

اکسایش انتخابی الکل ها با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور جدید و قابل بازیافت نیکل- ایساتین باز شیف تثبیت شده درون مزوحفره MCM-41

مهدی هاتفی اردکانی^{1*}، سمیرا سعیدنیا¹، پروانه ایرانمنش² و مریم شریفی¹

¹ دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه ولی عصر (عج)، رفسنجان، ایران

² دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه ولی عصر (عج)، رفسنجان، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/5/14 تاریخ پذیرش: 1397/9/5)

در این پژوهش، ابتدا مزوحفره MCM-41 تهیه و با 3- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (3-APTES) آمین دار و سپس با افزودن ایساتین، به MCM-41 ایمین دار شده تبدیل گردید. در ادامه با اضافه کردن نمک نیکل (II) کلرید به MCM-41 ایمین دار شده، کمپلکس نیکل- ایساتین باز شیف تثبیت شده درون مزوحفره MCM-41 به عنوان کاتالیزور ناهمگن جدید تولید شد. کاتالیزور سنتز شده با استفاده از فناوری های ICP، FT-IR، XRD، SEM، BET و TGA شناسایی گردید. از کاتالیزور تهیه شده برای اکسایش انتخابی الکل های نوع اول و دوم با اکسیژن دهنده هیدروژن پراکسید 30% استفاده شد. در این سیستم کاتالیزوری، تاثیر عوامل مختلف مانند نوع حلال، دما، مقدار کاتالیزور و نوع اکسیژن دهنده مطالعه و با توجه به نتایج به دست آمده، استونیتریل و هیدروژن پراکسید 30%، به عنوان بهترین حلال و بهترین اکسیژن دهنده انتخاب شدند. همچنین نتایج نشان داد که در این سیستم کاتالیزوری، الکل های نوع اول و دوم با انتخاب پذیری بالا و بازده 73 تا 90% به آلدید ها و کتون های مربوطه تبدیل می شوند. علاوه بر این، کاتالیزور تهیه شده قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در واکنش برای 4 مرتبه متوالی را داشته بدون اینکه کارایی کاتالیزوری آن کاهش محسوسی نشان دهد.

واژگان کلیدی: اکسایش الکل، ایساتین، باز شیف، کاتالیزور ناهمگن، MCM-41

مقدمه

(H1-ایندول-2و3-دی اون) یک ترکیب هتروسیکل نیتروژن دار مهم است که به راحتی در طبیعت یافت می شود. با توجه به اینکه طیف گسترده ای از فعالیت های بیولوژیکی به ایساتین نسبت داده می شود، این ترکیب اهمیت ویژه ای در شیمی دارویی دارد [12]. حضور بخش زیست فعال ایندول (شامل گروه های کتونی و لاکتام) در ترکیبات حاوی ایساتین، باعث کاربرد گسترده این گونه ترکیبات در زمینه دارویی شده است [13]. از جمله فعالیت های بیولوژیکی ایساتین و مشتقات آن می توان به خواص ضد باکتریایی، ضد میکروبی، ضد ویروس مولد ایدز و همچنین خاصیت ضد سرطانی آنها اشاره کرد [14]. فعالیت بیولوژیکی و پایداری ایساتین از طریق واکنش با آمین های نوع اول و تبدیل آن به بازهای شیف افزایش می یابد. در این تبدیل، گروه کتونی مستقر در موقعیت سوم حلقه ایساتین که از نظر شیمیایی فعال تر از گروه کتونی در موقعیت دوم است [15] با آمین وارد واکنش تراکمی شده و گروه عاملی ایمین (C=N) تولید می شود. به علت وجود حلقه هتروسیکل جوش خورده در ساختار لیگاند های باز شیف حاوی ایساتین، این لیگاند ها دارای ساختاری صلب در بخش کوئوردینه شونده خود (O=C-C=N) هستند [16]. این لیگاندها با یون های فلزات واسطه از جمله کبالت (II)، مس (II)، نیکل (II) و پالادیوم (II) تشکیل کمپلکس های پایدار می دهند. با تشکیل کمپلکس، پایداری و خواص بیولوژیکی لیگاندهای باز شیف حاوی ایساتین بهبود می یابد [17]. تاکنون خاصیت کاتالیزوری کمپلکس های باز شیف حاوی ایساتین تثبیت شده بر روی انواع نکه دارنده ها در واکنش اکسایش سولفیدها و جفت شدن اکسایشی تیول ها [18]، واکنش های جفت شدن سوزوکی و هک [19]، اکسایش سیکلو هگزان [20] و سنتز ترکیبات بیس (ایندولیل) متان ها و بیس (پیرازولیل) متان ها [21] گزارش شده است. فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های نیکل در بسیاری از واکنش ها از جمله اپوکسایش آلکن ها [22و23]، اکسایش الکل ها در مایعات یونی [24]، اکسایش سولفیدها و جفت شدن اکسایشی تیول ها [25-27] و بازگشایی حلقه اپوکسیدها [28]

روش های قدیمی برای اکسایش الکل ها شامل استفاده از اکسید کننده های معدنی مانند KMnO_4 و HNO_3 ، مستلزم استفاده از واکنشگرهای سمی و گران قیمت بوده که باعث تولید مقادیر زیادی پسماند شیمیایی و آلودگی محیط زیست می شود [1]. برای برطرف نمودن چنین مشکلاتی، توسعه روش های اکسایش کاتالیزوری الکل ها همراه با استفاده از اکسید کننده های سبز مانند هیدروژن پراکسید مورد توجه محققان قرار گرفته است [2]. در این زمینه، کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای باز شیف به عنوان کاتالیزور، از اهمیت و جایگاه ویژه ای برخوردار هستند زیرا کمپلکس های باز شیف به راحتی سنتز شده و از پایداری شیمیایی و گرمایی بالایی در محیط واکنش برخوردار می باشند [3]. تثبیت کاتالیزورهای همگن بر روی بسترهای جامد به منظور تهیه کاتالیزورهای ناهمگن یکی از زمینه های مورد مطالعه و تحقیق در دو دهه اخیر بوده است. کاتالیزورهای ناهمگن در مقایسه با کاتالیزورهای همگن دارای طول عمر و پایداری حرارتی بالاتر، انتخاب پذیری بهتر و قابلیت جداسازی و استفاده مجدد می باشند [4-7]. یک روش برای تبدیل کاتالیزور همگن به گونه ناهمگن خود، اتصال کاتالیزور همگن درون دیواره بستر های معدنی با مساحت سطح ویژه بالا می باشد. مواد گوناگونی مانند آلومینا، سیلیکای مزوحفره و زئولیت ها می توانند به عنوان بستر در تهیه کاتالیزورهای ناهمگن استفاده شوند [8 و 9]. در بین سیلیکاهای مزوحفره، MCM-41 به دلیل دارا بودن مساحت سطح ویژه بالا ($1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)، پایداری حرارتی بالا (900°C)، توزیع بکنواخت حفرات و همچنین قطر مناسب حفره (بین 1/5 تا 10 نانومتر) و سهولت عامل دار شدن به دلیل وجود گروه های سیلانول (Si-OH) بر روی دیواره، بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است [10 و 11]. ایساتین

دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Philips GC-PU 4600 با ستون silicon DC-200 با طول 2 متر و آشکار ساز یونش شعله ای (FID) انجام گردید.

