 (C-H  $\text{sp}^3$  stretching), 2927, 2959 (C-H  $\text{sp}^2$  stretching);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  / ppm): 2.32 (3H, s, - $\text{CH}_3$ ), 3.45 (3H, s, - $\text{OCH}_3$ ), 7.02 (2H, d,  $J = 9$  Hz, Ph), 7.42 (2H, d,  $J = 9$  Hz, Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  / ppm):  $\delta$  21.42 (- $\text{CH}_3$ ), 51.73 (- $\text{OCH}_3$ ), 121.85 (=CH), 127.12 (=CH), 141.04 (=C-O-C=O), 154.32 (=C-O $\text{CH}_3$ ), 171.26 (-C=O).

### ۳- بحث و نتیجه گیری

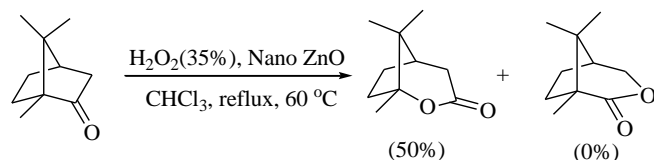
در این قسمت، گزارش نتایج تهیه استرهای آلیفاتیک، آروماتیک و به ویژه استرهای حلقوی (لاکتون‌ها) با بازده‌های خوب تا عالی با بکارگیری موفق مخلوط سیستم هیدروژن پراکسید و نانو روی اکسید برای اولین بار در واکنش اکسایش بایر-ویلیگر کتون‌ها ارائه می‌شود (شکل ۲).



شکل ۲- اکسایش کتون‌ها به استرها به وسیله سیستم هیدروژن پراکسید / نانو روی اکسید

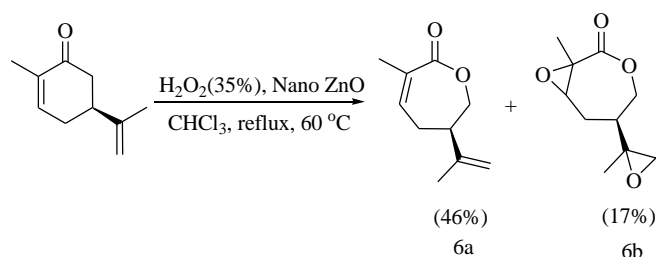
در این پروژه تحقیقاتی، محدوده و عمومیت روش با تبدیل انواع مختلفی از کتون‌های آلیفاتیک، آروماتیک و حلقوی در دسترس به استرهای مربوط با استفاده از نانو روی اکسید در حضور هیدروژن پراکسید در شرایط واکنش بهینه شده بررسی شد (جدول ۱). تقریباً، در تمام واکنش‌های بررسی شده، اکسایش بایر- ویلیگر به طور کامل انجام شد و استرهای مربوط در بازده‌های خوب در یک روش آسان به دست آمد. واکنش‌پذیری کم‌تر کتون‌های آروماتیک را می‌توان به اثرات الکترونیکی به علت رزونانس قابل ملاحظه گروه کربونیل کتون با حلقه فنیل نسبت داد که باعث کاهش قدرت الکترون‌دوستی گروه کربونیل و کاهش سرعت و بازده محصولات می‌شود (ردیف‌های ۱۰، ۹). همچنین، سیکلوهگزانون‌های استخلاف‌دار نسبت به سیکلوهگزانون، در مدت زمان طولانی‌تر و بازده کم‌تر، به لاکتون مربوطه تبدیل شدند (ردیف‌های ۳، ۲). در این موارد، با وجود دور بودن استخلاف‌ها از مرکز واکنش، ممکن است که ممانعت فضایی استخلاف‌ها موجب شده باشد که زمان رسیدن به حالت گذار افزایش یافته باشد. بنابراین، به نظر می‌رسد که در واکنش اکسایش بایر- ویلیگر، اثرات فضایی نقش مهمی در کنترل سرعت واکنش بازی کنند. این امر، موجب می‌شود که مطابق مکانیزم پذیرفته شده، در حدواسط کریگی رقابتی بین گروه‌های مختلف برای مهاجرت وجود داشته باشد. علاوه بر این، مطابق تجزیه و تحلیل طیف‌های  $^1\text{H}$  NMR و  $^{13}\text{C}$  NMR، در حلقه-

های شامل گروه‌های مختلف، تنها گروه‌های الکترون‌دهنده مهاجرت کرده‌اند و احتمالات دیگر اصلاً مشاهده نشد (ردیف‌های ۲-۸). بررسی ویژگی ناحیه‌گزینی کامفور (ردیف ۵)، یک مورد جالب برای پیدا کردن موقعیت هیدروژن در ترتیب تمایل گروه‌های مختلف برای مهاجرت است. مطابق تجزیه و تحلیل طیف‌های IR و NMR، تنها یک محصول به‌دست آمد (شکل ۳).



