

INVESTIGATION OF THE REDUCTION OF BENZOIN WITH Ni-AL ALLOY IN AQUEOUS ALKALI MEDIUM

INVESTIGATION DE LA REDUCTION DE LA BENZOÏNE AVEC ALLIAGE Ni-AL DANS UN MILIEU AQUEUX ALCALIN

Mirela Suceveanu^{1*}, Adriana Fînaru¹, Sorin I. Roșca²

*¹Universitățile "Vasile Alecsandri" de Bacău, Facultăți
d'Ingénierie, Rue Calea Marasesti 157, Bacău 600115,
Roumanie*

*²Universitățile "Politehnica" de Bucărest, Département de
Chimie Organique "C.D. Nenitescu ", Rue Polizu 1-7,
Bucărest 011061, Roumanie*

*Corresponding author: mirela.suceveanu@ub.ro

Received: June, 02, 2015

Accepted: June, 30, 2015

Abstract: The paper aims to elaborate a methodology for establishing the structure and sterical configuration of reduction products with the system Ni-Al/NaOH/H₂O by using spectroscopic methods (mainly ¹H-NMR) and method of coupling gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). In case of benzoïn, the compositional analysis for reduction products was made by gas chromatographic methods (GC) with FID detection. The quantitative analysis was based on the value of integrals of the relevant signals in the ¹H-NMR spectrum of the crude reaction product. The ¹³C-NMR and FTIR spectra provided the necessary information to confirm the quality of the composition of the reaction product.

Keywords: *benzoïn, Ni-Al alloy, selective reduction reaction*

INTRODUCTION

Il existe déjà dans la littérature un grand nombre de résultats expérimentaux sur les réactions de réduction des composés carbonylés [1 – 9]. La nécessité d'aborder un tel sujet vient à la fois de la complexité du processus physico-chimique de réduction avec l'alliage de Ni-Al en milieu alcalin et à d'autre fois du à la pro chiralité de la benzoïne.

De nombreuses études [10 – 13] ont montré qu'il existe la possibilité que la réduction aura lieu par des différentes réactions impliquant soit un processus d'hydrogénation catalytique avec de l'hydrogène et catalyseurs de nickel générés *in situ* par l'attaque alcaline de l'aluminium [14, 15], soit une réduction par transfert direct d'électrons du métal (Al) sur le substrat organique. Il y a également l'alternative d'une réduction médiée par une forme active d'hydrogène, par exemple, un type d'hydrure d'aluminium identifié expérimentalement dans la réaction des cages d'aluminium avec l'eau [16, 17]. D'autre part, quel que soit le mécanisme chimique de la réduction, le processus est amplifié par sa nature hétérogène avec le site de la réaction sur la phase solide [18]. En outre, pendant la réduction il y a une variation continue des paramètres de la composition et morphologie du système hétérogène. Tous ces arguments montrent que, malgré sa simplicité expérimentale, la réduction avec alliage Ni-Al dans le milieu aqueux n'est pas un procédé de préparation facilement à maîtriser.

Sachant qu'à ce jour il n'est pas disponible un mécanisme bien défini qui permet la conception des conditions optimales pour la réaction de réduction avec alliage Ni-Al, dans le cadre de nos travaux nous nous sommes proposés d'étudier la réduction de la benzoïne, et de mettre en évidence la structure stéréochimique des produits de réaction, afin de fournir des informations utiles concernant le mécanisme chimique.

MATERIAUX ET METHODES

Matériaux

La benzoïne [2-hydroxy-1,2-di(phényl)éthanone] 99 % a été fournie par Sigma-Aldrich. Le nickel de Raney a été obtenu à partir d'un alliage Ni-Al commercial (Merck), constitué d'une fine poudre grise ayant une composition en masse de 50 % Ni et 50 % Al. Les autres substances utilisées ont été de réactifs commerciaux de pureté analytique.

