

اکسایش انتخابی از سیکلوهگزن کاتالیز شده بوسیله نانو ذرات NiO قرار گرفته بر

پایه مزوپور MCM-41 در فاز مایع

امین عبادی^{۱*}، مجید مظفری^۲^۱ گروه شیمی، واحد کازرون، دانشگاه آزاد اسلامی، کازرون، ایران^۲ گروه شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۲/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۱/۱۱

چکیده

نانو ذرات NiO قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41 تهیه شد و با پراش X-ray (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بخوبی شناسایی شد. در این تحقیق، فعالیت کاتالیزوری نانو ذرات NiO پایه دار شده، برای اکسایش سیکلوهگزن به ۲-سیکلوهگزن-۱-ال، سیکلوهگزنون و سیکلوهگزن اکسید با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) و هیدروژن پراکسید (H₂O₂) به عنوان اکسیدان، در حضور حلال مورد مطالعه قرار گرفت. برای این نانوکامپوزیتهای NiO/MCM-41 با درصدهای متفاوت از نیکل اکسید (۵، ۱۰ و ۱۵٪)، مخلوط حلال دی متیل فرم آمید-دی کلرو متان (۷:۳) بکار گرفته شد. برای دستیابی به درصد تبدیل بالاتر سیکلوهگزن و گزینش پذیری بهتری از محصولات اصلی، فاکتورهایی از قبیل نوع اکسیدان، حلال و مقدار نشست نیکل اکسید مورد مطالعه قرار گرفت و شرایط بهینه بررسی گردید. مشخص گردید که ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، اکسیدان بهتری نسبت به هیدروژن پراکسید می باشد از آنجا که فعالیت بالاتر کاتالیست، هنگامی مشاهده می شود که TBHP بکار گرفته می شود. از بین نانو کامپوزیتهای بکار گرفته شده، NiO/MCM-41 ۱۰٪، بالاترین فعالیت را در این واکنش اکسایش از خود نشان می دهد. با NiO ۱۰٪ قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41 و تحت این شرایط واکنش، درصد تبدیل سیکلوهگزن، ۸۲/۹٪ و گزینش پذیری سیکلوهگزنون ۶۷/۵٪ بود.

کلمات کلیدی: اکسایش، نیکل اکسید، پایه کاتالیست، سیکلوهگزن، نانوکامپوزیت.

۱- مقدمه

اکسایش انتخابی هیدروکربنها یک چالش جدی در بررسی های علمی در زمینه کاتالیزورها می باشد از آنجا که هیدروکربنهایی که بصورت گزینشی اکسید می شوند می توانند به عنوان خوراک برای تولید مواد شیمیایی مناسب بکار گرفته شوند [۱-۳]. اکسایش الفینها به کتونهای α ، β -غیر اشباع یک واکنش حیاتی در شیمی آلی سنتزی است [۴]. در میان الفینها، سیکلوهگزن یکی از مهمترین ترکیباتی است که مورد بررسی قرار گرفته است. اکسایش انتخابی سیکلوهگزن یک واکنش مهم برای صنایع شیمیایی می باشد از آنجا که محصولات این واکنش، از قبیل ۲-سیکلوهگزن-۱-ال، ۲-سیکلوهگزن-۱-ان و سیکلوهگزن اکسید به عنوان واسطه هایی برای ساخت پلیمرها، داروها، مواد شیمیایی زراعی و مواد فعال سطحی بکار گرفته می شوند.

سیکلوهگزن اکسید یک مونومر مفید در صنایع پلیمریزاسیون و لایه نشانی است. سیکلوهگزن اکسید همچنین در تولید مواد آلیسیکلیک شامل پارچه‌های رنگی، مواد معطر، داروها و آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود [۶ و ۵]. هر دو پیوند C-H آلیلی و پیوند دوگانه C=C در سیکلوهگزن، مکانهای فعالی می‌باشد که برای تشکیل دامنه وسیعی از محصولات دلخواه، مایل به اکسیژن دار شدن هستند [۷-۹]. در چند دهه گذشته، تحقیقات زیادی به اکسایش سیکلوهگزن، اختصاص داده شده است [۱۴-۱۰]. کاتالیستهای اکسید پایه‌دار شده معمولاً به عنوان کاتالیستهایی در واکنشهای اکسایش جزئی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷-۱۵]. در این کاتالیستها معمولاً Al_2O_3 ، TiO_2 ، SiO_2 ، $MCM-41$ و ZrO_2 به عنوان پایه بکار گرفته می‌شوند. در این میان، مزوپور $MCM-41$ با مساحت سطح ویژه بالا و منافذ منظم، بطور وسیعی به عنوان پایه در بسیاری از فرآیندهای کاتالیزوری، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸-۲۰]. علاوه بر این، $MCM-41$ شامل تعداد زیادی گروه‌های سیلانول در سطح کانالها می‌باشد که ممکن است، ذرات NiO برآحتی در آنها نفوذ نمایند [۲۱].