تهیه کاتالیزور

برای تهیه کاتالیزور مورد نظر، ابتدا مزو حفره MCM-41 به عنوان نگه دارنده طبق روش ارائه شده در مرجع [29] تهیه گردید. سپس 3 گرم MCM-41 تهیه شده، در 50 میلی لیتر تولون خشک با 3 گرم (3/5 میلی مول) 3- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (3-APTES)، تحت جو نیتروژن به مدت 24 ساعت رفلکس شد. در ادامه، مخلوط واکنش به وسیله قیف پرز دار صاف و جامد سفید رنگ به دست آمده با نام MCM-41 آمین دار شده (MCM-41-NH₂) با تولون و سپس دی کلرومتان شسته و در دمای 90 °C تحت خلاء به مدت 4 ساعت خشک گردید. در مرحله بعد، 2 گرم (1/74 میلی مول) MCM-41 آمین دار شده خشک با 0/2 گرم (1/4 میلی مول) ایساتین در 50 میلی لیتر متانول مطلق مخلوط و به مدت 24 ساعت رفلکس شد. در ادامه پودر نارنجی رنگ به دست آمده با نام MCM-41 ایساتین دار شده (isatin Schiff base@MCM-41)، صاف و با متانول مطلق به دقت شسته و در دمای 90 °C تحت خلاء به مدت 4 ساعت خشک گردید. در پایان، 2 گرم MCM-41 ایساتین دار شده با 1/2 میلی گرم (5 میلی مول) نمک نیکل (II) کلرید 6 آبه در 50 میلی لیتر متانول مطلق به مدت 48 ساعت رفلکس شد. سپس رسوب حاصل به وسیله قیف پرز دار صاف و به دقت با متانول مطلق شسته و در دمای 90 °C تحت خلاء به مدت 4 ساعت خشک گردید. پودر قهوه ای روشن به دست آمده، کاتالیزور ناهمگن Ni-isatin Schiff base@MCM-41 نامگذاری شد.

بررسی خاصیت کاتالیزوری کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 تهیه شده در واکنش اکسایش الکل ها

به منظور دستیابی به شرایط مناسب برای اکسایش الکل ها در این سیستم کاتالیزوری، اکسایش بنزیل الکل به عنوان واکنش نمونه بررسی گردید.

بررسی اثر و انتخاب حلال مناسب در اکسایش بنزیل الکل توسط هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41

برای بررسی اثر حلال، هفت واکنش موازی و مشابه برای اکسایش بنزیل الکل طراحی شد. بدین ترتیب که در هر ظرف واکنش، 1 میلی مول بنزیل الکل با 0/02 میلی مول (90 میلی گرم) کاتالیزور در 3 میلی لیتر حلال (استونیتریل، متانول، اتانول، آب، کلروفرم، تولون و شرایط بدون حلال) با هم مخلوط شدند. سپس 2 میلی مول هیدروژن پراکسید به هر کدام از واکنش ها اضافه گردید. مخلوط های فوق به وسیله همزن مغناطیسی در دمای 50 °C در حمام پارافین به هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال گردید. نتایج این بررسی در جدول 2 آمده است.

بررسی اثر دما در اکسایش بنزیل الکل توسط هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41

برای بررسی اثر دما در این سیستم کاتالیزوری، هفت واکنش موازی و مشابه برای اکسایش بنزیل الکل طراحی شد. بدین ترتیب که در هر واکنش، 1 میلی مول بنزیل الکل

مطالعه و بررسی شده است. همچنین خاصیت ضد سرطانی کمپلکس های نیکل باز شیف حاوی ایساتین اثبات شده است. این کمپلکس ها از طریق تاثیر بر DNA سلول هدف، عمل می کنند [15]. یک دلیل استفاده گسترده از کمپلکس های نیکل به عنوان کاتالیزور را می توان به قیمت مناسب و سنتز آسان کمپلکس های نیکل مربوط دانست [24].

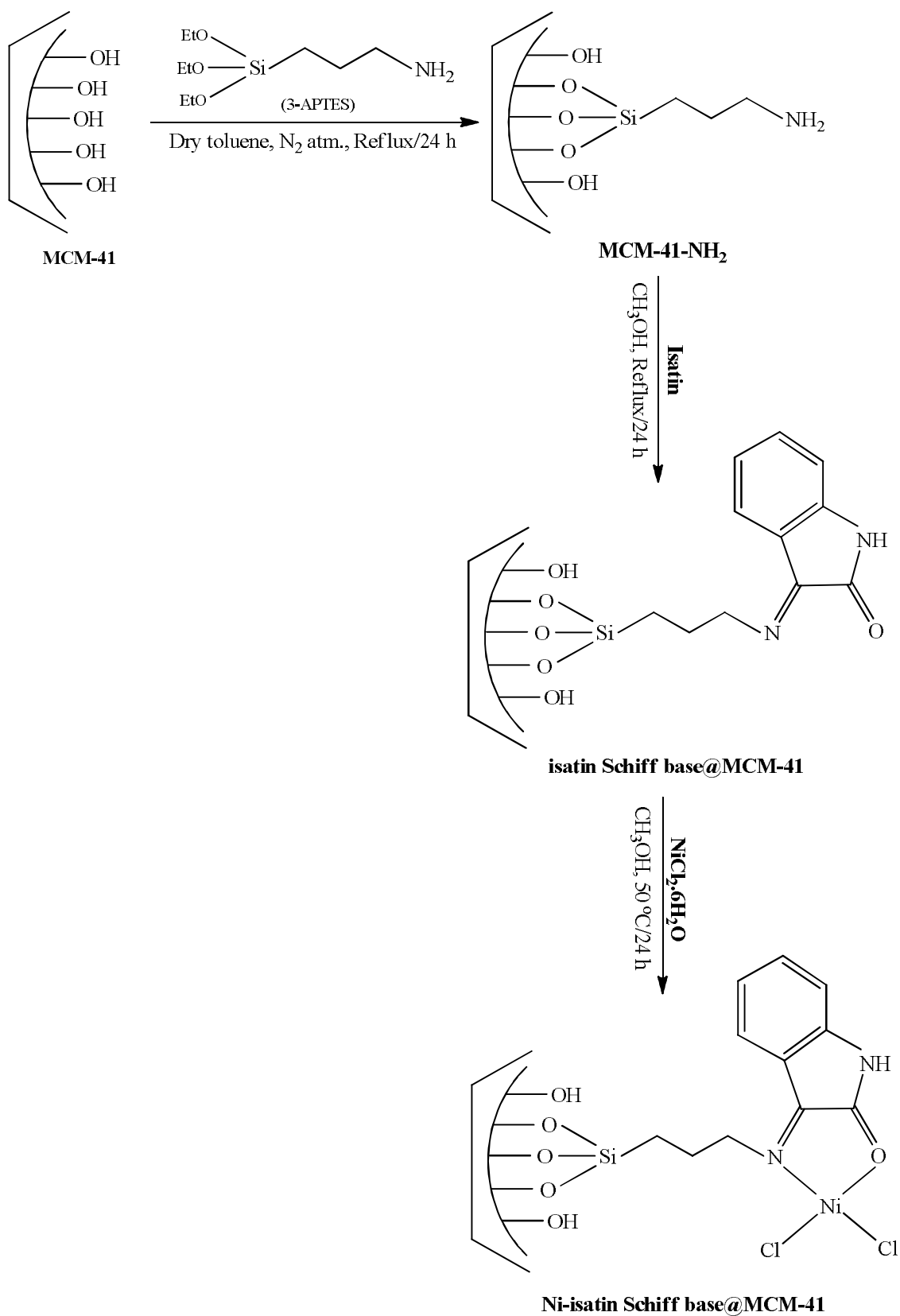
در این تحقیق، ابتدا مزو حفره MCM-41 به عنوان نگه دارنده سنتز و سپس کمپلکس نیکل- ایساتین بازشیف تثبیت شده درون مزو حفره MCM-41 (Ni-isatin Schiff base@MCM-41) به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن جدید تهیه شد (شکل 1). از کاتالیزور جدید تهیه شده در واکنش اکسایش انتخابی انواع مختلف الکل های نوع اول و دوم استفاده گردید. همچنین در این سیستم کاتالیزوری، شرایط واکنش اکسایش الکل ها شامل نوع حلال، نوع اکسیژن دهنده، مقدار کاتالیزور مورد نیاز و دما بهینه شد. در پایان امکان بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور نیز بررسی گردید.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

مواد مصرفی در این پژوهش شامل: تترائیل ارتوسیلیکات (TEOS، C₈H₂₀O₄Si، جرم مولی: 203/33 g mol⁻¹، دانسیته: 0/94 g ml⁻¹، درصد خلوص: 99%)، ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB، C₁₉H₄₂BrN، جرم مولی: 364/46 g mol⁻¹، درصد خلوص: 99%)، 3- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (3-APTES، C₉H₂₃NO₃Si، جرم مولی: 221/37 g mol⁻¹، دانسیته: 0/946 g ml⁻¹، درصد خلوص: 99%)، ایساتین (C₈H₅NO₂، جرم مولی: 147/13 g mol⁻¹، درصد خلوص: 98%)، نمک نیکل (II) کلرید 6 آبه (NiCl₂.6H₂O، جرم مولی: 237/7 g mol⁻¹، درصد خلوص: 99%)، هیدروژن پراکسید 30% و سدیم هیدروکسی (25% وزنی) بودند که از شرکت های تولید کننده مواد شیمیایی مرک و فلوکا خریداری شدند. بنزیل الکل به همراه انواع الکل های نوع اول و دوم، از شرکت های مرک و فلوکا خریداری شد. این مواد خالص بوده و بدون خالص سازی مجدد، استفاده شدند.

