

## اکسایش الکل‌های بنزیلیک در حضور پلی(N-هتروسیکلیک کاربن) دارای پالادیم

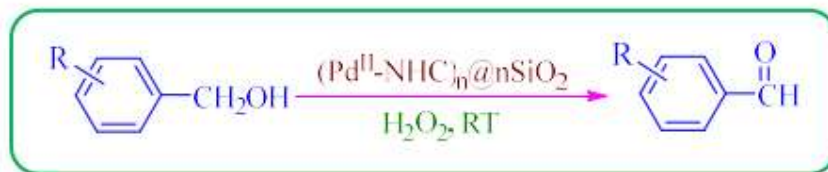
میلاد نوربخش<sup>۱</sup> و مجید مقدم<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران  
<sup>۲</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۳۰ خرداد، ۱۴۰۰ تاریخ پذیرش: ۱۷ مرداد، ۱۴۰۰

**چکیده:** در این پژوهش، اکسایش الکل‌های بنزیلیک در حضور کاتالیست ناهمگن پالادیم پلی(N-هتروسیکلیک کاربن) قرار گرفته روی بستر نانوسیلیکا،  $(Pd^{II}-NHCs)_n@nSiO_2$ ، گزارش می‌شود. در این راستا، ابتدا درختسان پلی(N-هتروسیکلیک کاربن) قرار گرفته روی سیلیکا از واکنش نانوسیلیکای کلروپروپیل با ایمیدازول و به دنبال آن پنتااریتریترول تترا بروماید و در پایان با ۱-متیل ایمیدازول سنتز شد. کاتالیست ناهمگن  $(Pd^{II}-NHCs)_n@nSiO_2$  از واکنش این درختسان با پالادیم استات به دست آمد که پس از شناسایی، فعالیت کاتالیستی آن در اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید بررسی شد. نتایج نشانگر فعالیت کاتالیستی خوب این کاتالیست به همراه بازیابی بسیار عالی بود.

**کلید واژه:** اکسایش الکل‌ها، الکل‌های بنزیلیک، پالادیم پلی(N-هتروسیکلیک کاربن)، درختسان، هیدروژن پراکسید



### ۱- مقدمه

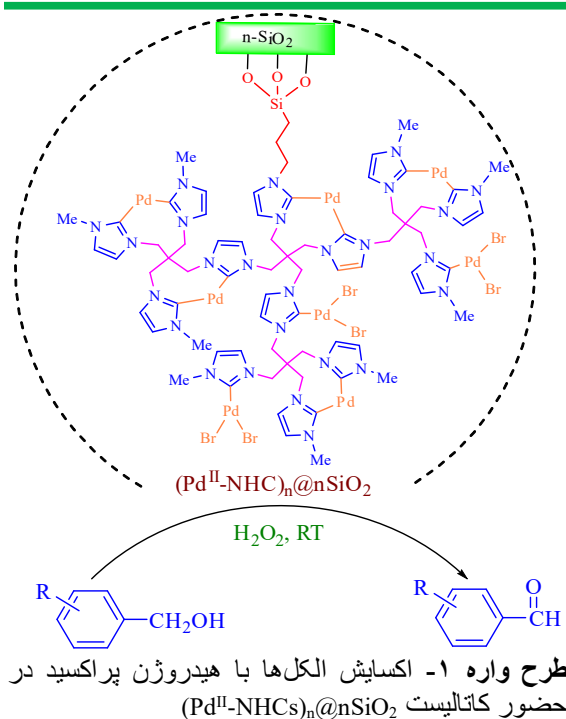
اکسایش الکل‌ها و تبدیل آنها به ترکیب‌های کربونیلی یکی از مهم‌ترین تبدیل‌ها در سنتزهای آلی است [۱]. در این زمینه، کمپلکس‌های فلزات واسطه، هم در مقیاس آزمایشگاهی و هم در مقیاس صنعتی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲ و ۳].

ترکیب‌های N-هتروسیکلیک کاربن به عنوان لیگاند‌های سیگما-دهنده قوی و پای-پذیر ضعیف، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده‌اند [۴]. گستره وسیعی از کمپلکس‌های N-هتروسیکلیک کاربن فلزات واسطه گوناگون تهیه شده‌اند [۵] و به عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمی آلی استفاده شده‌اند [۶]. در میان کمپلکس‌های N-هتروسیکلیک کاربن فلزی، در سال‌های اخیر کمپلکس‌های N-هتروسیکلیک کاربن پالادیم بیشتر مورد توجه بوده‌اند. این ترکیب‌ها در واکنش‌های جفت شدن مقاطع میزوروی-هک و سوزوکی-میانورا به کار رفته‌اند [۷-۱۲]. اما مشکل مهم این کاتالیست‌های همگن این است که قابل بازیابی نیستند و بنابراین، محیط واکنش را آلوده می‌کنند. یک راه برای حل این مشکل، قرار دادن آن‌ها روی نگهدارنده‌هاست. این امر کاتالیست‌های گران بهای همگن را قابل بازیابی و استفاده

دوباره می‌کند که از نظر شیمی سبز دارای اهمیت است [۱۳-۸].

درختسان‌ها یک گروه از پلیمرهای آلی و یک دسته از درشت مولکول‌ها با تعداد زیادی شاخه هستند که می‌توانند به عنوان حامل‌های کاتالیستی به کار روند. در این مواد، می‌توان گروه‌ها را در سطح آنها قرار داد و سطوح چند عاملی و فعال را در اختیار داشت [۱۴-۱۶]. ساختار درختسان‌ها دارای تقارن بالایی است که اگر از مرکز به سمت خارج برویم، شاخه‌های درختسان مانند شاخه‌های درخت در اطراف هسته آرایش یافته‌اند و شاخه‌های بیرونی دارای گروه‌های عاملی فراوان هستند [۱۷ و ۱۸].

درختسان‌ها از نظر معماری دارای سه بخش هستند: یک مرکز، واحدهای شاخه‌دار داخلی و تعدادی گروه‌های عاملی که روی شاخه‌های خارجی قرار گرفته‌اند و هر کدام به عنوان یک نسل معرفی می‌شوند. [۱۹ و ۲۰]، در ساختارهای دندریتیکی، دندرون‌ها یا شاخه‌های فرعی روی یک مرکز تثبیت می‌شوند [۲۲]. در مقایسه با پلیمرها، مولکول‌های درختسان برای تثبیت اجزای فعال کاتالیستی مناسب‌ترند که این امر به دلیل امکان عامل‌دار کردن، انعطاف و یکنواختی ساختار آنهاست [۲۳ و ۲۴].



### ۳- بحث و نتایج

پس از تهیه و شناسایی کاتالیست ناهمگن پالادیم (پلی-N-هتروسیکلیک کاربن،  $(\text{Pd}^{\text{II}}\text{-NHCs})_n @ n\text{SiO}_2$ ) [۴۰]، فعالیت کاتالیستی آن در اکسایش الکل‌های بنزیلیک با آب اکسیژنه بررسی شد. در ابتدای شرایط واکنش مانند مقدار کاتالیست و نوع حلال بهینه شد. در همین راستا، ۴-کلروبنزیل الکل به عنوان واکنش الگو انتخاب گردید. در ابتدا، یک واکنش بدون کاتالیست انجام شد که بازده مطلوبی حاصل نشد که به روشنی لزوم وجود کاتالیست را نشان می‌دهد (جدول ۱، ردیف ۱). مقدارهای متفاوت کاتالیست از ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم (۰/۹ تا ۵/۴ درصد مولی) استفاده شد که بهترین بازده آلهید با ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست (۴/۵ درصد مولی) به دست آمد (ردیف‌های ۷-۲). در گام بعد، نوع حلال هم بهینه شد که از میان حلال‌های استونیتریل، متانول، استون و آب؛ استونیتریل به عنوان بهترین حلال انتخاب شد (ردیف‌های ۶ و ۱۰-۸). بدین ترتیب، مقدار یک میلی‌مول الکل بنزیلیک، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست (۴/۵ درصد مولی) در حلال استونیتریل و دمای اتاق به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. پس از یافتن شرایط بهینه، اکسایش الکل‌های متفاوت بررسی شد. همان گونه که از داده‌های جدول ۲ پیداست، این سامانه کاتالیستی فعالیت بالایی را در اکسایش الکل‌های مختلف نشان داد. الکل‌هایی مانند ۴-متوکسی‌بنزیل الکل، ۴-کلروبنزیل الکل، ۴-متیل‌بنزیل الکل، ۴-نیتروبنزیل الکل و ۲-متوکسی‌بنزیل الکل در مدت زمان کوتاهی، آلهیدهای مربوطه را با بازده بالا تولید نمودند.