کاتالیستهای نیکل دار، به علت قیمت ارزان و کارایی بالا، برای اکسایش جزئی و اکسی‌دهیدروژناسیون هیدروکربنها، بسیار موثر هستند [۲۲]. نانو ذرات در زمره بزرگترین گروهی است که در زمینه نانو تکنولوژی به سرعت توسعه یافته است. کاهش اندازه ذرات به مقیاس نانو، منجر به تنوعی از خواص ویژه و منحصر به فرد در مقایسه با خواص توده‌ای آنها خواهد شد [۲۳ و ۲۴]. بویژه نانو ذرات NiO که بخاطر خواص کاتالیزوری و الکترونیکی، توجه زیادی را به خود جلب نموده است. NiO قرار گرفته بر پایه سیلیکا به عنوان کاتالیست واکنشهای اکسایش، در صنایع پتروشیمی و پالایش نفت، بطور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد، چون لایه‌های نیکل اکسید قرار گرفته بر روی سیلیکا، فعالیت کاتالیزوری با کیفیت بالایی را ایجاد می‌کنند [۲۷-۲۵]. NiO پایه‌دار شده، کاتالیستی برای اکسایش گزینشی [۲۸-۳۰] و پیش ماده کاتالیست Ni پایه‌دار شده برای فرایندهای متان دار کردن [۳۱ و ۳۲]، اکسایش انتخابی متان [۳۳] و تولید هیدروژن [۳۴ و ۳۵] می‌باشد. به علت اهمیت کاتالیستهای NiO پایه‌دار شده، تلاشهای وسیعی جهت سنتز، شناسایی و کاربرد آنها اختصاص داده شده است [۳۶-۳۸].

در این تحقیق، $MCM-41$ با اندازه ذرات در مقیاس نانو تهیه شد و به عنوان پایه برای کاتالیست NiO، بکار گرفته شد که $NiO/MCM-41$ حاصل، عملکرد کاتالیزوری بهبود یافته‌ای را از خود نشان می‌دهد. وابستگی فعالیت ساختاری NiO و نانو کامپوزیت‌های NiO/MCM-41، بخوبی در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفته است. نانو کامپوزیت‌های NiO/MCM-41 می‌توانند بطور موثری، اکسایش سیکلوهگزن را به ۲-سیکلوهگزن-۱-ال، ۲-سیکلوهگزن-۱-ان و سیکلوهگزن اکسید کاتالیز نمایند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

در کار حاضر، محلول سدیم سیلیکات (۲۸/۵-۲۵/۵ درصد وزنی SiO_2 و ۷/۵-۸/۵ درصد وزنی Na_2O مرک)، اتیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) ۹۹٪، استیک اسید گلاسیال (۱۰۰٪ درجه تجزیه‌ای)، نیکل نیترات ۶ آبه، آکریل آمید (۹۹٪)، N ، N' -متیلن بیس آکریل آمید (۹۹٪)، آمونیوم پر سولفات و محلول آمونیوم هیدروکسید، مورد استفاده قرار گرفت که همگی درجه تجاری بودند.

۲-۲- تهیه کاتالیست ها

۲-۲-۱- تهیه MCM-41

MCM-41 با استفاده از مخلوط ژل مرکب از $4\text{SiO}_2:1\text{CTAB}:250\text{H}_2\text{O}$ همراه با مقداری تغییر در روش شرح داده شده در مقالات، تهیه شد [۳۹]. مقدار لازم از اتیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) به آرامی در مقدار مناسب از محلول سدیم سیلیکات و آب حل شد و برای مدت زمان ۳۰ دقیقه بخوبی مخلوط گردید. برای کاهش pH به ۱۰، استیک اسید بتدریج تحت شرایط همزن مغناطیسی، برای ۳۰ دقیقه دیگر به مخلوط، اضافه شد تا ژل مورد نظر تشکیل شود. ژل بدست آمده به ظرف پلی پروپیلن منتقل شد و در دمای 100°C برای ۲۴ ساعت بازروانی شد. بعد از سرد کردن تا دمای اتاق و تنظیم pH در ۱۰، مخلوط حاصل دوباره برای مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای 100°C بازروانی شد. تنظیم pH و عمل حرارت دادن بعد از آن، چندین مرتبه در طول ۵ روز تکرار شد. بعد از سرد کردن تا دمای اتاق، مواد به وسیله صاف کردن و شستشو با آب مقطر و اتیل الکل بازیافت شد و سرانجام مواد حاصل در کوره الکتریکی در دمای 700°C برای مدت زمان ۲ ساعت کلسینه شد تا نانو پودر MCM-41 سفید رنگ بدست آید.

۲-۲-۲- تهیه NiO

در روش سنتز معمول، ۴ گرم از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس، ۵ گرم آکریل آمید به عنوان مونومر، ۱ گرم از N ، N' -اتیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل شبکه و ۱ میلی لیتر از آمونیوم پر سولفات (حجمی/وزنی ۱۰٪) به عنوان کاتالیست، به محلول فوق اضافه شد. هر مرحله ذکر شده در بالا، بایستی با همزن مغناطیسی همراه باشد تا افزودنیها بطور کامل در محلول، حل شود. pH محلول مخلوط حاصل با استفاده از محلول آبی آمونیاک تا pH برابر ۸، تنظیم شد. محلول حاصل در 60°C حرارت داده شد تا واکنش پلیمریزاسیون آغاز شود. ژل بدست آمده در آن و در دمای 120°C برای مدت زمان ۲۴ ساعت خشک شد. ژل خشک شده حاصل، بصورت پودر تبدیل شد و سپس در جریان هوا در 600°C برای مدت زمان ۲ ساعت تکلیس شد.