طیف های زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) به وسیله دستگاه طیف سنج Thermo SCIENTIFIC مدل NICOLET is10 و با استفاده از قرص KBr خشک در محدوده 400 تا 4000 cm⁻¹ ثبت شدند. مقدار نیکل موجود در کاتالیزور با روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) با استفاده از دستگاه ICP-Spectrociros CCD اندازه گیری شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه Panalytical Xpert Pro با استفاده از تابش Cu-Ka ثبت شدند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه Philips XL30 گرفته شد. رفتار حرارتی نمونه ها توسط دستگاه Rheometric SCIENTIFIC STA 1500 در محدوده دمای محیط تا 800 °C و با سرعت گرمادهی 10 °C min⁻¹ بررسی و نمودارهای آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) نمونه ها ثبت شدند. هم دماهای جذب و واجذب نیتروژن (آنالیز BET) در دمای 196 °C- و با دستگاه BELSORP Mini تهیه شدند. پیشرفت واکنش ها با روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بر روی صفحات سیلیکاژل SILG/UV 254 دنبال شد. آزمایش های کروماتوگرافی گازی (GC) با



شکل 1. تهیه کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41

-NH_2 ، پیک مشاهده شده در ناحیه حدود 1540 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه -NH_2 و پیک مشاهده شده در ناحیه های 2935 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و گروه های CH_2 آلیفاتیک می باشد. این مشاهدات آمینوپروپیل شده MCM-41 را تایید می کند [31]. در طیف FT-IR ترکیب MCM-41 ایساتین دار یا امین دار شده (isatin Schiff base@MCM-41) (شکل 2c)، پیک مشاهده شده در ناحیه 1621 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=N می باشد. این گروه امین (C=N) از واکنش بین گروه کربونیل ایساتین و گروه های NH_2 مستقر بر روی MCM-41 تشکیل شده است. همچنین در طیف FT-IR ترکیب MCM-41 امین دار شده (شکل 2c)، پیک مربوط به ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک ایساتین در ناحیه 1471 cm^{-1} و پیک مربوط به گروه کربونیل آزاد ایساتین در ناحیه 1719 cm^{-1} مشاهده می شود. در طیف FT-IR کاتالیزور تهیه شده (شکل 1d)، تمام پیک های مربوط به MCM-41 ایساتین دار شده قابل مشاهده است ضمن اینکه با کونوریدینه شدن اکسیژن گروه کربونیل آزاد ایساتین و نیتروژن گروه امین به اتم نیکل و تشکیل کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41، فرکانس کششی گروه کربونیل و گروه امین به فرکانس های پایین تر، به ترتیب 1710 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} جا به جا شده است [19 و 20].

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) زاویه کوچک نمونه های تهیه شده در شکل 3 آورده شده است. نمونه MCM-41 یک پیک نیز قوی در زاویه $2\theta \approx 2/8^\circ$ و دو پیک ضعیف تر به ترتیب در زاویه $2\theta \approx 4/8^\circ$ و $2\theta \approx 5/8^\circ$ نشان می دهد که به ترتیب مربوط به صفحه های بازتاب (1 0 0)، (1 0 0) و (2 0 0) می باشد که تاییدی است بر ساختار هگزاگونالی مزوحفره MCM-41 با گروه فضایی $p6mm$ [32]. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های MCM-41 امین دار شده، MCM-41 ایساتین دار شده (ایمین دار شده) و کاتالیزور (به ترتیب شکل های 3b، 3c و 3d)، شدت پیک قوی مربوط به صفحه بازتاب (1 0 0) کاهش یافته و پیک های مربوط به صفحات بازتاب (1 1 0) و (2 0 0) حذف می شوند که این به علت پر شدن مزوحفره های MCM-41 با گروه های آلی و اتم فلز می باشد. به دلیل اینکه نظم ساختاری مزوحفره MCM-41 در طی فرآیند تولید کاتالیزور حفظ شده و تغییر نکرده است هیچ پیک جدیدی در الگوی XRD نمونه ها در مقایسه با الگوی XRD مزوحفره MCM-41 دیده نمی شود.

شکل 4 تصاویر SEM مربوط به نگه دارنده MCM-41 و کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 را نشان می دهد. عدم تغییر قابل ملاحظه در مورفولوژی سطح کاتالیزور نسبت به سطح نگه دارنده، تاییدی است بر قرار گرفتن و تثبیت کمپلکس نیکل- ایساتین باز شیف درون نگه دارنده MCM-41 [33].

به منظور بررسی پایداری حرارتی ترکیبات تهیه شده، تجزیه وزن سنجی حرارتی (TGA) ترکیبات در محدوده 25 تا 800°C تحت جریان گاز آرگون انجام گرفت. در منحنی TGA مزوحفره MCM-41 (شکل 5a)، با افزایش دما فقط یک کاهش وزن در حدود 100°C مشاهده می شود که مربوط به از دست دادن آب جذب سطحی شده درون حفرات MCM-41 می باشد. منحنی TGA مربوط به MCM-41 امین دار شده، دو کاهش وزن به ترتیب در دمای حدود 100°C و 300°C نشان می دهد (شکل 5b). اولین کاهش وزن مربوط به جدا شدن مولکول های

0/02 میلی مول کاتالیزور و 2 میلی مول هیدروژن پراکسید در 3 میلی لیتر حلال استونیتریل با هم مخلوط و در مدت زمان یکسان در دماهای 25، 30، 35، 40، 45، 50 و 55°C درجه سانتی گراد به هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها توسط TLC دنبال گردید و نتایج این بررسی در جدول 3 ارائه شده است.