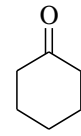
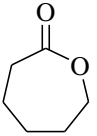
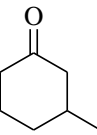
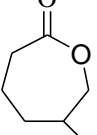
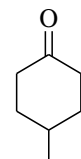
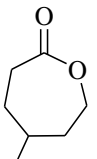

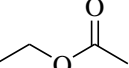
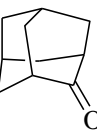
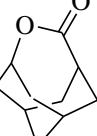
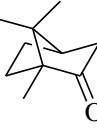
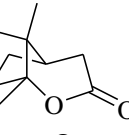
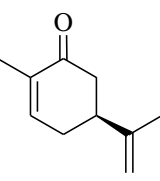
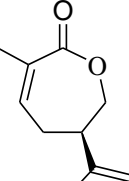
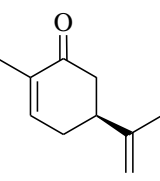
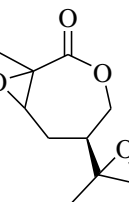
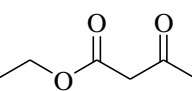
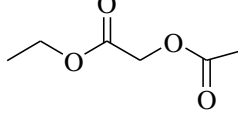
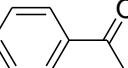
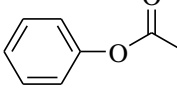
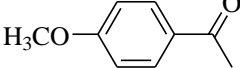
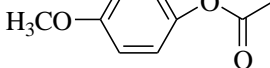
شکل ۳- بررسی ویژگی ناحیه‌گزینی کامفور در واکنش اکسایش بایر- ویلیگر

همچنین، جنبه‌های شیمی‌گزینی (+)-کاروون نیز، به عنوان یک ترکیب مهم فعال نوری که در دانه زیره سیاه یافت می‌شود، در شرایط واکنش بررسی شد، (ردیف ۷). گرچه، لی و همکارانش تنها یک محصول اکسایش بایر- ویلیگر کاروون را با بازده عالی در سیستم  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  به‌دست آوردند [۲۴]. در این کار، بر اساس تجزیه و تحلیل دقیق TLC های واکنش و طیف‌های IR و NMR، دو محصول متفاوت به‌دست آمد (شکل ۴). به نظر می‌رسد که با توجه به حضور دو پیوند دوگانه در ساختار کتون مورد نظر و همچنین وجود مقدار زیادی از اکسنده هیدروژن پراکسید در محیط، علاوه بر اکسایش بایر- ویلیگر گروه کربونیل، یکی از محصولات ناشی از اپوکسید شدن پیوندهای دوگانه باشد (6b). در حالی که در محصول غالب، تنها گروه کربونیل اکسید شده است و استر به دست آمد (6a). بنابراین، بر اساس نتایج به‌دست آمده، واکنش اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌ها در شرایط مورد بررسی، ناحیه‌گزینی بالاتری نسبت به شیمی‌گزینی از خود نشان می‌دهد.



شکل ۴- شیمی‌گزینی در اکسایش بایر- ویلیگر (+)-کاروون

جدول ۱. نتایج اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌ها با هیدروژن پراکسید هیدروژن در حضور نانو روی اکسید

ردیف	ماده اولیه	محصول	زمان (ساعت)	بازده (درصد)
۱			۱۵	۸۱
۲			۴۲	۶۳
۳			۵۲	۵۴
۴			۴۸	ناتمام
۵			۲۵	۵۵
۶			۴۸	ناتمام
۷			۴۸	۴۶
۱۷				۱۷
۸			۳۶	۸۹
۹			۲۴	۳۱
۱۰			۲۴	۴۲

