

کمپلکس فتالوسیانین تثبیت شده بر روی پلی سایل-سزکویی-اکسان: کاتالیزگری

جدید و کارآمد برای اکسایش بنزیل الکل

مهدی میرزایی^{۱*}، معصومه فغانی^۱، علی کیوانلو^۲^۱دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران^۲دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۱۰

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۸/۲۹

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۳۱

چکیده

در این مطالعه، نوعی پلی سایل-سزکویی-اکسان با گروه عاملی کلر تهیه و کمپلکس مس فتالوسیانین عامل دار بر روی این پلیمر تثبیت شد. پلیمر عامل دار تهیه شده، به وسیله الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف نگاری فرسرخ شناسایی گردید. سپس این پلیمر عامل دار به عنوان کاتالیزگر در اکسایش بنزیل الکل به کار گرفته شد و پارامترهای نوع اکسنده، نوع حلال، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان واکنش بهینه گردید. بهترین بازدهی به میزان ۷۰ درصد در طی ۴ ساعت برای ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر در حلال استونیتریل با اکسنده ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در دمای ۸۲ درجه سانتیگراد به دست آمد.

کلمات کلیدی: پلی سایل-سزکویی-اکسان، فتالوسیانین، اکسایش کاتالیزوری، بنزیل الکل.

۱- مقدمه

فتالوسیانین ها، ترکیباتی پایدار از دیدگاه شیمیایی و گرمایی با ساختارهای متقارن و دارای الکترون های π مزدوج هستند که بسته به نوع کاتیون مرکزی، کاربردهای گسترده ای در زمینه های گوناگون همچون نیمه هادی ها، ابزارهای نوری غیرخطی جهت ذخیره داده ها، حساس کننده های نوری و بلور مایع ها دارند [۱-۳]. این ترکیبات به سبب شباهت ساختاری بسیاری که به پورفیرین ها دارند، می توانند به عنوان شبیه ساز فرآیندهای بیولوژیکی نیز به کار گرفته شوند. افزون بر آن ها، فتالوسیانین ها به سبب توانایی تغییر عدد اکسایش کاتیون مرکزی، می توانند کاتالیزگرهای کارآمدی در بسیاری از واکنش ها، همچون اکسایش تیول ها، آلکان ها، الکل ها و آلکن ها باشند [۳].

اما بزرگترین چالش پیش روی، برای بکارگیری آن ها در محلول های آبی، تشکیل دimer با پل اکسو می باشد. این پدیده، انگیزه اصلی پژوهش های بسیاری شده است که تلاش دارند فتالوسیانین ها را بر روی بسترهای جامد همچون پلیمرهای آلی یا اکسیدهای فلزی، نشانده یا تثبیت نمایند. بدین ترتیب، افزون بر دستیابی به این هدف، مساحت سطح کاتالیزگر فتالوسیانین نیز، افزایش یافته و جداسازی آن از محیط واکنش ساده تر می گردد [۳].

سیلیکا یکی از این بسترها است که از دیرباز به سبب مقاومت گرمایی و مکانیکی بالا، بستری مناسب برای نشاندن بسیاری از گونه های فعال شیمیایی بوده است [۱-۲]. البته موقعیت های سطحی محدودی برای دستیابی به این هدف بر روی سطح سیلیکا وجود دارد و اغلب نیاز به فعال کردن در محیط اسیدی دارد تا تعداد گروه های هیدروکسیل سطحی آن به حدی افزایش یابد که برای نشاندن گونه های فعال مورد نظر مناسب باشد. به هر صورت، گروه های هیدروکسیل تنها گروه های موجود بر روی سطح سیلیکا است و در صورت نیاز به گروه های سطحی دیگر می بایست آن ها را با عامل دار کردن به وسیله سیلان ها تامین نمود. آلکوکسی سیلان های گوناگونی با گروه های کلر، تیول و آمین بدین منظور به کار برده شده اند. این ترکیبات علاوه بر داشتن گروه های گفته شده، دارای سه گروه آلکوکسی نیز هستند که اتصال آن ها را بر روی بسترهای دارای گروه های هیدروکسیل سطحی، همچون سیلیکا، امکان پذیر می سازد [۴-۸]. اما تعداد سیلان های عامل دار نشانده شده بر روی بستر های گوناگون به این شیوه نیز، محدود به وجود گروه های هیدروکسیل سطحی خواهد بود. بنابراین در این پژوهش بستری از پلی سایل-سزکویی-اکسان دارای کلر، که توانایی کنترل تعداد گروه های فعال قرار گرفته بر سطح بستر را امکان پذیر می سازد [۹]، با هدف دستیابی به کاتالیزگری کارآمد، تهیه، شناسایی و بررسی گردید. به علاوه، فرآیند تهیه بستر در این پژوهش، تک مرحله ای بوده و نیازی به فعال سازی یا عامل دار کردن آن پس از تهیه، نخواهد بود؛ بدین معنی که بی درنگ می توان بستر تهیه شده را برای نشاندن کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین به کار گرفت و سپس از آن به عنوان کاتالیزگر در واکنش هایی همچون اکسایش الکل ها بهره برد.