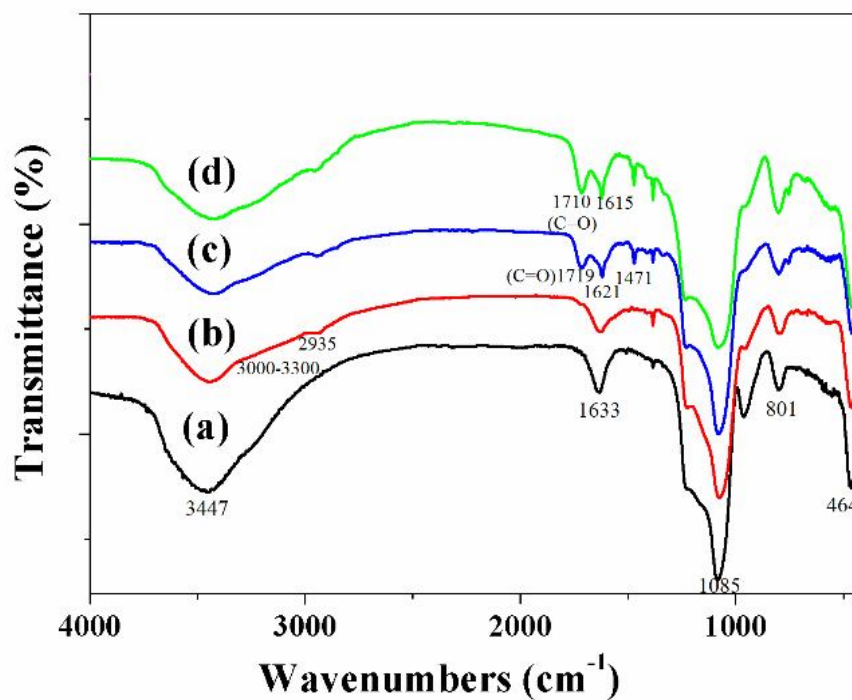
بررسی اثر اکسیژن دهنده های مختلف در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41. در این بخش پنج واکنش مشابه طراحی گردید. در همه این واکنش ها، مقدار 1 میلی مول بنزیل الکل با 0/02 میلی مول کاتالیزور در 3 میلی لیتر حلال استونیتریل با هم مخلوط شدند. سپس به واکنش اول 2 میلی مول هیدروژن پراکسید، به واکنش دوم 2 میلی مول اوره-هیدروژن پراکسید (UHP)، به واکنش سوم 2 میلی مول ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید (TBHP)، به واکنش چهارم 2 میلی مول سدیم پریدات (NaIO_4) و به واکنش پنجم هم اکسیژن دهنده اضافه نگردید. مخلوط های فوق به وسیله همزن مغناطیسی در دمای 50°C در حمام پارافین به هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها توسط TLC دنبال گردید. نتایج در جدول 5 آمده است.

روش کار عمومی برای اکسایش الکل ها با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41. مخلوطی از 1 میلی مول الکل و 0/02 میلی مول (90 میلی گرم) کاتالیزور در 3 میلی لیتر استونیتریل تهیه شد. سپس 2 میلی مول هیدروژن پراکسید 30% به مخلوط فوق اضافه و مخلوط واکنش توسط همزن مغناطیسی در دمای 50°C در حمام پارافین به هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) (حلال مورد استفاده: مخلوط هگزان نرمال و استونیتریل با نسبت های متفاوت) و کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال گردید. بعد از پایان واکنش، مخلوط واکنش صاف و با 20 میلی لیتر دی کلرومتان شسته شد. سپس حلال تبخیر و محصولات به وسیله صفحات کروماتوگرافی حاوی سیلیکاژل جداسازی و خالص سازی گردید. همچنین آزمایش های شاهد نیز در غیاب کاتالیزور و اکسیژن دهنده به منظور بررسی نقش این دو عامل در اکسایش الکل ها در این سیستم کاتالیزوری، انجام شد.

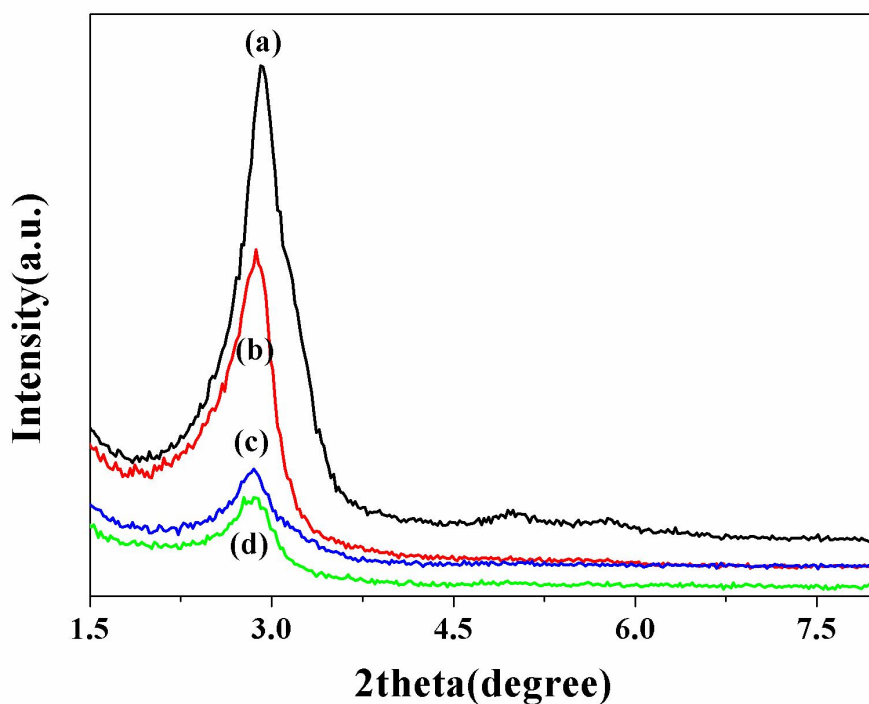
بحث و نتایج

شناسایی کاتالیزور

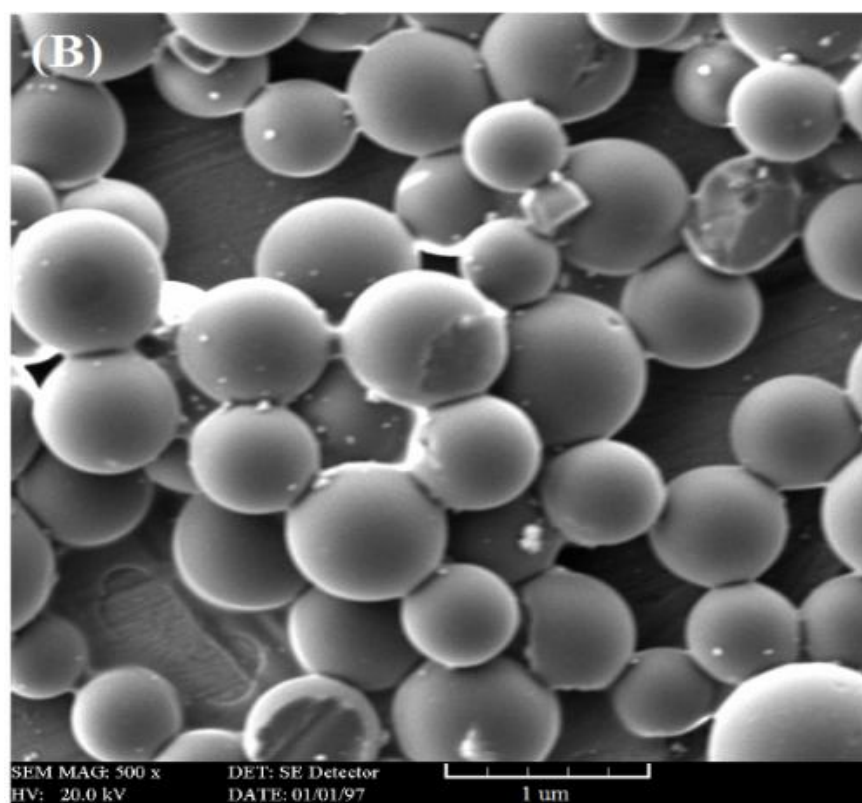
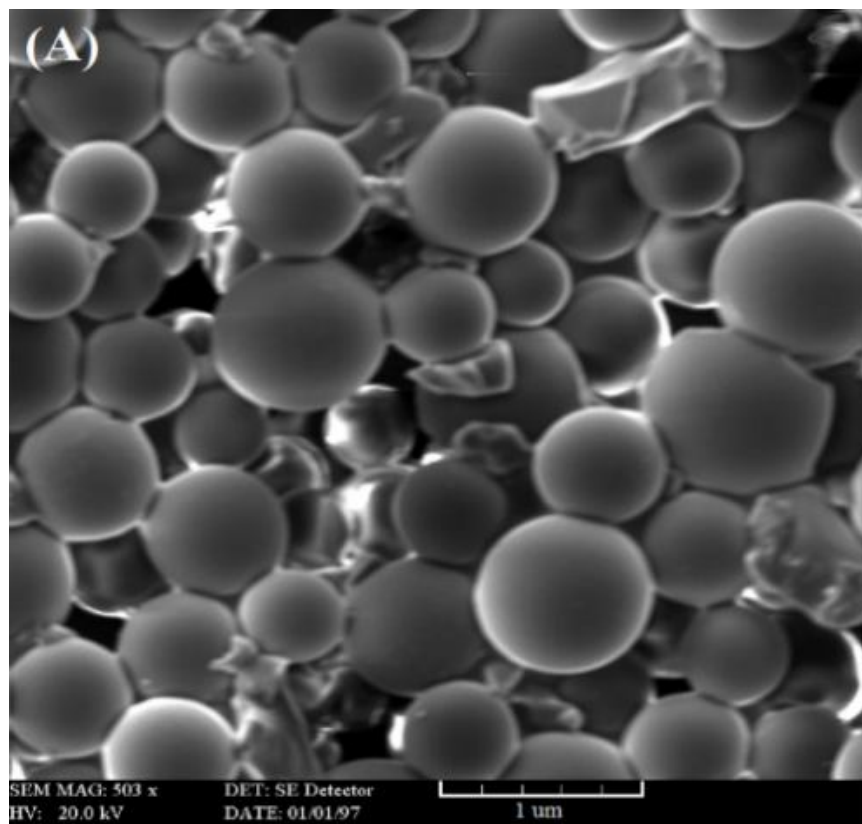
کاتالیزور ناهمگن تهیه شده، توسط روش های FT-IR، ICP، XRD، SEM، BET و TGA شناسایی شد. مقدار نیکل موجود در کاتالیزور، 0/22 میلی مول به ازای یک گرم کاتالیزور توسط دستگاه پرتوسنج پلاسمای جفت شده القایی (ICP) تعیین گردید. در طیف FT-IR مزوحفره MCM-41 (شکل 2a)، سه پیک در ناحیه های 1085، 801 و 464 cm^{-1} مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن، کششی متقارن و خمشی پیوند Si-O-Si می باشد. همچنین پیک پهن مشاهده شده در ناحیه 3447 cm^{-1} و پیک مشاهده شده در ناحیه 1633 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی گروه های سیلانول (Si-OH) تخصیص داده می شود [30]. در طیف FT-IR مربوط به MCM-41 امین دار شده (MCM-41-NH₂) (شکل 2b)، پیک مشاهده شده در ناحیه $3000-3300 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه



