

اکسایش گزینشی الکل‌های بنزلی به آلدهیدها و کتون‌های مربوطه با استفاده از پراستر در مجاورت کاتالیست CuPF_6

رضا طالب پور، افشین سروری*⁺

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

سعیدی صمدی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

چکیده: فعالیت کاتالیستی CuPF_6 برای اکسایش گزینشی الکل‌های بنزلی به آلدهیدها مربوطه با استفاده از پراستر ترشیوبوتیل - ۴ - نیتروپرنزوات به عنوان عامل اکساینده بررسی شد و اکسایش الکل‌های بنزلی به آلدهیدهای متناظر با انتخابگری بالا انجام شد. تبدیل کامل همه الکل‌های بنزلی به آلدهیدهای مربوطه در یک دوره واکنش کوتاه در ۴۰ درجه سلسیوس به دست آمد. عملکرد اکسایش کاتالیستی وابسته به اثرهای الکترونی و فضائی استخلاف‌ها قرار گرفته بروی حلقه فنیل می‌باشد. استخلاف‌های الکترون دهنده در موقعیت پارا و متا سبب افزایش بازده و کاهش زمان واکنش می‌شود (اثرهای الکترونی). همچنین گروه‌ها اعم از الکترون دهنده و کشنده در موقعیت اورتو سبب کاهش بازده و افزایش زمان واکنش می‌شود (اثرهای فضائی). اکسایش الکل‌های بنزلی نوع دوم ۱ - فنیل اتانول و ۱ - ایندانول به کتون‌های مربوطه با استفاده از پراستر در مجاورت کاتالیست CuPF_6 طی ۵ ساعت به ترتیب با بازده ۱۵ و ۲۳ درصد صورت گرفت. الکل‌های غیر بنزلی و آلیلی نوع اول و دوم در سامانه اکسایشی معرفی شده اکسید نمی‌شوند. بنابراین سامانه اکسایشی پراستر در مجاورت کاتالیست CuPF_6 هم از نظر نوع ماده اولیه الکل‌های بنزلی برای اکسایش و هم از نظر نوع فراورده به دست آمده آلدهیدی گزینشی عمل می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: اکسایش گزینشی؛ الکل؛ آلدهید؛ پراستر؛ CuPF_6 .

KEYWORDS: Selective oxidation; Alcohol; Aldehyde; Perster; CuPF_6 .

مقدمه

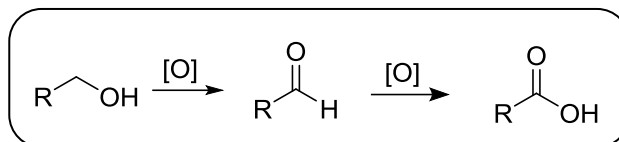
منجر به تولید کتون شده و اکسایش الکل‌های نوع اول، بسته به قدرت اکسنده و گزینش‌پذیری آن و نیز شرایط واکنش، فرآورده‌های آلدهیدی، استری، کربوکسیلیک اسیدی یا مخلوطی از آن‌ها را تولید می‌نماید. بنابراین اکسایش گزینشی الکل‌های نوع اول از دو منظر مشکل می‌باشد. الف) الکل‌های نوع اول وقتی در کنار اکساینده‌های

اکسایش الکل‌ها به ترکیب‌های کربونیلی یکی از تبدیل‌های مهم گروه‌های عاملی در سنتز ترکیب‌های آلی می‌باشد که از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فرآورده‌های با کاربردهای گسترده آزمایشگاهی و صنعتی طی اکسایش الکل‌ها به دست می‌آید [۱]. در خانواده الکل‌ها، اکسایش الکل‌های نوع دوم به طور معمول

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: a.sarvary@nit.ac.ir

بررسی کتابخانه‌ای ما نشان داد که تا به حال گزارشی مبنی بر استفاده از پراستر به‌عنوان اکساینده الکل‌ها وجود ندارد. بنابراین اکسایش الکل‌ها با پراستر در مجاورت کاتالیست مس بررسی شد.



شکل ۱- تبدیل الکل به کربوکسیلیک.

بخش تجربی

دستگاه‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده

پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. همچنین از TLC برای تشخیص کیفی فرآورده با استفاده از استاندارد آن استفاده شد.

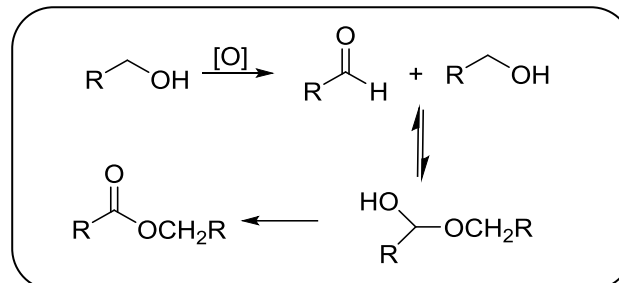
دمای ذوب فرآورده‌ها با استفاده از دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شد.

فرآورده‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (Agilent 6890 chromatograp) دارای ستون به طول سی متر و آشکار ساز FID، به صورت کمی آنالیز شد.