با توجه به کاربرد گسترده و روزافزون آلدهیدها و کتون ها در سنتز ترکیبات آلی، اکسایش الکل ها به آلدهیدها و کتون ها جایگاه ویژه ای در میان واکنش های آلی به دست آورده است [۱۰-۱۱]. اما این فرآیند از دو جهت آلوده کننده محیط زیست است. از یکسو، بکارگیری اکسنده های معدنی همچون پتاسیم پرمنگنات، پتاسیم برمات و یا پتاسیم دی کرومات، فرآورده های جانبی زیانبار و خطرناک زیادی تولید می کند و از سوی دیگر انجام فرآیند، نیاز به حلال های آلی کلردار همچون کلروفرم یا کربن تتراکلرید دارد [۱۱]. بنابراین انجام این واکنش ها با فرآیندهای کاتالیزوری سبز، اهمیت فراوانی دارد.

بر پایه مطالب گفته شده، در این پژوهش ابتدا بستر پلی سایل-سزکویی-اکسان کلردار به روش سل-ژل تهیه گردید و سپس کمپلکس مس-فتالوسیانین نیز تهیه و بر روی بستر قرار داده شد. سپس کاتالیزگر به دست آمده برای بررسی اکسایش کاتالیزوری بنزیل الکل به کار گرفته شد.

۲- بخش تجربی

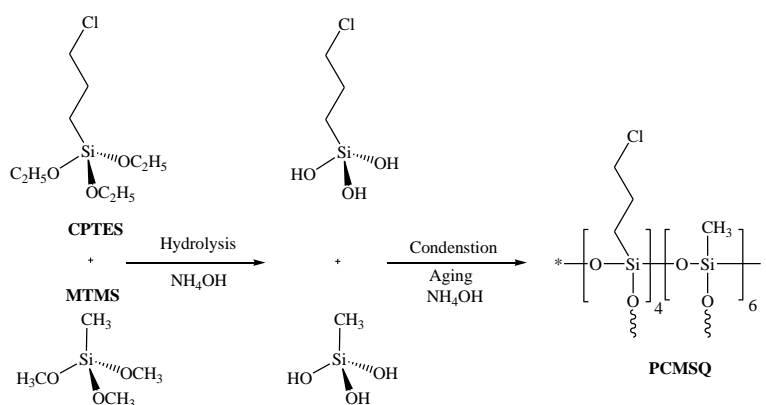
۲-۱- مواد و دستگاه ها

مواد شیمیایی این پژوهش از فرآورده های شرکت Merck بوده و بدون هیچگونه فرآیند آماده سازی به کار گرفته شدند. اندازه ذرات و مورفولوژی پلیمر تهیه شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA-II TESCAN بررسی گردید. الگوی پراش پرتو ایکس از پودر (PXRD) با دستگاه Bruker D8 به دست آمد. آنالیز عنصری نمونه ها با دستگاه Perkin Elmer 2400 انجام شد. طیف نگاری فرورسرخ (FT-IR) نمونه ها نیز با دستگاه Rayleigh WQF-510A به دست آمد. بازده فرآیند کاتالیزوری اکسایش الکل ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل Shimadzu GC-16A تعیین گردید.

۲-۲- تهیه کاتالیزگر

۲-۲-۱- تهیه بستر پلی سایل-سزکویی-اکسان کلردار (PCMSQ)

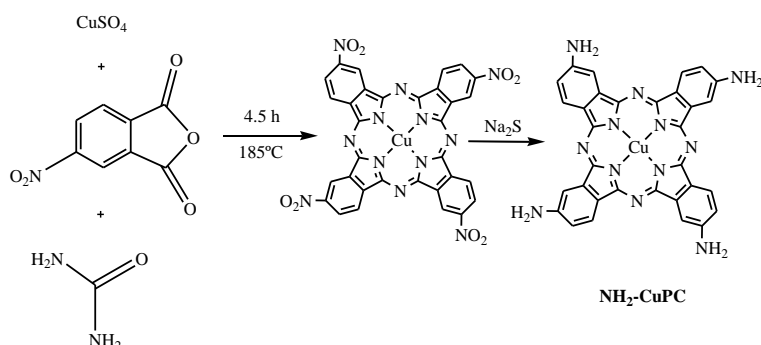
در تهیه این بستر پلیمری، پیش ماده عامل دار کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان (CPTES) و همچنین پیش ماده اتصال دهنده متیل تری متوکسی سیلان (MTMS)، بر اساس روشی که پیشتر گزارش شده است [۹]، به کار گرفته شد. به این منظور، ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱۰٪ وزنی با نسبت مولی ۴ به ۶ از CPTES و MTMS در مخلوط مساوی از حلال های آب و متانول تهیه شد. سپس ۰/۲ میلی لیتر آمونیاک به آن اضافه و مخلوط حاصل به مدت یک روز در دمای اتاق بهم زده شد. رسوب سفید رنگ به دست آمده سانتریفوژ شده و جدا گردید و چندین بار با آب دیونیزه و متانول شستشو داده شد. سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید (شکل ۱).