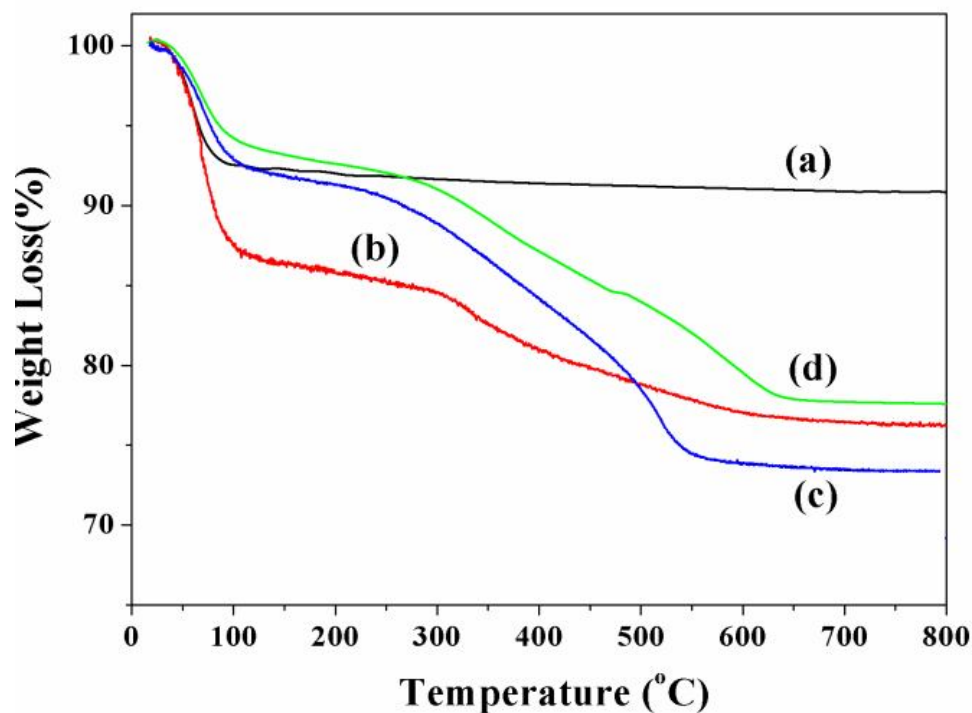
شکل 2. طیف FT-IR نمونه های (a) MCM-41، (b) MCM-41 آمین دار شده، (c) MCM-41 ایمین دار شده و (d) کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41.



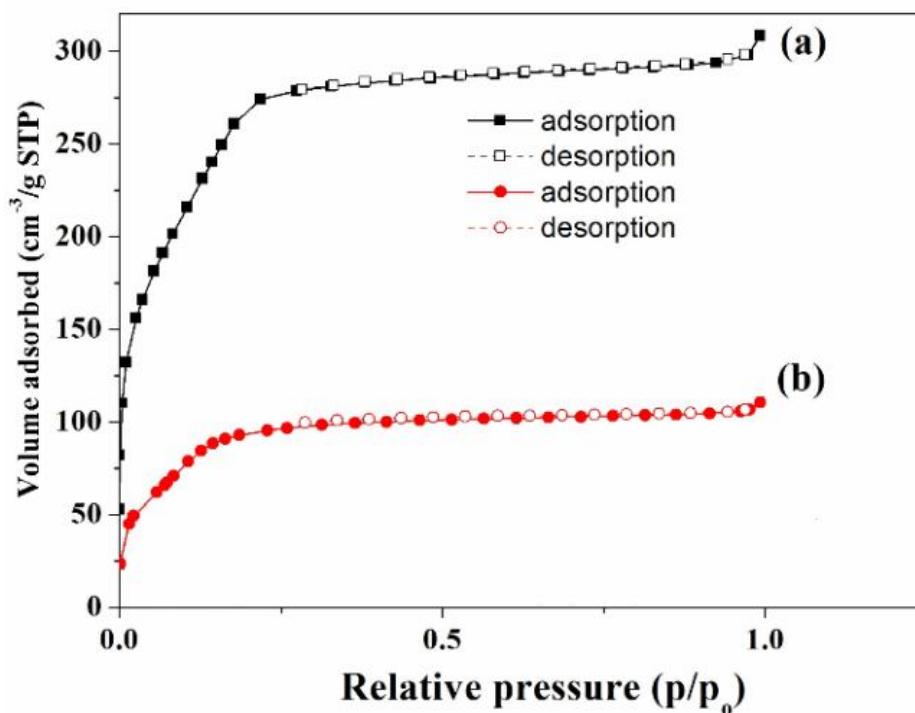
شکل 3. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) زاویه کوچک (a) مزوحفره MCM-41، (b) MCM-41 آمین دار شده، (c) MCM-41 ایمین دار شده و (d) کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41.



شکل 4. تصویر SEM (A) نگه دارنده MCM-41 و (B) کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41.



شکل 5. نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) نمونه های MCM-41 (a)، MCM-41 (b) آمین دار شده، MCM-41 (c) ایمین دار شده و (d) کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41.



شکل 6. هم دماهای جذب و واجذب نیتروژن (آنالیز BET) نمونه های MCM-41 (a) و (b) کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41.

الکل توسط هیدروژن پراکسید در غیاب کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 بسیار ناچیز بوده و با افزایش مقدار کاتالیزور این بازده افزایش می یابد زیرا با افزایش مقدار کاتالیزور، مراکز فعال کاتالیزوری که باعث برهمکنش مولکول های الکل و اکسیژن دهنده می شوند افزایش می یابد. در این سیستم کاتالیزوری، مقدار 90 میلی گرم (0/02 میلی مول) کاتالیزور، بیشترین بازده را در اکسایش بنزیل الکل نشان می دهد. به نظر می رسد افزایش مقدار کاتالیزور به بیش از 90 میلی گرم، تاثیری بر بازده بنز آلدهید نداشته باشد.