همه‌ی مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک یا فلوکا تهیه شده و حلال‌های مورد نیاز اتیل استات (EtOAc)، DMF، *n*-هگزان، کلروفرم، استون و دی‌کلرومتان از شرکت دکتر مجلی و حلال‌های استونیتریل و اتر از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. ترکیب CuPF₆ با استفاده از روش گزارش شده در آزمایشگاه تهیه شد [۱۰]. همچنین ترکیب ترشیوبوتیل -۴- نیتروپرنزوات در آزمایشگاه تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. که در زیر روش تهیه آن آورده شده است. با توجه به این‌که همه فرآورده‌ها ترکیب‌های شناخته شده‌ای بودند شناسایی آن‌ها با استفاده از میزان R_f استاندارد آن‌ها و ترکیب‌هایی که جامد بوده‌اند با اندازه‌گیری نقطه ذوب و مقایسه آن با مقدارهای گزارش شده صورت گرفت.

دستورالعمل برای تهیه ترشیوبوتیل -۴- نیترو پرنزوات

به یک بالون ۱۰۰ میلی‌لیتری ته‌گرد، ۳۵ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان و ۳/۲ گرم (۱۷/۲ میلی مول) پارا نیتروبنزویل کلرید افزوده شد. سپس محلول در جو نیتروژن تا دمای ۲۰- درجه سلسیوس سرد شد. در همین دما ۱/۷ میلی‌لیتر (۲۰ میلی مول) پیریدین به محلول افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه به‌هم‌زده شد. سرانجام ۳/۵ میلی‌لیتر (۲۰ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروپراکسید به صورت قطره قطره در دمای منفی ۲۰ درجه سلسیوس به محلول افزوده شد و به مدت چهار ساعت به‌هم‌زده شد. پس از پایان واکنش ۲۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان و ۲۰ میلی‌لیتر آب به ظرف واکنش افزوده شد و سپس فاز آلی جدا و با MgSO₄ خشک شد. حلال محلول در خلاء



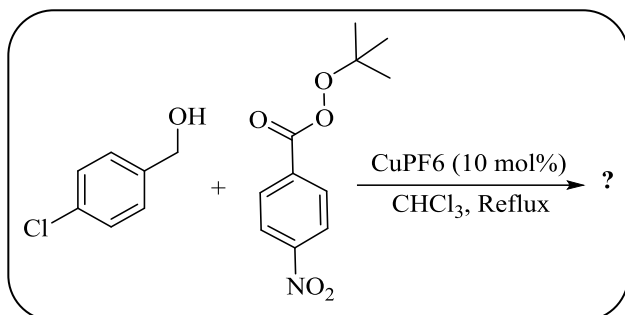
شکل ۲- تبدیل الکل به استر.

قوی قرار می‌گیرند نخست به آلدئید مربوطه تبدیل شده و سپس با گرفتن اکسیژن به کربوکسیلیک اسید مربوطه تبدیل می‌شوند (شکل ۱).

ب) آلدئید ایجاد شده از اکسایش الکل نوع اول، در شرایط اسیدی شدید با الکل اکسید نشده واکنش می‌دهد و در یک مخلوط تعادلی به همی استال تبدیل می‌شود که به‌سادگی به استر مربوطه تبدیل می‌شود (شکل ۲) [۴-۲].

با توجه به واکنش‌های جانبی اکسایش الکل‌های نوع اول، تبدیل انتخابی آن‌ها به فرآورده‌های مشخص از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به دلیل اهمیت بالای اکسایش گزینشی الکل‌ها تاکنون اکساینده‌های زیادی به منظور تبدیل الکل‌ها به ترکیب‌های کربونیلی معرفی شده‌است. از آن جمله می‌توان به استفاده از اکساینده‌های منگنزی، کرومی، روتینی، ترکیب‌ها دارای هالوژن، دی‌متیل سولفو کسید فعال شده، ۲،۳- دی‌کلرو - ۶،۵- دی‌سیانو - ۴،۱- بنزوکینون (DDQ)، هیدروژن پراکسید (H₂O₂)، اوزون (O₃)، اکسیژن مولکولی و ... اشاره نمود. بسیاری از اکساینده‌ها معرفی شده برای انجام عمل اکسایش الکل‌ها نیاز به کاتالیست دارند. همچنین برخی از این اکساینده‌ها دارای عیب‌هایی مانند نداشتن گزینش‌پذیری، ایجاد فرآورده‌های جانبی خطرناک، نیاز به شرایط واکنش سخت مانند دما و فشار بالا و محیط اسیدی می‌باشند [۲-۶].

ترکیب‌های مس به‌عنوان کاتالیست جهت اکسایش الکل‌های به ترکیب‌های کربونیلی استفاده شده است. از آن جمله می‌توان به اکسایش الکل‌ها با اکساینده‌های اکسیژن [۷]، هیدروژن پراکسید [۸] و پرودیک اسید [۹] در مجاورت کاتالیست مس اشاره نمود.