Mode opératoire général

Une quantité de 503 mg (2,5 mmoles) de benzoïne recristallisé a été placé dans un ballon bicol avec 2 mL d'éthanol pour solubilisation. Après la dissolution complète on ajoute 180 mg (3,3 mmoles Al) Ni-Al alliage et 3 mL de solution aqueuse de NaOH 20 %, en petites portions et sous agitation. Une fois l'addition terminée, le mélange a été chauffé à 70 °C pendant 6 heures. Ensuite, le mélange réactionnel est dilué avec 2 mL d'eau, acidifié avec HCl et extrait avec de l'éther diéthylique 3 x 10 mL. L'extrait étheré est lavé avec de l'eau, puis séché sur MgSO₄ anhydre, filtré et concentré sous pression réduite. Le produit brut a été analysé par des méthodes spectrales ¹H-RMN, IR-TF et CPG-MS.

Les conditions de réaction pour les autres variantes expérimentales sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. Réduction de la benzoïne avec alliage Ni-Al dans NaOH 20 %

Réaction	Benzoïne [mmoles]	Alliage Ni-Al [mg]	Température [°C]	Durée [heures]	Rendement *[%]		Conversion *[%]
					1a	1b	
<i>i</i>	2,5	180	70	6	21	28	49
<i>ii</i>	2,5	360	70	10	40	50	90

*Valeurs déterminées par CPG

Analyses

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AM 300 (à 400 MHz). Afin d'enregistrer les spectres des échantillons ont été dissous dans du CDCl₃.

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un système CPG-SM (chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890N couplé à un spectromètre de masse Agilent 5975). Les solutions injectées ont été préparés dans CH₂Cl₂ pureté HPLC (de 0,2 µL échantillon / 200 µL CH₂Cl₂).

Les spectres infrarouges (IR-TF) ont été enregistrés avec un Bruker Vector 33.

RESULTATS ET DISCUSSION

La structure et la composition des produits de réduction de la benzoïne (Schéma 1) ont été établies en faisant appel à différentes méthodes. Ainsi le ¹H-RMN a été utilisé principalement pour l'analyse et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie (CPG-SM) a été la technique d'analyse pour la séparation et la détection. L'analyse quantitative est basée sur les valeurs des intégrales des signaux pertinents dans le spectre ¹H-RMN du produit brut de réaction.

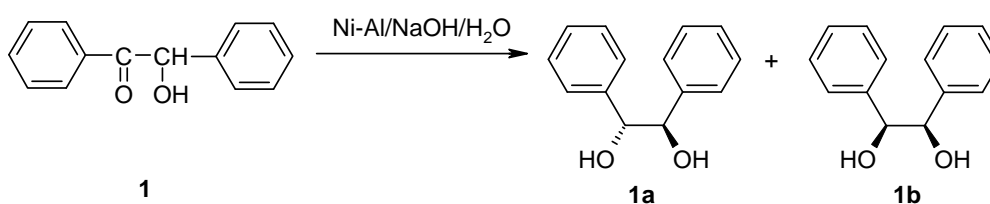


Schéma 1. Réduction de la benzoïne **1** en système Ni-Al/NaOH/H₂O

Selon le Schéma 1, à la suite de la réduction de la benzoïne il est formé la hydrobenzoïne [1,2-diphényl-1,2-di(hydroxy)éthane] sous forme de diastéréoisomères racémiques (**1a**) et méso (**1b**), les conversions totales à 70 °C étant de 47 % pour un temps de réaction de 6 heures et 90 % pour 10 heures de la réaction.

L'examen de spectre ¹H-RMN réalisé sur le produit brut de réaction (Figure 1) révèle la présence des signaux caractéristiques qui confirme l'obtention du produit attendu: δ = 8,11 ppm, *d*, J = 7,6 Hz (H2, H6, C=O noyau substitué); δ = 7,60 ppm, *t*, J = 7,6 Hz (H4); δ = 7,48 ppm, *t*, J = 7,6 Hz (H3, H5); δ = 7,10 à 7,38 ppm, *m*, H2'- H6' (noyau de

la benzoïne CHO_H substitué et tous les protons aromatiques dans les noyaux de hydrobenzoïnes) ;

$\delta = 4,85$ à $7,38$ ppm et $\delta = 4,73$ ppm et, (protons -CH- de la benzoïne et des hydrobenzoïnes).

