

کمپلکس کبالت(II) تثبیت شده بر روی گرافن اکسید عامل دار شده به عنوان یک

کاتالیزور موثر برای اپوکسایش آلکن‌ها

علی زرنگاریان*، داود الهامی فر

گروه شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۸/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۷/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۱/۲۵

چکیده

در این پژوهش، گرافن اکسید عامل دار شده با ۲،۱- بیس(۴-پیریدیل نیو)تان (PTE) به عنوان یک بستر بسیار مفید برای تثبیت کمپلکس کبالت جهت تهیه یک کاتالیزور ناهمگن (Co-PTE-GO) برای واکنش اپوکسایش آلکن‌ها استفاده شده است. کاتالیزور Co-PTE-GO به وسیله تکنیک‌های مختلف مانند طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز تفرق انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف‌سنجی رامان و طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مورد شناسایی قرار گرفت. این آنالیز-ها پایداری دمایی و شیمیایی بالای کاتالیزور طراحی شده را تأیید کردند. کاتالیزور Co-PTE-GO در اپوکسایش آلکن‌های خطی و حلقوی مورد استفاده قرار گرفت و محصولات اپوکسید مربوطه را با بازده بالا (۹۷٪-۸۱) به دست داد. این کاتالیزور تحت شرایط واکنش حداقل چهار بار، با حفظ کارایی، بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

کلمات کلیدی: اپوکسایش آلکن، کاتالیزور ناهمگن، کمپلکس کبالت، گرافن اکسید.

۱- مقدمه

اپوکسایش آلکن‌ها یکی از مهمترین واکنش‌ها در تولید مواد شیمیایی و دارویی است [۱-۳]. تاکنون کمپلکس‌های فلزات واسطه متعددی مانند منگنز، آهن، مس و کبالت در انواع واکنش‌های اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴-۷]. اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله فلزات واسطه موضوع تحقیقاتی است که در دوده گذشته توسعه زیادی داشته است. تاکنون انواع کاتالیزورهای همگن فلزات واسطه مختلف برای واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. اما کاتالیزورهای همگن دارای مشکلاتی مانند جدا نشدن از محصولات، غیر فعال شدن در اثر تجمع، عدم بازیافت و در نتیجه ایجاد مشکلات زیست محیطی می‌باشند [۸-۱۱]. بنابراین، طراحی کاتالیزورهای ناهمگن فعال، پایدار و قابل بازیافت هدف مهمی در واکنش‌های آلی می‌باشد. به کارگیری سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن در واکنش‌های آلی به دلیل قابلیت در بازیافت، سهولت در روش کار و جداسازی بسیار ارزشمند است. برای دستیابی به این هدف می‌توان کمپلکس‌های فلزی را بر روی نگه‌دارنده‌های جامد آلی و معدنی قرار کمپلکس‌های تثبیت شده روی یک بستر از طریق واکنش دادن یک بستر عامل دار شده با لیگاند و یک نمک فلزی در حضور

یک حلال تشکیل می‌شوند. در این موارد بستر به‌عنوان تکیه‌گاه کاتالیزور است و نقش بسیار ضروری را ایفا می‌کند. تثبیت کمپلکس‌های فلزی بر روی بسترهای جامد و تهیه کاتالیزورهای ناهمگن سبب می‌شود که این کاتالیزورها مزایای کمپلکس فلزی و مواد جامد ناهمگن را به‌صورت همزمان داشته باشد [۲۵-۱۴]. تاکنون بسترهای گوناگونی مانند پلیمرهای آلی، چارچوب‌های آلی فلزی، رزین‌های تعویض یونی، زئولیت‌ها، سیلیکا، آلومینا، نانولوله‌های کربنی و غیره جهت تثبیت کمپلکس‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۵-۲۶]. مطالعات اخیر نشان می‌دهند که گرافن اکسید (GO) به دلیل داشتن گروه‌های عاملی مختلف اکسیژنی نظیر هیدروکسیل، اپوکسی، کربوکسیل، مقاومت مکانیکی زیاد و مساحت سطح ویژه بالا به‌عنوان یک بستر بسیار مفید برای تثبیت کمپلکس‌های فلزی جهت تهیه کاتالیزور ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۸-۳۶]. روش‌های مختلفی برای تثبیت کمپلکس‌های فلزی بر روی سطح گرافن اکسید گزارش شده است که در این میان تثبیت کووالانسی لیگاندها جهت تهیه گرافن اکسید عامل‌دار شده یکی از بهترین روش‌ها است [۳۹ و ۴۰]. این روش سبب عدم شستشوی کمپلکس لیگاند-فلز و پایداری طولانی مدت کاتالیزور می‌شود. در این کار تحقیقاتی از گرافن اکسید با خصوصیات ویژه از جمله سطوح بسیار بالا و پایداری بی‌نظیر به‌عنوان بستر استفاده شده است. به همین منظور با عامل‌دار شدن گرافن اکسید شرایطی فراهم شده است تا کاتالیزورهای همگن مورد نظر بتوانند با تشکیل پیوند محکم کووالانسی به این بسترها متصل شده و در واکنش‌های اپوکسایش انواع مختلف آلکن‌ها مورد استفاده قرار گیرند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش جهت سنتز کاتالیزور ناهمگن، مواد اولیه و معرف‌های مورد استفاده با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های تولید کننده مواد شیمیایی مرک، آلدریچ و فلوکا خریداری شدند. این مواد خالص بوده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. همه حلال‌ها مطابق دستور کارهای استاندارد، خالص‌سازی و خشک شدند. طیف‌های زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز از شرکت جاسکو مدل 6300D و با بکارگیری قرص پتاسیم برمید (KBr) در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شدند. با استفاده از دستگاه طیف‌سنج رامان مدل FRA106 طیف‌های رامان ثبت شده است. برای بررسی تغییرات ریخت‌شناسی سطح گرافن اکسید سنتز شده بعد از برهم‌کنش با کمپلکس مورد استفاده، از دستگاه SEM ساخت شرکت اکسفورد، مدل S360Stereo Scan استفاده گردید. به منظور تأیید و شناسایی حضور عناصر سازنده کاتالیزور سنتز شده از دستگاه تفرق انرژی پرتو ایکس (EDX) مدل EDS Sirius SD استفاده شد. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی برای شناسایی کاتالیزور توسط دستگاه Mettler مدل TGA50 با سرعت حرارت‌دهی یکنواخت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. مقدار کبالت موجود در کاتالیزور با استفاده از دستگاه Jarrell-Ash مدل ICP ۱۱۰۰ برحسب ppm

اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های کروماتوگرافی گازی (GC) با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل ۱۶-A ساخت شرکت شیمادزو با آشکارساز یونش شعله‌ای (FID) و ستون Silicon DC-۲۰۰ انجام شدند.

۲-۲-۲- تهیه کاتالیزور ناهمگن

۲-۲-۲-۱- سنتز گرافن اکسید عامل‌دار شده با ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان (GO-CP)

برای سنتز گرافن اکسید عامل‌دار شده، ابتدا گرافن اکسید مطابق روشی که قبلاً توسط هامر گزارش شده بود، تهیه گردید [۴۲]. سپس، مخلوطی از پودر قهوه‌ای گرافن اکسید (۱۰۰۰ میلی‌گرم) در حلال تولوئن (۸۰ میلی‌لیتر) در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه، ترکیب ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان (CPTMS) (۳ میلی‌لیتر) اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن به هم زده شد. محصول جامد سیاه رنگ به دست آمده به نام گرافن اکسید کلره (GO-CP)، با تولوئن شستشو داده شد و در دمای محیط خشک گردید.

۲-۲-۲-۲- تثبیت لیگاند بر روی گرافن اکسید عامل‌دار شده (PTE-GO)

ابتدا لیگاند مورد نظر مطابق روشی که قبلاً توسط مقدم و همکاران گزارش شده بود، تهیه گردید [۲۵]. مخلوطی از ۲،۱-اتان دی تیول (۰/۳ میلی‌لیتر، ۳/۵ میلی‌مول)، ۴-برمو پیریدین هیدروژن کلرید (۱ گرم، ۵/۱ میلی‌مول) و سود (۰/۳ گرم، ۷/۷ میلی‌مول) در حلال DMF (۱۰ میلی‌لیتر) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت به هم‌زده شد. پس از پایان واکنش، اتیل‌استات و آب اضافه شد. سپس فاز آبی تغلیظ و رسوب به‌دست آمده به وسیله‌ی تبلور مجدد در متانول خالص گردید. در ادامه برای تثبیت لیگاند بر روی گرافن اکسید عامل‌دار شده، به مخلولی از ۱۰۰۰ میلی‌گرم گرافن اکسید عامل‌دار شده (GO-CP) و ۵ میلی‌لیتر تری اتیل‌آمین در ۸۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک، محلولی از ۱۰۰ میلی‌گرم (۰/۳۷ میلی‌مول) ۲،۱-بیس (۴-پیریدیل تیو) اتان در ۵ میلی‌لیتر تولوئن خشک، به صورت قطره قطره همراه با هم‌زدن، اضافه شد. این مخلوط تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از پایان واکنش، مخلوط حاصل در دمای اتاق سرد و سپس صاف گردید. در ادامه رسوب سیاه رنگ به نام لیگاند دی‌تیول تثبیت شده بر روی گرافن اکسید (GO-PTE) با تولوئن و با اتانول شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد.