در سال‌های اخیر، برهم‌کنش کاتالیست‌های فلزی و الی درختسان‌ها در شکل‌های همگن و ناهمگن مطالعه شده است [۲۵ و ۲۶]، یک راه برای افزایش پایداری درختسان‌های همگن، قرار دادن آن‌ها روی نگهدارنده‌هایی مانند اکسیدهای فلزی است [۲۷]، در دو دهه گذشته، سنتز درختسان‌ها در فاز جامد به دلیل مناسب‌تر بودن و تمیز بودن و امکان جداسازی آسان ماده جامد بسیار مورد توجه بوده است [۲۸ و ۲۹].

به تازگی گروه پژوهشی ما کار برد دندرنیتیک درختسانی دارای نانوذرات فلزی و کمپلکس‌های فلزی و کاربرد آنها در سنتز های آلی را گزارش کرده است [۳۰-۳۹].

با تلفیق برتری‌های پلیمرهای درختسانی و توانایی کاتالیست‌های N-هتروسیکلیک کاربن پالادیم در کاتالیز کردن واکنش‌های جفت‌شدن کربن-کربن [۴-۱۵]، کاتالیستی را گزارش کردیم که از برتری‌های پلیمرهای درختسانی و کاتالیست‌های N-هتروسیکلیک کاربن پالادیم بهره می‌برد و فعالیت کاتالیستی آن را در واکنش‌های جفت‌شدن کربن-کربن بررسی کردیم [۴۰]. با توجه به فعالیت کاتالیستی خوب این ترکیب و با توجه به توانایی کمپلکس‌های پالادیم به عنوان کاتالیست‌های اکسایش بر آن شدیم تا فعالیت کاتالیستی این ترکیب را در اکسایش الکل‌های بنزیلیک با آب اکسیژنه را بررسی نماییم (طرح واره ۱).

### ۲- بخش تجربی

#### ۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

کلیه مواد مورد استفاده از شرکت‌های سیگما و مرک تهیه شدند. کاتالیست  $(\text{Pd}^{\text{II}}\text{-NHCs})_n @ n\text{SiO}_2$  بر اساس روش گزارش شده قبلی تهیه و شناسایی شد [۴۰]. پیشرفت واکنش‌ها با کروماتوگرافی لایه نازک و بازده با کروماتوگرافی گازی دنبال شد.

#### ۲-۲- روش کار عمومی اکسایش الکل‌ها

در یک بالن تمبرد ۲۵ میلی‌لیتری، مجهز به یک کندانسور و یک همزن مغناطیسی، مقدار یک میلی‌مول الکل بنزیلیک در سه میلی‌لیتر استونیتریل حل و مقدار ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست به محلول افزوده شد. سپس، مقدار یک میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد به مخلوط واکنش افزوده و به مدت یک ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک و میزان تولید محصول با کروماتوگرافی گازی دنبال شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش صاف به محلول زیر صافی، ۵ میلی‌لیتر آب و ۵ میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر افزوده شد. سپس فاز آلی تعلیظ و محصول به دست آمد.

دی‌اتیل اتر افزوده و کاتالیست صاف و در آن خلأ در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

کاتالیست جدا شده در واکنش مشابه واکنش اول (۴-کلروبنزیل الکل با هیدروژن پراکسید) مورد استفاده دوباره قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که کاتالیست پس از ۴ بار استفاده دوباره، فعالیت خود را بخوبی حفظ نموده است (جدول ۳). همچنین، بعد از استفاده مجدد، مقدار یون پالادیم (II) خارج شده از کاتالیست با روش پلاسمای جفت-شده القایی اندازه‌گیری شد که نتایج نشان داد که در پنج واکنش پیاپی، تنها ۵ درصد از پالادیم اولیه از دست رفته است که این امر نشانگر اتصال محکم پالادیم به لیگاند -N-هتروسیکلیک کاربن می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در این پژوهش اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست ناهمگن  $(\text{Pd}^{\text{II}}\text{-NHCs})_n@n\text{SiO}_2$  بررسی شد. نتایج نشان داد که این کاتالیست توانایی بالایی در کاتالیز کردن واکنش اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید دارد و آلدهیدهای مربوطه را با بازده بالا و در زمان کوتاه در دمای اتاق تولید کرد. همچنین، این کاتالیست از پایداری بالایی در واکنش‌های اکسایش برخوردار است و بازیابی خوبی را از خود نشان داد.