شکل ۳- واکنش اکسایش ۴-کلروبنزیل الکل با ترشیوبوتیل-۴-نیتروپربنزوات در مجاورت CuPF_6 .

کاتالیست و در حلال کلروفرم (CHCl_3) در شرایط بازروانی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).

پیشرفت واکنش با استفاده از TLC دنبال شد. بر اساس طراحی انجام شده، هدف تبدیل پاراکلروبنزیل الکل به پاراکلروبنزآلدئید بود. بنابراین میزان R_f که طبق شکل ۴ که در یک حلال مشخص حساب می‌شود تعیین شد.

میزان R_f برای استاندارد پاراکلروبنزیل الکل و پاراکلروبنزآلدئید در مخلوط n -هگزان / اتیل استات (۳/۱) به ترتیب برابر ۰/۵۱ و ۰/۸۲ بود. بنابراین مقدار R_f دیده شده از لکه ظرف واکنش (پس از نیم ساعت از آغاز واکنش) با مقدار به دست آمده از استاندارد مقایسه شد و مشخص شد که طی واکنش اکسایش الکل بنزیلی صورت گرفته و آلدئید مربوطه تشکیل شده است. همچنین براساس میزان R_f تشکیل پارانیتروبنزواتیک اسید نیز تأیید شد (شکل ۵).

پس از این که به صورت کیفی فرآورده واکنش مشخص شد. میزان کمی تشکیل فرآورده با استفاده از GC و براساس زمان بازداری تعیین شد. سرانجام فرآورده واکنش با استفاده از ستون کروماتوگرافی جداسازی شد و مشخص شد که در مدت نیم ساعت در حلال کلروفرم و تحت رفلاکس میزان تبدیل الکل بنزیلی به آلدئید مربوطه برابر ۸۹٪ می‌باشد. از طرف دیگر مقایسه مقدارهای بازداری در GC و R_f با مقدارهای استاندارد و همچنین مقایسه نقطه ذوب ترکیب به دست آمده با پاراکلروبنزآلدئید تأییدی بر تشکیل ترکیب مدنظر بود.

بهینه سازی

شرایط انجام هر واکنشی بایستی بهینه شود. در بهینه‌سازی به دنبال شرایط مناسب مانند حلال مناسب، دمای پائین، مقدار کاتالیست کم و زمان کوتاه‌تر برای تهیه ترکیب با بازده بالا می‌باشند.

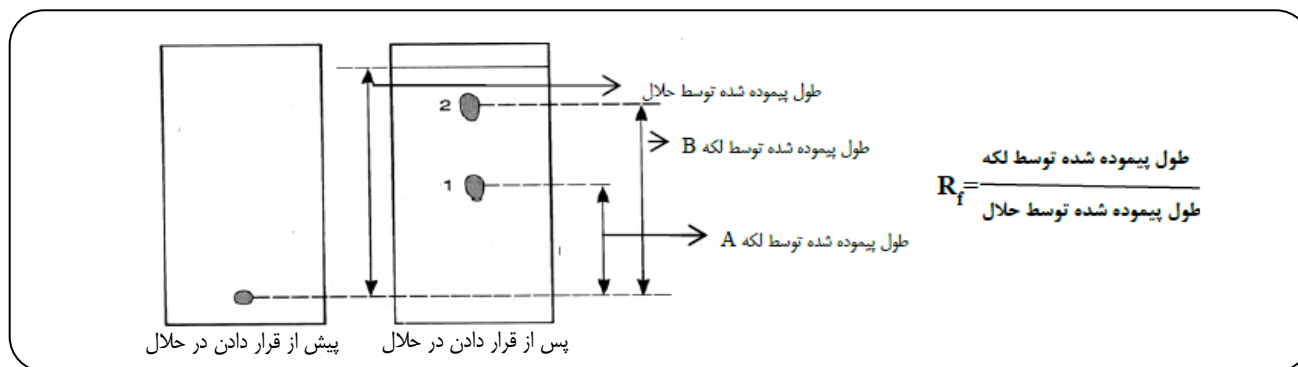
تبخیر شد. فرآورده به دست آمده ماده زرد رنگی بود که با استفاده از ستون کروماتوگرافی خالص سازی شد (سیلیکاژل، n -هگزان / اتیل استات با نسبت ۹ به ۱). فرآورده نهایی به دست آمده ۳/۹ گرم (بازده ۹۸٪) جامد زرد کم رنگ با نقطه ذوب ۷۵-۷۸ درجه سلسیوس می‌باشد [۱۰].