۲-۲-۳- تهیه نانو کامپوزیت‌های NiO/MCM-41 با درصدهای متفاوت از نیکل اکسید

سرانجام نانو کامپوزیت NiO/MCM-41 از طریق روش پاشیدگی حالت جامد (SSD)، بوسیله مخلوط مقادیر متفاوت از نانو ذرات NiO (۵، ۱۰ و ۱۵٪) با مقدار لازم از MCM-41 در حداقل مقدار n-بوتیل الکل، سنتز شد. سپس نانو کامپوزیت حاصل در آن تحت خلا، در دمای ۱۰۰ °C برای ۲۴ ساعت قرار داده شد.

۲-۳- شرح روش تجربی

در روش معمول، مخلوطی از ۲۵ میلی لیتر حلال، ۱۰ میلی مول سیکلوهگزن و ۰/۵ گرم NiO/MCM-41 n% تحت اتمسفر نیتروژن در یک بالون ته گرد ۵۰ میلی لیتری مجهز به میرد، مخلوط گردید و در دمای اتاق برای مدت زمان ۳۰ دقیقه بهم زده شد. سپس ۱۶ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید به عنوان اکسیدان اضافه گردید. در نهایت مخلوط به دست آمده برای مدت زمان ۸ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن بازروانی شد. بعد از صاف کردن، جامد حاصل با الکل شسته شد و سپس کروماتوگرافی گازی (GC) برای آنالیز مخلوط حاصل، مورد استفاده قرار گرفت. تعیین محصولات با GC-MS به وسیله مقایسه زمان بازداری آنها با نمونه‌های استاندارد انجام گرفت.

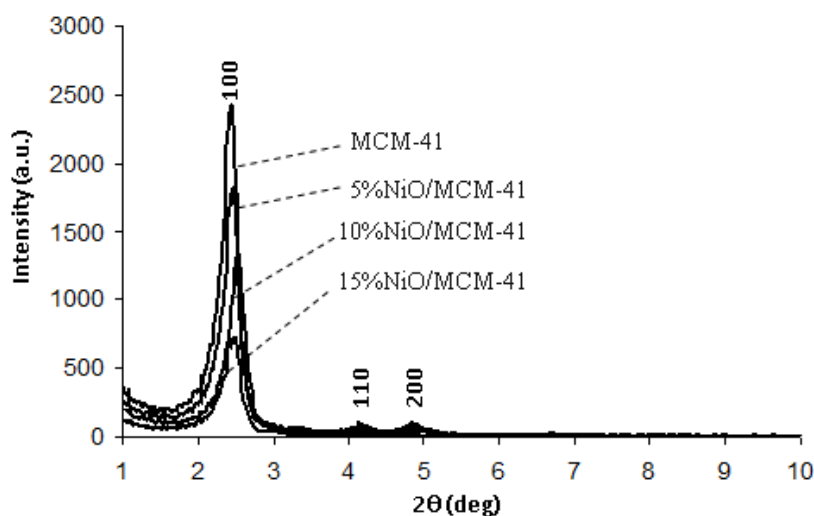
۲-۴- روش‌های شناسایی

الگوهای پراش X-ray (XRD) نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج Bruker Advance D8 با پرتو $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0/154\text{nm}$) ثبت شد. مساحت سطح ویژه، به وسیله تکنیک BET در دمای N_2 مایع و به وسیله دستگاه Strohlion اندازه‌گیری شد. تصاویر TEM، با استفاده از میکروسکوپ Philips EM208 به دست آمد که این میکروسکوپ در ۱۰۰kV عمل می‌کند. محصولات واکنش اکسایش، به وسیله GC (Shimadzu8A) آنالیز شد و به وسیله GC-MS (Finnigan TSQ-7000) شناسایی شد.

