

سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت زیرکونیم سالن محبوس در نانوقفس زئولیت Y آلومینیومزدایی شده بعنوان کاتالیست موثر در اکسیمه کردن

آلدهیدها

مریم موسوی فر* و سعیداله ناصری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۰۶

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۳/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۰۶

چکیده

کاتالیست زیرکونیم سالن محبوس شده در نانوقفس زئولیت آلومینیومزدایی شده Y به روش لیگاند قابل انعطاف سنتز شد. کاتالیست ناهمگن حاصله توسط روش‌های *FT-IR*، *EDS*، *UV-Vis*، *DRS*، *XRD* و *FESEM* شناسایی شد. مقدار کمپلکس زیرکونیم سالن در نانوقفس زئولیت برابر با ۰/۰۸۲ گرم کمپلکس بر یک گرم زئولیت بدست آمد. فعالیت کاتالیتیکی سیستم در فرایند اکسیمه کردن آلدهیدها در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار کاتالیست مورد استفاده برابر با ۰/۶ گرم زئولیت معادل با ۰/۴۹۲ گرم (معادل ۰/۱۴ میلی‌مول) کمپلکس زیرکونیم سالن بود. بازده محصولات ۶۰-۹۵ درصد و مدت زمان واکنش ۲۰-۳۰ دقیقه حاصل شد. علاوه، کاتالیست نسبت به آلدهیدهای خطی بصورت گزینش پذیر عمل می‌کند. این سیستم قابلیت بازیابی سه دوره را بدون از دست دادن فعالیت کاتالیتیکی از خود نشان داد.

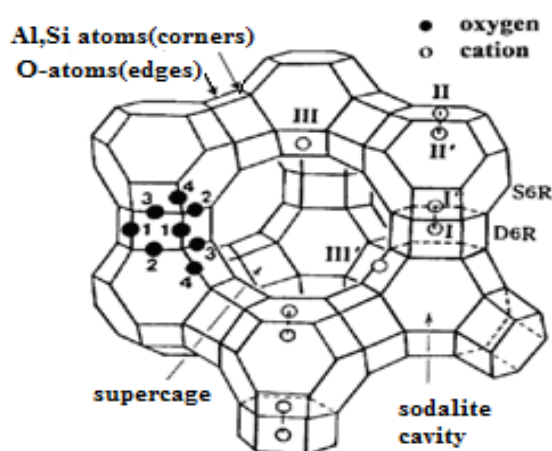
کلمات کلیدی: زیرکونیم سالن، زئولیت آلومینیومزدایی شده، روش لیگاند قابل انعطاف، کاتالیست ناهمگن، اکسیمه کردن آلدهیدها.

۱- مقدمه

اکسیمه‌ها بعنوان حدواسط‌های خوب در شیمی آلی و همچنین در سنتز مواد ضدقارچ، ضد باکتری و ضد میکروب استفاده می‌شوند [۱، ۲]. این ترکیبات با افزایش هیدروکسیل آمین هیدروکلراید به کربونیل‌ها سنتز می‌شوند و برای خالص‌سازی و شناسایی آلدهیدها و کتون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و مخلوطی از دو ایزومر Z و E را تولید می‌کنند که هر دو محصول از نظر بیولوژیکی فعال هستند. این محصولات با روش‌های شیمیایی شامل کروماتوگرافی و یا با تکنیک‌های تبلور مجدد جداسازی می‌شوند [۳].

چون سرعت واکنش مخلوط ایزومرها وابسته به دما هست، بنابراین کنترل دما در طول واکنش ضروری است [۴] اکسیمها به سبب داشتن خاصیت نوکلئوفیلی، بطور وسیعی در سنتز ترکیبات نیتروژن دار شامل آمیدها [۵]، نیترونها [۶]، نیتریلها [۷] و نیتریلها اکسیدها [۸] و اکسیمهای α -سولفونیل کایرال [۹] مورد استفاده قرار می گیرند.

روش های متعددی برای سنتز Z-اکسیمها با استفاده از پتاسیم کربنات گزارش شده است [۱۰]. توسعه کاتالیستهای موثر و متنوع برای اکسایش انتخابی آلدهیدها به اکسیمها حوزه تحقیقاتی رو به رشد است و بنابراین، بهبود بیشتر برای عملکرد بهتر و ملایم تر شرایط واکنش مورد نیاز است. پلی اکسومتالاتها، بعنوان کاتالیستهای اسید برونستد در تهیه اکسیمها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱، ۱۲]. بعلاوه، هتروپلی اسید ساپورت شده بر روی بسترهای مختلف در تهیه اکسیمها استفاده شده است [۴، ۱۳-۱۸]. در تمام این روشها احتمال جدا شدن کاتالیست از روی بستر^۱ وجود دارد. بنابراین، برای غلبه بر این مشکل، کاتالیست را داخل منافذ زئولیت کپسوله می کنند. زئولیتها آلومینوسیلیکاتهای بلوری هستند که از واحدهای SiO_4 و AlO_4^- چهاروجهی متصل به پل های اکسیژن تشکیل شده و قفس های دوبعدی و سه بعدی که شامل قفس های سودالیت، بتا و ابرقفس می باشند تشکیل داده اند. کاتیونها در ساختار زئولیت در موقعیت I، II و III قرار می گیرند و با توجه به اندازه کمپلکس، آنها درون ابرقفس قرار گرفته و کپسوله می شوند شکل ۱ [۱۹].