دستورالعمل عمومی برای اکسایش الکل‌های بنزیلی به آلدیدها در مجاورت CuPF_6

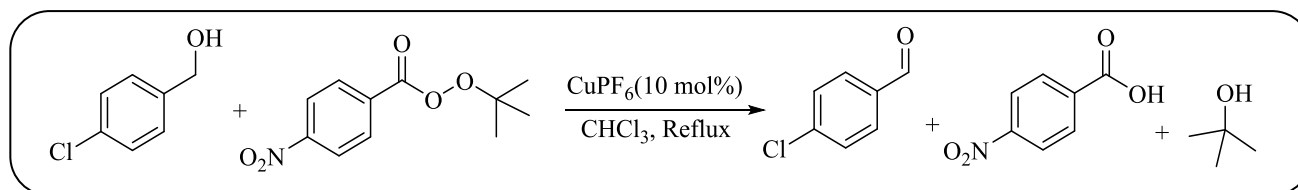
به لوله آزمایش ۴-کلروبنزیل الکل (۱ میلی مول، ۰/۱۴ گرم)، ترشیوبوتیل ۴-نیتروپربنزوات (۱ میلی مول، ۰/۲۴ گرم) و $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (۰/۱ میلی مول، ۰/۳۷ گرم، چهار مولکول CH_3CN به CuPF_6 موقع تهیه آن لیگاند می‌شود) و ۳ میلی لیتر کلروفرم افزوده شد. در دمای ۴۰ درجه سلسیوس توسط همزن مغناطیسی به آرامی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از TLC و در برخی موارد با استفاده از GC دنبال شد. پس از پایان واکنش، ظرف واکنش سرد شد و حلال واکنش تبخیر شد. فرآورده‌ی واکنش با استفاده از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل و مخلوط n -هگزان / اتیل استات (۳/۱) خالص سازی و استخراج شد. پس از تبخیر حلال جامد بی رنگی دارای نقطه ذوب ۴۷ درجه سلسیوس به دست آمد. این نقطه ذوب با نقطه ذوب گزارش شده برای آلدئید مربوطه همخوانی دارد [۱۱]. همچنین میزان پیشروی فرآورده به دست آمده (R_f) در TLC و زمان بازداری آن در GC با استاندارد ۴-کلروبنزآلدئید برابر می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

با توجه به اهمیت و کاربرد گسترده اکسایش گزینشی الکل‌ها، واکنشی طراحی شد. که در آن الکل‌های بنزیلی با پراستر در مجاورت کاتالیست مس (I) به آلدئید تبدیل شوند. امکان انجام واکنش از لحاظ نظری به دلیل تشکیل رادیکال پایدار بنزیلی وجود داشت. در این واکنش هدف اکسایش الکل بنزیلی به آلدئید مربوطه بود. با توجه به مکانیسم رادیکالی واکنش اکسایش آلیلی آلکن‌ها [۱۵-۱۲]، در این واکنش نیز امکان تشکیل رادیکال در زمان واکنش وجود دارد. بنابراین واکنش بایستی در حلال آپروتیک (بدون پروتون قابل تبادل) صورت می‌گرفت. با این شناختی که نسبت واکنش پیدا شد. واکنش بین ۴-کلروبنزیل الکل و ترشیوبوتیل ۴-نیتروپربنزوات در مجاورت CuPF_6 به‌عنوان



شکل ۴- تعیین میزان Rf.

شکل ۵- اکسایش الکل بنزلی به آلدهید مربوطه با استفاده از پراستر در مجاورت CuPF₆.

بهینه سازی کاتالیست

پس از این که حلال مناسب برای واکنش مشخص شد، نوع و مقدار کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نخست واکنش در غیاب کاتالیست انجام شد (جدول ۲، ردیف ۱) که واکنش پیشرفتی نداشت. بنابراین حضور کاتالیست برای انجام واکنش ضروری می‌باشد. در ادامه بررسی‌ها ۱۰ درصد مولی مس یدید (CuI) مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه همانند CuPF₆ به دست آمد (جدول ۲، ردیف ۲). در مرحله بعدی مقدار کاتالیست با درصدهای مولی ۵ و ۲۰ بررسی شد. مقدار بازده به دست آمده نشان داد که مناسب ترین مقدار ۱۰ درصد مولی می‌باشد. استفاده بیش تر از کاتالیست تأثیر چشمگیری در بازده واکنش ندارد (جدول ۲، ردیف ۳ و ۴). همچنین از انواع نمک‌های مس (II) مانند CuSO₄، CuCO₃، CuO، و Cu(OAc)₂ در این واکنش استفاده شد. در مجاورت این نمک‌ها واکنش هیچ پیشرفتی نداشت (جدول ۲، ردیف ۵-۸). بنابراین حضور نمک مس (I) برای این واکنش ضروری می‌باشد. در واکنشی دیگر مس (I) به صورت در ظرف (In situ) از مس (II) تهیه شد. با توجه به این که مس (II) در اثر واکنش با فنیل هیدرازین به مس (I) و سپس به مس فلزی احیا می‌شود. از این واکنش جهت تبدیل مس (II) به مس (I) استفاده شد. بنابراین یک مول بنزیل الکل، یک مول پراستر، ۱۰ درصد مولی از نمک مس (II) و ۱۰ درصد مولی از فنیل هیدرازین در حلال کلروفرم (۳ میلی لیتر) بازروانی شد.

در روش ارایه شده بهینه‌سازی حلال، دما و مقدار و نوع کاتالیست بررسی شد.