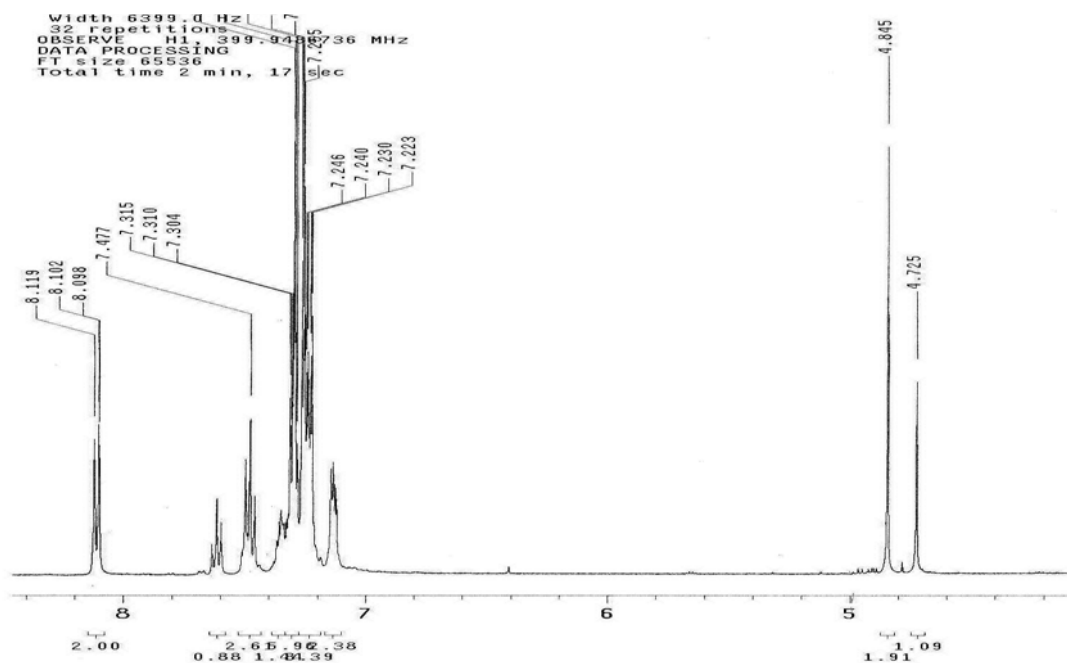


Figure 1. Le spectre ^1H -RMN du produit brut de réduction de la benzoïne

La composition benzoïne : hydrobenzoïne est déduite par la région aromatique du spectre ^1H -RMN du produit brut à la suite de l'évaluation suivante : l'intensité des signaux des protons du noyau aromatique de la benzoïne substitué avec le groupe carbonyle est 5,49 unités représentant une valeur moyenne de $5,49 / 5 = 1,1$ unités.

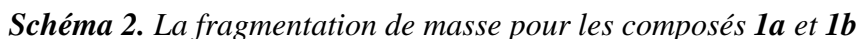
Le signal complexe dans la région $\delta = 7,10 - 7,38$ ppm totalise 16,17 unités dont 5,49 unités représentent l'intensité des protons dans le noyau aromatique de la benzoïne substitué par CHO_H (signaux d'intensité équivalente avec le noyau substitué avec carbonyle).

Par conséquent, l'intensité des signaux de protons aromatiques appartenant aux hydrobenzoïnes est de $16,17 - 5,49 = 10,68$ unités représentant une valeur moyenne sur proton de $10,68 / 10 = 1,068$ unités. A partir de ces valeurs on peut calculer le contenu dans les composants principaux du produit de réaction brut (% en moles):

$$\text{Hydrobenzoïnes} = \frac{1,068}{1,068 + 1,1} \cdot 100 = 49\%$$

$$\text{Benzoïne} = \frac{1,1}{1,068 + 1,1} \cdot 100 = 51\%$$

La méthode CPG-SM permet la séparation et l'identification de structure stéréochimique des produits de réaction. Pour les hydrobenzoïnes formées par la réduction de la benzoïne ils sont prévus pour identification dans les spectres de masse les pics correspondant à la fragmentation décrite dans le Schéma 2.



À partir de l'intensité des pics chromatographiques (CPG) correspondants aux diastéréoisomères de l'hydrobenzoïne **1a** et **1b** résulte un rapport *racémique: méso* de 1 : 0.8.

La comparaison des spectres présentés dans les Figures 2b et 3b montrent une similarité avancée qui suggère une relation de stéréoisomérie entre les deux composés. On note cependant, que la différenciation la plus évidente entre les deux spectres de masse concerne les pics m/z 165, 166 et 167, qui présentent une intensité significativement plus élevée pour le diastéréoisomère *méso* (Figure 3b).