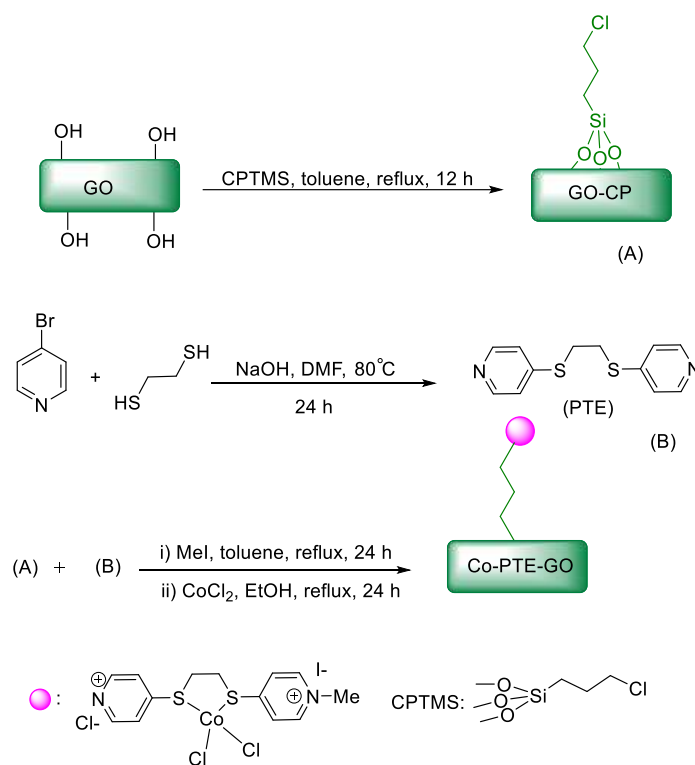
۲-۲-۲-۳- سنتز کاتالیزور Co-PTE-GO

برای تهیه این کاتالیزور، به ۵۰۰ میلی‌گرم PTE-GO پخش‌شده در ۶۰ میلی‌لیتر اتانول، ۲۵۰ میلی‌گرم کبالت کلرید دوآبه (در ۳ میلی‌لیتر اتانول)، به‌صورت قطره قطره اضافه شد. این مخلوط تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پس از پایان واکنش، مخلوط تا دمای اتاق سرد و سپس صاف گردید و با اتانول شست‌وشو داده شد. پودر سیاه رنگ به دست آمده کاتالیزور ناهمگن Co-PTE-GO نام‌گذاری گردید (شماتیک ۱). مقدار کبالت موجود در کاتالیزور،

۰/۲۳ میلی مول به ازای یک گرم نمونه بود که کاتالیزور توسط دستگاه طیفسنجی نشر نوری پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES) تعیین گردید

۲-۳- روش عمومی برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور Co-PTE-GO

پس از بهینه کردن تمام شرایط واکنش، در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۵ میلی لیتر استونیتریل و نیم درصد مولی از کاتالیزور باهم مخلوط شدند. سپس ۱۳۵ میلی گرم (۱/۵ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروپرواکسید در ۵ میلی لیتر استونیتریل به مخلوط فوق اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله GC دنبال گردید. پس از اتمام واکنش، کاتالیزور توسط سانتریفیوژ جمع آوری و جدا شد. مواد اولیه باقیمانده و محصول اپوکسید مورد نظر با استفاده از دی کلرومتان استخراج و حلال توسط تبخیرکننده دوار تبخیر گردید.

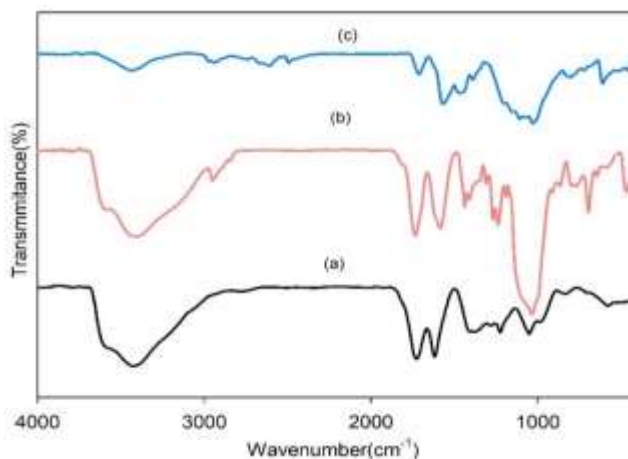


۳- نتایج و بحث

برای تهیه کاتالیزور مورد نظر، ابتدا گرافن اکسید به عنوان بستر کاتالیزور مطابق روش هامر سنتز شد و سپس در طی یک مرحله سطح آن با واکنشگر ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان عامل دار گردید. در این واکنش، گرافن اکسید حاوی گروه های عاملی پروپیل کلرید (A) تهیه شد. در مرحله بعد لیگاند B از طریق واکنش بین ۴-برموپیریدین با ۱،۲-دی تیواتان سنتز شد. سپس لیگاند B بصورت شیمیایی بر روی بستر A قرار گرفت. بعد از واکنش محصول این مرحله با متیل یدید و در نهایت

اضافه کردن کبالت کلرید، کاتالیزور نهایی Co-PTE-GO تهیه شد. کاتالیزور سنتز شده به وسیله روش‌های مختلف دستگامی مورد شناسایی قرار گرفت.