بهینه سازی حلال

همان‌گونه که اشاره شد اولین واکنش در حلال کلروفرم و با بازروانی انجام گرفت و فرآورده با بازده ۹۱٪ بر اساس طیف GC تشکیل شد. برای به دست آوردن حلال مناسب، واکنش در حلال‌های گوناگون انجام شد که نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. مقدارهای بازده واکنش بر اساس میزان فرآورده جداسازی شده نشان می‌دهد که بالاترین بازده در بازروانی حلال کلروفرم (جدول ۱، ردیف ۱) ایجاد شد. در حلال‌های متانول (MeOH) و اتانول (EtOH) در شرایط بازروانی واکنش هیچ پیشرفتی نداشت (جدول ۱، ردیف ۲ و ۳) که می‌تواند به دلیل به دام اندازی رادیکال‌های ایجاد شده در حین واکنش توسط حلال باشد. در حلال استونیتریل واکنش به مدت زمان زیادی نیاز دارد (جدول ۱، ردیف ۴). دلیل این مشاهده هم می‌تواند تشکیل کمپلکس کاتالیست مس (I) با استونیتریل باشد که از درگیر شدن مس (I) در واکنش جلوگیری نموده و سبب کاهش سرعت واکنش می‌شود. در دی کلرومتان (CH₂Cl₂) آلدهید مربوطه با بازده همانند در حلال کلروفرم تشکیل می‌شود (جدول ۱، ردیف ۵). همچنین واکنش در حلال‌های n-هگزان و تولوئن به تقریب همانند کلروفرم بود (جدول ۱، ردیف ۶ و ۷).

جدول ۱- بهینه کردن حلال واکنش در مجاورت ۱۰ مول درصد از کاتالیست CuPF_6 .

بازده (%) الف	دما ($^{\circ}\text{C}$)	حلال	ردیف
۸۹	رفلاکس	کلروفرم	۱
-	۵۵	اتانول	۲
-	رفلاکس	متانول	۳
۸۱	۵۵	استونیتربیل	۴
۸۴	رفلاکس	دی کلرومتان	۵
۸۶	۵۵	<i>n</i> -هگزان	۶
۸۴	۵۵	تولوئن	۷

الف) بازده واکنش براساس میزان محصول جداسازی شده می باشد

جدول ۲- بهینه کردن نوع و مقدار کاتالیست واکنش در حلال کلروفرم.

بازده (%) الف	زمان (ساعت)	کاتالیست (mol%)	ردیف
-	۱۲	-	۱
۸۷	۰٫۵	$\text{CuI}(۱۰)$	۲
۵۷	۰٫۵	$\text{CuPF}_6(۵)$	۳
۹۱	۰٫۵	$\text{CuPF}_6(۲۰)$	۴
-	۱۲	$\text{CuSO}_4(۱۰)$	۵
-	۱۲	$\text{CuCO}_3(۱۰)$	۶
-	۱۲	$\text{CuO}(۱۰)$	۷
-	۱۲	$\text{Cu(OAc)}_2(۱۰)$	۸
۸۲	۰٫۵	$\text{CuSO}_4(۱۰)^{\text{b}}$	۹
۸۶	۰٫۵	$\text{Cu(OAc)}_2(۱۰)^{\text{b}}$	۱۰

الف) همه واکنش‌ها در شرایط بازروانی، بازده براساس فرآورده جداسازی شده
ب) مقدار ۱۰ درصد مولی از فنیل هیدرازین استفاده شد

دقت زیادی شود. چون مازاد فنیل هیدرازین مشکل‌های زیر ایجاد می‌نماید.

الف - سبب تبدیل مس (I) به مس فلزی می‌شود. که این مورد از کارایی واکنش می‌کاهد.

ب - مازاد فنیل هیدرازین سبب تبدیل آلدید تشکیل شده در واکنش به ایمین مربوطه می‌شود. به عبارت دیگر فرآورده‌ی جانبی تشکیل می‌شود.

(جدول ۲، ردیف ۹ و ۱۰). روند واکنش که با TLC پیگیری شد که در مدت زمان نیم ساعت تبدیل الکل به آلدید مربوطه صورت گرفت و بازده واکنش قابل قیاس با نمک مس (I) بود. تغییرهای رنگ این واکنش در زمان انجام آن بدین صورت بود که نخست مخلوط واکنش زرد کم رنگ بود. پس از گذشت چند دقیقه رنگ واکنش تبدیل به قرمز کم رنگ شد که بیانگر تبدیل مس (II) به مس (I) است. در این واکنش بایستی در استفاده از مقدار فنیل هیدرازین

برای توسعه کارایی واکنش ارایه شده از الکل‌های بنزلی دارای هترو اتم و الکل‌های آلیلی در شرایط بهینه واکنش استفاده شد همان‌گونه که در جدول ۴ دیده می‌شود این دسته از الکل‌ها نیز به آلدئید مربوطه اکسید می‌شوند.