۳- نتایج و بحث

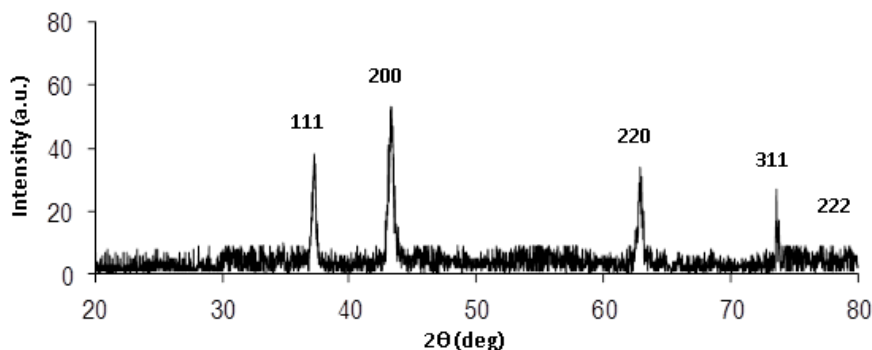
۳-۱- شناسایی کاتالیست‌ها

الگوهای XRD این کاتالیست‌ها و MCM-41 تکلیس شده در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوهای پراش MCM-41 شاهد، مربوط به طرح‌های (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) می‌باشد که تشکیل ساختار هگزاگونال ۲ بعدی بسیار منظم را نشان می‌دهد [۴۰]. بعد از نشان دادن NiO بر روی MCM-41، نظم ساختار MCM-41 کاهش می‌یابد، هر چند که ساختار اصلی MCM-41 هنوز مشاهده می‌شود که این واقعیت به وسیله وجود الگوی پراش (۱۱۰) اصلی آشکار می‌شود. در کاتالیست‌های با میزان نشست بالاتر NiO، الگوهای طرح‌های (۱۱۰) و (۲۰۰) تمایل به ادغام شدن با خط مبنا را دارند. این کاهش در شدت، می‌تواند مربوط به اثرات پوشش منافذ باشد که تباین پراکندگی بین قالب نمونه MCM-41 و منافذ را کاهش می‌دهد.



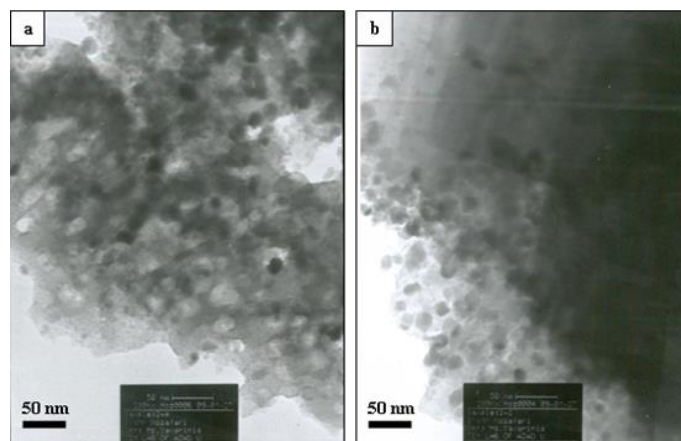
شکل ۱- الگوهای XRD نمونه‌های MCM-41 و نانو کامپوزیت‌های NiO/MCM-41

شکل ۲، الگوهای پراش X-ray (XRD) نانو ذرات NiO خالص را نشان می‌دهد. ۵ پراش در محدوده 2θ ، $28/37$ ، $28/43$ ، $62/88$ ، $75/28$ و $79/48$ درجه بترتیب مربوط به (111) ، (200) ، (220) ، (311) و (222) می‌باشد. این امر، تشکیل ساختار مکعبی را مشخص می‌کند. متوسط اندازه ذرات NiO محاسبه شده از معادله دبای شرر، ۳۰ نانومتر بود.



شکل ۲- الگوهای XRD نمونه نانو ذرات NiO

شکل ۳، تصاویر TEM، 5%NiO/MCM-41 و 10%NiO/MCM-41 را نشان می‌دهد. از این شکل می‌توان دید که نانو ذرات NiO، شکل کروی دارند و بخوبی بر روی سطح بیرونی MCM-41 با انباشتگی ضعیف، پخش و پراکنده شده‌اند و اندازه ذرات آنها در حدود ۲۵-۳۰ نانومتر است که با نتایج XRD منطبق است.



شکل ۳- تصاویر TEM MCM-41+5%NiO (a) و MCM-41+10%NiO (b)

مساحت سطح ویژه نانو کامپوزیتها با روش BET انجام گرفت که مقادیر $10.81 \text{ m}^2/\text{g}$ برای MCM-41، $10.29 \text{ m}^2/\text{g}$ برای MCM-41+5wt.%NiO و $8.35 \text{ m}^2/\text{g}$ برای MCM-41+10wt.%NiO بدست آمد.

۳-۲- اکسایش کاتالیزوری سیکلوهگزن

استفاده از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسید کننده بر اساس مطالعات قبلی بر روی اکسایش هیدروکربنها بود [۴۱]، از آنجا که مشخص شده بود که این اکسیدان، حداقل تخریب کاتالیزور را موجب می شود و درصد تبدیل بالاتری از سیکلوهگزن را ایجاد خواهد نمود. برای اهداف مقایسه ای، هیدروژن پراکسید نیز به عنوان عامل اکسید کننده بکار گرفته شد. مخلوط حلال شامل DMF و دی کلرومتان (۷:۳) برای این واکنشها از آن جهت بکار گرفته شد که تمام این مواد را در خود حل می نماید و این نسبت از حلال بهترین درصد تبدیل سیکلوهگزن را ایجاد می کند. عملکرد مجموعه ای از نانو کامپوزیت های سنتز شده به عنوان کاتالیست های ناهمگن برای اکسایش سیکلوهگزن با هیدروژن پراکسید و ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسیدان، تست شد (جدول ۱). در تمام این واکنشها، تنها محصولات مشاهده شده، سیکلوهگزن اکسید، سیکلوهگزنون و ۲-سیکلوهگزن ۱-ال بود. در حضور MCM-41+10%NiO و با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسید کننده، درصد تبدیل سیکلوهگزن، $82/9\%$ بود. نتایج آزمایشات مقایسه ای، نشان می دهد که اکسایش سیکلوهگزن با TBHP و H_2O_2 در غیاب کاتالیست و تحت شرایط واکنش یکسان اتفاق نمی افتد و کاتالیست NiO، بدون پایه MCM-41 درصد تبدیل پایین تری را نسبت به کاتالیست پایه دار نشان می دهد.

