

نانو بلور سریم اکسید/آلومینا: کاتالیست کارآمد برای اکسایش الکل های بنزیلی

Nanocrystal CeO₂/Al₂O₃: An Efficient Catalyst for Oxidation of Benzyl alcohols

محمد رضا شوشی زاده*^۱ و پگاه معماری^۲

۱- گروه شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز
۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز

دریافت مقاله اسفند ۱۳۸۸، بازبینی مقاله اردیبهشت ۱۳۸۹، پذیرش مقاله خرداد ۱۳۸۹

چکیده: اکسایش الکل ها یکی از واکنش های مهم در سنتزهای آلی است. برخی از این واکنش ها می بایست تحت شرایط سخت از قبیل دما و فشار اکسیژن بالا انجام پذیرند. در بسیاری از موارد واکنش ها در حلال های نامطلوب برای محیط زیست انجام می شود. با توجه به این محدودیت ها علاقه به انجام واکنش های بی خطر اکسایش کاتالیستی الکل ها با استفاده از مولکول اکسیژن یا هوا به عنوان اکسید کننده در حلال وجود دارد. در ادامه پژوهش های ما در خصوص اکسایش مشتقات بنزیل الکل، مخلوطی از نانو بلور سریم اکسید و آلومینای خنثی را به عنوان کاتالیست کارآمد گزارش کرده ایم.

واژه های کلیدی: بنزیل الکل؛ اکسایش؛ نانو بلور سریم اکسید/آلومینا

مقدمه

نیز از حلال های ضد محیط زیستی مثل ترکیب های آلی کلردار (کلروفرم، کربن تتراکلرید و...) استفاده می شود، لذا، با توجه به این محدودیت ها، شیمی سبز و فرایندهای بی خطر اکسایش کاتالیست مورد توجه بسیاری قرار گرفت. به عنوان مثال الکل ها با استفاده از مولکول اکسیژن یا هوا به عنوان اکسید کننده سبز در حلال براحتی واکنش اکسایش را انجام می دهند [۱].

در ادامه پژوهش های ما در خصوص اکسایش کاتالیست، اکسایش بنزیل الکل ها را با استفاده از مخلوطی از نانو بلورهای سریم اکسید و آلومینای خنثی انجام دادیم [۲].

اکسایش الکل ها به آلدئیدها و کتون ها یکی از تحولات مهم در سنتزهای آلی است. به طور ویژه، اکسایش الکل های نوع اول به آلدئیدها با توجه به کاربرد وسیع آن ها در شیمی به عنوان حد واسط جایگاه ویژه ای را به خود اختصاص داده است. به طور معمول اکسایش الکل ها با استفاده از اکسیدکننده های معدنی از قبیل پتاسیم پرمنگنات، پتاسیم برمات و یا پتاسیم دی کرومات، باعث تولید مقدار زیادی از مواد زاید و خطرناک می شود. با توجه به اینکه برخی از واکنش های اکسایشی باید تحت شرایط سخت از قبیل دما و فشار بالا انجام شوند، هم چنین در بسیاری از موارد

سانتی گراد خشک شدند [۲۰].

تهیه نانو ذرات $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:

۰٫۳۱ گرم نانو بلور CeO_2 با ۰٫۶۹ گرم آلومینا مخلوط شده و در یک هاون بخوبی ساییده شد.

روش عمومی اکسایش

ابتدا ۱۰ mmol ۱۰ بنزیل الکل را در ۱۰ میلی لیتر سیکلوهاگزان در یک بالن ته گرد حل و ۱ گرم مخلوط نانوذره $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ به آن اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق تحت جریان هوا با همزن مغناطیسی به طور یکنواخت به هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله ی کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. پس از اتمام واکنش مخلوط حاصل به وسیله ی اتر (۳×۳۰ ml) استخراج و محلول های اتر استخراجی را جمع آوری و پس از خشک کردن با سدیم سولفات بدون آب، به وسیله ی روتاروی جدا شد. فراورده واکنش ها با بازده ۹۶-۸۰ درصد به دست آمد [۲۱].

