

نانوکلاستر پلی اکسو مولیبدات $[(NH_4)_{12}[Mo_36(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}]$ به عنوان کاتالیزوری بی نظیر در اپوکسایش الفین‌ها

مجتبی امینی^{۱*}

^۱ دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۰۶

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۹/۰۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۱۲

چکیده

در این پروژه اپوکسایش الفین‌ها با استفاده از نانوکلاستر پلی اکسو مولیبدات $[(NH_4)_{12}[Mo_36(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}]$ در حضور اکسنده ترشیری بوتیل هیدروپراکسید مورد بررسی قرار گرفت. عوامل موثر در اپوکسایش، مانند حلال، مقدار کاتالیزور و دما در اکسایش سیکلواکتن به عنوان ترکیب نمونه بهینه سازی شدند. بازده بالای اپوکسایش، گزینش پذیری سیستم به اپوکسید و عدد گردشی بسیار بالا از مزایای قابل توجه این سیستم به شمار می‌روند.

واژگان کلیدی: نانوکلاستر، پلی اکسو مولیبدات، اپوکسایش الفین

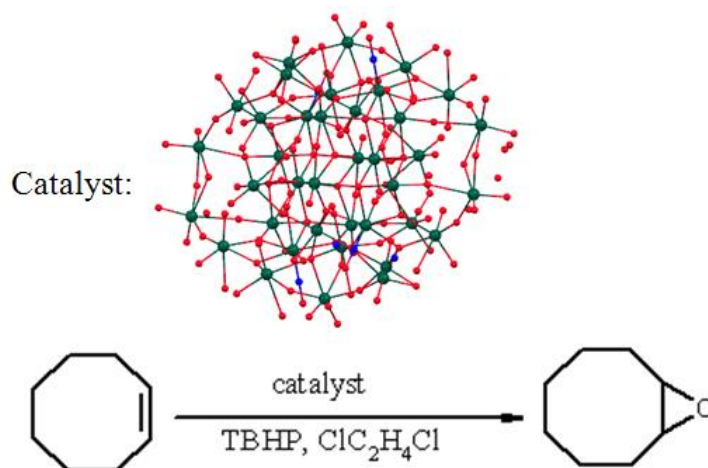
۱- مقدمه

تبدیل کاتالیتیکی مواد آلی به یکدیگر در حضور ترکیبات فلزات واسطه به عنوان یکی از زمینه‌های جذاب تحقیقاتی در شیمی به شمار می‌رود [۱-۵]. این جذابیت ناشی از امکان توسعه روش‌های موجود و کشف واکنش‌های کاتالیزوری جدید و نیز ارتباط بیولوژیکی محل‌های فعال ترکیبات فلزات واسطه با آنزیم‌ها از دلایل این جذابیت به شمار می‌روند.

اکسایش مستقیم هیدروکربن‌ها زمینه‌ای پراهمیت و چالش برانگیز در مباحث آکادمیک و صنعتی است [۶-۷]. استفاده از ترکیبات فلزی به عنوان کاتالیزور نقش اساسی در اکسایش جزئی و گزینش پذیر هیدروکربن‌های اشباع و غیراشباع به محصولات مورد نظر ایفا می‌کند [۸-۱۲]. یکی از محصولات حائز اهمیت حاصل از اکسایش هیدروکربن‌های اشباع نشده اپوکسیدها هستند که دارای یک حلقه سه‌عضوی به نام حلقه اکسیران یا حلقه اپوکسید می‌باشند. این حلقه سه‌عضوی خواص غیر عادی و ویژه‌ای به این ترکیبات داده است.

سنتز کاتالیزورهای مناسب برای اکسایش ترکیبات آلکن به منظور تهیه حد واسط های مهم سنتزی مانند اپوکسید، همواره مورد توجه شیمیدان ها بوده است [۱۳-۱۵]. سنتز آسان، سهولت کاربرد، فعالیت و گزینش پذیری بالا از جمله مزیت های کلاسترهای پلی اکسو فلزات می باشد که بازده بسیار بالای واکنش های اپوکسایش اولفین ها را هم باید به آنها اضافه کرد [۱۶-۱۸].