برای بررسی قدرت کاتالیزوری نانو ذرات NiO قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41 بازیافت شده، کاتالیست بکار گرفته شده در هر واکنش اکسایش، برای استفاده در مرتبه بعدی، از مخلوط واکنش جدا شد. نتایج آزمایشگاهی لیست شده در جدول ۲، آشکار کرد که نانو ذرات NiO قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41 می تواند ۶ مرتبه بازیافت شده و مورد استفاده قرار گیرد. متوسط درصد تبدیل سیکلوهگزن $80/8\%$ بود هنگامیکه نانو ذرات NiO+10% قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41 بازیافت شده،

چندین مرتبه برای کاتالیز اکسایش سیکلوهگزن با TBHP بکار گرفته شد. این نتایج مشخص می کند که نانو ذرات NiO قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41، کاتالیستهایی با قابلیت بازیافت بالایی هستند.

جدول ۱- نتایج اکسایش سیکلوهگزن با استفاده از NiO/MCM-41 به عنوان کاتالیست

| کاتالیست | اکسیدان | درصد تبدیل سیکلوهگزن (%) | گزینش پذیری محصولات (%) | | |
|----------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------|
| | | | کتون ^a | الکل ^b | اپوکسی ^c |
| 5% NiO/MCM-41 | TBHP | 54.7 | 71.6 | 21.7 | 6.7 |
| 5% NiO/MCM-41 | H ₂ O ₂ | 37.4 | 14.7 | 16.4 | 68.9 |
| 10% NiO/MCM-41 | TBHP | 82.9 | 67.5 | 25.3 | 7.2 |
| 10% NiO/MCM-41 | H ₂ O ₂ | 56.7 | 10.1 | 13.3 | 76.6 |
| 15% NiO/MCM-41 | TBHP | 65.6 | 70.8 | 23.5 | 5.7 |
| 15% NiO/MCM-41 | H ₂ O ₂ | 47.5 | 12.3 | 15.9 | 71.8 |
| MCM-41 | TBHP | 14.2 | 73.4 | 20.5 | 6.1 |
| MCM-41 | H ₂ O ₂ | 10.3 | 13.1 | 14.6 | 72.3 |

شرایط واکنش: ۱ گرم کاتالیست، ۱۰ میلی مول سیکلوهگزن، ۱۶ میلی مول اکسیدان، مخلوط حلال CH₂Cl₂/DMF (۷:۳)، دمای بازروانی، زمان واکنش

۸ ساعت. ^a سیکلوهگزنون، ^b ۲-سیکلوهگزن-۱-ال، ^c سیکلوهگزن اکسید

جدول ۲- قدرت کاتالیزوری نانو کامپوزیتهای NiO/MCM-41 بازیافت شده^a

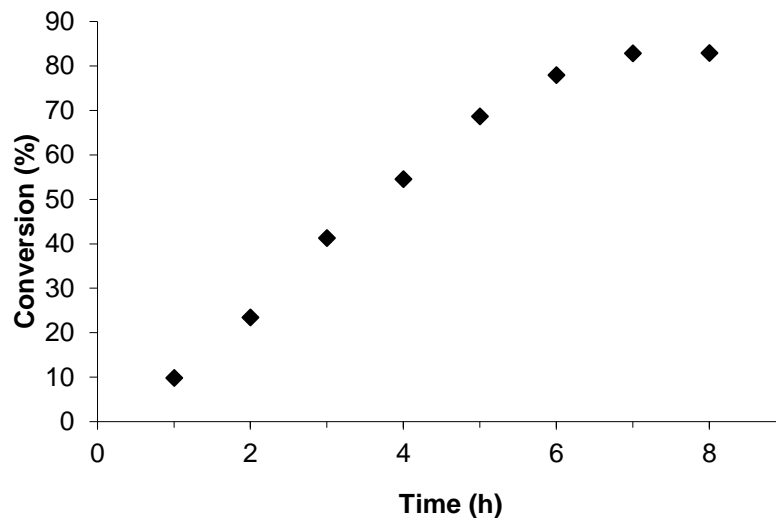
| مرتبه | درصد تبدیل (%) |
|-------|----------------|
| 1 | 82.9 |
| 2 | 81.4 |
| 3 | 81.1 |
| 4 | 80.6 |
| 5 | 80.2 |
| 6 | 78.8 |
| متوسط | 80.8 |

^a شرایط واکنش: ۱ گرم کاتالیست، ۱۰ میلی مول سیکلوهگزن، ۱۶ میلی مول اکسیدان، مخلوط حلال CH₂Cl₂/DMF (۷:۳)، دمای بازروانی، زمان

واکنش ۸ ساعت.