شکل ۱- تهیه بستر پلی سایل-سزکویی-اکسان PCMSQ

۲-۲-۲- تهیه کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین (NH₂-CuPC)

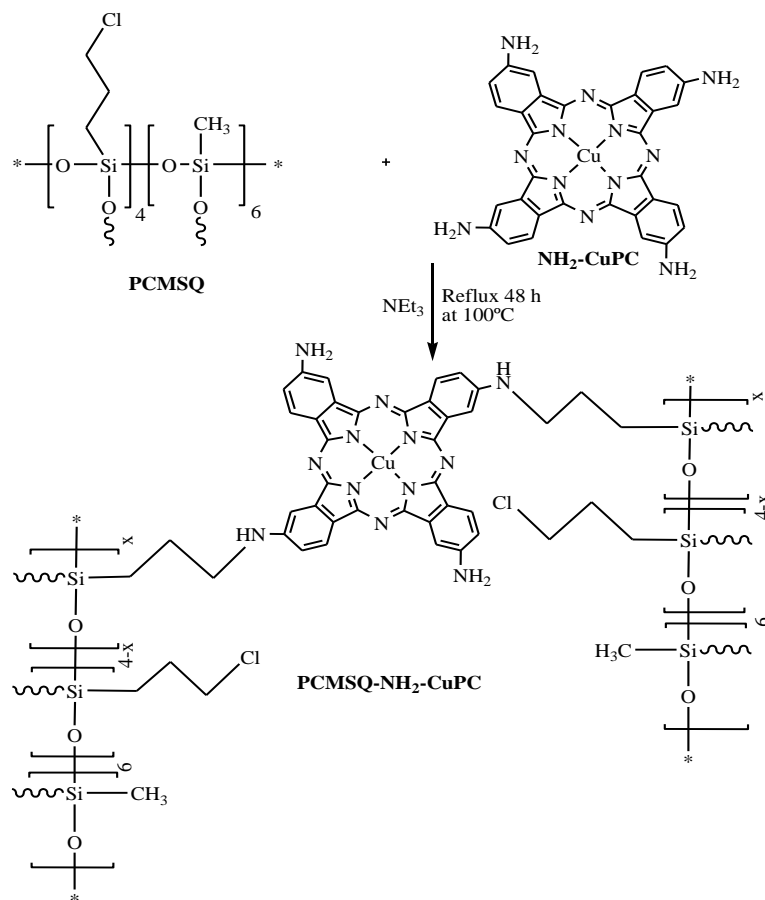
این کمپلکس بر اساس شیوه های گزارش شده در مقالات تهیه شد [۱۲]. به این منظور، ابتدا ۴- نیترو فتالیک انیدرید، پارا آمونیوم مولیبدات، آمونیوم کلرید، مس سولفات و اوره به همراه هم ساییده شده و سپس در دمای ۱۸۵ درجه سانتیگراد قرار گرفت. در ادامه، مخلوط به دست آمده با سدیم هیدروکسید و اسید هیدروکلریک شستشو داده شد تا ترکیب تترا نیترو فتالوسیانین به دست آید. سپس گروه های نیترو در کمپلکس به دست آمده با سدیم سولفید در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد کاهش داده شد و تترا آمینو فتالوسیانین (NH₂-CuPC) تهیه گردید (شکل ۲).



شکل ۲- تهیه کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین NH₂-CuPC.

۲-۲-۳- نشان دادن کمپلکس فتالوسیانین بر روی بستر پلیمر (PCMSQ-NH₂-CuPC)

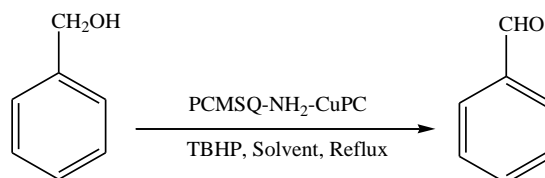
در این فرآیند، ۰/۲۵ گرم مس تترا آمینو فتالوسیانین در ۵ میلی لیتر حلال دی متیل سولفوکسید حل گردید. سپس محلول سبز رنگ حاصل به بالن محتوی ۰/۱۶ گرم بستر پلیمری PCMSQ در دی متیل سولفوکسید اضافه شد. در ابتدا و در ادامه هر ۶ ساعت یک بار، ۰/۵ میلی لیتر تری اتیل آمین به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد بهم زده شد. سپس مخلوط واکنش سانتریفوژ و با دی متیل سولفوکسید و استون شستشو داده شد (شکل ۳).



شکل ۳- نشان دادن کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین بر روی بستر PCMSQ.

۳-۲- بررسی کارایی کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC در اکسایش بنزیل الکل

کارایی کاتالیزگر تهیه شده در اکسایش بنزیل الکل بررسی گردید (شکل ۴). در این آزمایش ۵ میلی مول بنزیل الکل و ۱۰ میلی لیتر حلال به یک بالن ته گرد اضافه شد. به مخلوط حاصل ۱۰ میلی مول اکسنده اضافه و در دمای معین به مدت مشخص رفلکس گردید. سپس مخلوط واکنش سانتریفوژ شده، فرآورده و بازده واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی تعیین گردیدند. جهت بررسی بازیابی کاتالیزگر نیز پس از جداسازی و شستشوی کاتالیزگر با حلال همین فرآیند تکرار شد.



شکل ۴- بررسی کارایی کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC در اکسایش بنزیل الکل.