در نتیجه در این مطالعه، اپوکسایش الفین ها با استفاده از نانوکلاستر پلی اکسو مولیبدات $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ در حضور اکسنده ترشری بوتیل هیدروپراکسید (TBHP) مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱- اپوکسایش الفین ها در حضور سیستم کاتالیزوری $\text{TBHP}/(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$

۲- بخش تجربی

۲-۱- تجهیزات دستگاهی و مواد مورد استفاده

سنتز نانوکلاستر پلی اکسو مولیبدات $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ با استفاده از روش مشابه گزارش شده در مقاله انجام گرفت [۱۹]. سوبستراهای آلفینی از دو شرکت مرک و فلوکا تهیه شدند. حلالهای مورد استفاده در واکنشهای اکسایش از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص سازی اولیه مورد استفاده قرار گرفتند.

اندازه گیریهای GC با دستگاه Chromatograph Agilent Technologies با مشخصات ستون موئین

6890N, 19019 J-413 HP-5, 5% phenyl methyl siloxane, capillary $60\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$

انجام گرفت.

۲-۲- روش کلی انجام واکنش اپوکسایش

واکنش اپوکسایش آلکن ها در حضور نانوکلاستر پلی اکسو مولیبدات $[(NH_4)_{12}Mo_36(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}]$ ، در یک بالن ۵ میلی لیتری دو دهانه متصل به میرد دارای همزن و درپوش، در حمام آب و با کنترل دمای واکنش انجام گرفته است. مخلوط واکنش شامل ۱/۰ میلی لیتر حلال، کاتالیزور (۰/۰۰۰۲ میلی مول)، سوبسترا (۱/۰ میلی مول) و کلروبنزن به عنوان استاندارد داخلی بوده است. اکسنده پس از ۵ دقیقه هم زدن مخلوط در حمام آب و هم دما شدن با محیط اضافه شده است. پس از افزایش اکسنده ترشری بوتیل هیدروپراکسید (۱/۰ میلی مول)، سیستم کاتالیزوری به صورت کاملا هموزن در می آید. پیشرفت واکنش اپوکسایش با تزریق ۲ میکرولیتر از مخلوط واکنش به دستگاه GC در زمان های مختلف دنبال شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی پارامترهای موثر بر اپوکسایش

به منظور مطالعه فعالیت کاتالیزوری نانوکلاستر پلی اکسو مولیبدات $[(NH_4)_{12}Mo_36(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}]$ در واکنش اپوکسایش آلکن ها ، عوامل موثر در اکسایش، مانند حلال، مقدار کاتالیزور و دما در اکسایش سیکلواکتن به عنوان ترکیب نمونه بهینه سازی شدند. برای بهینه سازی سیستم اکسایش و بررسی پارامترهای موثر، از روش یکی در هر زمان استفاده شده است. در این روش تمام متغیرها به غیر از یکی ثابت نگه داشته می شود و با تغییر متغیر مورد نظر، مقداری که به بهترین نتیجه منجر شده است به عنوان کمیت بهینه انتخاب می گردد. به عبارت دیگر در این روش اثر تغییر در یکی از عوامل مؤثر در واکنش مثل مقدار کاتالیزور در شرایطی که متغیرهای دیگر نظیر حلال، دما، اکسنده و سوبسترا ثابت نگه داشته است، بررسی می شود. در این شرایط مجموعه ی کمیت های بهینه به دست آمده برای طراحی سیستم کاتالیزوری مورد نظر استفاده قرار می گیرد.

۳-۱-۱- بررسی اثر حلال واکنش

برای به دست آوردن مناسب ترین حلال برای انجام واکنش اپوکسایش یک سری از حلال های غیر قطبی، قطبی آپروتیک و پروتیک مورد بررسی قرار گرفته اند. اتانول و هگزان نرمال به علت نقطه جوش پایین در دمای باز روانی آنها مطالعه شده اند. سایر حلال ها همگی دارای نقطه جوش بالای $80^{\circ}C$ می باشند. جدول شماره یک نتایج بررسی اثر حلال بر فعالیت اکسنده را در سیستم کاتالیزوری مورد مطالعه نشان می دهد.