شرایط واکنش: کتون (۱ میلی مول)، پراکسید هیدروژن ۳۵٪ (۲۰ میلی مول)، نانو اکسید روی (۵، ۰ میلی مول)، کلروفرم (۵ میلی لیتر)، دما ۶۰ °C

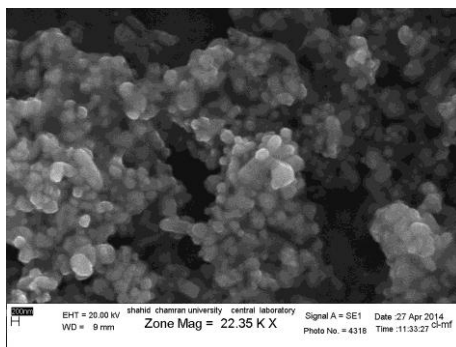


همچنین، بر اساس مطالعه مکانیزم‌های گزارش شده در مقالات و نتایج به دست آمده در این پروژه، یک مکانیزم پیشنهادی برای اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌ها با هیدروژن پراکسید در حضور نانو روی اکسید ارائه شده است [۲۶،۲۵]. مطابق این مکانیزم، به نظر می‌رسد که اتم اکسیژن گروه کربونیل کتون به عنوان یک باز سخت، با اوربیتال خالی اتم‌های روی کئوردینه شده باشد. در نتیجه کئورینه شدن، احتمالاً این گروه‌های کربونیل نسبت به گروه‌های کربونیل کئوردینه نشده برای حمله هسته‌دوستی هیدروژن پراکسید مستعدتر شده باشند. این امر، موجب می‌شود که تا حدودی فعالیت پایین هیدروژن پراکسید جبران شود. اکنون، هیدروژن پراکسید به نحو مؤثرتری می‌تواند به گروه کربونیل فعال کتون حمله کند. در این شرایط، از طریق حواسط کریگی الحاق یک اتم اکسیژن از  $H_2O_2$  و سپس مهاجرت گروه آلکیل یا آریل الکترون‌دهنده تر رخ خواهد داد. نوآرایی با جدا شدن یک مولکول استر، یک مولکول آب و رهایی کاتالیزگر برای فرآیندهای کاتالیز بعدی پایان خواهد یافت.

باید خاطر نشان کرد که، بر اساس مشاهدات انجام شده، واکنش اکسایش در غیاب کاتالیزگر یا در حضور روی اکسید معمولی انجام نمی‌شد؛ زیرا بدون کمک یک کاتالیزگر اسیدی، هیدروژن پراکسید هسته‌دوست بسیار ضعیفی برای حمله مستقیم به گروه کربونیل کتون است. بنابراین، نانو روی اکسید می‌تواند به عنوان یک کاتالیزگر لوئیس اسیدی مؤثر در واکنش‌های اکسایش بایر- ویلیگر در نظر گرفته شود. همچنین، منطقی است که فرض شود، نانو روی اکسید به عنوان کاتالیزگر، قدرت هسته‌دوستی هیدروژن پراکسید را به وسیله تشکیل کمپلکسی از اوربیتال‌های خالی اتم‌های روی با اتم اکسیژن از هیدروژن پراکسید افزایش می‌دهد. هنگامی که اتم روی با پراکسید هیدروژن کمپلکس می‌دهد، تمایل هیدروژن پراکسید را به از دست دادن پروتون و تشکیل یک یون روی هیدروپراکسید افزایش می‌دهد. گرچه، قدرت هسته‌دوستی یون روی هیدروپراکسید به خوبی  $HOO^-$  نیست؛ اما در هر حال هسته‌دوست بهتری نسبت به  $H_2O_2$  است.