اطلاعات طیفی:

Benzaldehyde:

IR (cm^{-1}): ۱۷۰۳ (C=O), ۲۷۳۷ - ۲۸۲۰ (-CHO)

$^1\text{H NMR } \delta(\text{ppm})$: ۱۰٫۰۲ (۱H, s), ۷٫۸۷ (۲H, m), ۷٫۶۴ - ۷٫۵۶

(۳H, m), ۷٫۰ (۴H, s).

p- nitrobenzaldehyde:

IR (cm^{-1}): ۱۷۰۶ (C=O), ۲۸۵۰ (-CHO)

$^1\text{H NMR } \delta(\text{ppm})$: ۱۰٫۱۸ (۱H, s), ۸٫۳۹ (۲H, d), ۸٫۱ (۲H, d)

p-tert-butylbenzaldehyde:

IR (cm^{-1}): ۱۶۹۶ (C=O), ۲۸۶۳ - ۲۹۳۴ (-CHO)

$^1\text{H NMR } \delta(\text{ppm})$: ۹٫۹۷ (۱H, s), ۷٫۸۱ (۲H, d), ۷٫۵۴ (۲H, d),

۱٫۳۴ (۹H, s).

p-tolualdehyde:

IR (cm^{-1}): ۱۷۱۳ (C=O), ۲۸۶۳ - ۲۹۳۷ (-CHO)

$^1\text{H NMR } \delta(\text{ppm})$: ۹٫۹۵ (۱H, s), ۷٫۷۶ (۲H, d), ۷٫۳۲ (۲H, d),

۲٫۴۲ (۳H, s).

2-furaldehyde:

در ضمن هیچ گزارشی در منابع کتابخانه ای مبنی بر استفاده از مخلوط نامبرده به عنوان کاتالیست برای اکسایش الکل ها در مجاورت هوا وجود ندارد. اکسایش انتخابی الکل ها به ترکیب های کربونیل دار راه بسیار جالبی برای سنتز فراورده و ترکیب های واسطه شیمیایی است [۳-۵]. به طور سنتی، سنتز در مجاورت مقدار زیادی حلال آلی فرار مثل اتانول، بنزن، پارازیلین و غیره با استوکیومتری اکسیدانت معدنی، به ویژه کروم انجام می شود [۶-۸]. به تازگی استفاده از کاتالیست برای اکسایش الکل ها با اکسیژن هوا علاقه بسیاری را به خود جلب کرده است [۹-۱۴]. اکسایش بنزیل الکل ها به وسیله ی کاتالیست های متفاوتی از جمله Au/CeO_2 [۱۵]، Au-Cu/SiO_2 [۱۶]، Ag/Ni [۱۷]، Al_2O_3 [۱۸]، NanoAu/Zeolite [۱۹]، انجام شده است.

بخش تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در این کار پژوهشی از فراورده های کمپانی Merck است.

دستگاه ها

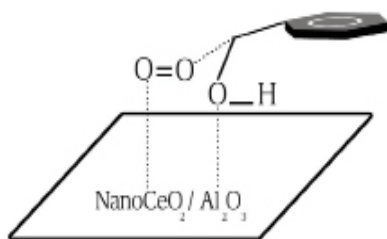
۱. طیف زیر قرمز به وسیله دستگاه FT-IR Varian shimadzu ۴۳۰۰ به صورت قرص جامد KBr ثبت شده است.

۲. طیف های $^1\text{H NMR}$ در حلال های استون دوتره و کلروفرم دوتره و DMSO دوتره به وسیله دستگاه FT-NMR AC ۴۰۰ MHz Bruker گرفته شده است.

تهیه نانو بلور CeO_2

در ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول سریم نیترات شش آبه ۰٫۰۸ مولار تهیه شد. به این منظور ۳٫۴۶ گرم از این نمک را در یک بالن ژوژه ۱۰۰ ml با مخلوط حلال آب - ایزوپروپانول با نسبت ۱:۱ حل و به حجم رسانده شد. سپس با هم زدن شدید محلول فوق به ۵۰۰ ml آمونیاک ۳ مولار اضافه و مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. بلورهای تشکیل شده سه بار با ایزوپروپانول شستشو و سانتریفوژ شده و در نهایت به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه

نظر به اینکه CeO_2 در حالت محلول باعث جذب اکسیژن از محیط شود، و با توجه به موثر بودن Al_2O_3 در واکنش اکسایشی الکل ها، از این ترکیب به عنوان سطح فعال در واکنش مورد استفاده قرار گرفت. لذا مطابق مکانیسم مربوط، اکسایش را به نحو موثری جلو می برد. با توجه به مکانیسم احتمالی مذکور (شکل ۳) Al_2O_3 می تواند بنزیل الکل ها را جذب و احتمال اکسایش آن ها را بالا ببرد.