شکل ۱- ساختار زئولیت فوژاسیت [۱۹]

از جمله روش های کپسوله کردن می توان روش سنتز زئولیت^۲، روش سنتز قالب^۳ و روش لیگاند قابل انعطاف^۴ را نام برد [۲۰]. در همه این روشها کاتالیست درون ابرقفس زئولیت سنتز می شود در نتیجه احتمال خارج شدن آن از منافذ ورودی که قطر

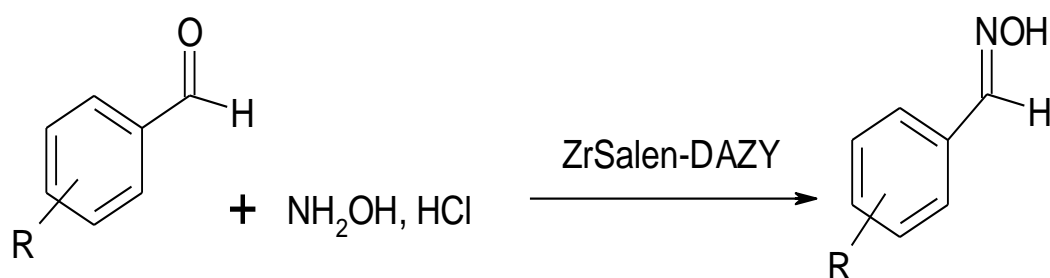
¹ Leaching

² Zeolite Synthesis Method

³ Template Synthesis

⁴ Flexible Ligand

کمتری نسبت به ابرقفس دارند کاهش یافته و در نتیجه احتمال جدا شدن کاهش می‌یابد. زئولیت‌ها به خاطر ساختار حفره‌مانند خود بیشتر در فرایند حذف یون‌های سنگین و مواد آلاینده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۱-۲۳]. ما اخیراً متالو پورفیرین کپسوله شده در درون نانوقفس زئولیت را به روش سنتز زئولیت تهیه کرده و در واکنش اکسیمه کردن آلدهیدها مورد استفاده قرار دادیم [۲۴]. در کار تحقیقاتی حاضر که برای اولین بار انجام شد زیرکونیم سالن داخل زئولیت آلومینیوم‌زدایی شده سنتز شد. زئولیت با توجه به بار منفی که دارد تا اندازه‌ای خاصیت بازی دارد و ممکن است کاتیون زیرکونیم $+4$ با خاصیت اسید لوئیس داخل زئولیت هیدرولیز شود. برای جلوگیری از هیدرولیز شدن زئولیت را آلومینیوم‌زدایی می‌کنند. بعلاوه، در اثر آلومینیوم‌زدایی، ساختار مزوپروس تشکیل شده و تشکیل کمپلکس بسهولت انجام می‌شود [۲۵]. سپس کمپلکس به روش لیگاند قابل انعطاف سنتز و فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست حاصله در اکسیمه کردن آلدهیدهای خطی و آروماتیک مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱).



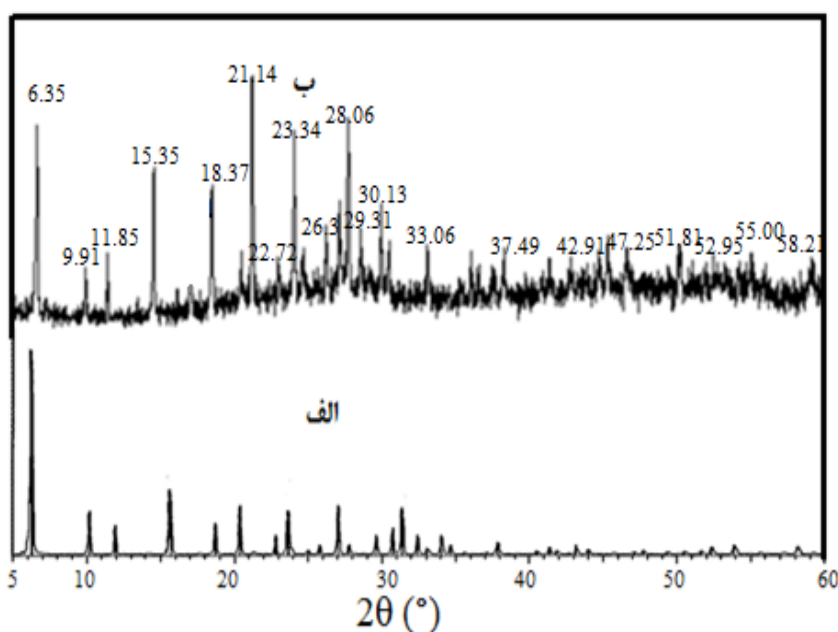
شکل ۱-۲ اکسیمه کردن آلدهیدها در حضور کاتالیست زیرکونیم پورفیرین محبوس شده در زئولیت

۲- بحث و نتیجه گیری

۲-۱- تهیه و شناسایی کاتالیست زیرکونیم پورفیرین محبوس در زئولیت Y آلومینیوم‌زدایی شده (ZrSalen-DAZY)

زئولیت Y به روش شیمیایی با استفاده از EDTA مطابق با فرایندهای گزارش شده آلومینیوم‌زدایی شد [۲۵]. در این روش EDTA باید به آرامی و با سرعت کملاً یکنواخت اضافه شود در غیر این صورت تغییر در سرعت افزایش EDTA باعث تخریب ساختار زئولیت خواهد شد. بعلاوه، مقدار EDTA مورد استفاده هم باید کنترل شود تا ساختار زئولیت حفظ شود. سنتز زیرکونیم محبوس شده در داخل نانوقفس زئولیت به روش سنتز لیگاند قابل انعطاف انجام شد [۲۰]. در این روش، لیگاند یک گونه انعطاف‌پذیر است ولی پس از کمپلکس شدن با یون فلزی، خیلی سخت و سفت شده و انعطاف‌پذیری خود را از دست داده و در نتیجه نمی‌تواند از منافذ زئولیت خارج شده در نتیجه در نانوقفس زئولیت بدام می‌افتد. در اثر سنتز کمپلکس زیرکونیم درون ابرقفس زئولیت، رنگ کاتالیست حاصله تغییر کرد و پس از استخراج با سوکسله رنگ آن تغییر نکرد که نشان می‌دهد کمپلکس