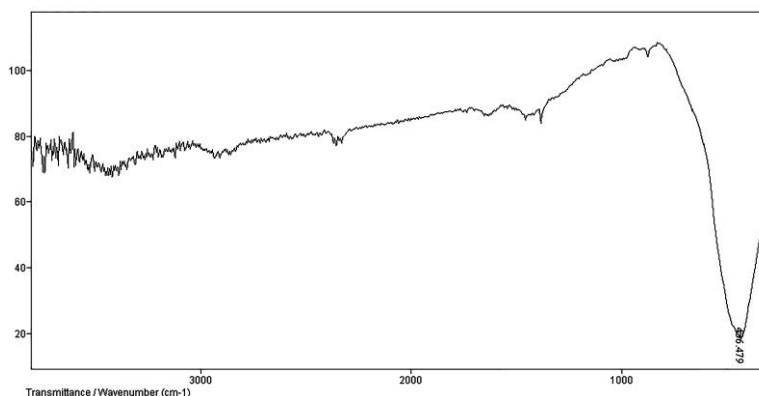
### ۳-۱- بررسی دستگاهی ویژگی‌های ساختاری نانو روی اکسید سنتز شده

ساختار نانو روی اکسید تهیه شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، مشخص شد. بر اساس تصویر SEM، به وضوح نشان داده شده است که نانو ذرات روی اکسید از نظر شکل و ترتیب به شیوه کاملاً منظمی آرایش گرفته‌اند. قطر متوسط نانو ذرات سنتز شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. همچنین، تصویر SEM، مورفولوژی کاتالیزگر را تقریباً کروی نشان می‌دهد (تصویر ۱).



تصویر ۱- تصویر SEM نانو اکسید روی سنتز شده

در طیف FT-IR، نوار  $436/47\text{ cm}^{-1}$  به فرکانس ارتعاش کششی گروه Zn-O در کاتالیزگر روی نانو اکسید نسبت داده می‌شود [۱۷]. همان‌طور که به روشنی دیده می‌شود، طیف FT-IR به‌خوبی سنتز موفقیت‌آمیز کاتالیزگر را تأیید می‌کند (تصویر ۲).



تصویر ۲- طیف FT-IR نانو اکسید روی

### ۳-۲- اثر مقدار نانو اکسید روی

۴- کاپرولاکتون یک ترکیب شیمیایی مهم است که به طور گسترده‌ای در سنتز پلی استرها استفاده می‌شود [۲۷، ۲۶، ۱۵، ۵، ۱]. بنابراین، به‌منظور بررسی اثر مقدار بهینه کاتالیزگر، حلال مناسب و دما، واکنش اکسایش بایر- ویلیگر سیکلوهگزانون به‌وسیله سیستم هیدروژن پراکسید / نانو روی اکسید به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. اکسایش بایر- ویلیگر سیکلوهگزانون با استفاده از مقادیر مختلفی نانو روی اکسید در شرایط تقطیر برگشتی انجام شد (جدول ۲). بهترین نتیجه با  $0/5$  میلی‌مول ( $0/4$  گرم) نانو روی اکسید به ازای هر  $0/1$  میلی‌مول از سیکلوهگزانون به‌دست آمد (ردیف ۳). همان‌گونه که از داده‌های جدول ۲ نتیجه می‌شود، سرعت اکسایش سیکلوهگزانون با افزایش مقدار نانو روی اکسید تا  $0/5$  میلی‌مول ( $0/4$  گرم) افزایش یافت. در نتیجه می‌توان گفت، نانو روی اکسید نقش مهمی در اکسایش کتون مورد نظر دارد. هنگامی که مقدار کاتالیزگر به بیش از  $1$  میلی‌مول ( $0/80$  گرم) افزایش یافت، افزایش اندکی در سرعت تبدیل سیکلوهگزانون مشاهده شد. بنابراین، مقدار بهینه کاتالیزگر در حدود  $0/5$  میلی‌مول ( $0/4$  گرم) در شرایط واکنش در نظر گرفته شد.