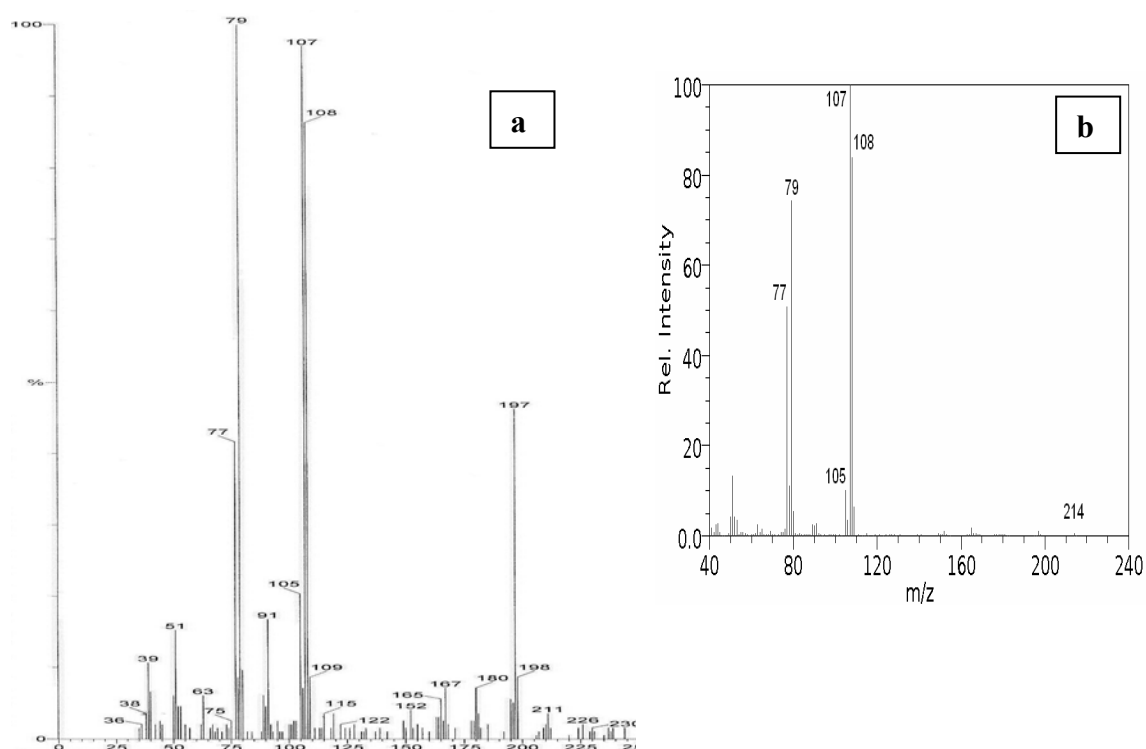


Figure 2. Le spectre de masse pour le composé à configuration racémique (R^*R^*/S^*S^*) (a) et pour un échantillon authentique d'hydrobenzoïne racémique (b)