در ادامه پژوهش، اکسایش الکل‌های بنزلی نوع دوم به کتون‌های مربوطه مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام واکنش مشخص شد که اکسایش این دسته از الکل‌ها در سامانه اکسایشی گزارش شده دارای بازده پائینی می‌باشد که می‌تواند به دلیل اثرهای فضایی باشد (جدول ۵، ردیف ۱ و ۲). همچنین الکل‌های غیربنزلی نوع اول و دوم نیز در این سامانه اکسایشی اکسید نمی‌شوند (جدول ۵، ردیف ۳ و ۴). به عبارت دیگر این سامانه اکسایشی گزینش‌پذیری مناسبی نسبت به بنزلی الکل‌های نوع اول بنزلی و آلیلی دارد.

همچنین اکسایش پاراکلرو بنزآلدئید به پارا کلروبنزوئیک اسید با استفاده از پراستر در مجاورت CuPF_6 در حلال کلروفرم و دمای ۴۰ درجه سلسیوس بررسی شد. واکنش اکسایش پس از ۲۴ ساعت انجام نشد. بنابراین سامانه اکسایشی تنها قابلیت اکسایش الکل بنزلی نوع اول به آلدئید مربوطه را دارد و برای اکسایش ثانویه (تبدیل آلدئید به کربوکسیلیک اسید) کارایی ندارد (شکل ۶).

مکانیسم پیشنهادی

مرحله اول: شکستن جور پیوند O-O در ترشیوبوتیل پرنزوات به کمک مس و تشکیل مس(II) بنزوات و رادیکال ترشیوبوتوکسی می‌باشد. مرحله دوم: رادیکال ترشیوبوتوکسی، اتم هیدروژن بنزلی موجود در سوپسترای الکی را جدا کرده و رادیکال بنزلی پایدارتر و ترشیو بوتانول به دست می‌آید. مرحله سوم: رادیکال بنزلی سریع به مس(II) افزوده شده و گونه مس(III) به دست می‌آید؛ و در مرحله پایانی، گونه مس(III) طی یک نوآرایی و فرایند کاهش - حذف، فرآورده آلدئیدی را به دست می‌دهد و گونه‌ی مس(I) دوباره تولید و و وارد چرخه واکنش می‌شود (شکل ۷).

نتیجه گیری

به عنوان جمع‌بندی نتیجه‌های پژوهش حاضر می‌توان گفت که در پژوهش انجام شده یک اکساینده نوین جهت اکسایش گزینشی الکل‌های بنزلی معرفی شده است. گزینش‌پذیری این اکساینده از چندین جنبه دارای اهمیت می‌باشد. اول: اکسایش الکل‌ها را تا تبدیل به آلدئید پیش می‌برد و اکسایش آلدئید به کربوکسیلیک اسید مربوطه صورت نمی‌گیرد. دوم: این سامانه اکسایشی تنها الکل‌های

جدول ۳- بهینه کردن دمای واکنش.

ردیف	دما (°C)	بازده (%) الف
۱	رفلاکس	۸۸
۲	۴۰	۸۶
۳	۲۵	-

بهینه سازی دما

برای پیدا کردن دمای بهینه واکنش، واکنش در حلال کلروفرم با ۱۰ درصد مولی از CuPF_6 در دمای اتاق، ۴۰ درجه سلسیوس و بازروانی انجام شد. واکنش در دمای اتاق پیشرفتی نداشت و فرآورده‌ای ایجاد نشد. در ۴۰ درجه سلسیوس بازده واکنش به تقریب همانند شرایط بازروانی بود. بنابراین دما ۴۰ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه واکنش انتخاب شد (جدول ۳).

بنابراین با توجه به واکنش‌های انجام شده جهت بهینه سازی شرایط واکنش مشخص شد که مناسب‌ترین شرایط برای انجام واکنش ۱۰ درصد مولی از کاتالیست CuPF_6 ، حلال کلروفرم و دمای ۴۰ درجه سلسیوس می‌باشد. انتخاب CuPF_6 به عنوان کاتالیست در این واکنش به این دلیل بود که افزون بر بالا بودن بازده و کوتاه بودن زمان واکنش، این کاتالیست محلول در حلال آلی CHCl_3 می‌باشد که سبب می‌شود واکنش از برتری‌های کاتالیست همگن نیز بهره‌مند شود.