جدول ۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش اکسایش ۴-کلروبنزیل الکل با آب اکسیژنه‌الف

ردیف	حلال	مقدار کاتالیست (درصد مولی)	بازده $\gamma$ (%)
۱	استونیتریل	۰	۵
۲	استونیتریل	۰/۹	۱۸
۳	استونیتریل	۱/۸	۳۲
۴	استونیتریل	۲/۷	۴۹
۵	استونیتریل	۳/۶	۶۹
۶	استونیتریل	۴/۵	۹۳
۷	استونیتریل	۵/۴	۹۳
۸	متانول	۴/۵	۷۳
۹	استون	۴/۵	۴۱
۱۰	آب	۴/۵	۲۶

الف) ۴-کلروبنزیل الکل (۱ میلی‌مول)، کاتالیست  $(\text{Pd}^{\text{II}}\text{-NHCs})_n@n\text{SiO}_2$ ، حلال (۳ میلی‌لیتر)، آب اکسیژنه (۱ میلی‌لیتر) و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

ب) بازده با کروماتوگرافی گازی و بر اساس الکل اولیه می‌باشد.

در پایان، بازیابی و استفاده مجدد کاتالیست در واکنش اکسایش ۴-کلروبنزیل الکل با هیدروژن پراکسید بررسی شد. بدین منظور، پس از پایان واکنش، به مخلوط واکنش،

جدول ۲- اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست  $(\text{Pd}^{\text{II}}\text{-NHCs})_n@n\text{SiO}_2$  الف

ردیف	الکل بنزیلیک	محصول	زمان (دقیقه)	بازده $\gamma$ (%)
۱			۴۰	۹۵
۲			۲۰	۹۱
۳			۳۰	۹۳
۴			۲۵	۹۴
۵			۴۵	۸۹
۶			۴۵	۹۲

الف) الکل بنزیلیک (۱ میلی‌مول)، کاتالیست  $(\text{Pd}^{\text{II}}\text{-NHCs})_n@n\text{SiO}_2$  (۴/۵ درصد مولی)، استونیتریل (۳ میلی‌لیتر)، هیدروژن پراکسید (۱ میلی‌لیتر) و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد. ب) بازده با کروماتوگرافی گازی و بر اساس الکل اولیه می‌باشد.

Tangestaninejad, V. Mirkhani, J. Mol. Catal. A: Chem. 385 (2014) 78-84.

[13] M. Bahadori, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, A. Mechler, I. Mohammadpoor-Baltork, F. Zadehahmadi, Micropor. Mesopor. Mater. 253 (2017) 102-111.

[14] T. Begum, M. Mondal, M. P. Borpuzari, R. Kar, G. Kalita, P. K. Gogoi; U. Bora, Dalton Trans. 46 (2017) 539-546.

[15] R. Fareghi-Alamdari, M. S. Saeedi, F. Panahi, Appl. Organomet. Chem. (2017) e-3870.

[16] D. A. Tomalia, J. M. J. Frechet, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 9 (2002) 2719-2728.

[17] D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas, Chem. Rev. 110 (2010) 1857-1959.

[18] G. R. Krishnan, K. Sreekumar, Polymer 49 (2008) 5233-5240.

[19] J. M. J. Frechet, D. A. Tomalia, in Dendrimers and other dendritic polymers, ed. Wiley, Amsterdam, The Netherlands (2001).

[20] B. Huang, D. A. Tomalia, J. Lumin. 111 (2005) 215-223.

[21] B. Huang, D. A. Tomalia, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 1961-1966.

[22] V. Chechik, R. M. Crooks, Langmuir 15 (1999) 6364-6369.

[23] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes. Angew. Chem. 177 (2005) 8062-8083; Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 7852-7872.

[24] M. B. Meder, I. Haller, L. H. Gade, Dalton Trans. (2005) 1403-1415.

[25] G. D. Engel, L. H. Gade. Chem. Eur. J. 8 (2002) 4319-4329.

[26] J. N. H. Reek, S. Arevalo, R. Van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, Adv. Catal. 49 (2006) 71-151.

[27] G. Jayamurugan, N. Jayaraman, Adv. Synth. Catal. 351 (2009) 2379-2390.

[28] S. Lebreton, S. Monaghan, M. Bradley, Aldrichim. Acta 34 (2001) 75-83.

[29] V. Swali, N. J. Wells, G. J. Langley, M. J. Bradley, Org. Chem. 62 (1997) 4902-4903.