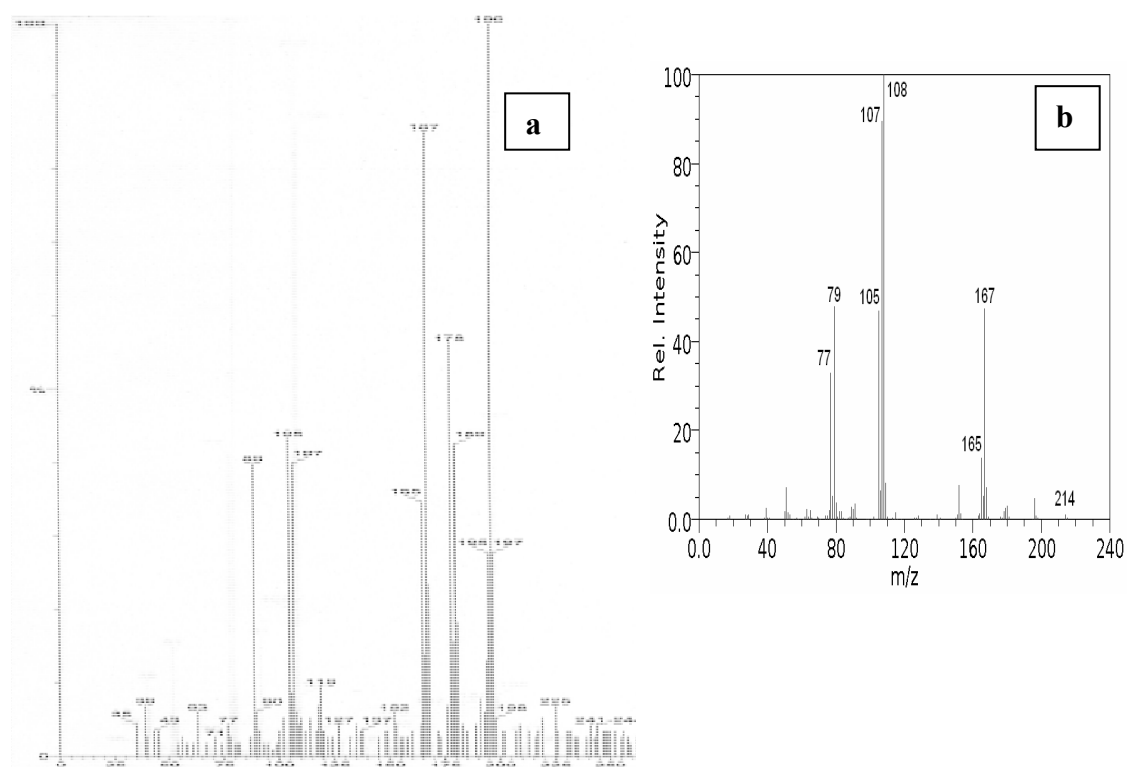


Figure 3. Le spectre de masse pour le composé à configuration méso (R^*S^*/S^*R^*) (a) et pour un échantillon authentique d'hydrobenzoïne méso (b)

Ceci peut être expliqué par les conformations privilégiées des deux diastéréoisomères formulées dans le Schéma 3: le *racémique* (représenté par l'un des énantiomères) préfère la conformation la plus stable, **1a**, et qui favorise moins la formation du carbocation benzyle que dans le cas de diastéréoisomère *méso* **1b**. Dans ce dernier cas, le groupe hydroxyle voisin participe de côté opposées à l'expulsion du radical HO[•], facilitant ainsi la fragmentation suivante :

$m/z = 214 \rightarrow 197 \rightarrow 195 \rightarrow 167 \rightarrow 166 \rightarrow 165$

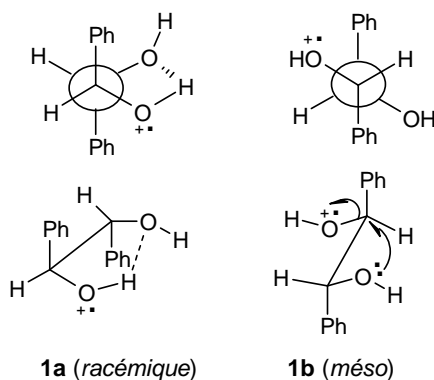


Schéma 3. Les conformères des composés **1a** et **1b**

L'analyse CPG du produit de réaction a été réalisée en utilisant pour identification un échantillon authentique de benzoïne et le rapport *racémique-méso* a été déduit des données CPG-SM. Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les données ¹H-RMN discutés ci-dessus.

De plus, le spectre IR-TF du produit brut de réduction de la benzoïne (Figure 4), apporte des arguments supplémentaires.