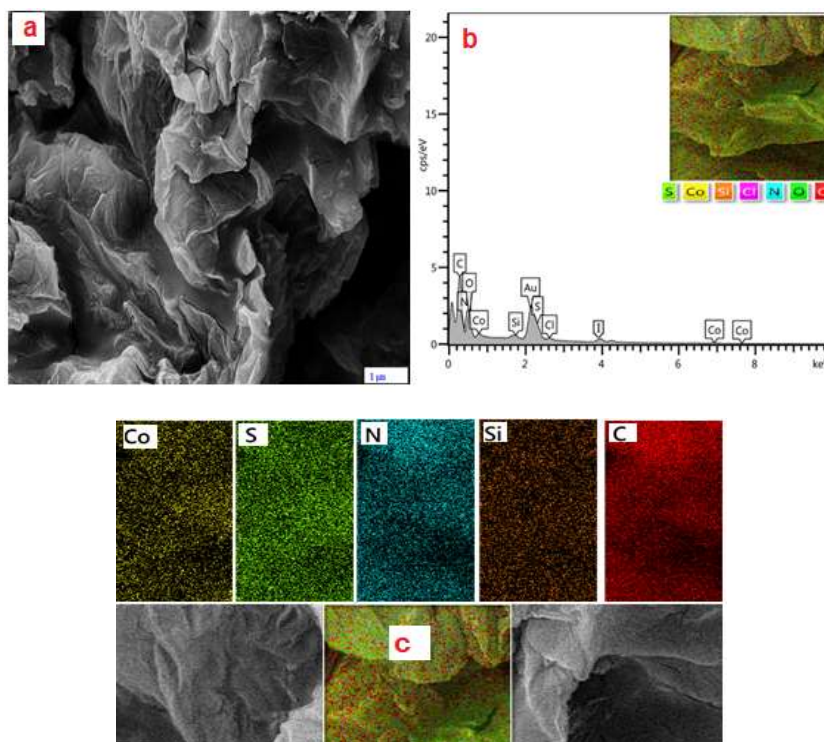
شکل ۱ طیف مادون قرمز نمونه‌های GO-CP، Co-PTE-GO و Co-PTE-GO را نشان می‌دهد. در طیف زیر قرمز گرافن اکسید نوار-های شاخص شامل یک نوار پهن کششی H-O در 3408 cm^{-1} و دو نوار کششی قوی مربوط به $\text{C}=\text{O}$ گروه کربوکسیلیک اسید و $\text{C}=\text{C}$ را به ترتیب در نواحی حدود 1726 cm^{-1} و 1618 cm^{-1} را نشان می‌دهد. همچنین نوارهای مربوط به پیوند $\text{OHC}-$ و $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ در نواحی 1223 cm^{-1} و 1051 cm^{-1} مشاهده می‌شوند [۴۳]. طیف زیر قرمز گرافن اکسید عامل‌دار شده با ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان (GO-CP)، نوارهای جدید در ناحیه $2800-2950\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های متیلن، نوار در 1034 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ و نوار در ناحیه 1130 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند $\text{C}-\text{O}$ می‌باشند که تأیید کننده اتصال کووالانسی موفق ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان بر روی گرافن اکسید می‌باشد [۴۴]. مقایسه طیف زیر قرمز نمونه کاتالیزور Co-PTE-GO با طیف زیر قرمز گرافن اکسید عامل‌دار شده با ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان، نشان می‌دهد در این طیف نوارهای جدید به‌ویژه نواری در ناحیه 2600 cm^{-1} مربوط به گروه‌های $\text{C}=\text{N}$ حلقه‌های پیریدینیم، قابل مشاهده است که تأیید کننده تثبیت لیگاند ۲،۱-بیس(۴-پیریدیل تیو)اتان بر روی گرافن اکسید می‌باشد [۴۴]. همچنین نوارهای جدیدی در ناحیه $1500-1250\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که تأیید کننده تثبیت کمپلکس کبالت (II) بر روی گرافن اکسید می‌باشد.



شکل ۱- طیف زیر قرمز (a) گرافن اکسید، (b) گرافن اکسید عامل‌دار و (c) کاتالیزور Co-PTE-GO

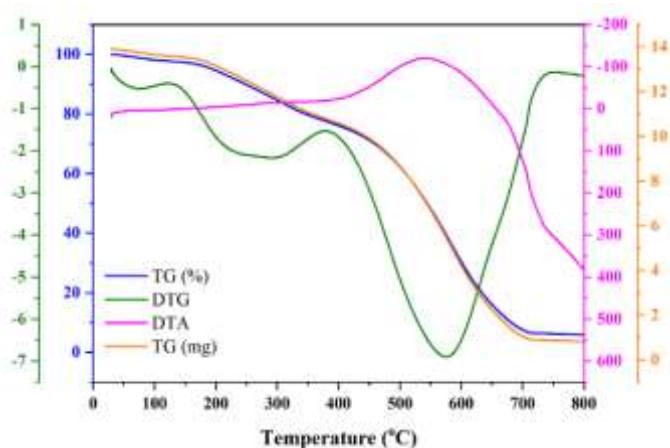
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاتالیزور نشان می‌دهد که GO دارای ساختار ورقه‌ای و به صورت چروکیده می‌باشد که پس از تثبیت کمپلکس کبالت (II) بر روی گرافن اکسید، این ساختار حفظ شده است (شکل ۲a). همچنین به منظور تأیید و تشخیص حضور عناصر در کاتالیزور سنتز شده از آنالیز پراکندگی انرژی پرتوایکس (EDX) استفاده شد. در طیف پراکندگی انرژی پرتوایکس مربوط به کاتالیزور، پیک‌های مربوط به عناصر کبالت، نیتروژن، گوگرد، سیلیسیم و کربن به

وضوح نشان داده شده است که حضور این عناصر بیانگر تثبیت موفق کمپلکس کبالت بر روی بستر گرافن اکسید است (شکل ۲b). تصاویر نقشه برداری عنصری کاتالیزور نیز نشان می دهد که عناصر کبالت، نیتروژن، گوگرد، سیلیسیم و کربن به صورت یکنواخت توزیع شده اند (شکل ۲c).



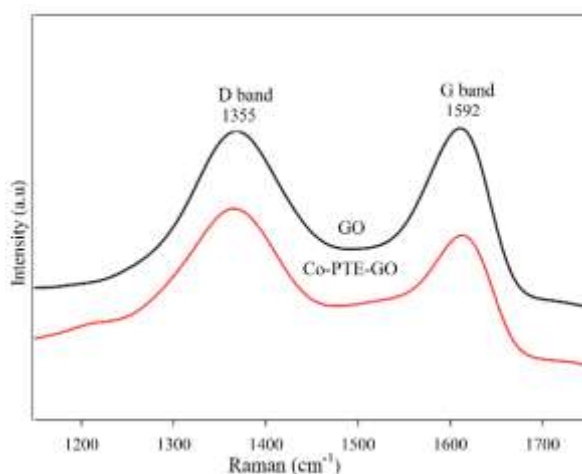
شکل ۲- (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، (b) آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس و (c) آنالیز نقشه برداری عنصری کاتالیزور.