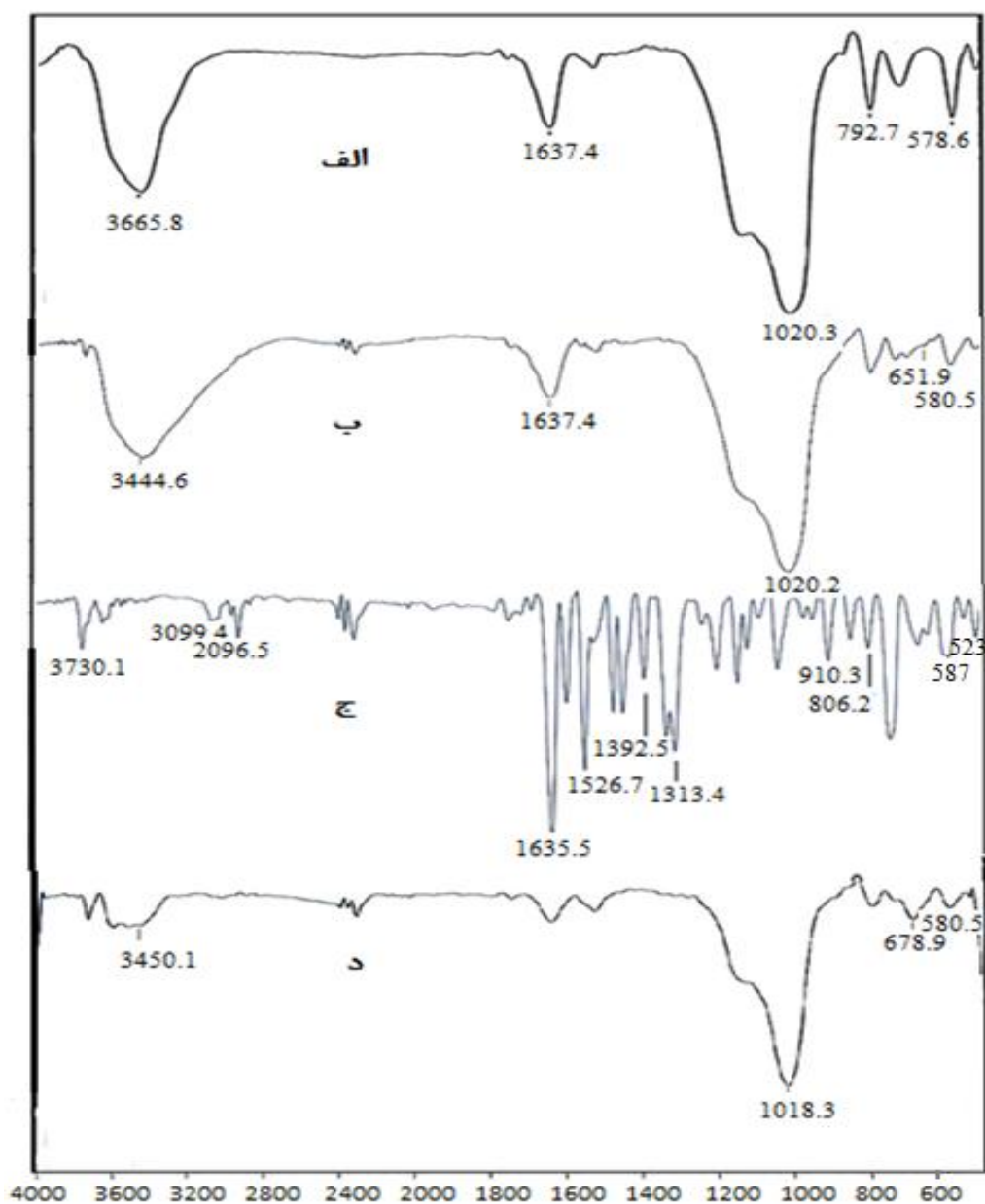
در درون ابر قفس زئولیت و نه بر روی آن قرار گرفته است. نتایج ICP نیز حضور زیرکونیم را در منافذ زئولیت تایید کرد و مقدار کمپلکس بر اساس مقدار زیرکونیم موجود در نانوقفس زئولیت برابر با ۰/۰۸۲ گرم کمپلکس بر گرم زئولیت بدست آمد. شکل ۲ الگوی پراش اشعه X کمپلکس Zr(Salen)/Y را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه X کمپلکس محبوس شده مشابه با زئولیت اولیه است که نشان می‌دهد در اثر تشکیل کمپلکس درون نانوقفس، ساختار زئولیت بدون تغییر باقی مانده است. بعلاوه، پیک‌های مربوط به کمپلکس در الگوی پراش ظاهر نشده است که می‌توان نتیجه گرفت کمپلکس به صورت ذرات ریز در نانوقفس زئولیت پراکنده شده است. بازتاب‌ها در نواحی (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۳۳۱) مربوط به موقعیت کاتیون در موقعیت I، II و III می‌باشد که با تغییر کاتیون شدت این پیک‌ها نسبت بهم جابجا می‌شود. بر اساس تشکیل کمپلکس زیرکونیم سالن درون نانوقفس زئولیت، ترتیب شدت‌های نسبی از (۳۱۱) > (۲۲۰) > (۳۳۱) به (۳۳۱) > (۳۱۱) > (۲۲۰) تغییر می‌کند که تاییدی بر جایگزینی یون‌های زیرکونیم در موقعیت یون‌های سدیم می‌باشد [۲۶].