جدول ۱: اثر ماهیت حلال بر اپوکسایش سیکلواکتن توسط سیستم کاتالیزوری $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_36(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ / TBHP

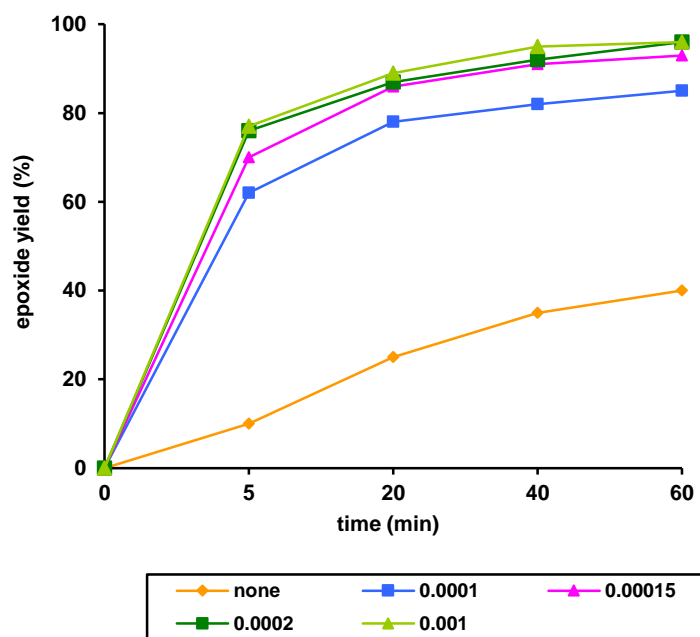
شماره	حلال	بازده واکنش ^۱	زمان	مقدار عدد گردشی (TON) ^۲
۱	هگزان نرمال	۸۷	یک ساعت	۴۳۵۰
۲	نونان نرمال	۷۵	یک ساعت	۳۷۵۰
۳	اتانول	۹۶	یک ساعت	۴۸۰۰
۴	بوتانول نرمال	۹۱	یک ساعت	۴۵۵۰
۵	بنزن	۷۵	یک ساعت	۳۷۵۰
۶	کلروبنزن	۶۷	یک ساعت	۳۳۵۰
۷	دی کلرو اتان	۱۰۰	۳۰ دقیقه	۵۰۰۰

^۱ بازده واکنش توسط کروماتوگرافی گازی نسبت به استاندارد درونی کلرو بنزن تعیین شده است.

^۲ مقدار عدد گردشی: مول محصول / مول کاتالیزور

۳-۱-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

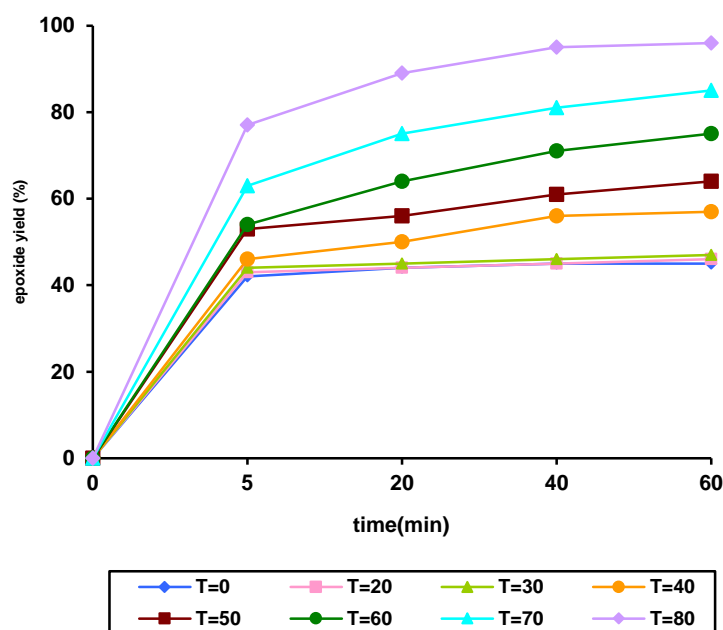
مقدار عدد گردشی (TON) گزارش شده در مراجع برای کاتالیزورهای مولیبدن مختلف نسبت به سایر فلزات قابل توجه است. به علت فعالیت بالای کاتالیزورهای مولیبدن در اپوکسایش الفین‌ها، هدف اصلی در سیستم‌های کاتالیزوری مولیبدن دستیابی به بالاترین عدد گردشی ممکن است. نتایج به دست آمده در شکل ۲ نشان دهنده‌ی فعالیت بسیار بالای این نانو کلاستر پلی اکسو مولیبدات $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_36(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ در مقادیر بسیار کم و در نتیجه حصول اعداد گردشی بسیار بالا است. چنین مقادیری در مورد کاتالیزورهای پر کاربرد سایر فلزات واسطه مثل آهن و منگنز به ندرت به چشم می خورد.