پایداری حرارتی کاتالیزور Co-PTE-GO ناهمگن با استفاده از آنالیز وزن سنجی گرمایی با سرعت حرارت دهی $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ در دمای بین ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد و تحت اتمسفر نیتروژن مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۳). کاهش وزن در پایین تر از ۱۵۰ درجه سانتی گراد مربوط به حذف آب و حلالهای جذب شده در فرایند سنتز کاتالیزور می باشد. کاهش وزن دوم در محدوده ۱۵۱ تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد مربوط به تخریب دمایی گروه های عاملی آلی (لیگندهای تیولی) تثبیت شده بر روی سطح GO می باشد. کاهش وزن اصلی در محدوده ۳۰۱ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد مربوط به تخریب دمایی بستر GO در طی افزایش دما است. این نتایج نشان می دهد که کاتالیزور ناهمگن پایداری خوبی داشته و این خصوصیت می تواند پتانسیل مهمی برای پایداری حرارتی و بازیافت کاتالیزور باشد.



شکل ۳- آنالیز وزن‌سنجی گرمایی کاتالیزور Co-PTE-GO

طیف‌های رامان گرافن اکسید و کاتالیزور در شکل ۴ نشان‌دهنده شده است. طیف رامان گرافن اکسید، نوار شاخص D را در 1355cm^{-1} و نوار شاخص G را در 1592cm^{-1} نشان می‌دهد [۴۵ و ۴۶]. هم‌چنین، در طیف رامان مربوط به کاتالیزور Co-PTE-GO، نوار D در 1358cm^{-1} و نوار G در 1604cm^{-1} مشاهده می‌شود. نسبت شدت نوار D به نوار G در کاتالیزور نسبت به گرافن اکسید افزایش یافته است که تأیید کننده افزایش بی‌نظمی در شبکه گرافن بعد از اتصال کووالانسی کمپلکس کبالت بر روی گرافن اکسید اصلاح شده می‌باشد.

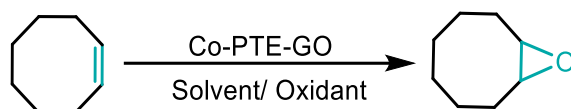


شکل ۴- طیف‌های رامان گرافن اکسید و کاتالیزور Co-PTE-GO

۴-فعالیت کاتالیزوری

۴-۱- بررسی کاربرد کاتالیزوری Co-PTE-GO

پس از سنتز و شناسایی Co-PTE-GO، برای ارزیابی فعالیت کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکن‌ها و بهینه‌کردن شرایط واکنش، ابتدا اپوکسایش سیکلواکتن در حضور این کاتالیزور بررسی شد (شماتیک ۲). سپس اپوکسایش آلکن‌های مختلف تحت شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت.



شماتیک ۲- واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

برای بهینه نمودن شرایط واکنش ابتدا در این سیستم، اثر سه اکسیژن دهنده مختلف ترشیوبوتیل هیدروپراکسید (TBHP)، هیدروژن پراکسید ۳۰٪ و سدیم پریدات در اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده ترشیوبوتیل هیدروپراکسید به دلیل تولید محصول اپوکسید با بازده بالاتر به عنوان اکسیژن دهنده بهینه انتخاب شد (جدول ۱، ردیف های ۱ تا ۳). واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در انواع حلال های قطبی، غیرقطبی و همچنین در غیاب حلال با حضور کاتالیزور انجام شد. استونیتریل به عنوان بهترین حلال انتخاب شد، زیرا در این حلال بیشترین بازده به دست آمد (جدول ۱، ردیف های ۳ تا ۹).

جدول ۱. شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن در حضور Co-PTE-GO^{الف}


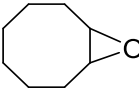

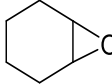
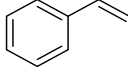
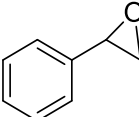
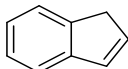
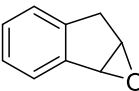
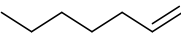
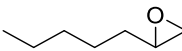
ردیف	اکسیژن دهنده	کاتالیزور (درصد مولی)	حلال	بازده (درصد) اپوکسید ^ب
۱	NaIO ₄	۰/۵	استونیتریل	۵۱
۲	H ₂ O ₂	۰/۵	استونیتریل	۶۹
۳	TBHP	۰/۵	استونیتریل	۹۷
۴	TBHP	۰/۵	اتانول	۲۸
۵	TBHP	۰/۵	متانول	۳۹
۶	TBHP	۰/۵	تتراهیدرو فوران	۴۷
۷	TBHP	۰/۵	دی کلرواتان	۶۴
۸	TBHP	۰/۵	اتیل استات	۷۶
۹	TBHP	۰/۵	-	۱۹
۱۰	TBHP	-	استونیتریل	-
۱۱	TBHP	۰/۱	استونیتریل	۳۷
۱۲	TBHP	۰/۳	استونیتریل	۵۶
۱۳	TBHP	۰/۷	استونیتریل	۹۷
۱۴ ^ج	TBHP	۰/۵	استونیتریل	۲۴
۱۵ ^ج	TBHP	۰/۵	استونیتریل	۶۹
۱۶ ^ج	TBHP	۰/۵	استونیتریل	۷۳

الف) شرایط واکنش: سیکلواکتن (۱ میلی مول)، حلال (۵ میلی لیتر)، اکسیژن دهنده (۱/۵ میلی مول) و مدت زمان ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد.
ب) بازدهها بر اساس سیکلواکتن و کروماتوگرافی گازی می باشد. ج) واکنش به ترتیب در دمای محیط، ۴۵ و ۷۵ درجه سانتی گراد صورت گرفت.