در این مطالعه اثر اکسیژن دهنده های مختلف مانند هیدروژن پراکسید 30%، سدیم پریونات، ترشیو- بوتیل هیدروپراکسید (TBHP) و اوره-هیدروژن پراکسید (UHP) در اکسایش بنزیل الکل بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده (جدول 5)، در این سیستم کاتالیزوری هیدروژن پراکسید 30% به علت تولید محصول بنز آلدهید با بازده بالاتر و همچنین تولید آب به عنوان تنها محصول جانبی، به عنوان اکسیژن دهنده سبز انتخاب شد. پس از بهینه کردن شرایط اکسایش در این سیستم کاتالیزوری، اکسایش الکل های مختلف تحت شرایط بهینه، بررسی و نتایج آن در جدول 6 ارائه شده است.

بررسی نتایج جدول 6 نشان می دهد که در این سیستم کاتالیزوری، الکل های بنزیلی نوع اول به صورت انتخابی به بنز آلدهید های مربوطه با بازده خوب تا عالی اکسید شده اند (جدول 6، ردیف های 1 تا 8). همچنین حضور گروه های الکترون دهنده مانند متیل و متوکسی و الکترون گیرنده مانند نیترو در موقعیت پارا بر روی حلقه بنزیل، تاثیر چشمگیری بر روی بازده محصول واکنش ندارد. همچنین نتایج به دست آمده نشان می دهد در مورد الکل های بنزیلی دارای استخلاف در موقعیت ارتو نسبت به انواع بدون استخلاف و یا استخلاف شده در موقعیت پارا، بازده محصول پایین تر است که این موضوع می تواند مربوط به ممانعت فضایی در اطراف گروه هیدروکسی در الکل های استخلاف شده در موقعیت ارتو باشد. همچنین در این سیستم کاتالیزوری انواع الکل های نوع دوم آلیفاتیک و آروماتیک نیز با بازده خوب به کتون های مربوطه اکسید شده اند (جدول 6، ردیف های 9 تا 14). مقایسه نتایج به دست آمده از این پژوهش با سایر پژوهش های انجام شده در زمینه اکسایش الکل ها (جدول 6) نشان می دهد که این سیستم کاتالیزوری کارایی بسیار خوبی در اکسایش انواع الکل ها دارد.

بررسی بازیابی و امکان استفاده مجدد از کاتالیزور

Ni-isatin Schiff base@MCM-41

در کاتالیزور های ناهمگن مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در فاز های گوناگون هستند و به وسیله مرز فازی از هم جدا می شوند. بنابراین کاتالیزور های ناهمگن به راحتی از مخلوط واکنش جدا شده و دارای قابلیت استفاده مجدد می باشند. در این زمینه، قابلیت استفاده دوباره کاتالیزور ناهمگن Ni-isatin Schiff base@MCM-41 در واکنش اکسایش بنزیل الکل طی 4 آزمایش متوالی مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور بعد از پایان هر واکنش، کاتالیزور صاف شده و بعد از چندین بار شستشو با متانول و سپس استونیتریل، در دمای 90 °C تحت خلاء به مدت 4 ساعت خشک شده و دوباره در واکنش همانند، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این ارزیابی در جدول 7 ارائه شده است. همان گونه که نتایج

آب جذب سطحی شده درون حفرات MCM-41 و دومین کاهش وزن مربوط به جدا شدن گروه های آلی آمینوپروپیل می باشد [34]. در منحنی TGA ترکیب MCM-41 ایساتین دار (ایمین دار شده) (شکل 5c)، سه کاهش وزن به ترتیب در دماهای حدود 100 °C، 300 °C و 450 °C مشاهده می گردد که به ترتیب مربوط به از دست دادن آب جذب سطحی شده درون حفرات نگه دارنده، جدا شدن گروه های آمینوپروپیل و تخریب لیگاند بازشیف مشتق از ایساتین می باشد. همچنین سه کاهش وزن در منحنی TGA کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 (شکل 5d) در دماهای حدود 100 °C، 300 °C و 490 °C مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به خروج آب جذب سطحی شده درون حفرات MCM-41، جدا شدن گروه های آمینوپروپیل و تخریب کمپلکس Ni(II) باز شیف می باشد.

هم دماهای جذب و واجذب نیتروژن (آنالیز BET) نگه دارنده MCM-41 و کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 در شکل 6 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه ها، هم دمای نوع IV (تقسیم بندی شده توسط آیوپاک) را نشان داده که مربوط به ساختار مزو متخلخل می باشد [35]. ویژگی های ساختاری MCM-41 سنتز شده و کاتالیزور تهیه شده در جدول 1 ارائه شده است. کاهش سطح موثر و حجم کلی حفره ها در کاتالیزور، تایید کننده تثبیت گروه های آلی داخل حفره های MCM-41 و نفوذ اتم های نیکل به درون حفرات MCM-41 می باشد. این نتایج با نتایج حاصل از سایر پژوهش های مرتبط در این زمینه، سازگار می باشد [36 و 37].

ارزیابی کارایی کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 در اکسایش الکل ها

برای ارزیابی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 در اکسایش الکل ها و بهینه کردن شرایط واکنش، ابتدا اکسایش بنزیل الکل در حضور این کاتالیزور مطالعه شد. سپس اکسایش انواع الکل های نوع اول و دوم تحت شرایط بهینه شده، مورد بررسی قرار گرفت.

از بین حلال های قطبی و غیر قطبی مختلف و همچنین شرایط بدون استفاده از حلال که در این سیستم کاتالیزوری بررسی شد، استونیتریل به عنوان بهترین حلال انتخاب گردید زیرا در این حلال، بیشترین بازده اکسایش به دست آمد (جدول 2). به نظر می رسد طبیعت بالای استونیتریل باعث حلالیت بهتر و واکنش دهنده ها در این سیستم کاتالیزوری می شود.

به منظور بررسی اثر دما بر فعالیت کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41، واکنش اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 در دماهای مختلف مطالعه شد. نتایج این مطالعه نشان داد در دمای محیط (25 °C) بازده واکنش اکسایش بنزیل الکل پایین بوده و با افزایش دما به 50 °C این بازده افزایش چشمگیری می یابد (جدول 3). بنابراین دمای 50 °C به عنوان دمای بهینه در این سیستم اکسایش انتخاب گردید. در این سیستم کاتالیزوری، دمای بیشتر از 50 °C باعث کاهش بازده بنز آلدهید می شود. به نظر می رسد افزایش دما به بیش از 50 °C باعث اکسایش بیشتر الکل و تبدیل آن به کربوکسیلیک اسید می شود.

بر اساس نتایج به دست آمده (جدول 4)، بازده واکنش اکسایش بنزیل

جدول 1. ویژگی های ساختاری نمونه های سنتز شده MCM-41 و کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41

نمونه ها	سطح موثر ($m^2 g^{-1}$)	قطر حفره (nm)	حجم کلی حفره ($cm^3 g^{-1}$)
MCM-41	1076	2/10	0/47
کاتالیزور	385	1/73	0/19

جدول 2. بررسی اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 توسط هیدروژن پراکسید

ردیف	حلال	ممان دو قطبی (دبای)	بازده بنزآلدهید بعد از 2 ساعت (%) الف
1	استونیتریل	3/92	90
2	متانول	1/70	47
3	اتانول	1/69	32
4	آب	1/85	53
5	کلروفرم	1/15	28
6	تولون	0/36	12
7	بدون حلال	-	0

الف) بازده ها توسط TLC تعیین شد.

جدول 3. بررسی اثر دما در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 توسط هیدروژن پراکسید

ردیف	دما ($^{\circ}C$)	بازده بنزآلدهید بعد از 2 ساعت (%) الف
1	25	12
2	30	18
3	35	33
4	40	57
5	45	78
6	50	90
7	55	83

الف) بازده ها توسط TLC تعیین شد.