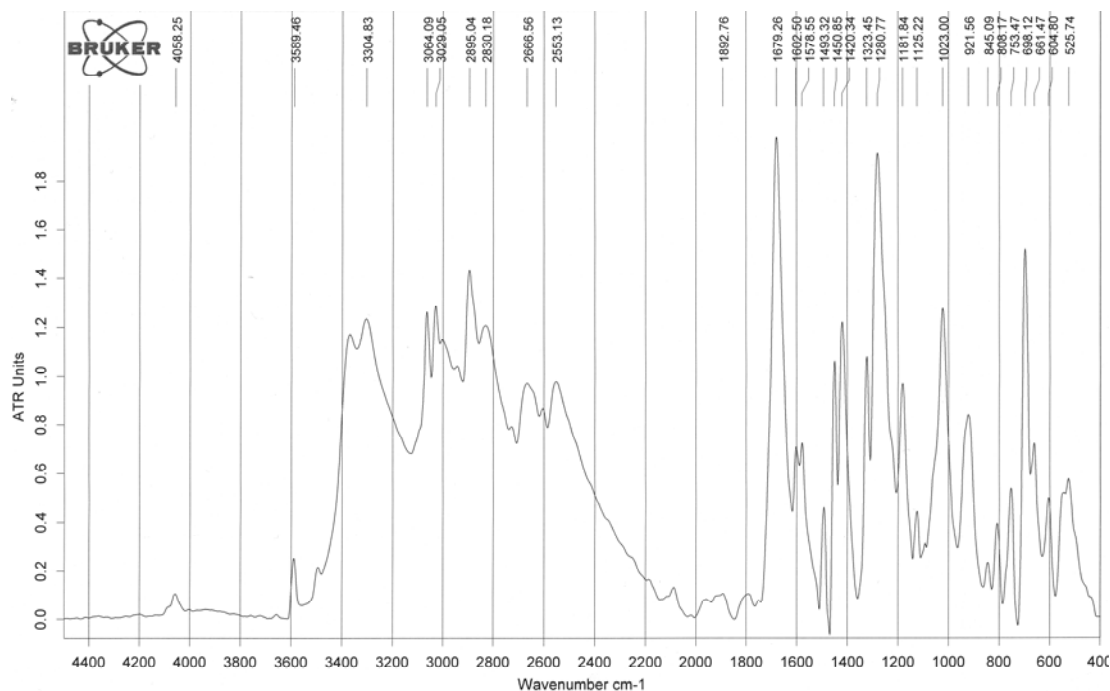


Figure 4. Le spectre IR-TF du produit brut de réduction de la benzoïne

Dans ce spectre ont été identifiés les groupements caractéristiques pour la benzoïne et hydrobenzoïne :

- les bandes correspondantes pour les vibrations du squelette aromatique (1450, 1443, 1578, 1602 cm^{-1}) ; vibration d'élongation $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ (3029, 3064 cm^{-1}) ; vibrations de déformation $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ (698, 753 cm^{-1} et harmoniques à 1750-2000 cm^{-1} allure typique pour le cycle benzénique monosubstitué) ; vibrations d'élongation C-H (2830, 2895 cm^{-1}) ; vibrations de déformation C-H (1323 cm^{-1}) ;
- les bandes correspondantes aux groupements fonctionnels : vibration d'élongation de la fonction carbonyle C=O (1679 cm^{-1}), vibrations d'élongation de la fonction hydroxyle OH associé (3304, 3375 cm^{-1} bande large) et OH non-associé (3650 cm^{-1}) ; vibration d'élongation C-O (1023 cm^{-1}).

CONCLUSIONS

La corrélation des données obtenues à partir de l'analyse chromatographique du produit brut de réaction, SM, IR-TF, ^1H -RMN et la comparaison avec des échantillons authentiques a permis une évaluation quantitative et la détermination de la structure stéréochimique des composés qui ne nécessite pas une séparation du mélange réactionnel.