قطبیت بالای استونیتریل نیز باعث حلالیت بهتر واکنش دهندهها در این سیستم کاتالیزوری می شود. انجام واکنش بدون حضور کاتالیزور نشان داد که بعد از مدت زمان ۱۰ ساعت محصول اپوکسید مربوطه به دست نمی آید. در حالی که با افزایش مقدار کاتالیزور بازده افزایش یافت. تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور در محیط واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت و مقدار نیم درصد مولی به عنوان مقدار بهینه کاتالیزور انتخاب گردید (جدول ۱، ردیف های ۱۰ تا ۱۳). افزایش بیش از این مقدار کاتالیزور تاثیری در بازده محصول واکنش نداشت (جدول ۱، ردیف ۱۳). واکنش در دماهای متفاوتی (۲۵، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی گراد) انجام

شد. نتایج این مطالعه نشان داد که دمای بهینه برای این واکنش ۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. مطابق جدول ۱ در دمای محیط بازده واکنش اپوکسایش سیکلواکتن پایین بوده و با افزایش دما به ۶۰ درجه سانتی‌گراد این بازده افزایش می‌یابد. قابل ذکر است که افزایش دما به بیش از ۶۰ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش بازده محصول واکنش شد (جدول ۱، ردیف‌های ۱۴ تا ۱۶). پس از بهینه‌کردن شرایط اپوکسایش در این سیستم کاتالیزوری، اپوکسایش آلکن‌های مختلف تحت شرایط بهینه بررسی شد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. بررسی نتایج این جدول نشان می‌دهد که کاتالیزور ناهمگن مورد نظر در اپوکسایش آلکن‌ها به ویژه آلکن‌های حلقوی دارای فعالیت خوبی می‌باشد. آلکن‌های حلقوی به دلیل این که دارای فشار حلقوی هستند، نسبت به آلکن‌های زنجیری ناپایدارترند و در نتیجه دارای فعالیت بیشتری می‌باشند.

جدول ۲. اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزور توسط ترشیوبوتیل هیدروپراکسید^{الف}

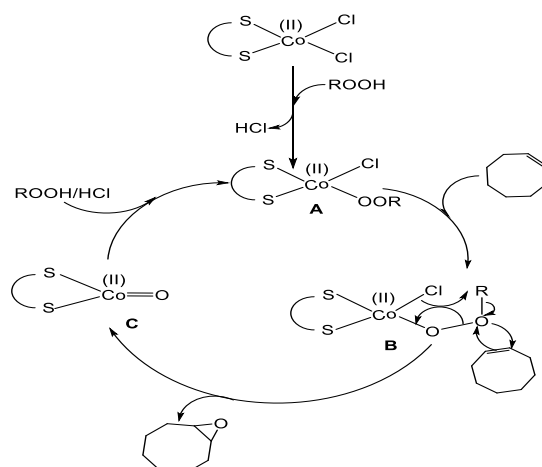
ردیف	آلکن	محصول	دما (درجه سانتی‌گراد)	درصد اپوکسید ^ب	درصد تبدیل ^ب	TOF (h ⁻¹)
۱			۶۰	۹۷	۱۰۰	۱۹/۱
۲			۶۰	۹۳	۹۷	۱۸/۱
۳			۶۰	۸۸	۹۱	۱۶/۳
۴			۶۰	۸۱	۹۰	۱۵/۶
۵			۶۰	۹۲	۱۰۰	۱۵/۲

الف) شرایط واکنش: آلکن (۰/۵ میلی‌مول)، ترشیوبوتیل هیدروپراکسید (۱/۵ میلی‌مول)، کاتالیزور (۰/۵ مول درصد)، حلال استونیتریل (۱۰ میلی‌لیتر) در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۴ ساعت. ب) بازده و درصد تبدیل به وسیله GC تعیین گردید و براساس آلکن اولیه است.

مزیت این کاتالیزور فعالیت بسیار خوب آن در تبدیل آلکن‌های خطی به اپوکسید مربوطه می‌باشد. علاوه بر پایداری کاتالیزور، این سیستم ناهمگن از انتخاب‌گری بالایی برخوردار بود. از مهم‌ترین امتیازات این سیستم کاتالیزوری می‌توان به سهولت جداسازی و بازیافت کاتالیزور اشاره کرد.

مکانیسم پیشنهادی برای انجام این واکنش به صورت شماتیک ۳ می‌باشد [۴۶-۵۰]. در این مکانیسم، ابتدا کمپلکس کبالت(II) کلرید با ترشیوبوتیل هیدروپراکسید کتوردینه می‌شود و تشکیل ترکیب پراکسو - فلز A را می‌دهد. در مرحله دوم سیکلواکتن با کمپلکس پراکسو - کبالت(II) طی مسیرهای نشان داده شده در B واکنش داده و ضمن آزاد کردن محصول اپوکسید مربوطه کمپلکس کبالت اکسید C را ایجاد می‌کند. سرانجام کمپلکس C در حضور ترشیوبوتیل هیدروپراکسید و هیدروژن کلرید تولید شده در مرحله اول، کاتالیزور A را ایجاد

کرده و حلقه کاتالیزوری تکمیل می‌گردد.