۳-۲-۱ اثر زمان واکنش بر روی اکسایش سیکلوهگزن

در این واکنش، تغییرات درصد تبدیل سیکلوهگزن در حضور اکسیدان ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و نانوکامپوزیت NiO/MCM-41 نسبت به زمان واکنش ترسیم شده است (شکل ۴). این آزمایش، در دمای بازروانی برای مدت زمان ۸ ساعت با نانوکامپوزیت NiO/MCM-41 و ۱۰ میلی مول سیکلوهگزن و ۱۶ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، در یک بالون ته گرد انجام گرفت و نمونه‌ها بطور منظم و در فواصل زمانی معین (هر یک ساعت) از ظرف واکنش خارج شده و سپس به وسیله کروماتوگرافی گازی (GC) مورد آنالیز قرار گرفت. شکل ۴، مشخص می کند که درصد تبدیل سیکلوهگزن، متناوباً با افزایش زمان تا ۸۲/۸٪ افزایش می یابد و سپس بعد از ۸ ساعت ثابت باقی می ماند، از این رو مدت زمان ۷-۸ ساعت، مناسبترین زمان برای انجام واکنش می باشد.



شکل ۴- تاثیر زمان واکنش بر درصد تبدیل سیکلوهگزن

۳-۲-۲- تاثیر میزان نشست نیکل اکسید بر روی واکنش اکسایش سیکلوهگزن

برای مطالعه تاثیر میزان نشست نیکل اکسید قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41، بر روی درصد تبدیل سیکلوهگزن، سه کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفت. در جدول ۱، جزئیات درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات برای هر کاتالیست، لیست شده است. مشاهده می شود که ماکزیمم درصد تبدیل و گزینش پذیری برای محصولات اصلی، با کاتالیست 10wt.%NiO اتفاق می افتد. مشخص است که نانو ذرات نیکل اکسید می توانند بطور فوق العاده ای بر روی مزوپور MCM-41 در میزان نشست ۱۰ درصد وزنی، پراکنده و توزیع شوند. کاهش در میزان درصد تبدیل سیکلوهگزن برای کاتالیستهای با میزان نشست بالاتر از ۱۰٪، احتمالاً بعلا و پیچش ساختار منظم مزوپور MCM-41 و ایجاد آرایش هگزاگونالی نامنظم و نیز کاهش بیشتر مساحت سطح ویژه کاتالیست، می باشد. فعالیت کاتالیزوری نانو کامپوزیتها بصورت زیر دنبال می شود:



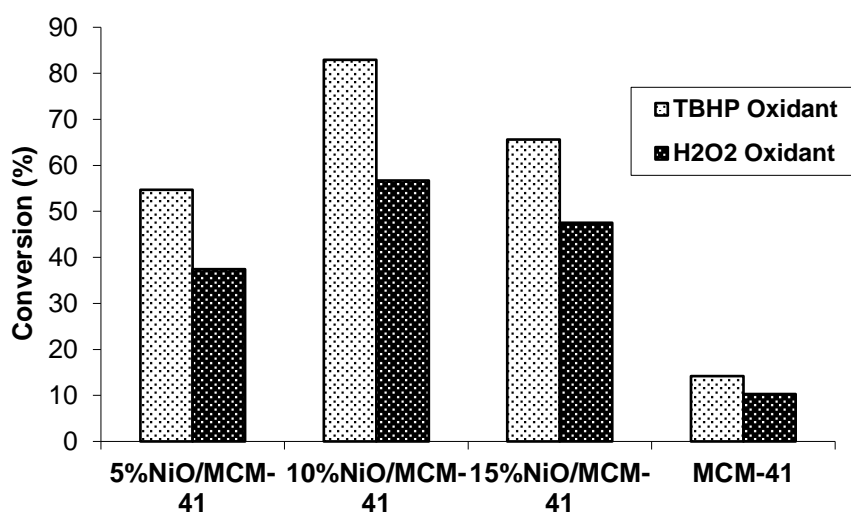
۳-۲-۳- تاثیر نوع اکسیدان بر روی واکنش اکسایش سیکلوهگزن

شکل ۵، آشکار می کند که واکنش پذیری سیکلوهگزن در جهت اکسایش با ترشيو بوتیل هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید بر روی نانو کامپوزیتهای NiO/MCM-41، بستگی به نوع اکسیدان دارد. مشاهده می شود که ترشيو بوتیل هیدروژن پراکسید، بعلا پیوند O-O ضعیفتر نسبت به هیدروژن پراکسید، عامل اکسیدکننده مناسبتری است.

اکسایش سیکلوهگزن با ترشيو بوتیل هیدروژن پراکسید، سیکلوهگزنون را به عنوان محصول اصلی ایجاد می کند. تولید محصولات اکسایش آلیلی سیکلوهگزنون و ۲-سیکلوهگزنون-۱-ال نشاندهنده حمله ترجیحی به پیوند C-H فعال شده نسبت به پیوند دوگانه

می‌باشد. ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسیدکننده، مسیر اکسایش آلیلی را ارتقا بخشیده و مسیر اپوکسایش را به حداقل مقدار ممکن می‌رساند.