جدول ۲. تعیین مقدار بهینه نانو اکسید روی برای واکنش بایر-ویلیگر

زمان (h)	کاتالیزور (mmol)	ردیف
۲۴	۰/۱	۱
۲۰	۰/۳	۲
۱۵	۰/۵	۳
۱۵	۱	۴

## ۳-۳- اثر حلال

در طی مطالعات بهینه‌سازی، انواع مختلفی از حلال‌های غیرقطبی مانند کلروفرم، قطبی پروتون‌دار مانند آب و قطبی بدون پروتون مانند دی‌متیل‌فرمامید مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود، سرعت تبدیل ماده اولیه به محصول به قطبیت حلال بستگی ندارد؛ زیرا واکنش نمونه در آب، اتانول و دی‌متیل‌فرمامید به عنوان حلال‌های با قطبیت بالا (ردیف‌های ۴-۶) و همچنین در اتیل‌استات (ردیف ۲) به عنوان حلال با قطبیت کم‌تر، انجام نشد و در اکثر موارد، هیچ محصولی به دست نیامد. در حالی که، در حضور حلال غیر قطبی کلروفرم (ردیف ۱)، کاتالیزگر نانو روی اکسید فعالیت بیش‌تری از خود نشان داد و تبدیل سیکلوهگزانون به طور کامل انجام شد. بنابراین، با توجه به کاهش شدید فعالیت کاتالیزگری به ویژه در حلال‌های کئوردینه کننده، ما را به این نتیجه هدایت می‌کند که، ویژگی لوئیس اسیدی و فعالیت کاتالیزگری نانو روی اکسید در حلال غیرکئوردینه کننده‌ای مانند کلروفرم بیش‌تر است. بنابراین، در میان حلال‌های بررسی شده، بر اساس نتایج جدول ۳، کلروفرم به عنوان حلال مناسب این واکنش‌ها انتخاب شد. از این رو، این یافته‌ها، در تطابق با مکانیزم شناخته شده دو مرحله‌ای اکسایش بایر-ویلیگر ارزیابی می‌شود: (۱) مرحله افزایش، که به نظر می‌رسد یونی باشد (۲) مرحله مهاجرت، که غیر یونی و به طور همزمان که تعیین کننده سرعت واکنش و بی‌نیاز از حضور کاتالیزگر است [۲۸]. قابل توجه است که، واکنش در دمای اتاق پیشرفت قابل ملاحظه‌ای نداشت. بنابراین، تقطیر برگشتی مخلوط واکنش در کلروفرم در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  بهترین انتخاب ممکن بود. همچنین باید توجه داشت که، هیدروژن پراکسید در دمای بالا به اکسیژن و آب تجزیه می‌شود و سرعت تجزیه آن در حدود  $2/3$  مرتبه به ازای هر  $10^{\circ}\text{C}$  افزایش دماست. بنابراین، محدودیت جدی در گرما دادن به واکنش در زمان‌های طولانی به علت تجزیه هیدروژن پراکسید و همچنین هیدرولیز استر به کریوکسیلیک اسید مربوط در شرایط اسیدی واکنش وجود دارد. از این رو، استفاده از مقادیر زیادتر هیدروژن پراکسید نسبت به سوبسترا تعجب آور نیست [۱].

جدول ۳. تعیین حلال مناسب برای واکنش بایر- ویلیگر در حضور نانو اکسید روی

ردیف	کاتالیزور (mmol)	حلال	ثابت دی‌الکتریک (ε)	زمان (h)	نتیجه واکنش
۱	۰/۵	کلروفرم	۴/۸	۱۵	کامل شده
۲	۰/۵	اتیل استات	۶/۲	۴۸	ناتمام
۳	۰/۵	ترشیویوتانول	۱۲/۴	۴۸	ناتمام
۴	۰/۵	اتانول	۲۴/۶	۳۶	کامل شده
۵	۰/۵	دی‌متیل فرم‌آمید	۳۶/۷	۴۸	کامل شده
۶	۰/۵	آب	۷۸/۴	۴۸	ناتمام

## ۳-۴- مقایسه سیستم هیدروژن پراکسید/ نانو روی اکسید با سیستم‌های اکسایشی گزارش شده دیگر در واکنش

## بایر- ویلیگر کتون‌ها

در مقایسه با سیستم‌های اکسایشی دیگر منتشر شده در مقالات، سیستم اکسایشی این پروژه، فعالیت قابل قبولی در مدت چند ساعت در اکسایش کتون‌های آلیفاتیک حلقوی، زنجیری و به‌ویژه آروماتیک از خود نشان داد. بازده محصولات نیز متوسط تا خوب ارزیابی می‌شود (جدول ۴). علاوه بر این، تهیه نانو روی اکسید به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن با تابش ریزموج و جداسازی آن از محصولات واکنش آسان بود. بنابراین، می‌توان ادعا کرد که نانو روی اکسید یک کاتالیزگر قابل بازیافت و سازگار با محیط زیست و از این رو، یک کاندیدای خوب برای اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌ها به استرها در حضور هیدروژن پراکسید است.