شکل ۳- الگوهای پراش اشعه ایکس الف- زئولیت آلومینیوم‌زدایی شده و ب- ZrSalen-DAZY

طیف FT-IR نیز شواهدی را برای تشکیل ZrSalen درون نانوقفس زئولیت نشان می‌دهد. طیف FT-IR در شکل ۴ آورده شده است. پیک مشاهده شده در ناحیه $1200-500 \text{ cm}^{-1}$ و 1637 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی واحدهای $(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4$ و ملکول‌های آب هیدروکسیل موجود در شبکه زئولیت می‌باشد. بعلاوه، باند در ناحیه $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ملکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل زئولیت می‌باشد. برای تایید اینکه آیا کمپلکس در منافذ زئولیت تشکیل شده طیف ZrSalen FT-IR برای مقایسه آورده شد. نتایج نشان داد که شدت پیک‌های ZrSalen ضعیف است که علت آن مربوط به مقدار بارگیری کم آن داخل زئولیت هست، بعلاوه، برخی از پیک‌ها توسط پیک‌های زئولیت پوشانده شده است. با این حال،

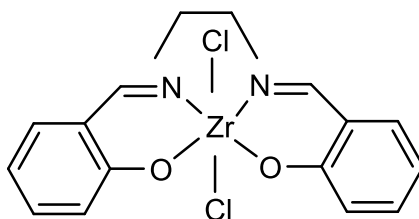
پیک‌هایی در نواحی 2900 cm^{-1} و $1500\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ بترتیب مربوط به ارتعاشات C-H، C-C و C-N کمپلکس می‌باشد. بعلاوه، باندهای مربوط به Zr-O و Zr-N در ناحیه 500 cm^{-1} (ناحیه اثر انگشت) قرار دارد که در این شکل‌ها بطور کامل نشان داده نشده است [۲۷].



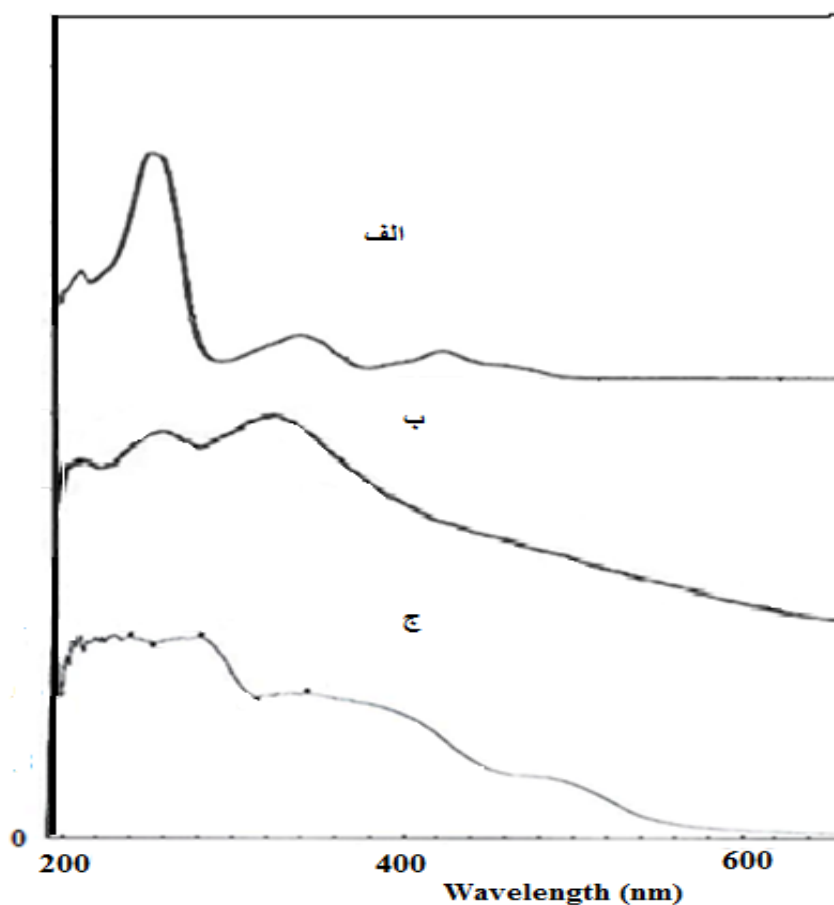
شکل ۴- FT-IR (الف) زئولیت آلومینیوم‌زدایی شده، (ب) Zr-Y، (ج) کمپلکس زیرکونیم سالن و (د) کانالیست ZrSalen-DAZY

شکل ۵ ساختار کمپلکس زیرکونیم سالن را نشان می‌دهد. طیف جذبی لیگاند سالن در منطقه $200\text{--}400$ نانومتر باندهای جذب شدیدی را به نمایش می‌گذارد. این باندهای جذب، به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ مربوط می‌شود. باندهای جذب ناحیه $210\text{--}300$ نانومتر مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ناشی از حلقه‌های آروماتیک است و باندهای جذب ناحیه $300\text{--}450$ نانومتر شامل انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$

و $n \rightarrow \pi^*$ ناشی از گروه‌های $C=N$ می‌باشد (شکل ۵ الف). باند مربوط به $n \rightarrow \pi^*$ در اثر کمپلکس شدن لیگاند سالن با زیرکونیم به سبب کئوردینه شدن جفت الکترون‌های نیتروژن از بین رفته است. در مقابل باند جدیدی با اندکی جابجایی در نواحی ۴۰۰ نانومتر در طیف مشاهده شده است که مربوط به انتقال بار از $O^{2-}(2p) \rightarrow Zr^{4+}(4d)$ (LMCT) می‌باشد که در هر دو طیف کمپلکس زیرکونیم سالن و زیرکونیم سالن محبوس در زئولیت آلومینیوم‌زدایی شده وجود دارد و تشکیل متالو کمپلکس را داخل نانوقفس اثبات می‌کند (شکل ۶ ب و ج) [۲۸، ۲۹]. البته جابجایی در موقعیت پیک‌ها را می‌توان به فشار حلقه مربوط به نانوقفس ارتباط داد (شکل ۶).