۳- نتایج و بحث

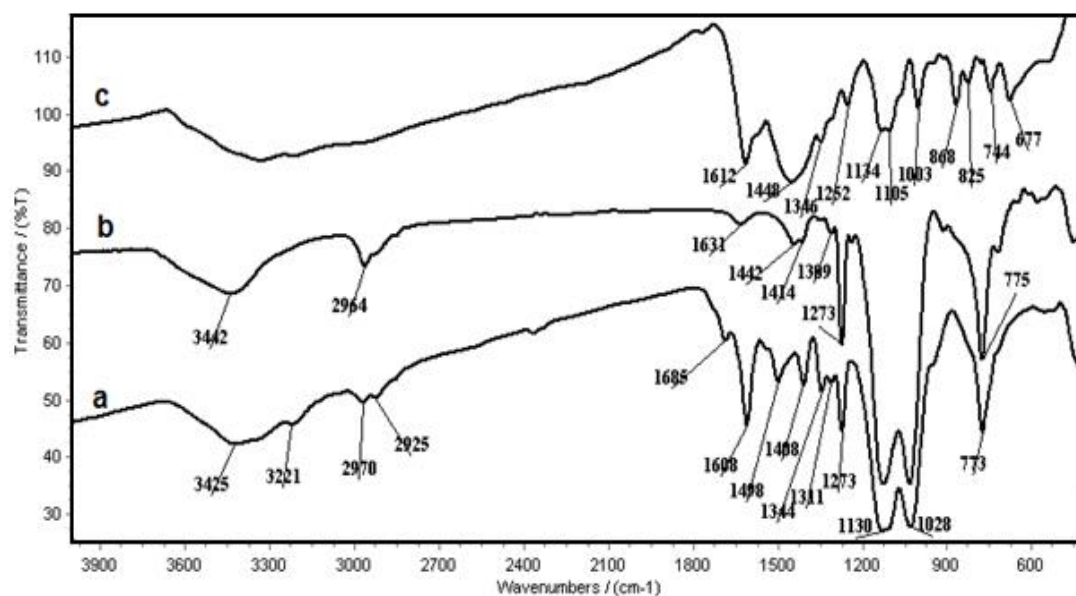
۳-۱- تهیه و شناسایی کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC

در این پژوهش، بستر پلیمری PCMSQ با نسبت مولی ۶ به ۴ از مونومرهای متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) و کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان (CPTES) در حلال مخلوط آب و متانول به روش سل-ژل تهیه شد (شکل ۱). آنالیز عنصری در جدول ۱ تایید کننده نسبت اجزای پلیمری است. سپس کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین (شکل ۲) تهیه شد و در ادامه تعدادی از اتم های کلر PCMSQ با گروه های آمین کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین جابجا گردید (شکل ۳) و بدین ترتیب کمپلکس فتالوسیانین بروی بستر پلیمری نشانده شد. آنالیز پلاسما جفت شده القایی (ICP) مقدار مس موجود در کاتالیزگر حاصل را ۰/۴ میلی مول بر گرم نشان داد.

جدول ۱- نتایج آنالیز عنصری بستر پلیمری تهیه شده به روش سل-ژل.

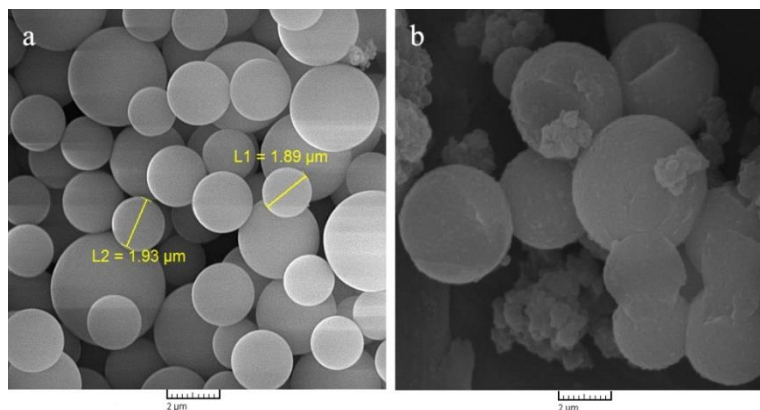
نمونه	نسبت مولی	آنالیز عنصری (%)		MTMS:CPTES	PCMSQ
		تجربی	تئوری		
		C	H		
		۲۱/۳۸	۴/۳۲	۲۱/۵۹	۴/۲۲

طیف های فروسرخ بستر پلیمری PCMSQ، کمپلکس NH₂-CuPC و کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC در شکل ۵ نشان داده شده است. برای بستر پلیمری PCMSQ، نوار ناحیه 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-H در گروه های سیلانول سطحی بستر و یا آب جذب شده به صورت فیزیکی است. ارتعاش کششی پیوند C-H گروه های متیل و ایزوپروپیل بستر پلیمری، در ناحیه $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ دیده می شود. دو نوار در ناحیه 1035 و 1129 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند Si-O-Si در بستر پلیمری است. به علاوه، نوارهای 1273 و 774 cm^{-1} نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش پیوندهای C-H و C-Si در این بستر می باشند [۱۳]. در کمپلکس NH₂-CuPC و کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC نوارهای $1300-1700\text{ cm}^{-1}$ مربوط به اسکلت ساختاری فتالوسیانین است که در کاتالیزگر، به همراه نوارهای مربوط به بستر پلیمری ظاهر شده است [۱۲]. مقایسه طیف فروسرخ بستر پلیمری PCMSQ و کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC نشان می دهد که نوارهای مربوط به بستر پس از اتصال کمپلکس فتالوسیانین جابجایی چندانی نداشته است که نشانگر پایداری بستر پلیمری حتی پس از ۴۸ ساعت رفلکس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد برای سنتز این ترکیب است.