شکل ۲- اثر مقدار کاتالیزور (mmol) بر اپوکسایش سیکلواکتن توسط سیستم کاتالیزوری $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_36(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ / TBHP

۳-۱-۳- بررسی اثر دما

داده‌های مربوط به بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوکلاستر پلی اکسو مولیبدات $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_36(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ در دماهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. راندمان اپوکسایش سیکلواکتن به شدت به دمای واکنش وابسته است. با توجه به این که در غیاب کاتالیزور راندمان واکنش اپوکسایش ۳۰ درصد می‌باشد، می‌توان مشاهده کرد که فعالیت کاتالیزور در حدود 40°C آغاز می‌شود و در دمای 80°C راندمان به ۱۰۰٪ افزایش می‌یابد.




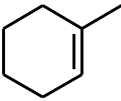
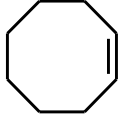
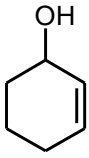
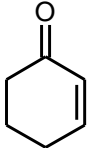
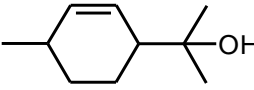
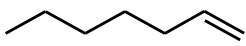
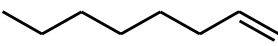
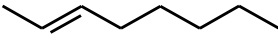
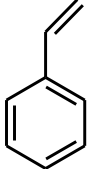
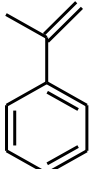
شکل ۳- اثر دما بر اکسایش سیکلواکتن توسط سیستم کاتالیزوری $TBHP/(NH_4)_{12}[Mo_{36}(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}]$

۳-۱-۴- اپوکسایش سوبستراهای مختلف با سیستم کاتالیزوری



اپوکسایش سوبستراهای اولفینی مختلف با استفاده از سیستم کاتالیزوری بهینه بررسی شده است. به طور کلی، آلکن‌های آلیفاتیک راندمان و گزینش پذیری بهتری نسبت به سوبستراهای آروماتیک از خود نشان داده‌اند. نتایج مربوط به اپوکسایش این ترکیبات در جدول شماره ۲ آمده است. سیستم کاتالیزوری مذکور برای اپوکسایش همه سوبستراهای به کار رفته به جز استایرن و آلفا متیل استایرن گزینشی عمل می‌کند. در طی واکنش اکسایش این دو سوبسترا سه محصول استایرن‌اکسید، بنزالدهید و استوفنون تشکیل می‌شود. با پیشرفت واکنش درصد بنزالدهید افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد واکنش اکسایش با شکست پیوند کربن-کربن و تفکیک محصولات اولیه همراه است. با توجه به نتایج (جدول ۲) در اپوکسایش یک سری از آلکن‌های دارای استخلاف حضور گروه OH و یا کربونیل مزدوج با پیوند دوگانه در مقایسه با سیکلوهاگزن راندمان و گزینش پذیری واکنش را کاهش داده است. با توجه به مکانیسم الکتروفیلی پیشنهاد شده برای اپوکسایش کاتالیز شده توسط کاتالیزورهای مولیبدن، اکسایش دشوارتر پیوند دوگانه آلیلی دارای گروه‌های کشنده قابل پیش‌بینی است.