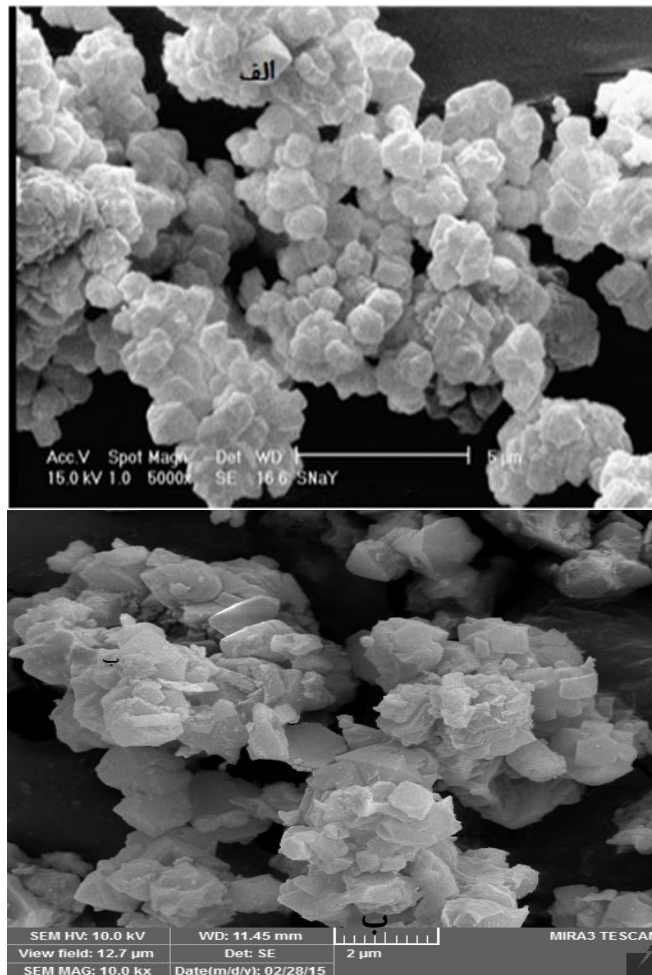


شکل ۵- ساختار زیرکونیم سالن



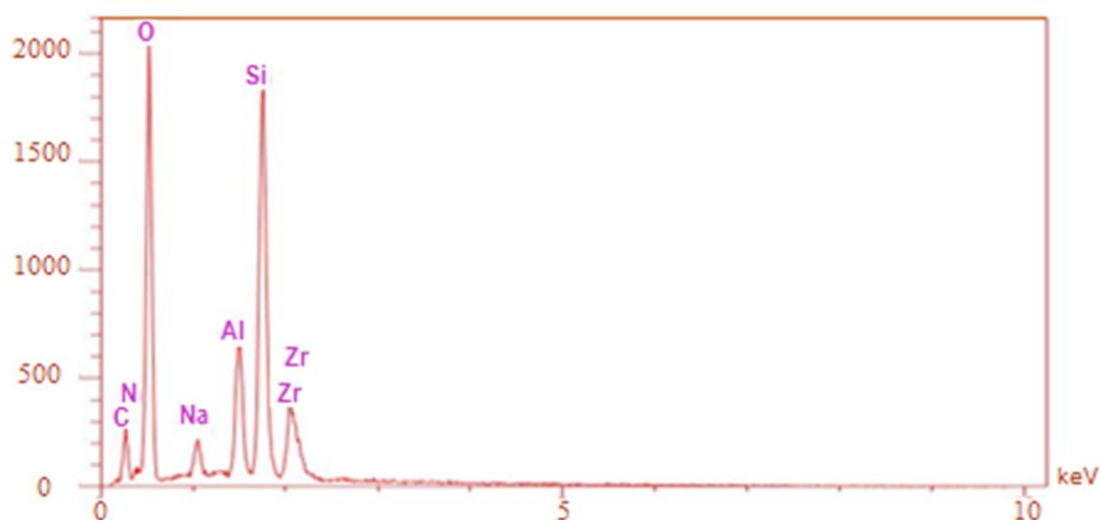
شکل ۶- طیف UV-Vis الف- لیگاند سالن، ب- کمپلکس زیرکونیم سالن و ج- طیف UV جامد ZrSalen-DAZY (DRS)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) زئولیت Y و کاتالیست ZrSalen-DAZY نشان می‌دهد در اثر قرار گیری کمپلکس درون زئولیت مورفولوژی سطح زئولیت بدون تغییر باقی مانده است (شکل ۷). پس می‌توان نتیجه گرفت که کمپلکس در منافذ زئولیت سنتز شده است نه بر روی سطح آن.



شکل ۷- تصاویر FESEM الف- زئولیت Y و ب- کاتالیست ZrSalen-DAZY

از طرفی، شکل ۸ آنالیز FESEM-EDS کاتالیست ZrSalen-DAZY حضور عنصر زیرکونیم را نشان می‌دهد و تشکیل متالو کمپلکس را در منافذ زئولیت تایید می‌کند.



شکل ۸- آنالیز EDS کاتالیست ZrSalen-DAZY

۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست‌های تهیه شده در فرآیند اکسیم کردن آلدهیدها

۲-۲-۱- بررسی اثر دما در فرآیند اکسیم کردن آلدهیدها توسط کاتالیست تهیه شده

واکنش اکسیمه کردن بوتیرآلدهید به عنوان سوبسترای مدل در حضور کاتالیست ZrSalen-DAZY در حلال اتانول و در دماهای متفاوت مطابق با جدول ۱ مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد. همانطور که از جدول ۱ برمی آید افزایش دما تاثیر چندانی بر روی بازده واکنش ندارد در نتیجه واکنش در دمای اتاق انجام شد. نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- اثر دما روی بازده اکسیمه کردن بوتیرآلدهید^۱

بازده (%) ^۲	زمان (ساعت)	دما (درجه سانتیگراد)
۷۰	۳	دمای اتاق
۷۵	۳	۷۰
۷۵	۳	۹۰

۱- کاتالیست ۰/۶ گرم، اتانول ۵ میلی لیتر، بوتیرآلدهید ۱ میلی مول و ۱/۲ میلی مول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید

۲- بازده جداسازی شده

۲-۲-۲- اثر مقدار کاتالیست

واکنش کاتالیستی اکسیمه کردن بوتیرآلدهید به عنوان سوبسترای مدل در حضور کاتالیست ZrSalen-DAZY با مقدارهای متفاوت کاتالیست انجام شد. چون بازده واکنش برای ۰/۶ و ۰/۸ گرم کاتالیست ZrSalen-DAZY تفاوت چندانی وجود نداشت و از طرفی مقدار کاتالیست مورد استفاده هم کمتر بود بنابراین مقدار بهینه کاتالیست ۰/۶ گرم معادل با ۰/۰۴۹۲ گرم زیرکونیم سالن انتخاب شد.