[30] A. Landarani Isfahani, I. Mohammadpoor-Baltork, V. Mirkhani, A. R. Khosropour, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, R. Kia, Adv. Synth. Catal. 355 (2013) 957-972.

[31] A. Landarani Isfahani, I. Mohammadpoor-Baltork, V. Mirkhani, A. R. Khosropour, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, Eur. J. Org. Chem. 2014 (2014) 5603-5609.

[32] A. Landarani Isfahani, I. Mohammadpoor-Baltork, V. Mirkhani, M. Moghadam, A. R. Khosropour, S. Tangestaninejad, M. Nasr-Esfahani, H. Amiri Rudbari, Synlett 25 (2014) 645-652.

[33] I. Mohammadpoor-Baltork, M. Moghadam, M. Nasr-Esfahani, A. R. Khosropour, S. Tangestaninejad,

**جدول ۳-** نتایج بازیابی و استفاده دوباره کاتالیست ناهمگن  $(Pd^{II}-NHCs)_n@nSiO_2$  در اکسایش ۴-کلروبنزیل الکل با هیدروژن پراکسید

مرتبۀ بازده	بازده $\gamma$ (%)	پالادیم موجود در محلول $\epsilon$ (%)
۱	۹۳	۳
۲	۹۰	۲
۳	۸۸	۰
۴	۸۷	۰
۵	۸۶	۰

(الف) ۴-کلروبنزیل الکل (۱ میلی مول)، کاتالیست (۴/۵ درصد مولی)، استونیتریل (۳ میلی لیتر)، هیدروژن پراکسید (۱ میلی لیتر) و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد.

(ب) بازده با کروماتوگرافی گازی و بر اساس الکل اولیه می باشد.

(ج) مقدار پالادیم با روش پلاسمای جفت شده القایی اندازه گیری شد.

#### \*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، استان اصفهان، شهر اصفهان، دانشگاه

اصفهان، دانشکده شیمی، تلفن: ۰۳۱-۳۷۹۳۴۹۲۰

#### مراجع

[1] M. Hudlicky, Oxidations in Organic Chemistry, ACS Monograph Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.

[2] S. S. Stahl, Angew. Chem., Int. Ed. 43 (2004) 3400.

[3] K. M. Gligorich, M. S. Sigman, Chem. Commun. (2009) 3854.

[4] Y. Kong, L. Wen, H. Song, S. Xu, M. Yang, B. Liu, B. Wang, Organometallics 30 (2011) 153-159.

[5] Y. H. Chang, Z. Y. Liu, Y. H. Liu, S. M. Peng, J. T. Chen, S. T. Liu, Dalton Trans. 40 (2011) 489-494.

[6] T. Tu, H. Mao, C. Herbert, M. Z. Xu, K. H. Dotz, Chem. Commun. 46 (2010) 7796-7798.

[7] S. Gu, H. Xu, N. Zhang, W. Chen, Chem. Asian J. 5 (2010) 1677-1686.

[8] N. Marion, S. P. Nolan, Acc. Chem. Res. 41 (2008) 1440-1449.

[9] G. C. Fortman, S. P. Nolan, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 5151-5169.

[10] Z. Pahlevanneshan, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Rezaei, New J. Chem. 39 (2015) 9729-9734.

[11] Z. Pahlevanneshan, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, H. Loghmani-Khouzani, J. Organomet. Chem. 809 (2016) 31-37.

[12] M. Ghotbinejad, A. R. Khosropour, I. Mohammadpoor-Baltork, M. Moghadam, S.

- [37] M. Zakeri, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, Z. Pahlevanneshan, *RSC Adv.* 6 (2016) 104608-104619.
- [38] M. Zakeri, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, Z. Pahlevanneshan, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) e3937.
- [39] S. Haghsheenas Kashani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, *Catal Lett.* 148 (2018) 1110.
- [40] M. Khajehzadeh, M. Moghadam, *J. Organomet. Chem.* 836 (2019) 60.
- V. Mirkhani, A. Agabekov, H. Amiri Rudbari, *RSC Adv.* 4 (2014) 14291-14296.
- [34] M. Nasr-Esfahani, I. Mohammadpoor-Baltork, A. R. Khosropour, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, H. Amiri Rudbari, *J. Org. Chem.* 79 (2014) 1437-1443.
- [35] A. Daneshvar, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, A. Khalili, *Organometallics* 35 (2016) 1747-1755.
- [36] B. Asadi, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, A. Landarani-Isfahani, *New J. Chem.* 40 (2016) 6171-6184.