شکل ۳ مکانیسم احتمالی اکسایش بنزیل الکل با $NanoCeO_2/Al_2O_3$

ابتدا بنزیل الکل به عنوان یک مدل از مواد اولیه مورد آزمایش قرار گرفت. باتوجه به عدم حلالیت مخلوط کاتالیست فوق در اکثر حلال ها واکنش به صورت هتروژن صورت پذیرفت، لذا می بایست حلال مناسب جهت واکنش از بین حلال های مرسوم انتخاب شوند. با توجه به نتیجه های دست آمده در جدول ۱ حلال سیکلوهگزان به عنوان حلال مناسب برای اکسایش الکل ها با اکسیژن هوا و درمجاورت CeO_2 در نظر گرفته شد. سپس مقدار مخلوط کاتالیستی در واکنش مشخص شد. به همین منظور درصدهای مولی متفاوتی از مخلوط کاتالیست تهیه و در واکنش به کار رفت.

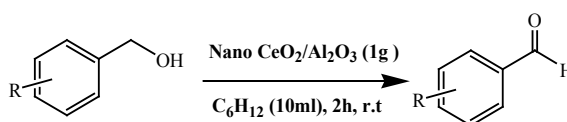
جدول ۱ اکسایش بنزیل الکل در حلال های متفاوت در دمای اتاق در مجاورت ۱۰٪ مولی از مخلوط کاتالیستی $NanoCeO_2/Al_2O_3$ در مجاورت هوا

ردیف	حلال	زمان واکنش (ساعت)	راندمان (%)	مراجع
۱	کلروبنزن	۸	۲۴	[۲۲]
۲	استونیتریل	۶	۴۵	[۲۲]
۳	سیکلوهگزان	۲	۹۶	-

IR (cm^{-1}): ۱۶۷۵ (C=O), ۲۸۱۳ - ۲۸۴۹ (-CHO)
 1H NMR δ (ppm): ۹,۶۶ (۱H, s), ۷,۷۳ (۱H, s), ۷,۲۹ (۱H, s), ۶,۶۳ (۱H, s).

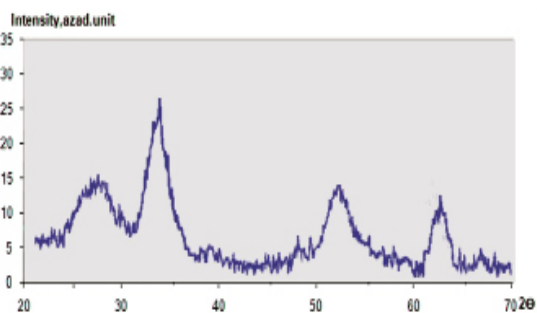
نتیجه ها و بحث

شرایط انجام واکنش اکسایش با استفاده از مخلوط نانو بلور Al_2O_3/CeO_2 در شکل ۱ آمده است.

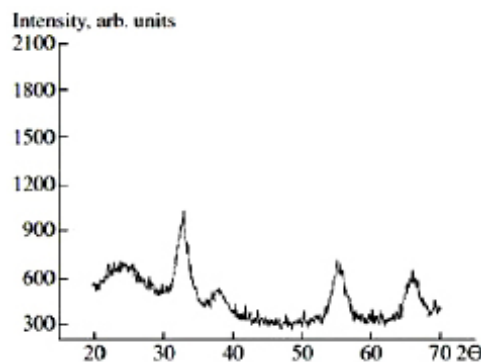


شکل ۱ شرایط انجام واکنش اکسایش

نانو بلورهای سریم اکسید مطابق دستور کار گزارش شده [۲۰]، تهیه شده و نانو ساختار بودن این ترکیب به وسیله ی مقایسه الگو XRD آن با نمونه مرجع مورد تایید قرار گرفت (شکل های ۲ و ۳).