جدول ۴. مقایسه نانو اکسید روی با کاتالیزورهای دیگر گزارش شده در اکسایش سیکلوهگزانون به وسیله پراکسید هیدروژن

ردیف	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور	دما (°C)	زمان (h)	بازده (%)	مرجع
۱	AlCl <sub>3</sub>	(گرم) ۰/۰۰۳	۷۰	۲۴	۸۰	[۲۴]
۲	Alumina	(گرم) ۰/۰۳	۹۰	۲۰	۷۰	[۵]
۳	Sn-palygorskite <sup>†</sup>	(گرم) ۰/۰۰۳	۷۰	۲۴	۱۶	[۲۹]
۴	CH <sub>3</sub> ReO <sub>3</sub>	(مول) ۲	۶۰	۴۸	۲۰	[۸]
۵	SiO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	(مول) ۰/۴	۵۰	۱/۵	۸۳	[۱۴]
۶	[Pt(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	(مول) ۱	۶۰	۲۰	۴۸	[۲]
۷	Ca[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .11H <sub>2</sub> O	(مول) ۱	۷۰	۲	۷۷	[۳۰]
۸	Nano ZnO	(گرم) ۰/۰۴	۶۰	۱۵	۸۱	این پروژه

<sup>†</sup> نوعی کانی با فرمول شیمیایی (Mg,Al)<sub>5</sub> Si<sub>8</sub> O<sub>20</sub> (OH)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O

#### ۴- نتیجه گیری

در این پروژه، برای اولین بار نانو روی اکسید به عنوان یک لوئیس اسید و کاتالیزگر مؤثر به همراه هیدروژن پراکسید برای سنتز استرها از کتون‌ها در فرآیند اکسایش شناخته شده‌ی بایر- ویلیگر معرفی شد. محصولات با بازده خوب و در زمان واکنش قابل قبول به دست آمدند. از جمله مزایای این کاتالیزگر می‌توان به کارایی بالا به دلیل سطح مؤثر زیاد و همین‌طور جداسازی آسان آن از مخلوط واکنش در انتهای فرایند اکسایش اشاره کرد. با توجه به بررسی مقالات، هر چند بسیاری از سیستم‌های اکسایشی - کاتالیزگری گزارش شده، در اکسایش کتون‌های حلقوی قدرتمند و کارآمد هستند؛ ولی بسیاری از آن‌ها در اکسایش کتون‌های آروماتیک ناموفق یا بسیار ضعیف عمل کرده‌اند [۳۱،۲۴،۱۲،۶-۳۳]. در حالی که، سیستم اکسایشی - کاتالیزگری معرفی شده در این پروژه، موفق و تأثیر خوبی را در اکسایش کتون‌های آروماتیک با توجه به فعالیت پایین آن‌ها از خود نشان داد. در نتیجه، ما می‌توانیم ادعا کنیم که استفاده از هیدروژن پراکسید با محتوای بالای اکسیژن به عنوان یک اکسنده سازگار با محیط زیست، ارزان و از لحاظ تجاری در دسترس، به همراه کاتالیزگر لوئیس اسید ناهمگن نانو روی اکسید، شرایط مؤثر، آسان و پایداری را در فرایند اکسایش کتون‌ها محصولات استری فراهم می‌کند. علاوه بر این، در این فرایند، آب به عنوان تنها محصول جانبی کاملاً سازگار با محیط زیست تولید می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که سیستم اکسایشی - کاتالیزگری هیدروژن پراکسید / نانو روی اکسید قابلیت استفاده در برخی از صنایع شیمیایی را داشته باشد.