جدول شماره ۲- اپوکسایش آلکن‌های مختلف با سیستم کاتالیزوری $TBHP/(NH_4)_{12}[Mo_{36}(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}]$

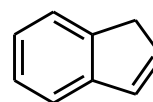
شماره	سوبسترا	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل ^۱	گزینش پذیری نسبت به اپوکسید	مقدار عدد گردشی (TON) ^۲
۱		۳۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۰۰۰
۲		۳۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۰۰۰
۳		۳۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۰۰۰
۴		۶۰	۹۳	۹۴	۴۶۵۰
۵		۶۰	۴۶	۹۰	۲۳۰۰
۶		۶۰	۵۳	۱۰۰	۲۶۵۰
۷		۶۰	۹۱	۱۰۰	۴۵۵۰
۸		۶۰	۹۰	۱۰۰	۴۵۰۰
۹		۶۰	۷۷	۱۰۰	۳۸۵۰
۱۰		۶۰	۶۶	۴۳	۳۳۰۰
۱۱		۶۰	۴۹	۳۷	۲۴۵۰

۳۶۵۰

۱۰۰

۷۳

۶۰



۱۲

^۱ بازده واکنش توسط کروماتوگرافی گازی نسبت به استاندارد درونی کلرو بنزن تعیین شده است.

^۲ مقدار عدد گردشی: مول محصول / مول کاتالیزور

۳- نتیجه گیری

در این مطالعه از نانوکلاستر پلی اکسو مولیبدات $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_3\text{O}_6(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]$ به عنوان کاتالیزور در حضور اکسند ه ترشری بوتیل هیدروپراکسید برای اپوکسایش طیف وسیعی از آلکن ها استفاده شد. بازده بالای اپوکسایش، گزینش پذیری سیستم به اپوکسید و عدد گردشی بسیار بالا از مزایای قابل توجه این سیستم به شمار می روند. ویژگیهایی که به ندرت در مورد کاتالیزورهای متداول منگنز و آهن که شناخته شده تر هستند به چشم می خورند. به کمک سیستم کاتالیزوری مطالعه شده به سادگی می توان مشکلات مربوط به محصولات جانبی حاصل از اکسیداسیون آلکن ها و مصرف مقادیر زیاد اکسند ه و کاتالیزور را در ابعاد آزمایشگاهی و مقیاس صنعتی برطرف کرد و گامی به سوی استفاده از سیستم های با حداقل آلاینده زیست محیطی و کاملاً مقرون به صرفه اقتصادی برداشت.

۵- منابع

- [1] K. Weissermel and H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 3rd edn, 1997.
- [2] S. Huber, M. Cokoja, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 751 (2014) 25.
- [3] S. A. Hauser, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 552.
- [4] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 1944.
- [5] G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chem.*, 5 (2003) 1.
- [6] M. Amini, M. M. Haghdoost, M. Bagherzadeh, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1093.
- [7] W. Cheng, X. Wang, G. Li, X. Guo, S. Zhang, *J. Catal.*, 255 (2008) 343.
- [8] C. Shi, B. Zhu, M. Lin, J. Long, *Catal. Lett.*, 133 (2009) 70.
- [9] J. Zhuang, G. Yang, D. Ma, X. Lan, X. Liu, X. Han, X. Bao, U. Mueller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 116 (2004) 6537.
- [10] M. Amini, M. M. Haghdoost, M. Bagherzadeh, *Coord. Chem. Rev.* 268 (2014) 83.
- [11] C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 3197.
- [12] F. E. Kühn, A. Scherbaum, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 689 (2004) 4149.
- [13] W. A. Herrmann, A. M. J. Rost, J. K. M. Mitterpleininger, N. Szesni, W. Sturm, R. W. Fischer, F. E. Kühn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46 (2007) 7901.
- [14] E. Tosh, J. K. M. Mitterpleininger, M. J. Rost, D. Veljanovski, W. A. Herrmann

-
- [15] F. E. Kühn, *Green Chem.*, 12 (2007) 1296.
- [16] C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 3831.
- [17] C. Venturello, R. D. Aloiso, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 1553.
- [18] I. V. Kozhevnikov, G. P. Mulder, M. C. Steverink-de Zoete, M. G. Oostwal, *J. Mol. Catal.*, 134 (1998) 223.
- [19] M. Amini, H. Naslhajian, S. M. F. Farnia, M. Hołynska, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015) 3873.