اکسایش انتخابی الکل ها با هیدروژن پراکسید ... /جلد اول، شماره اول، سال 1397

جدول 4. بررسی اثر مقدار کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 در اکسایش بنزیل الکل توسط هیدروژن پراکسید

ردیف	مقدار کاتالیزور (میلی مول)	بازده بنزآلدهید بعد از 2 ساعت (%)
1	0	5
2	0/01 (45 میلی گرم)	37
3	0/02 (90 میلی گرم)	90
4	0/03 (135 میلی گرم)	88

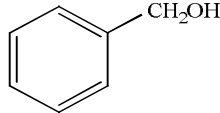
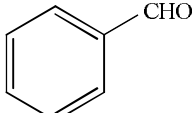
الف) بازده ها توسط TLC تعیین شد.

جدول 5. بررسی اثر اکسیژن دهنده های مختلف در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41

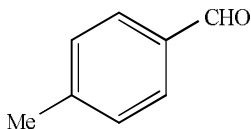
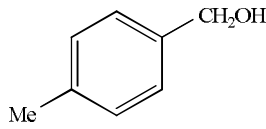
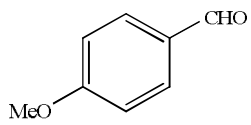
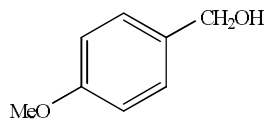
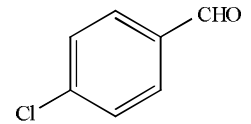
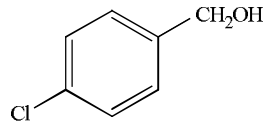
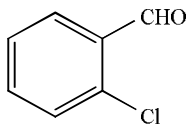
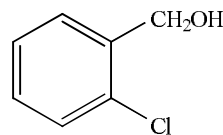
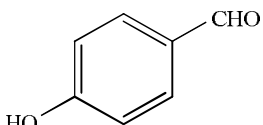
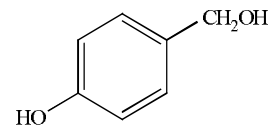
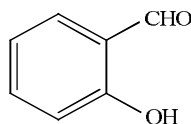
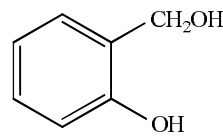
ردیف	اکسیژن دهنده	بازده بنزآلدهید بعد از 2 ساعت (%)
1	هیدروژن پراکسید 30%	90
2	(UHP) اوره-هیدروژن پراکسید	55
3	(TBHP) ترشیو- بوتیل هیدروپراکسید	23
4	سدیم پریدات	38
5	بدون اکسیژن دهنده	0

الف) بازده ها توسط TLC تعیین شد.

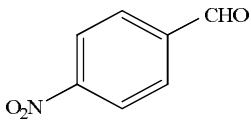
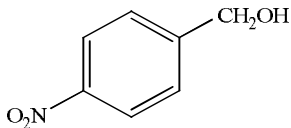
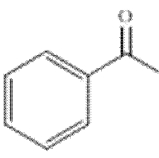
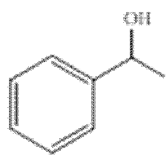
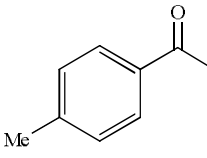
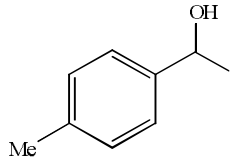
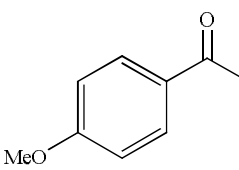
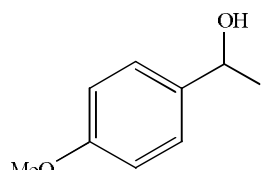
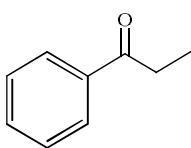
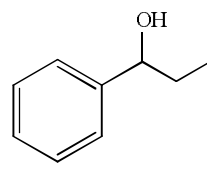
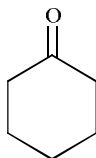
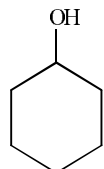
جدول 6. اکسایش الکل های مختلف در حضور کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 توسط هیدروژن پراکسید و مقایسه نتایج حاصل با سایر پژوهش های گزارش شده

ردیف	الکل	محصول	بازده (%)	زمان (ساعت)	دما (°C)	مرجع
1			90	2	50	پژوهش حاضر
			90	3	60	[38]
			95	8	100	[39]
			90	3	80	[40]
			92	4	رفلاکس	[41]
			88	8	60	[42]

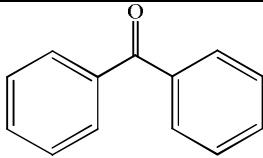
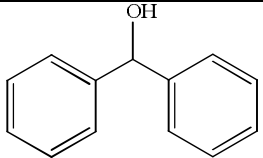
جدول 6. ادامه

پژوهش حاضر	50	2	87			
[38]	60	3	93			2
[39]	100	12	90			
[40]	80	3	92			
[43]	90	10	99			
پژوهش حاضر	50	2	87			
[38]	60	3	95			3
[39]	100	12	93			
[43]	100	22	92			
[44]	80	3	63			
پژوهش حاضر	50	2	85			
[38]	60	3	84			4
[39]	100	12	86			
[44]	80	3	56			
[45]	80	2	72/2			
[46]	60	24	43			
پژوهش حاضر	50	2	76			
[38]	60	3	75			5
[47]	رفلاکس	1/15	90			
پژوهش حاضر	50	2	90			
[41]	رفلاکس	4	85			6
پژوهش حاضر	50	2	82			
[41]	رفلاکس	5	75			7
[46]	60	24	62			

جدول 6. ادامه

پژوهش حاضر	50	2	86			8
[38]	60	3	75			
[39]	100	24	74			
[40]	80	3	88			
[41]	رفلاکس	3	55			
[44]	80	3	47			
پژوهش حاضر	50	2	الف 85			9
[38]	60	4	73			
[46]	60	24	49			
[47]	رفلاکس	2	40			
[48]	60	4	78			
پژوهش حاضر	50	2	الف 77			10
پژوهش حاضر	50	2	الف 81			11
[49]	60	22	97			
پژوهش حاضر	50	2	الف 83			12
[38]	60	4	67			
[47]	رفلاکس	1/5	50			
[49]	60	22	100			
پژوهش حاضر	50	2	الف 75			13
[38]	60	4	70			
[40]	80	3	68			
[41]	رفلاکس	3	60			
[43]	رفلاکس	5/5	75			

جدول 6. ادامه

پژوهش حاضر	50	2	73 ^{الف}			14
[38]	60	4	58			
[46]	60	24	51			
[47]	رفلاکس	1/75	30			
[48]	60	3	88			

الف) بازده توسط GC تعیین شد.

جدول 7. بررسی بازیابی کاتالیزور Ni-isatin Schiff base@MCM-41 در اکسایش بنزیل الکل توسط هیدروژن پراکسید

مقدار نیکل وارد محلول شده	بازده بنزآلدهید بعد از 2 ساعت	مرتبه بازیافت
٣(%)	الف(%)	
1/7	90	1
1/2	90	2
0	87	3
0	85	4

الف) بازده ها توسط TLC تعیین شد. ب) مقدار نیکل وارد محلول شده توسط جذب اتمی اندازه گیری شد.

بازیافت و استفاده مجدد در واکنش های بعدی تا 4 مرحله را دارا بوده بدون اینکه از خاصیت کاتالیزوری آن به نحو چشمگیری کاسته شود. بازده های خوب تا عالی برای فرایند اکسایش انتخابی الکل های نوع اول و دوم، استفاده از اکسیژن دهنده سبز هیدروژن پراکسید و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور را می توان از جمله مزایای این سیستم کاتالیزوری در اکسایش الکل ها نام برد.