جدول ۲- اثر مقدار کاتالیست بر روی بازده اکسیمه کردن بوتیرآلدهید^۱

بازده (%) ^۲	زمان (ساعت)	کاتالیست (گرم)
۱۰	۳	۰/۲
۴۰	۳	۰/۴
۷۰	۳	۰/۶
۷۵	۳	۰/۸

۱- اتانول ۵ میلی لیتر، بوتیرآلدهید ۱ میلی مول ۱/۲ میلی مول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید و دمای اتاق
۲- بازده جداسازی شده

۲-۲-۳- فرایند اکسیمه کردن آلدهیدها در حضور کاتالیست ZrSalen-DAZY

تحت شرایط بهینه واکنش، طیف گسترده‌ای از آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در حضور کاتالیست ZrSalen-DAZY و در دمای اتاق برای حصول Z-آلدوکسیم‌های مربوطه واکنش دادند. نتایج نشان داد که ماهیت استخلاف اثر مشخصی بر روی بازده محصول ندارد. در همه حالات، Z-آلدوکسیم با گزینش پذیری ۱۰۰٪ حاصل شد و محصول جانبی تشکیل نشد. محصولات با مقایسه با نقاط ذوب آن‌ها و جابجایی شیمیایی ¹H NMR شناسایی شدند. بعلاوه، کاتالیست گزینش پذیری را نسبت به آلدهیدهای خطی نشان داد. نتایج نشان داد که با افزایش طول زنجیر، بازده واکنش کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که ساختار ژئولیت به طول زنجیر حساس است. به نظر می‌رسد که با افزایش طول زنجیر، تحرک ملکول کم شده و نفوذ به منافذ ژئولیت کاهش می‌یابد در نتیجه دسترسی به سایت فعال کم شده و بازده واکنش کاهش می‌یابد.

۳- روش تجربی

۳-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

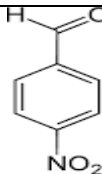
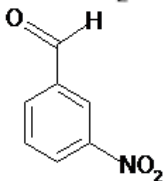
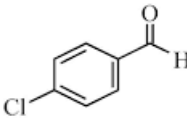
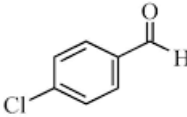
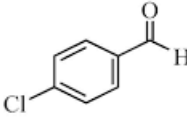
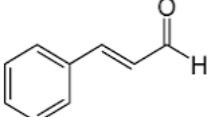
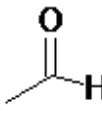
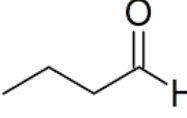
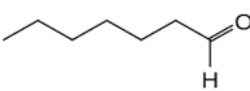
ژئولیت NaY از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شد. همه حلال‌ها و واکنشگرها از شرکت مرک، فلوکا و سیگما-آلدریچ خریداری شدند و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. تمام واکنش‌ها در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفتند.

طیف‌های FT-IR بصورت قرص KBr با استفاده از دستگاه شیمادزو مدل 8400s محصول ژاپن در محدوده 4000 cm^{-1} - 400 ثبت شده‌اند. برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس بروکر D8 advance با منبع تابش $K\alpha$ مس در طول موج $1/54$ انگسترم با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، شدت جریان ۳۰ میلی-آمپر در گستره زاویه پراش (۲θ) ۵-۶۰ درجه و در دمای محیط، استفاده شده است.

طیف‌های FESEM با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل نشر میدانی FEG-SEM، MIRA3 ساخت کمپانی Tescan کشور چک ثبت شده‌اند. از دستگاه اتوکلاو سفارشی جهت تهیه ژئولیت استفاده شد. طیف ¹H NMR با استفاده از دستگاه اسپکترومتر مدل بروکر-آرانس AQS با قدرت ۵۰۰ مگاهرتز ثبت شد.

آزمایشات کروماتوگرافی گازی GC با استفاده از دستگاه شیمادزو GC-16A و با استفاده از ستون پر شده با سیلیکون DC-200 یا Carbowax 20 m انجام شد. در این آزمایشات n-دکان به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد. نیتروژن به عنوان گاز حامل و دتکتور FID انتخاب شد.

جدول ۳- اکسیمه کردن آلدهیدها با هیدروکسیل آمین هیدروکلراید کاتالیز شده با کاتالیست ZrSalen-DAZY تحت شرایط همزدن مغناطیسی^۱

ردیف	سوبسترا	زمان	بازده (%) ^۲	نقطه ذوب/ نقطه جوش		جابجایی شیمیایی
				مشاهده شده	گزارش شده	
۱		۱۸۰	۷۰	۱۲۳	[۴] ۱۲۶-۱۲۸	۸/۱۶
۲		۱۸۰	۷۵	۱۲۰	[۴] ۱۲۱	۸/۲۱
۳		۱۸۰	۸۰	۱۴۶	[۱۱] ۱۴۶	۸/۱۱
۴		۱۸۰	۷۰	۱۴۵	[۱۱] ۱۴۶	۸/۱۱
۵		۱۸۰	۶۵	۱۴۲	[۱۱] ۱۴۶	۸/۱۱
۶		۱۸۰	۸۰	۱۱۹	[۳۰] ۱۱۵-۱۲۰	۶/۸۴
۷		۲۰	۹۵	۴۸	[۳۱] ۴۷	۶/۹۲
۸		۱۸۰	۷۵	۱۱۸	[۳۱] ۱۱۵	۶/۷۲
۹		۲۰۰	۶۰	۱۵۰	[۳۲] ۱۵۲	۶/۷۳