En même temps, l'étude réalisée, en utilisant l'alliage Ni-Al en milieu alcalin aqueux, a permis une meilleure compréhension de mécanisme de réaction et d'estimer le domaine d'exploitation de ce type de réduction sur différents substrats.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Beijer, N.A., Vekemans, J.A.J.M., Buck, H.M.: Stereoselective reduction of bezoin by the NADH model 3-(dimethylcarbamoyl)-1,2,4-trimethyl-1,4-dihydropyridine, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1990**, 109, 434-436;
2. Keefer, L.K., Lunn, G.: Nickel-Aluminium Alloy as a Reducing Agent, *Chemical Reviews*, **1989**, 89, 459-502;
3. Yamada, M., Horie, T., Kawai, M., Yamamura, H., Araki, S.: Diastereoselective reduction of acyclic hydroxyketones and diketones with an indium hydride reagent, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 15685-15690;
4. Ikariya, T., Hashiguchi, S., Murata, K., Noyori, R.: Preparation of optically active (R,R)-hydrobenzoin from benzoin or benzil, *Organic Syntheses*, **2005**, 82, 10-14;
5. Liu, G.-B., Zhao, H.-Y., Zhu, J.-D., He, H.-J., Yang, H.-J., Thiemann, T., Tashiro, H., Tashiro, M.: A New Method for the Reduction of Benzophenones with Raney Ni-Al Alloy in Water, *Synthetic Communications*, **2008**, 38, 1651-1661;
6. Ishimoto, K., Mitoma, Y., Nagashima, S., Tashiro, H., Prakash, S., Olah, G.A., Tashiro, M.: Reduction of carbonyl groups to the corresponding methylenes with Ni-Al in water, *Chemical Communications*, **2003**, 4, 514-515;
7. Choudary, B.M., Kantam, M.L.; Rahman, A., Venkat, R., Chinta, R.: Selective reduction of aldehydes to alcohols by calcined NiAl hydrotalcite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, 206 (1), 145-151;
8. Suceveanu, M., Ghineraru, R., Roșca, S.I.: Réduction sélective des composés carbonylés et des halogénures aromatiques avec le système $\text{Ni-Al/NaOH/H}_2\text{O}$, in: *Actes du Quatrième Colloque*

- Franco-Roumain de Chimie Appliquée COFrRoCA - 2006*, (Editors: Gavrilă, L., Fînar, A., Grandclaudon, P.), Ed. Alma Mater, Bacău, **2006**, 141;
9. Osawa, T., Hagino, Y., Harada, T., Takayasu, O.: Studies of the effects of the modification conditions on the hydrogenation rate for the enantio-differentiating hydrogenation of methyl acetoacetate over a tartaric acid–NaBr-modified nickel catalyst, *Catalysis Letters*, **2006**, **112** (1-2), 57-61;
 10. Zaccheria, F., Ravasio, N., Psaro, R., Fusi, A.: Heterogeneous selective catalytic hydrogenation of aryl ketones to alcohols without additives, *Tetrahedron Letters*, **2005**, **46** (21), 3695-3697;
 11. Suceveanu, M., Hanganu, A.M., Chira, N., Chiru, L., Roșca, S.I.: Effect of Ni-Al Alloy Action on Some Natural Compounds, *U.P.B. Scientific Series B: Chemistry and Material Science*, **2012**, **74**, (4), 127-136;
 12. Pisarek, M., Łukaszewski, M., Winiarek, P., Kędzierzawski, P., Janik-Czachor, M.: Selective catalytic hydrogenation of isophorone on Ni-Al alloy modified with Cr, *Materials Chemistry and Physics*, **2009**, **114**, 774-779;
 13. Suceveanu, M., Raicopol, M., Enache, R., Fînar, A., Roșca, S.I.: Selective Reductions of the Carbonyl Compounds and Aryl Halides with Ni-Al Alloy in Aqueous Alkali Medium, *Letters in Organic Chemistry*, **2011**, **8**, 690-695;
 14. Alonso, F., Riente, P., Yus M.: Nickel nanoparticles in hydrogen transfer reactions, *Accounts of Chemical Research*, **2011**, **44** (5), 379-391;
 15. Alonso, F., Riente, P., Yus, M.: Hydrogen-transfer reduction of carbonyl compounds catalysed by nickel nanoparticles, *Tetrahedron Letters*, **2008**, **49**, 1939-1942;
 16. Roach, P.J., Woodward, W.H., Castleman, A.W., Reber, A.C., Khanna, S.N.: Complementary active sites cause size-selective reactivity of aluminum cluster anions with water, *Science*, **2009**, **323** (5913), 492-495;
 17. Reber, A.C., Khanna, S.N., Roach, P.J., Woodward, W.H., Castleman, A.W.: Reactivity of aluminum cluster anions with water: origins of reactivity and mechanisms for H₂ release, *Journal of Physical Chemistry A*, **2010**, **114** (20), 6071-6081;
 18. Suceveanu, M., Fînar, A., Enache, R., Roșca, S.I.: Effets stériques dans les réactions de réduction de quelques substrats organiques avec alliage Al-Ni (Raney), in: *Actes du Sixième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée COFrRoCA - 2010* (Editors: Gavrilă, L., Fînar, A., Grandclaudon, P.), Ed. Alma Mater, Bacău, **2010**, 24.