شکل ۲ الگوی XRD نانوبلور CeO_2 تهیه شده



شکل ۳ الگوی XRD نانوبلور CeO_2 گزارش شده در مقاله

جدول ۲ اکسایش بنزیل الکل در مجاورت اکسیژن و مقدار های متفاوت کاتالیست

ردیف	بنزیل الکل (mmol)	NanoCeO _۳ /Al _۳ O _۳ (mmol)	زمان واکنش (ساعت)	راندمان (%)
۱	۱۰	۰/۱	۴	۳۰
۲	۱۰	۰/۵	۳/۵	۴۵
۳	۱۰	۱	۲	۹۶
۴	۱۰	۱/۵	۲	۹۰

* مخلوط کاتالیست شامل نانو بلورهای CeO_۳ و Al_۳O_۳ با نسبت ۳۰:۷۰ است.

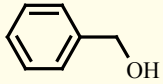
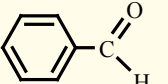
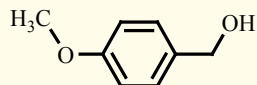
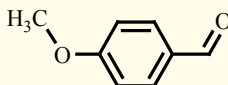
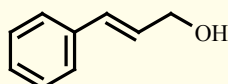
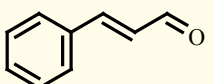
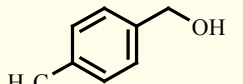
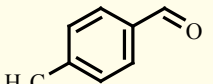
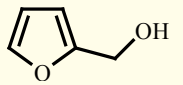
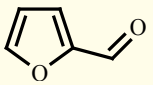
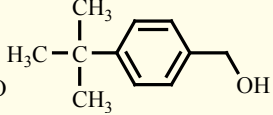
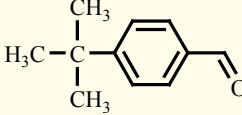
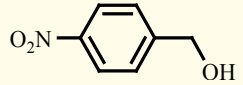
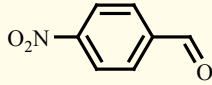
جدول ۳ اکسایش بنزیل الکل در وجود اکسیژن و کاتالیست های متفاوت

ردیف	کاتالیست	زمان واکنش (ساعت)	راندمان (%)	ملاحظات
۱	NanoAu/TiO _۲	۵	۸۵	[۲۳]
۲	Pd(OAc) _۲	۲	۷۶	[۲۴]
۳	Ag/Ni	۳	۹۳	[۱۷]
۴	Au-Cu/SiO _۲	۲	۷۴	[۶]
۵	NanoCeO _۳ /Al _۳ O _۳	۲	۹۶	-

متفاوت را با این شرایط انجام داده و نتیجه ها در جدول ۴ به دست آمد. شناسایی تمام فراورده ها به وسیله ی گرفتن نقطه ذوب و جوش، بررسی خواص طیفی آنها مثل IR انجام شد.

بهترین شرایط در یک میلی مول CeO_۳ در مخلوط کاتالیست NanoCeO_۳/Al_۳O_۳ است. با توجه به تعیین شرایط بهینه برای واکنش، اکسایش بنزیل الکل های

جدول ۴ اکسایش بنزیل الکل های متفاوت در مجاورت مخلوط کاتالیست NanoCeO_۳/Al_۳O_۳ و اکسیژن هوا

ردیف	ماده اولیه	فراورده	زمان (ساعت)	راندمان (%)	نقطه ی جوش و ذوب (گزارش شده) (°C)
۱			۲	۹۶	۱۷۷ (۱۷۹)
۲			۱/۵	۸۹	۲۴۵ (۲۴۷-۲۴۹)
۳			۲	۹۶	۱۲۴ (۱۲۷)
۴			۲	۸۵	۲۰۱ (۲۰۴)
۵			۲	۹۶	۱۶۰ (۱۶۲)
۶			۲	۸۳	۵۶ (۵۸-۶۰)
۷			۱۲	۶۱	۱۰۱ (۱۰۳-۱۰۶)