اکسایش الکل‌های بنزلی با استخلاف‌های گوناگون

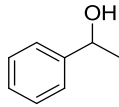
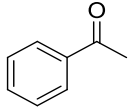
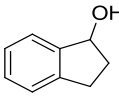
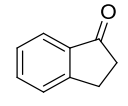
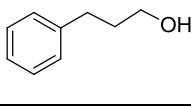
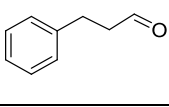
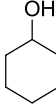
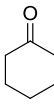
پس از بهینه سازی شرایط واکنش، انواع گوناگون الکل‌های بنزلی با استخلاف‌های گوناگون در واکنش در شرایط بهینه بررسی شد (جدول ۴). نتیجه‌های به دست آمده نشان داد الکترون کشندگی و الکترون دهندگی استخلاف‌های قرار گرفته بروی حلقه آروماتیک در سرعت و بازده واکنش تأثیر دارند. استخلاف‌های الکترون‌دهنده در زمان کوتاه‌تر، بازده مناسب‌تری ایجاد می‌نمایند. درحالی که استخلاف‌های الکترون کشنده بازده کم‌تری ایجاد می‌کند. دلیل این دیده می‌تواند به پایدارسازی حدواسط رادیکالی در زمان واکنش در مجاورت استخلاف‌های الکترون‌دهنده باشد. همچنین موقعیت استخلاف‌ها در روی حلقه در بازده واکنش مؤثر می‌باشد. بنزلی الکل‌های که در موقعیت اورتو استخلاف دار هستند بازده پائینی نسبت به سایر موقعیت‌ها دارند. این نتیجه می‌تواند ناشی از اثرهای فضایی موقعیت اورتو باشد (جدول ۴، ردیف‌های ۳، ۴ و ۸).

جدول ۴- اکسایش انواع گوناگون بنزیل الکل.

بازده (%) ^ج	زمان (ساعت)	میزان R _f فرآورده ^{الف} (نقطه ذوب °C)	آلدهید	الکل	ردیف
۸۸	۰٫۵	۰٫۸۱ (۴۷) ^[۱۱]			۱
۸۷	۰٫۵	۰٫۷۴ (۵۵) ^[۱۶]			۲
۷۵	۱	۰٫۷۷			۳
۶۲	۲	۰٫۷۶			۴
۸۰	۰٫۵	۰٫۸۷			۵
۸۸	۰٫۵	۰٫۸۰			۶
۹۲	۰٫۵	۰٫۷۵			۷
۶۸	۱٫۵	۰٫۷۸ (۳۶) ^[۱۶]			۸
۵۷	۳	۰٫۶۵ (۱۰۲) ^[۱۶]			۹
۶۰	۳	۰٫۶۸ (۵۸) ^[۱۶]			۱۰
۴۳	۳	۰٫۶۶ (۴۷) ^[۱۶]			۱۱
۶۸	۲٫۵	۰٫۷۲			۱۲
۶۲	۱٫۵	۰٫۷۶			۱۳

الف) در حلال n-هگزان/ اتیل استات با نسبت ۳ به ۱ ، ب) واکنش در مجاورت ده درصد مولی کاتالیست CuPF₆ ، ج) بازده براساس فرآورده جداسازی شده

جدول ۵ - اکسایش الکل‌های بنزیلی نوع دوم و الکل‌های غیر بنزیلی. (ادامه)

ردیف	الکل	فرآورده	میزان R _F فرآورده الف (نقطه ذوب °C)	زمان (ساعت)	بازده (%) ^ب
۱			۰٫۸۹	۵	۱۵
۲			۰٫۸۴ (۴۲) ^{۱۶}	۵	۲۳
۳				۵	ناچیز
۴				۵	ناچیز

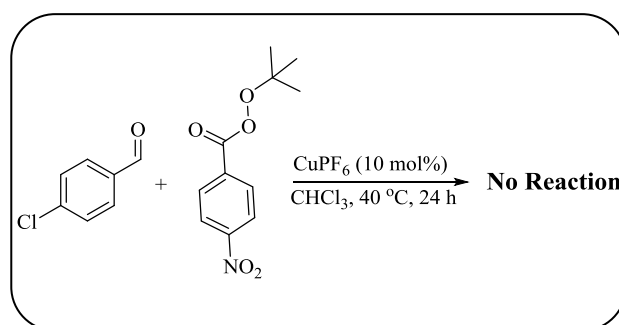
الف) در حلال n-هگزان/ اتیل استات با نسبت ۳ به ۱، ب) واکنش بین مول ترشیوبوتیل-۴-نیتروپیرنزوات و یک الکل در حلال CHCl₃، دمای ۴۰ °C و در مجاورت ۱۰٪ مولی کاتالیست CuPF₆، ج) بازده براساس فرآورده جداسازی شده

بنزیلی را اکسید می‌نماید. سوم: این سامانه اکسایشی انتخاب‌گری مناسبی نسبت به الکل‌های بنزیلی در مجاورت الکل‌های غیربنزیلی دارد.

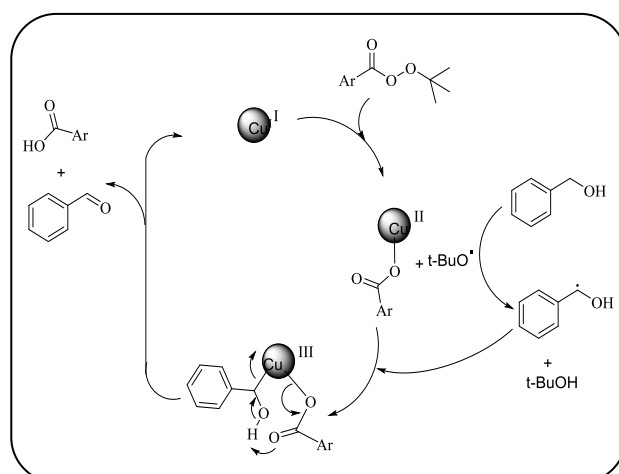
همچنین استخلاف‌های الکترون دهنده بر روی حلقه فیل سبب افزایش بازده و کاهش زمان واکنش می‌شود. درحالی که واکنش اکسایشی الکل‌های بنزیلی با استخلاف‌های الکترون کشنده بر روی حلقه فیل با پراستر طی زمان طولانی‌تر و بازده پایین‌تر انجام می‌شود. از طرف دیگر موقعیت استخلاف بر روی حلقه آروماتیک در روند واکنش موثر می‌باشد چنانکه استخلاف قرار گرفته در موقعیت اورتو به دلیل اثرهای فضایی سبب افزایش زمان واکنش می‌شود.

قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی تقدیر و تشکر می‌شود.



شکل ۶ - بررسی امکان اکسایش آلدهید به کربوکسیلیک اسید با پراستر.



شکل ۷ - مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اکسایش الکل‌های بنزیلی.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۱۲

مراجع

- [1] Huang W., Ma B. C., Lu H., Li R., Wang L., Landfester K., Zhang K. A. I., [Visible-Light-Promoted Selective Oxidation of Alcohols Using a Covalent Triazine Framework](#), *ACS Catal.*, **7**: 5438–5442 (2017).
- [2] Yavari Z., Noroozifar, M., Mirghoreishi Roodbaneh M., Ajorlou B., [SrFeO_{3-δ} Assisting with Pd Nanoparticles on the Performance of Alcohols Catalytic Oxidation](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36**(6): 21-37 (2017).
- [3] Shibuya M., Furukawa K., Yamamoto Y., [Masatoshi Selective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes](#), *Synlett*, **28**: 1554-1557 (2017).
- [4] Wu S., Ma H., Lei Z., [Mild and Selective Oxidation of Alcohols Using Oxone® as an Oxidant Catalyzed by Palygorskite in Water](#), *Synlett* **2100**: 2818-2822 (2010).
- [5] Karimi B., Zamani A., [Recent Advances in the Homogeneous Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols](#), *J. Iran. Chem. Soc.*, **5**: S1-S20 (2008).
- [6] Vinod C. P., Wilson K., Lee A. F., [Recent Advances in the Heterogeneously Catalysed Aerobic Selective Oxidation of Alcohols](#), *J. Chem. Tech. Biotech.*, **86**: 161–171 (2011).
- [7] Gao J., Ren Z. G., Lang J. P., [Oxidation of Benzyl Alcohols to Benzaldehydes in Water Catalyzed by a Cu\(II\) Complex with a Zwitterionic Calix\[4\]arene Ligand](#), *J. Organom. Chem.* **792**: 88-92 (2015).
- [8] Forouzani M., Mardani H. R., Ziari M., Malekzadeh A., Biparva P., [Comparative Study of Oxidation of Benzyl Alcohol: Influence of Cu-Dopedmetal Cation on Nano ZnO Catalytic Activity](#), *Chem. Engin. J.*, **275**: 220-226 (2015).
- [9] Ramakrishn D., Bhat B. R., [A Catalytic Process for the Selective Oxidation of Alcohols by Copper \(II\) Complexes](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **14**: 690-693 (2011).
- [10] Samadi S., Ashouri A., Ghambarian M., [Use of CuO Encapsulated in Mesoporous Silica SBA-15 as a Recycled Catalyst for Allylic C–H Bond Oxidation of Cyclic Olefins at Room Temperature](#), *RSC Adv.* **7**, 19330-19337 (2017).
- [11] Azizi N., Khajeh M., Alipour M., [Rapid and Selective Oxidation of Alcohols in Deep Eutectic Solvent](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**: 15561-15565 (2014).
- [12] Zhou Z., Andrus M. B., [Naphthyl-Substituted Bisoxazoline and Pyridylbisoxazoline–Copper\(I\) Catalysts for Asymmetric Allylic Oxidation](#), *Tetrahedron Lett.*, **53**: 4518–4521(2012).
- [13] Zhang T., Hu Y. Q., Han T., Zhai Y. Q., Zheng Y. Z., [Redox-Active Cobalt\(II/III\) Metal–Organic Framework for Selective Oxidation of Cyclohexene](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**: 15786–15792 (2018).
- [14] Samadi S., Jadidi K., Notash B., [Chiral Bisoxazoline Ligands with a Biphenyl Backbone: Development and Application in Catalytic Asymmetric Allylic Oxidation of Cycloolefins](#), *Tetrahedron: Asymmetry*, **24**: 269-277 (2013).

[۱۵] صمدی، سعدی؛ صمدی، مژگان؛ سنتز استرهای آللیلی از طریق اکسایش مستقیم پیوند کربن - هیدروژن آللیلی سیکلوالفین ها در مجاورت نانوذرات اکسیدمس و نانوحفره های سیلیکاتی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۸(۴) : ۵۳ تا ۶۴ (۱۳۹۸).

[۱۶] نقطه ذوب ترکیبات در سایت مرجع <http://www.chemspider.com>