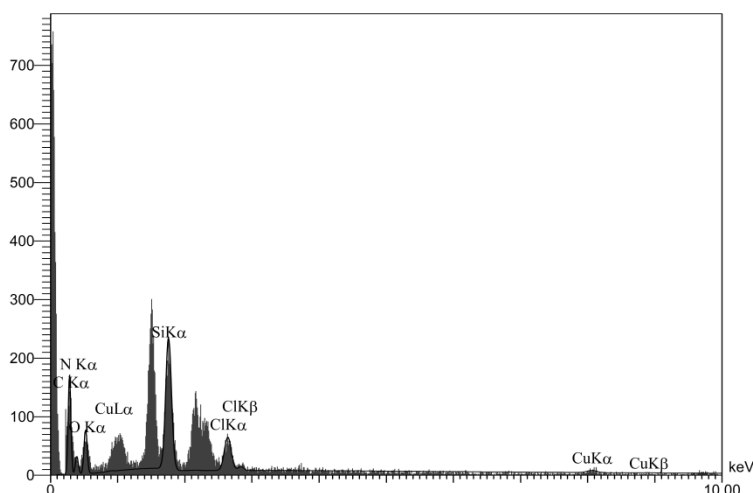


شکل ۵- طیف FT-IR (a) PCMSQ-NH₂-CuPC، (b) PCMSQ و (c) NH₂-CuPC.

تصویر FESEM بستر پلیمری PCMSQ در شکل ۶ نشان می دهد که ذرات آن کروی و یکنواخت با ابعاد ۱ تا ۴ میکرومتر می باشد. نشانندن کمپلکس فتالوسیانین نیز تغییر محسوسی در آن ایجاد نمی کند. آنالیز EDS (طیف سنج توزیع انرژی پرتو ایکس) نیز وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، سیلیسیم، کلر و مس را در PCMSQ-NH₂-CuPC نشان داده و تایید کننده تثبیت کمپلکس فتالوسیانین بر بستر پلیمری PCMSQ است (شکل ۷).



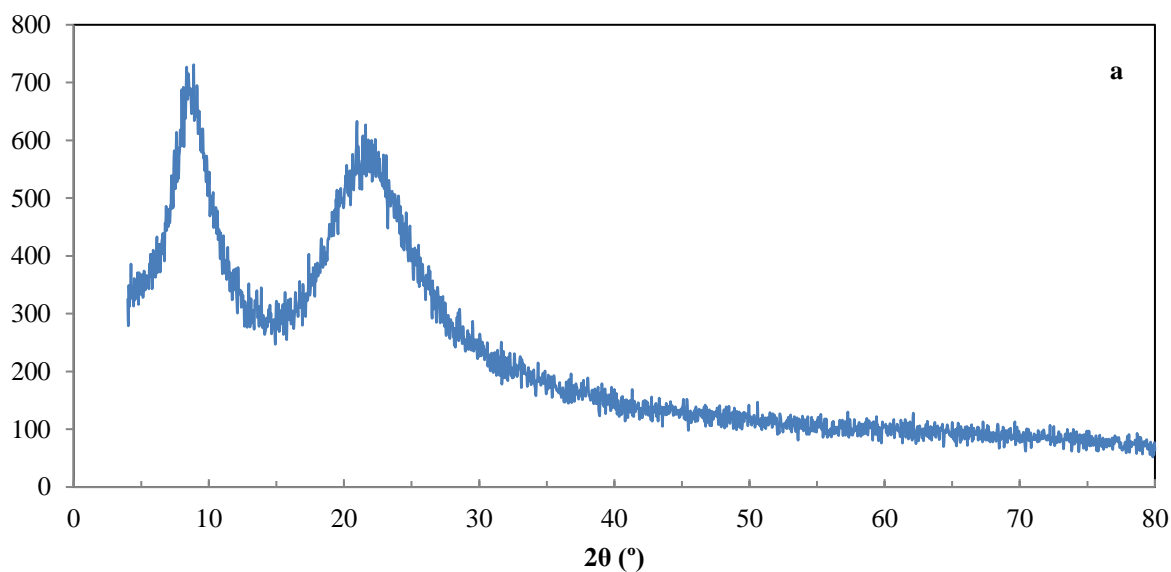
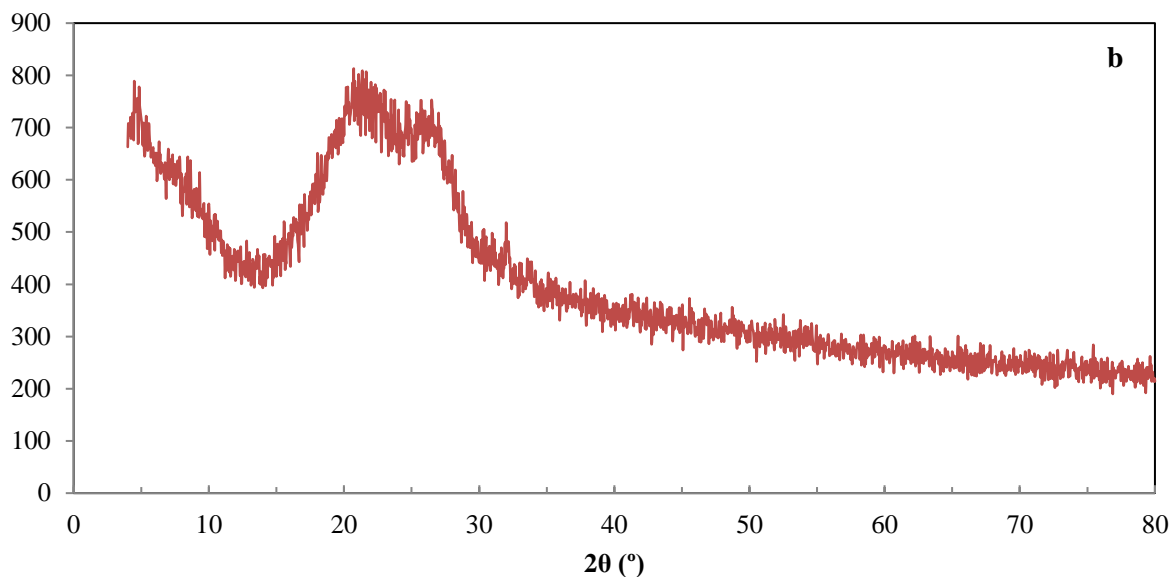
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (a) PCMSQ و (b) PCMSQ-NH₂-CuPC.