- [19] M. Zahmakiran, S. Ozkar., 2010, Mater. Chem. Phys. 121. 359-363.
- [20] V. V. Ivanov, F. Yu. Sharik, O. S. Polezhaeva, and Academician Yu. D. Tret'yakov Doklady chemistry, 2006, Vol. 411, Part 2, pp. 223-225.
- [21] Lionel Delaude and Pierre Laszlo. J. Org. Chem. 1996, 61, 6360 – 6370.
- [22] A. V. biradar, M. K. Dongare, S. B. Umbarkar, Tetrahedron. Lett., 2009, 50, 2885.
- [23] X. Wang, H. Kawanami., 2008, Appl. Catal. A: Gen. 349. 86-90.
- [24] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura., 1998, Tetrahedron. Lett. 39. 6011-6014.
- [25] T. Kawobata, Y. Shinozuka, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takaki, K. Takehira., 2005, J. Mol. Catal. A: Chem. 236. 206-215.
- [1] March, J., Smith, M., 2005, March, s Advanced Organic Chemistry : Reaction S, Mechanisms, and Structure, Fourth Edition, Wiley, part two.
- [2] Jose A. Rodrigues, Marcos Fernandez- Garcia, 2007, synthesis, Properties, and Applications of oxide Nanomaterials, A John Wiley & Sons INC, Publication, part V: Industrial/Technological Applications of oxide Nanomaterials, Chapter 14 – 22.
- [3] T. Mollat, A. Baiker., 2004, Chem. Rev. 104. 3037.
- [4] Z. Opre, J. D. Grunwaldt, M. Maciejewski, D. Ferri, T. Mallat, A. Baiker., 2005, J. Catal. 230. 406.
- [5] C. D. Pina, E. Falletta, M. Rossi., 2008, J. Catal. 260. 384.
- [6] G. Cainelli, G. Cardillo, 1984, Chromium oxidants in organic chemistry, Springer verlag, Berlin.
- [7] R. A. Shelaon, I. W. C. E. Ardnas, G. J. T. Brik, A. Dijkman., 2002, Acc. Chem. Res. 35. 774.
- [8] W. Dai, L. Ren, X. Yang, J. Xu, H. Li, H. He, K. Fan., 2004, J. Catal. 228. 80.
- [9] J. Shen, W. Shan, Y. Ahang, J. Du, H. Xu, K. Fan, W. Shen, Y. Tang., 2006, J. Catal. 237. 94.
- [10] R. Yamamoto, Y. Sawayama, H. Shibahara, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya., 2005. 234. 308.
- [11] D. Nakashima, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya., 2006, J. Mol. Catal. A. 259. 108.
- [12] A. N. Pestryakov, V. P. Petranovskii, A. Knopgericke., 2003, Catal. Commun. 4. 327.
- [13] A. N. Pestryakov, N. E. Bogdanchikova, A. Knop-Gericke., 2004, Catal. Today. 91. 49.
- [14] O. V. Magaev, A. S. Knyazev, O. V. Vodyankina, N. V. Dorofeeva, A. N. Salanov, A. I. Boronlin., 2008, Appl. Catal. Commun. 4. 327.
- [15] S. Miao, Z. Liu, Z. Miao, B. Han, K. Dig, G. An, Y. Xie., 2009, micropor. Mesopor. Mater. 117. 386-390.
- [16] C. D. Pina, E. Falletta, M. Rossi., 2008, J. Catal. 260. 384-386.
- [17] J. Mao, M. Deng, Q. Xue, L. Chen, Y. Lu., 2009, Catal. Commun. 10. 1376-1379.
- [18] Q. Tang, X. Gong, C. Wu, Y. Chen, A. Borgna, Y. Yang., 2009, Catal. Commun. 10. 1122-1126.

Nanocrystal-CeO₂/Al₂O₃: An Efficient Catalyst for Oxidation of Benzyl alcohols

Mohamad Reza Shushi Zadeh*¹ and Pegah Meamari²

1. Department of Medicinal Chemistry, College of Pharmacy, Ahvaz Jundishahpour University of Medical Science, Ahvaz, Iran

2. Islamic Azad University, Science and Research Branch, - Khoozestan, Iran

Received March 2010, Revised May 2010, Accepted May 2010

Abstract: Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones is one of the most important transformations in organic synthesis. Some of these reactions have to be performed under severe conditions, such as high temperature and high oxygen pressure. In many cases the reactions are carried out in environmentally undesired solvents, typically chlorinated hydrocarbons. Due to these limitations, there is significant interest for doing safe catalytic oxidation reaction of alcohols using molecular oxygen or air as an oxidant in the solvent. In continuation of our research works, we report a mixture of nanocrystal-CeO₂/Al₂O₃ as an efficient catalyst for oxidation of benzyl alcohol derivatives.

Keywords: Benzyl alcohol; Oxidation; Nanocrystal-CeO₂/Al₂O₃

*Corresponding author: E. mail: m.r.shushizadeh@gmail.com