سپاسگزاری

نویسندگان از همکاری معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان سپاسگزاری می نمایند. همچنین نویسنده مسئول از زحمات سرکار خانم دکتر زهرا پاکدین پاریزی کمال تشکر و قدردانی را دارد.

منابع و مراجع

- 1) É. Balogh-Hergovich, G. Speier, J. Mol. Catal. A: Chem. 44 (2005) 79.
- 2) M.J. Schultz, M.S. Sigman, Tetrahedron 62 (2006)

جدول 7 نشان می دهد از خاصیت کاتالیزوری کاتالیزور مورد نظر در واکنش اکسایش بنزیل الکل بعد از 4 مرحله متوالی به طور محسوسی کاسته نشده است. همچنین مقدار نیکل وارد محلول شده بسیار اندک بوده که این موضوع نشان دهنده پایداری بسیار خوب کاتالیزور در محیط واکنش است.

نتیجه گیری

در این مطالعه، کاتالیزور جدید ناهمگن NiCl₂.6H₂O از واکنش نمک Ni-isatin Schiff base@MCM-41 با بستر MCM-41 ایمین دار شده با ایساتین، تهیه و توسط فناوری های BET، SEM، XRD، FT-IR، ICP، TGA شناسایی شد. این کاتالیزور برای اکسایش انتخابی الکل های نوع اول و دوم به آلدهید ها و کتون های مربوطه با استفاده از هیدروژن پراکسید 30% به عنوان اکسیژن دهنده استفاده گردید. نتایج نشان داد که در این سیستم کاتالیزوری در شرایط بهینه واکنش شامل حلال: استونیتریل، مقدار کاتالیزور: 90 میلی گرم، دما: 50 °C و اکسیژن دهنده: هیدروژن پراکسید 30%، الکل های نوع اول و دوم با بازده 73 تا 90% به ترکیبات کربونیل دار اکسید می شوند. همچنین کاتالیزور تهیه شده به دلیل ناهمگن بودن، قابلیت

- 144 (1999) 363.
- 23) S. Bhunia, S. Koner, *Polyhedron* 30 (2011) 1857.
- 24) D. Ramakrishna, B.R. Bhat, R. Karvembu, *Chem. Commun.* 11 (2010) 498.
- 25) A. Ghorbani-Choghamarani, P. Moradi, B. Tahmasebi, *RSC Adv.* 6 (2016) 56458.
- 26) T. Tamoradi, M. Ghadermarzi, A. Ghorbani-Choghamarani, *Appl. Organometal. Chem.* (2017).
- 27) S. Nazarzadeh, A. Ghorbani-Choghamarani, E. Tahanpesar, *J. Iran. Chem Soc.* (2017).
- 28) J.D. Koola, J.K. Kochi, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 908.
- 29) Q. Cai, W.-Y. Lin, F.-S. Xiao, W.-Q. Pang, X.-H. Chen, B.-S. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 1.
- 30) V. Mahdavi, M. Mardani, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 8907.
- 31) H. Mahdavi, M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, S. Arshadi, *J. Porous Mater.* 23 (2016) 75.
- 32) X. Wang, G. Wu, W. Wei, Y. Sun, *Transition Met. Chem.* 35 (2010) 213.
- 33) M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, N. Noori, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 4621.
- 34) P. Karandikar, K.C. Dhanya, S. Deshpande, A.J. Chandwadkar, S. Sivasanker, M. Agashe, *Catal. Commun.* 5 (2004) 69.
- 35) M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, A. Jabbari, *J. Porous Mater.* 23 (2016) 967.
- 36) T. Joseph, M. Hartmann, S. Ernst, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 207 (2004) 131.
- 37) Y. Gang, C. Xing, W. Xiaoli, X. Weihong, X. Nanping, *Chin. J. Catal.* 34 (2013) 1326.
- 38) M. Hatefi Ardakani, S. Saeednia, P. Iranmanesh, B. Konani, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 27 (2017) 146.
- 39) X. Sun, Y. Zheng, L. Sun, Q. Lin, H. Su, C. Qi, *Nano-Struct. Nano-Objects* 5 (2016) 7.
- 40) S.H. Kashani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, *Catal. Lett.* (2018).
- 41) M.R. Farsani, B. Yadollahi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 392 (2014) 8.
- 42) S.M. Islam, M. Mobarak, P. Mondal, A.S. Roy, N. Salam, D. Hossein, S. Mondal, *Transition Met. Chem.* 37 (2012) 97.
- 43) M.J. Schultz, M.S. Sigman, *Tetrahedron* 62 (2006) 8227.
- 3) M. Arshadi, M. Ghiaci, *Appl. Catal. A: Gen.* 399 (2011) 75.
- 4) A. Bezaatpour, F. Shekh-Hasani, *J. Appl. Chem.* 10 (2016) 11.
- 5) L. Canali, D.C. Sherington, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 85.
- 6) C.D. Nunes, M. Pillinger, A. Valente, A.D. Lopez, I.S. Goncalves, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 1228.
- 7) M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour, *Appl. Clay Sci.* 38 (2007) 9.
- 8) M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 4732.
- 9) C. Li, H.D. Zhang, D.M. Jiang, Q.H. Yang, *Chem. Commun.* 6 (2007) 547.
- 10) M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, F. Ghorbani, H. Mahdavi, Z. Karamshahi, *J. Porous Mater.* 22 (2015) 261.
- 11) M. Hajjami, S. Rahmani, *J. Porous Mater.* 22 (2015) 1265.
- 12) M.A. Ali, A.H. Mirza, H.J.H.A. Bakar, P.V. Bernhardt, *Polyhedron* 30 (2011) 556.
- 13) S.H. Sumrra, A.H. Atif, M.N. Zafar, M. Khalid, M.N. Tahir, M.F. Nazar, M.A. Nadem, A.A.C. Braga, *J. Mol. Struct.* 1166 (2018) 110.
- 14) A.G.B. Dileepan, T.D. Prakash, A.G. Kumar, P.S. Rajam, V.V. Dhayabaran, R. Rajaram, *J. Photochem. Photobiol. B* 183 (2018) 191.
- 15) G. Mather, P.K. Sharma, S. Nain, *Curr. Bioact. Compd.* 14 (2018) 211.
- 16) M.A. Ali, H.J.H.A. Bakar, A.H. Mirza, S.J. Smith, L.R. Gahan, P.V. Bernhardt, *Polyhedron* 27 (2008) 71.
- 17) M.C. Rodriguez-Arguelles, S. Mosquera-Vazquez, P. Tournon-Touceda, J. Sanmartin-Matalobos, A.M. Garcia-Deibi, M. Belicchi-Ferrari, G. Pelosi, C. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 138.
- 18) M. Hajjami, Z. Yousofvand, *Catal. Lett.* 145 (2015) 1733.
- 19) S. Sobhani, F. Zarifi, *Chin. J. Catal.* 36 (2015) 555.
- 20) R. Antony, T.D. Manickam, P. Kollu, P.V. Chandrasekar, K. Karuppasamy, S. Balakumar, *RSC Adv.* 4 (2014) 24820.
- 21) S. Sobhani, S. Asadi, M. Salami, F. Zarifi, *J. Organomet. Chem.* 822 (2016) 154.
- 22) D. Chatterjee, A. Mitra, *J. Mol. Catal. A: Chem.*



- K. Ying, Chin. Chem. Lett. 23 (2012) 801.
- 47) A.R. Pourali, M. Tabaeian, S.M.R. Nazifi, Chin. Chem. Lett. 23 (2012) 21.
- 48) G.R. Najafi, Chin. Chem. Lett. 21 (2010) 1162.
- 49) F. Rajabi, B. Karimi, J. Mol. Catal. A: Chem. 232 (2005) 95.
- 8227.
- 44) M. Ghorbanlo, A.M. Alamoti, J. Porous Mater. (2016).
- 45) P. Wang, Z. Dong, Y. Lei, Y. Du, H. Li, H. Yang, Y. Nie, J. Ma, J. Porous Mater. 20 (2013) 277.
- 46) X.Y. Cheng, K.F. Li, Q.J. Wang, C.Y. Wang, T.