شکل ۷- طیف EDS کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC.

الگوی پراش پرتو ایکس بستر پلیمری PCMSQ در شکل ۸، مطابق دیگر ترکیبات مزوپور سایل-سزکویی-اکسان [۱۴-۱۵]، دارای تنها دو نوار بسیار پهن، در زاویه پراش ۸/۵ و ۲۱/۵ درجه می باشد. اگرچه الگوی پراش پرتو ایکس اینگونه از ترکیبات نیمه منظم مزوپور، به دلیل شباهت الگوی ساختارهای نردبانی، کرمی شکل یا حتی ساختارهای لایه ای نامنظم، توانایی تعیین ساختار دقیق را ندارد، اما نوار پهن نخست در زاویه پراش کمتر از ۱۰ درجه، برای تخمین فاصله بین زنجیره های پلیمری و نوار پهن دوم در حدود زاویه پراش ۲۰ درجه، برای تخمین فاصله درون زنجیره های پلیمری، به کار گرفته می شوند [۱۴-۱۵]. همچنین، با به کارگیری رابطه شرر، از این نوارها می توان جهت تخمین متوسط اندازه مناطق منظم، در این ترکیبات سود جست [۱۵]. بر این اساس و با توجه به فاصله صفحات میلر برای این دو نوار، فاصله بین زنجیره های پلیمری PCMSQ، حدود ۱۰ آنگسترم و فاصله درون زنجیره های آن حدود ۴ آنگسترم تخمین زده شد. رابطه شرر نیز متوسط اندازه مناطق منظم این پلیمر را ۲۵ آنگسترم نشان داد. همه این مقادیر با داده های گزارش شده در منابع دیگر، برای پلی سایل-سزکویی-اکسان های دارای گروه های فعال متیل، وینیل و تیول مطابقت کامل دارد [۱۴]. اما نشانند کمپلکس مس- فتالوسیانین بر بستر پلیمری تغییرات چشم گیری در این مقادیر ایجاد می کند. نخست اینکه نوار پهن مربوط به فاصله زنجیره های پلیمری به زاویه کمتر از ۴ درجه جابجا شده است که نشان دهنده افزایش فاصله بین زنجیره ها به بیش از ۲۰ آنگسترم است و این پدیده می تواند به اتصال کمپلکس حجیم مس- فتالوسیانین به زنجیره های پلیمری نسبت داده شود. دوم اینکه نوار نشان دهنده فاصله درون زنجیره ها به دو نوار شکافته شده است که یکی نسبت به بستر پلیمری تغییر محسوسی ندارد اما دیگری در زاویه بالاتر ظاهر شده است. در توجیه این پدیده نیز می توان گفت در قسمت هایی که کمپلکس مس- فتالوسیانین به زنجیره پلیمری متصل شده است، فاصله منظم درون زنجیره ها به حدود ۳ آنگسترم کاهش یافته است. در حالی که در مناطق دیگر زنجیره، تغییری

در این فاصله ایجاد نشده است. در پی این بی نظمی های ایجاد شده، متوسط اندازه مناطق منظم نیز بر اساس رابطه شرر از ۲۵ آنگسترم در بستر پلیمری به ۱۶ آنگسترم، پس از اتصال کمپلکس مس- فتالوسیانین، کاهش یافته است.



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس (a) PCMSQ و (b) PCMSQ-NH₂-CuPC.

۳-۲- بررسی کارایی کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC در اکسایش بنزیل الکل

با توجه به مطالب گفته شده در بخش مقدمه، اکسایش بنزیل الکل به عنوان یک واکنش مدل برای بررسی کارایی کاتالیزگر تهیه شده انتخاب گردید و بهینه سازی این فرآیند با بررسی نوع حلال، مقدار کاتالیزگر، دمای واکنش، نوع اکسنده و زمان واکنش مطابق روش کلی شرح داده شده در بخش ۲-۳، انجام گرفت. پس از انجام هر فرآیند، فرآورده با سانتیفریوژ از کاتالیزگر

جدا شده و با دستگاه کروماتوگرافی گازی و مقایسه با مقادیر استاندارد، نوع فرآورده و بازده واکنش تعیین گردید. نکته قابل توجه، تولید تنها یک فرآورده یعنی بنزالدهید در این واکنش بود که نشان دهنده انتخاب پذیری بالای این کاتالیزگر می باشد. بنابراین تمامی بازده های گزارش شده بر اساس مقدار بنزالدهید نسبت به مقدار بنزیل الکل ابتدایی می باشد. داده های به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است.