هنگامیکه اکسیدان به H_2O_2 تغییر داده می‌شود، اکسایش بر روی پیوند دوگانه $C=C$ اتفاق می‌افتد و سیکلوهگزن اکسید به عنوان محصول ارجح تشکیل می‌شود. اگرچه که هر دو H_2O_2 و TBHP، سیکلوهگزن را در حضور نانوکامپوزیت‌های NiO/MCM-41 اکسید می‌کنند، اما تحت شرایط یکسان، H_2O_2 بیشتر از TBHP، سیکلوهگزن اکسید را تشکیل می‌دهد که این امر ما را به این نتیجه رهنمون می‌سازد که هر دو نوع از مسیر واکنش، از طریق حدواسط‌های یکسانی انجام نمی‌گیرند. صلواتی و همکارانش یک جواب قانع کننده در رابطه با این موضوع داده‌اند و آن اینکه گونه‌های مسئول اکسایش سیکلوهگزن، محصولات را از طریق شکستن پیوند O-O بدست می‌آورند. این در حالی است که، مسیر اپوکسایش، به وسیله واکنش مستقیم سیکلوهگزن با رادیکال HOO کوردینه شده، انجام می‌گیرد. از آنجا که پیوند O-O در H_2O_2 ، 5 Kcal/mol قویتر از TBHP است، لذا تخمین زده می‌شود که کمپلکس HOO نسبت به کمپلکس TBOO، انرژی فعالسازی بیشتری برای شکستن پیوند O-O داشته باشد [۴۲].



شکل ۵- تاثیر نوع اکسیدان بر روی درصد تبدیل سیکلوهگزن در حضور نانوکامپوزیت‌های متفاوت شرایط آزمایش: ۱ گرم کاتالیست ۱% NiO/MCM-41، دمای بازروانی، ۱۶ میلی مول اکسیدان، ۱۰ میلی مول سیکلوهگزن.

۳-۲-۴- مقایسه قدرت کاتالیزوری NiO قرار گرفته بر پایه MCM-41 با NiO بدون پایه

بررسی داده‌های اکسایش سیکلوهگزن کاتالیز شده به وسیله NiO قرار گرفته بر پایه MCM-41 و NiO بدون پایه با TBHP به عنوان عامل اکسیدکننده، آشکار کرد که اکسایش گزینشی سیکلوهگزن کاتالیز شده به وسیله NiO قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41، درصد تبدیل بالاتری نسبت به NiO بدون پایه دارد. هنگامیکه 10% NiO قرار گرفته بر پایه مزوپور MCM-41 به عنوان کاتالیست بکار گرفته شد، درصد تبدیل سیکلوهگزن ۸۲/۹٪ بود. از طرف دیگر، هنگامیکه NiO بدون پایه به عنوان

کاتالیست بکار گرفته شود، درصد تبدیل سیکلوهگزن به $57/3\%$ کاهش می‌یابد. این نتایج مشخص می‌کند که کاتالیستهای NiO پایه‌دار شده نسبت به کاتالیستهای NiO بدون پایه، فعالیت هستند. علاوه بر این، این نتایج پایداری بالای نانو ذرات نیکل اکسید قرار گرفته بر روی سطح مزوپور MCM-41 را ثابت می‌کند.

۴- نتیجه گیری

کاتالیستهای جدید NiO/MCM-41 با دامنه درصد وزنی متفاوت از NiO (۵-۱۵ wt.%) تهیه شد و با XRD و TEM شناسایی شد. این نانوکامپوزیت‌های NiO/MCM-41، کاتالیستهای مفیدی برای اکسایش گزینشی سیکلوهگزن با TBHP به عنوان اکسیدان و مخلوط (۷:۳) DMF:دی کلرو متان، به عنوان حلال هستند. ماکزیمم درصد تبدیل، برای اکسایش سیکلوهگزن (۸۲/۹٪) با کاتالیست 10% NiO/MCM-41 و در دمای ۳۴۳K مشاهده می‌شود. نتایج آشکار کرد که با TBHP و در حضور نانوکامپوزیت‌های 10% NiO/MCM-41، سیکلوهگزن به سیکلوهگزنون به عنوان محصول اصلی (۶۷/۱۵٪) و به ۲-سیکلوهگزن-۱-ال و سیکلوهگزن اکسید به عنوان محصول فرعی تبدیل می‌شود. در حضور اکسیدان TBHP، مسیر اکسایش آلیلی بر مسیر اپوکسایش غلبه می‌کند. این نانوکامپوزیت‌ها، می‌توانند بعد از واکنش اکسایش، به آسانی از مخلوط واکنش جدا شوند و نیز می‌توانند تا ۶ مرتبه بازیافت شوند و دوباره بکار گرفته شوند، که این مزیتها برای نانو ذرات NiO قرار گرفته بر پایه MCM-41، نوید بخش آینده درخشانی در کاربردهای تجاری و صنعتی می‌باشد.