^۱آلدهید ۱ میلی مول، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۱/۲ میلی مول، کاتالیست ۰/۶ گرم، اتانول ۵ میلی لیتر و دمای ۳۱۳ کلین

^۲ بازده جداسازی شده

۱- دور اول بازیابی

۲- دور دوم بازیابی

۳-۲- روش عمومی سنتز زیرکونیوم سالن محبوس در زئولیت

به منظور تهیه کاتالیست مورد نظر، ابتدا زئولیت NaY به روش شیمیایی با استفاده از EDTA آلومینیومزدایی شد. در این روش مقدار، سرعت و زمان اضافه کردن EDTA باید بطور دقیق کنترل شود تا مانع از آمورف شدن زئولیت شود [۲۵].

۳-۲-۱- تهیه زیرکونیوم سالن کلراید

ابتدا مقدار ۱ میلی مول (۰/۳۰۵۲۲ گرم) زیرکونیوم کلرید در ۳۲ میلی لیتر متانول حل شد. سپس مقدار ۱ میلی مول (۰/۲۶۸۱۳ گرم) از لیگاند سالن در ۳۲ میلی لیتر متانول حل شد. در مرحله بعد محلول لیگاند قطره قطره به محلول نمک فلز در حال رفلاکس اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد و تحت همزدن مغناطیسی، رفلاکس شد. در آخر محلول سرد شده و کمپلکس مایل به زرد رنگ به دست آمده بعد از جداسازی و چندین مرحله شستشو با متانول، در آون خشک گردید. طیف FT-IR این ترکیب برای مقایسه با کمپلکس محبوس شده آورده شده است.

۳-۲-۲- تهیه زیرکونیوم مبادله یونی شده با زئولیت Y آلومینیومزدایی شده

زیرکونیوم به روش مبادله یون جایگزین کاتیون سدیم خارج ساختار زئولیت آلومینیومزدایی شد (Zr/Y). در این روش ۱ گرم زئولیت آلومینیومزدایی شده به محلول ۰/۳ گرم زیرکونیوم کلرید چهار آبه در ۲۵ میلی لیتر اتانول اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفت و سپس رسوب حاصله صاف شد و پس از آن چندین بار با آب مقطر داغ شستشو داده شد. در مرحله آخر، جامد صاف شده در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت در آون خشک گردید. محصول جامد سفید رنگ Zr/Y به دست آمد.

۳-۲-۳- کاتالیست زیرکونیوم سالن محبوس شده در زئولیت آلومینیومزدایی شده ZrSalen/DAZY

لیگاند سالن با استفاده از روش گزارش شده در مقاله سنتز شد [۲۰]. از روش لیگاند انعطاف پذیر برای محبوس کردن کمپلکس های شیف باز زیرکونیوم سالن در حفرات زئولیت Y استفاده شد. در واکنش نوعی، ابتدا بر روی ۱ گرم Zr/Y در یک بالن، مقدار ۳ گرم لیگاند سالن سنتز شده اضافه شده و سپس مخلوط واکنش بمدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد و تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفت. ماده جامد حاصله با حلال های متانول، اتانول و استون تحت استخراج سوکسله قرار گرفت تا لیگاندهای واکنش نداده شسته شود. در مرحله بعد، به منظور حذف کاتیون های واکنش نداده موجود در حفرات زئولیت، نمونه با محلول آبکی ۰/۱ مولار NaCl به مدت ۵ ساعت تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت رسوب نارنجی رنگ به دست آمده بعد از جداسازی و چندین مرحله شستشو با آب مقطر داغ، در آون خشک گردید.

۳-۳- ارزیابی فعالیت کاتالیتیکی ZrSalen/DAZY در فرایند اکسیم کردن آلدهیدها

در فرایند نوعی، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید (۱/۲ میلی مول)، آلدهیدها (۱ میلی مول)، ۰/۶ گرم کاتالیست معادل با ۰/۴۹۲ گرم (برابر ۰/۱۴ میلی مول) زیرکونیم سالن و ۵ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال مخلوط شده و تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش با TLC یا GC دنبال شد. بعد از کامل شدن واکنش، کاتالیست صاف شده و با اتانول شستشو داده شد. به محلول زیر صافی، سدیم بی کربنات ۱۰٪ اضافه شد و ماده آلی توسط دی اتیل اتر استخراج شد. ماده آلی خشک شد و با استفاده از اتانول برای حصول محصولات خالص، تبلور مجدد یافت. ترکیبات حاصله با استفاده از نقاط ذوب و جابجایی شیمیایی $^1\text{H NMR}$ شناسایی شد. در ادامه داده های NMR برای برخی از نمونه ها آورده شده است.

4-Nitrobenzaldehyde oxime (light yellow solid, 70% yield): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.76-7.78(q, 2H), 8.22(s, 1H), 8.25-8.28(q, 2H).

3-Nitrobenzaldehyde oxime (light yellow solid, 75% yield): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-\delta$ 6): δ 7.71 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.05-8.06 (m, 1H), 8.21-8.24 (m, 1H), 8.34(s, 1H), 8.42(s, 1H), 11.66(s, 1H).

4-Chlorobenzaldehyde oxime (white solid, 80% yield): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-\delta$ 6): δ 7.45-7.48 (m, 2H), 7.60-7.63(q, 2H), 8.16(s, 1H), 11.38 (s, 1H)

Butyraldehyde oxime (colourless liquid, 75% yield): $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.97 (t, 3H), 1.52 (m, 2H), 2.06-2.50 (m, 2H), 6.728 (t, 1H), 9.3 (s, 1H).