#### ۵- تقدیر و تشکر:

این پژوهش با حمایت مالی کمیته پژوهانه دانشگاه شهید چمران اهواز با شماره گرنت ۹۵/۳/۰۲/۳۱۴۰۰ انجام شده است. از این رو، نویسندگان مقاله، از حمایت مالی دانشگاه شهید چمران اهواز، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

#### ۶- مراجع:

- [1] F. Cavani, K. Raabova, F. Bigi and C. Quarantelli, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 12962.
- [2] A. Cavarzan, A. Scarso, P. R. Sgarbossa, A. Michelin and G. Strukul, *Chem. Cat. Chem.* **2** (2010) 1296.
- [3] G. J. T. Brink, I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4105.
- [4] M. Zárraga, V. Salas, A. Miranda, P. Arroyo and C. Paz, *Tetrahedron: Asym.* **19** (2008) 796.
- [5] R. A. Steffen, S. Teixeira, J. Sepulveda, R. Rinaldi and U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **287** (2008) 41.
- [6] T. Kawabata, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Nomura, T. Sano and K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **253** (2006) 279.
- [7] S. Xu, Z. Wang, X. Zhang, X. Zhang and K. Ding, *Angew. Chem.* **120** (2008) 2882.
- [8] R. Bernini, A. Coratti, G. Fabrizi and A. Goggiani, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 8991.

- [9] T. W. Kim, J. Y. Hwang, Y. S. Kim, S. H. Joo, S. C. Chang, J. S. Lee, S. Takatsuto and S. K. Kim, *Plant Cell* **17** (2003) 2397.
- [10] R. Llamas, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz and *React. Kinet. Catal. Lett.* **90** (2007) 309.
- [11] T. Yakura, T. Kitano, M. Ikeda and J. I. Uenishi, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 6925.
- [12] Y. F. Li, M. Q. Guo, S. F. Yin, L. Chen, Y. B. Zhou, R. H. Qiu and C. T. Au, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **109** (2013) 525.
- [13] X. Zhang, J. Ye, L. Yu, X. Shi, M. Zhang, Q. Xu, M. Lautens, *Adv. Synth. Catal.* **357** (2015), 955.
- [14] C. G. Piscopo, S. Loebbecke, R. Maggi and G. Startori, *Adv. Synth. Catal.* **352** (2010) 1625.
- [15] C. Chen, J. Peng, B. Li and L. Wang, *Catal. Lett.* **131** (2009) 618.
- [16] M. Renz and B. Meunier, *Eur. J. Org. Chem.* (1999) 737.
- [17] P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, S. Phatanasri, V. Pavarajarn and P. Prasertdam, *Ceram. Int.* **34** (2008) 57.
- [18] K. Varaprasad, G. M. Raghavendra, T. Jayaramudu, J. Seo, *Carbohydr. Polym.* **135** (2016) 349.
- [19] L. Hajiaghababaei, Z. Amini and A. Shah Velayati, *J. Appl. Chem.* **10** (2015) 21.
- [20] R. Moradi, H. Arabi and H. Karimi-Maleh, *J. Appl. Chem.* **9** (2014) 101.
- [21] M. Bordbar, B. Khodadadi, N. Mollatayefe and A. Yeganeh-Faal, *J. Appl. Chem.* **8** (2013) 43.
- [22] M. Hosseini-Sarvari and S. Etemad, *Tetrahedron* **64** (2008) 5519.
- [23] M. Javaherian and H. Eskandari Sabzi, *Indian J. Chem.* **53B** (2014) 631.
- [24] Z. Lei, G. Ma, L. Wei, Q. Yang and B. Su, *Catal. Lett.* **124** (2008) 330.
- [25] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, G. Sastre, P. M. Viruela, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 6905.
- [26] X. Changjiu, L. Min, Z. Bin and S. Xing, *Chin. Pet. Process. Petrochem. Tech.* **14** (2012) 7.
- [27] M. Bučko, A. Schenk Mayerová, P. Gemeiner, A. Vikart, M. Mihovilović and D. I. Lacić, *Enzyme. Microb. Technol.* **49** (2011) 284.
- [28] N. Mora-Diez, S. Keller and J. R. Alvarez-Idaboy, *Org. Biomol. Chem.* **7** (2009) 3682.
- [29] Z. Lei, Q. Zhang, J. Luo and X. He, *Tetrahedron Lett.* **46** (2005) 3505.
- [30] M. Uyanik, D. Nakashima and K. Ishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 9093.
- [31] S. I. Murahashi and T. Naota, *Tetrahedron Lett.* **33** (1992) 7557.
- [32] C. Li, J. Wang, Z. Yang, Z. Hu and Z. Lei, *Catal. Commun.* **8** (2007) 1202.
- [33] G. A. Olah, Q. Wang, N. J. Trivedi and G. K. S. Prakash, *Synthesis* (1991) 739.