تشکر و قدردانی:

مولفان از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کازرون و شاهرود، برای حمایت مالی از این پژوهش، کمال تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۵- مراجع

- [۱] کلوری، اسکندر؛ میرزائیان، مریم، مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۴ (۱۳۹۱) ص ۴۳.
- [۲] دورقی، فاطمه؛ جواهریان، محمد، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۶ (۱۳۹۷) ص ۱۸۹.
- [3] W. D Jones, *Science*, **287** (2000) 1942.
- [4] G. Cainelli and G. Cardillo. *Chromium Oxidation in Organic Chemistry*. Springer-verlag, Berlin, 1984.
- [5] D. P. Das and K.M. Parida, *Catal. Lett.*, **128** (2009) 111.
- [6] M. Dusi, T. Mallat and A. Baiker, *Catal. Rev-Sci Eng.*, **42** (2000) 213.
- [7] K. B. Wiberg. *Oxidation in Organic Chemistry*. Academic press, New York, 1965.
- [8] W. A. Waters. *Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds*. Methuen, London, 1964.
- [9] A. B. Smith and J. P. Konopelski, *J. Org. Chem.*, **49** (1984) 4094.

- [10] S-H. Lau, V. Caps, K-W. Yeung, K-Y. Wong and S. C. Tsang, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **32** (1999) 279.
- [11] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu and T. Yashima, *J. Catal.*, **202** (2001) 245.
- [12] A. Sakthivel, S. E. Dapurkar and P. Selvam, *Appl. Catal. A: Gen.*, **246** (2003) 283.
- [13] N. Sehlotho and T. Nyokong, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **209** (2004) 51.
- [14] Y. Liu, K. Murata, M. Inaba, H. Nakajima, M. Koya and K. Tomokuni, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 200.
- [۱۵] کارگر، هادی؛ کشانی زاده، نرگس، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۶ (۱۳۹۷) ص ۲۸۳.
- [16] G. S. Mishra, A. Kumar, S. Mukhopadhyay and P. B. Tavares, *Appl. Catal. A Gen.*, **384** (2010) 136.
- [17] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar and R. G. Bell, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130** (2000) 887.
- [۱۸] حجامی، مریم؛ قربانی، فرشید؛ یوسفوند، زکیه، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۷ (۱۳۹۷) ص ۱۴۵.
- [19] A. Jha, A. C. Garade, S. P. Mirajkar and C. V. Rode, *Indust&Engin. Chem. Res.*, **51** (2012) 3916.
- [20] V. Ambrogi, L. Latterini, F. Marmottini, C. Pagano and M. Ricci, *J. Pharmaceutical Sci.*, **102** (2013) 1468.
- [21] R. Janus, A. Wach, P. Kustrowski, B. Dudek and M. Drozdek, *Langmiur*, **29** (2013) 3045.
- [22] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell and R. W. Fowler, *J. Catal.*, **79** (1983) 34.
- [۲۳] اکبرزاده تربتی، نیلوفر؛ شهرکی، مهدی؛ ریگی، حوریه، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۳ (۱۳۹۶) ص ۲۱۳.
- [24] R. N. Bhargava, *J. Lumin.*, **70** (1996) 85.
- [25] O. Clause, L. Bonneviot and M. Che, *J. Catal.*, **138** (1992) 195.
- [26] A. S. K. Sinha and V. Shankar, *Chem. Eng. J.*, **52** (1993) 115.
- [27] M. Ocana and A. R. Gonzalez-Elipe, *Colloids Surf. A*, **157** (1999) 315.
- [28] Y. L. Chu, S. B. Li, J. Z. Lin, J. F. Gu and Y. L. Yang, *Appl. Catal. A: Gen.*, **134** (1996) 67.
- [29] Q. Miao, G. X. Xiong, S. S. Sheng, W. Cui, L. Xu and X. X. Guo, *Appl. Catal. A: Gen.*, **154** (1997) 17.
- [30] G. A. Elshobaky, H. A. Hassan and A. S. Ahmad, *A finidad*, **54** (1997) 382.
- [31] A. E. Aksoylu and Z. I. Onsan, *Appl. Catal. A: Gen.*, **164** (1997) 1.
- [32] M. A. Shalabi, S. A. Zaidi and M. A. Alsaleh, *Chem. Eng. Commun.*, **157** (1997) 23.
- [33] V. A. Tsipouriari and X. E. Verykios, *J. Catal.*, **179** (1998) 292.
- [34] T. Borowiecki, A. Golebiowski and B. Stasinska, *Appl. Catal. A: Gen.*, **153** (1997) 141.
- [35] O. Yamazaki, K. Tomishige and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A: Gen.*, **136** (1996) 49.
- [36] M. Delarco, S. R. G. Carrazán, V. Rives, F. J. Gil-Llambias and P. Malet, *J. Catal.*, **141** (1993) 48.
- [37] E. Hillerová and M. Zdrzil, *Appl. Catal. A: Gen.*, **138** (1996) 13.
- [38] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot and J. P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 2344.
- [39] M. S. Sadjadi, M. Mozaffari, M. Enhessari and K. Zare, *Superlattices Microstruct.*, **47** (2010) 685.

-
- [40] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- [41] N. Grootboom and T. Nyokong, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **179** (2002) 113.
- [42] M. Salavati-Niasari, F. Farzaneh and M. Ghandi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **186** (2002) 101.