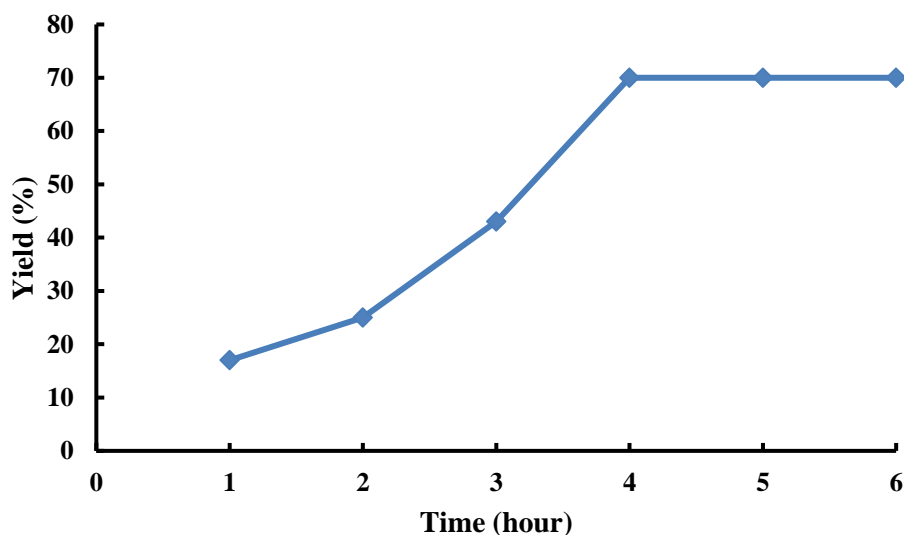
جدول ۲. اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP در ۱۰ میلی لیتر حلال با کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC پس از ۴ ساعت رفلاکس.

ردیف	مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	نوع حلال	دمای واکنش (درجه سانتی گراد)	نسبت مولی اکسنده به بازده اکسایش واکنشگر (درصد)
۱	۴۰	متانول	۶۵	۲
۲	۴۰	۱،۲-دی کلرو اتان	۸۲	۲
۳	۴۰	استونیتریل	۸۲	۲
۴	۳۰	استونیتریل	۸۲	۲
۵	۲۰	استونیتریل	۸۲	۲
۶	-	استونیتریل	۸۲	۲
۷	۵۰	استونیتریل	۸۲	۲
۸	۴۰	استونیتریل	۲۰	۲
۹	۴۰	استونیتریل	۴۵	۲
۱۰	۴۰	استونیتریل	۸۲	۱/۵
۱۱	۴۰	استونیتریل	۸۲	۱

برای تعیین اکسنده مناسب این فرآیند، آب اکسیژنه، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و هوا با فشار یک اتمسفر، بررسی گردید. اما مشاهده شد که آب اکسیژنه و اکسیژن مولکولی (هوا) سبب تخریب کاتالیزگر می شوند. بنابر این، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان تنها اکسنده قابل کاربرد، در ادامه بررسی به کار گرفته شد. به علاوه، این اکسنده ملایم، انتخاب پذیری بهتری را نیز فراهم می کند [۱۶].

به جهت تعیین حلال مناسب برای این فرآیند، اکسایش بنزیل الکل با TBHP در حلال های ۱،۲-دی کلرو اتان، متانول و استونیتریل با کاتالیزگر هتروژن تهیه شده انجام شد. داده های جدول ۲، ردیف های ۱-۳ نشان می دهد که استونیتریل حلال مناسب تری برای این فرآیند است. استونیتریل سمیت و خطر زیست محیطی کمتری نسبت به دیگر حلال ها داشته و در گزارش های دیگر نیز، حلال مناسب کاتالیزگرهای دارای کمپلکس فتالوسیانین، شناخته شده است [۲]. بررسی اثر مقدار کاتالیزگر (جدول ۲، ردیف های ۳-۷) نیز نشان داد که این واکنش با مقدار ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC که دارای ۰/۰۱۶ میلی مول فلز مس می باشد بهترین نتیجه را به دست می دهد و با افزایش بیشتر مقدار کاتالیزگر بازده کاهش می یابد. پارامتر بررسی شده دیگر دما بود که با توجه به شرایط، واکنش در سه دمای ۲۰، ۴۵ و ۸۲ درجه سانتیگراد (دمای رفلاکس حلال استونیتریل) انجام گرفت. بر اساس داده های جدول ۲، ردیف های ۳، ۸ و ۹، دمای رفلاکس حلال استونیتریل

یعنی ۸۲ درجه سانتیگراد، بالاترین بازده را داشته و به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نسبت مولی اکسنده به الکل نیز دیگر پارامتر مورد بررسی بود که داده های جدول ۲، ردیف های ۳، ۱۰ و ۱۱، نشان از مناسب بودن نسبت ۲ دارد. در پایان پیشرفت واکنش در گذر زمان نیز بررسی گردید (شکل ۹) که نشان از افزایش بازده تا ۴ ساعت داشته و پس از آن واکنش پیشرفت محسوسی نداشت. به این ترتیب زمان مناسب برای انجام واکنش نیز ۴ ساعت در نظر گرفته شد.