۴- نتیجه گیری

ژئولیت Y به روش شیمیایی توسط EDTA آلومینیوم زدایی شد. در اثر این عمل نه تنها ژئولیت خاصیت اسیدی پیدا کرده بلکه قطر حفرات افزایش یافته و کمپلکس داخل ژئولیت به راحتی تشکیل می شود. کاتالیست ZrSalen داخل نانوقفس ژئولیت آلومینیوم زدایی شده Y به روش لیگاند قابل انعطاف سنتز شده و کاتالیست حاصله توسط تکنیک های XRD, DRS, EDS, FT-IR و FESEM شناسایی شد. مقدار کمپلکس زیرکونیم سالن برابر با ۰/۰۸۲ گرم بر گرم ژئولیت بدست آمد و فعالیت کاتالیستی آن در واکنش اکسیمه کردن آلدهیدها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیست نسبت به اکسیمه کردن آلدهیدهای خطی بصورت گزینش پذیر عمل می کند و با افزایش طول زنجیر، بازده کاهش و زمان واکنش افزایش می یابد. می توان نتیجه گرفت با افزایش طول زنجیر و افزایش جرم، تحرک کاهش یافته، دسترسی به سایت فعال کاسته و در نتیجه بازده واکنش کاهش می یابد. بعلاوه، این کاتالیست توانایی بازیابی را بدون از دست دادن فعالیت کاتالیتیکی از خود نشان می دهد. بعلاوه شرایط بهینه و بیشترین فعالیت کاتالیستی برای اکسیمه کردن آلدهیدها برابر با ۰/۶ گرم کاتالیست، ۱/۲ میلی مول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید و دمای اتاق حاصل شد.

۵- مراجع

- [1] G. Roman, E. Comanita, B. Comanita, *Tetrahedron*, **58** (2002) 1617.
- [2] X. Xu, T. Henninger, D. Abbanat, K. Bush, B. Foleno, J. Hilliard, M. Macielag, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **15** (2005) 883.
- [3] R.A. Sheldon, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1** (1996) 101.
- [4] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, M. Moosavifar, *Applied Catalysis A: General*, **358** (2009) 157.
- [5] J.-J. Xia, G.-W. Wang, *Molecules*, **12** (2007) 231.
- [6] E.F. Schoenewaldt, R.B. Kinnel, D. Paul, *The Journal of Organic Chemistry*, **33** (1968) 4270.
- [7] M.H. Sarvari, *Synthesis*, **2005** (2005) 787.
- [8] K.-C. Liu, B.R. Shelton, R.K. Howe, *The Journal of Organic Chemistry*, **45** (1980) 3916.
- [9] H. Eshghi, Z. Gordi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **180** (2005) 1553.
- [10] H. Sharghi, M.H. Sarvari, *Synlett*, **2001** (2001) 0099.
- [11] H. Eshghi, M.H. Alizadeh, E. Davamdar, *Journal of the Korean Chemical Society*, **52** (2008) 52.
- [12] R. Fazaeli, S. Tangestaninejad, H. Aliyan, *Catalysis Communications*, **8** (2007) 205.
- [13] M. Li, J. Shen, X. Ge, X. Chen, *Applied Catalysis A: General*, **206** (2001) 161.
- [14] A. Ivanov, T. Vasina, V. Nissenbaum, L. Kustov, M. Timofeeva, J. Houzvicka, *Applied Catalysis A: General*, **259** (2004) 65.
- [15] S. Anandan, S.Y. Ryu, W. Cho, M. Yoon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **195** (2003) 201.
- [16] B.R. Jermy, A. Pandurangan, *Applied Catalysis A: General*, **295** (2005) 185.
- [17] J. Haber, K. Pamin, J. Połtowicz, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **224** (2004) 153.
- [18] H. Firouzabadi, A. Jafari, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **2** (2005) 85.
- [19] P. Jacobs, E.M. Flanigen, J. Jansen, H. van Bekkum, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier, 2001.
- [20] M. Moosavifar, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **377** (2013) 92.
- [۲۱] سادات حسینی، سید صاحب، دانشگاه سمنان، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۱۱ (۱۳۹۵) ص ۳۹.
- [۲۲] رحمانی، ماشالله، دانشگاه سمنان، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۱۱ (۱۳۹۵) ص ۸۳.
- [۲۳] صادقی، میثم، دانشگاه سمنان، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۷ (۱۳۹۱) ص ۷۷.
- [24] M. Moosavifar, S. Naseri, *Comptes Rendus Chimie*, (2016).
- [25] M. Moosavifar, A. Alemi, M.R. Marefat, N. Nouruzi, H. Mahmoodi, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **11** (2014) 1561.
- [26] G. Li, L. Chen, J. Bao, T. Li, F. Mei, *Applied Catalysis A: General*, **346** (2008) 134.
- [27] A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A.T. Bell, *Journal of Catalysis*, **177** (1998) 343.

-
- [28] J. Połtowicz, K. Pamin, E. Tabor, J. Haber, A. Adamski, Z. Sojka, *Applied Catalysis A: General*, **299** (2006) 235.
- [29] P. Chen, B. Fan, M. Song, C. Jin, J. Ma, R. Li, *Catalysis Communications*, **7** (2006) 969.
- [30] B. Bugenhagen, N. Al Soom, Y. Al Jasem, T. Thiemann, *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, **71** (2015) o1063.
- [31] V.V. Patil, E.M. Gayakwad, G.S. Shankarling, *New Journal of Chemistry*, **39** (2015) 6677.
- [32] P. Mikesell, M. Schwaebe, M. DiMare, R.D. Little, *Acta Chemica Scandinavica*, **53** (1999) 792.