شکل ۹. اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC در حلال استونیتریل در شرایط رفلاکس.

بدین ترتیب مشخص شد که به کارگیری این کاتالیزگر در اکسایش بنزیل الکل با TBHP پس از ۴ ساعت، تنها فرآورده بنزآلدئید را با بازده ۷۰ درصد به دست می دهد که نسبت به کمپلکس مس-فتالوسیانین نشانده شده بر بستر MCM-41 توسط حمزه و همکارش [۱۷] در سال ۲۰۰۹ در شرایط مشابه (با بازده ۴۷/۵ درصد) بسیار بهتر است. این در حالی است که عملکرد کمپلکس کبالت-فتالوسیانین که به شکل هموزن در اکسایش بنزیل الکل توسط آکتاش و همکاران در سال ۲۰۱۴ به کار گرفته شده است کمی بالاتر از کاتالیزگر این پژوهش بوده و بازده ۸۲ درصد را به دست داده است [۱۸]. همینطور بازده این فرآیند بسیار نزدیک به نیترات های فلزی به کار گرفته شده برای اکسایش بنزیل الکل به صورت هموزن در شرایط بدون حلال که توسط کلوری و همکارش در سال ۱۳۹۱ گزارش شده است می باشد [۱۹].

۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC در اکسایش بنزیل الکل

بازیابی کاتالیزگرها یکی از هدف های تثبیت آن ها بر روی بسترهای جامد می باشد، از اینرو در این پژوهش بازیابی کاتالیزگر تهیه شده در اکسایش بنزیل الکل نیز بررسی گردید که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. این بررسی نشان داد که پس از ۳ بار بازیابی کاتالیزگر، تنها ۶ درصد بازده کاهش می یابد.

جدول ۳. بازیابی کاتالیزگر PCMSQ-NH₂-CuPC در اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر پس از ۴ ساعت رفلاکس.

بازده	شماره بازیابی
۷۰	۰
۶۹	۱
۶۶	۲
۶۴	۳

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش کمپلکس مس-فتالوسیانین بر روی بستر پلی سایل سزکویی اکسان تثبیت گردید و کاتالیزگر هتروژن به دست آمده کارایی مناسبی در اکسایش بنزیل الکل نشان داد. به این صورت که پس از ۴ ساعت رفلاکس با بکارگیری ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر، بازدهی ۷۰ درصد برای تبدیل بنزیل الکل به بنزآلدهید بدست آمد. به علاوه در بررسی بازیابی این کاتالیزگر تنها ۶ درصد کاهش بازده پس از ۳ بار بازیابی دیده شد که نتیجه بسیار مناسبی می باشد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود برای حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می نمایند.

۶- مراجع

- [1] I. A. Tarasyuk, I. A. Kuzmin, Y. S. Marfin, A. S. Vashurin, A. A. Voronina, E. V. Rumyantsev, *Synthetic Metals*, **217** (2016) 189.
- [2] A. B. Sorokin, A. Tuel, *Catalysis Today*, **57** (2000) 45.
- [3] A. B. Sorokin, *Chemical Review*, **113** (2013) 8152.
- [4] M. Mirzaee, B. Bahramian, A. Amoli, *Applied Organometallic Chemistry*, **29** (2015) 593.
- [5] M. Mirzaee, B. Bahramian, M. Mirebrahimi, *Chinese Journal of Catalysis*, **37** (2016) 1263.
- [6] M. Mirzaee, B. Bahramian, J. Gholizadeh, A. Feizi, R. Gholami, *Chemical Engineering Journal*, **308** (2017) 160.
- [7] M. Mirzaee, B. Bahramian, A. Ashrafian, A. Amoli, *Applied Organometallic Chemistry*, **32** (2018) e4011.
- [8] M. Mirzaee, B. Bahramian, M. Shahraki, H. Moghadam, A. Mirzaee, *Catalysis Letters*, doi: 10.1007/s10562-018-2521-2
- [9] M. Mirzaee, M. Faghani, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **85** (2018) 664.
- [10] M. J. Ndolomingo, R. Meijboom, *Applied Surface Science*, **398** (2017) 19.
- [11] A. Rostami, O. Pourshiani, N. Darvishi, B. Atashkar, *Comptes Rendus Chimie*, **20** (2017) 435.
- [12] B. N. Achar, G. M. Fohlen, J. A. Parkers, J. Keshavayya, *Polyhedron*, **6** (1987) 1463.
- [13] X. Lu, Q. Yin, Z. Xin, Y. Li, T. Han, *Journal of Hazardous Materials*, **196** (2011) 234.
- [14] W. Ma, D. Zhang, Y. Duan, H. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **392** (2013) 194.

- [15] L. A. S. D. A. Prado, E. Radovanovic, H. O. Pastore, I. V. P. Yoshida, I. L. Torriani, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **38** (2000) 1580.
- [16] A. A. Voronina, I.A. Tarasyuk, Y. S. Marfin, A. S. Vashurin, E. V. Rumyantsev, S. G. Pukhovskaya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **406** (2014) 5.
- [17] A. Hamza, D. Srinivas, *Catalysis Letters*, **128** (2009) 434.
- [18] A. Aktaş, I. Acar, Z. Biyiklioglu, E. T. Saka, H. Kantekin, *Synthetic Metals*, **198** (2014) 212.