شما تیک ۳- مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزور Co-PTE-GO

مقایسه نتایج به دست آمده از سیستم کاتالیزوری با فعالیت کاتالیزوری ناهمگن بر پایه گرافن اکسید که بیش از این در منابع گزارش شده‌اند، نشان داد که سیستم کاتالیزوری حاضر نسبت به کارهای مشابه در مدت زمان کوتاهی از واکنش، فعالیت و گزینش پذیری بالایی را در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها دارد (جدول ۳).

جدول ۳. مقایسه نتایج به دست آمده برای اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله کاتالیزور Co-PTE-GO با عملکرد کاتالیزورهایی که در سایر منابع گزارش شده است.

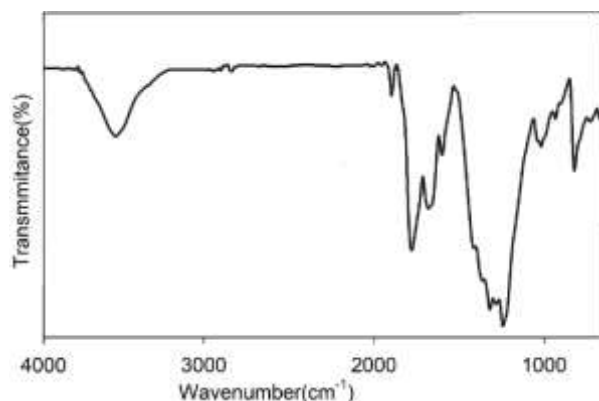
ردیف	کاتالیزور	اکسیژن‌دهنده	زمان (h)	حلال	دما	تبدیل (%)	انتخاب‌گری (%)	منبع
۱	Co-PTE-GO	t-BuOOH	۴	استونیتریل	۶۰	۹۷	۱۰۰	کار حاضر
۲	MoO ₂ -salen-GO	t-BuOOH	۸	کلروفرم	۷۰	۹۱/۷	۹۱/۷	[۵۱]
۳	Cu(salen)-GO	t-BuOOH	۱۲	استونیتریل	۸۰	۴۳/۶	۵۲/۸	[۵۲]
۴	GO-Mo	t-BuOOH	۸	کلروفرم	۲۴	۹۵	۹۹	[۵۳]
۵	Mo-GO/g-C ₃ N ₄	O ₂	۶	استونیتریل	۸۰	۲۸	۲۷	[۵۴]
۶	Cu ^{II} (BAPTE)Cl ₂ @G O	t-BuOOH	۸	استونیتریل	۸۰	۹۷	۱۰۰	[۵۵]
۷	Cu-PTE-GO	t-BuOOH	۱۰	استونیتریل	۷۵	۹۴	۹۹	کار حاضر

قابل ذکر است که در کار حاضر وقتی به جای کبالت از مس استفاده گردید (جدول ۳ ردیف ۷) واکنش نیاز به دمای بالاتر و زمان بیشتری داشت. این مشاهده بیانگر این است که کبالت از فعالیت کاتالیزوری بالاتری برخوردار است.

۴-۲- روش بازیافت کاتالیزور Co-PTE-GO در واکنش اپوکسایش

در بررسی بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزور، پس از هر بار واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، کاتالیزور به وسیله یک سانتریفیوژ جمع‌آوری و محتوای هر واکنش صاف گردید. کاتالیزور را ابتدا با حلال استونیتریل و سپس با اتانول شستشو داده و خشک گردید. سپس در واکنش مشابه، مورد استفاده قرار گرفت. با بررسی نتایج مشخص شد که این کاتالیزور حتی پس از ۵ بار استفاده متوالی هنوز خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ کرده است. آنالیز محلول زیر صافی پس از هر بار واکنش نشان داد که

مقدار ناچیزی از کمپلکس کبالت وارد محلول می‌گردد. این موضوع نشان دهنده پایداری بسیار خوب کاتالیزور در محیط واکنش می‌باشد. طیف FT-IR کاتالیزور بازیافتی نیز تغییری را نشان نداد که دلیلی بر پایداری و حفظ ساختار کاتالیزور در طی مسیر واکنش است (شکل ۵).



شکل ۵- طیف زیر قرمز کاتالیزور بازیافتی Co-PTE-GO در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

۵- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، برای اولین بار کاتالیزور ناهمگن Co-PTE-GO طراحی، سنتز و با استفاده از روش‌هایی مانند طیف-سنجی زیر قرمز، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی، میکروسکوب الکترونی روبشی، تفرق انرژی پرتوایکس و طیف‌سنجی رامان مورد شناسایی قرار گرفت. این آنالیزها تثبیت موفق کمپلکس کبالت (II) بر روی گرافن اکسید عامل‌دار شده را تأیید کردند. از این کاتالیزور در اپوکسایش آلکن‌های مختلف با استفاده از ترشیوبوتیل هیدروپراکسید به‌عنوان اکسیژن‌دهنده استفاده شد و محصولات مربوطه با بازده بسیار خوبی حاصل شدند. کاتالیزور ناهمگن مورد استفاده، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد بسیار خوبی از خود نشان داد، بدون آن که از خاصیت کاتالیزوری آن به‌طور چشمگیری کاسته شود که بیانگر پایداری خوب این کاتالیزور می‌باشد. این پایداری به توانایی بسیار خوب لیگاند‌های تیولی در تثبیت موفق کمپلکس کبالت نسبت داده می‌شود. توجه به امتیازات مذکور، کاربرد این کاتالیزور در بعضی از واکنش‌های آلی در آزمایشگاه تحقیقاتی ما در حال انجام است.

سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه یاسوج به دلیل حمایت‌های مالی جهت انجام این پروژه تقدیر و تشکر می‌کنند.

۶- مراجع

- [1] Q. Zhao, C. Bai, W. Zhang, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang and X. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 4232.
- [2] W. Xiaoli, W. Gongde, W. Fang, W. Wei and S. Yuhan, *Chin. J. Catal.* **32** (2011) 1812.
- [3] S. A. Hauser, M. Cokoja and F. E. Kühn, *Catal. Sci. Technol.* **3** (2013) 552.
- [4] S. Shaw and J. D. White, *Chem. Rev.* **119** (2019) 9381.

- [5] S. Bellemin-Laponnaz and S. Dagorne, *Chem. Rev.* **114** (2014) 8747.
- [6] X. Jiang, F. Gou, F. Chen and H. Jing, *Green Chem.* **18** (2016) 3567.
- [7] X. Sun, K. Zu, H. Liang, L. Sun, L. Zhang, C. Wang and V. K. Sharma, *J. Hazard. Mater.* **344** (2018) 1155.
- [8] Q. Tang, Y. Wang, J. Zhang, R. Qiao, X. Xie, Y. Wang and Y. Yang, *Appl. Organomet. Chem.* **30** (2016) 435.
- [9] D. H. Nguyen, Y. Morin, L. Zhang, X. Trivelli, F. Capet, S. Paul and R. M. Gauvin, *ChemCatChem*, **14** (2017) 2652.
- [10] S. Koya, Y. Nishioka, H. Mizoguchi and T. Uchida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**(2012) 8243.
- [11] M. H. Valkenberg, and W. F. Holderich, *Catal. Rev.* **44** (2002) 321.
- [12] C. M. Marrodan, D. Berti, F. Liguori and P. Barbaro, *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 2279.
- [13] H. Kargar, A. Adabi Ardakani and N. Feizi, *J. Of Applied Chemistry*, **51** (1398) 9, in Persian.
- [14] E. Einafshar. A. Haghighiasl, M. Ramezani, A. Hashem Nia and A. Malekzadeh, *J. Of Applied Chemistry*, 51 (1398) 35, in Persian.
- [15] M. Mirzaee, M. Faghani and A. Keivanloo, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 135, in Persian.
- [16] Z. Lasemi and B. Sadeghi, *J. Of Applied Chemistry*, **55** (1399) 149, in Persian.
- [17] A. Maleki, F. Hassanzadeh-Afruzi and S. Bahrami, *J. Of Applied Chemistry*, **47** (1397) 173, in Persian.
- [18] F. Giacalone, V. Campisciano, C. Calabrese, V. La Parola, Z. Syrgiannis, M. Prato and M. Gruttadauria, *ACS Nano*, **10** (2016) 4627.
- [19] Y. Kuwahara, H. Kango and H. Yamashita, *Catalysts*, **9** (2019) 1993.
- [20] A. W. Petrov, D. Ferri, O. Kröcher and J. A. van Bokhoven, *Catalysts*, **9** (2019) 2303.
- [21] F. Chen, C. Kreyenschulte, J. Radnik, H. Lund, A. E. Surkus, K. Junge and M. Beller, *ACS Catal.* **7** (2017) 1526.
- [22] G. M. Ziarani, S. Rohani, A. Ziarati and A. Badiei, *RSC Adv.* **8** (2018) 41048.
- [23] H. Yang, X. Zhang, H. Zou, Z. Yu, S. Li, J. Sun and J. Ma, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** (2018) 7918.
- [24] X. Qiu, J. Chen, X. Zou, R. Fang, L. Chen, Z. Chen and Y. Li, *Chem. Sci.* **9** (2018) 8962.
- [25] M. Tavassoli, A. Landarani-Isfahani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani and I. Mohammadpoor-Baltork, *Appl. Catal. A*, **503** (2015) 186.
- [26] F. Esnaashari, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork A. R. Khosropour, M. Zakeri and S. Hushmandrad, *Polyhedron*, **48** (2012) 212.
- [27] M. Nooraeipour, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork and N. Iravani, *J. Coord. Chem.* **65** (2012) 226.
- [28] M. Zakeri, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, A. R. Khosropour, and M. Alizadeh, *Transit. Met. Chem.* **37** (2012) 45.

- [29] M. Duss, J. J. Vallooran, L. Salvati Manni, N. Kieliger, S. Handschin, R. Mezzenga and E. M. Landau, *Langmuir*, **35** (2018) 120.
- [30] K. Thakur and B. Kandasubramanian, *J. Chem. Eng. Data*, **64** (2019) 833.
- [31] D. Khalili, A. R. Banazadeh and E. Etemadi-Davan, *Catal. Lett.* **147** (2017) 2674.
- [32] F. Zadehahmadi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, A. R. Khosropour and R. Kardanpour, *Appl. Catal. A*, **477** (2014) 34.
- [33] A. Keivanloo, M. Gholizadeh and A. Rzaei, *J. Of Applied Chemistry*, 54 (1399) 71, in Persian.
- [34] A. Bezaatpour, N. Bozari and S. Khatami, *J. Of Applied Chemistry*, 50 (1398) 55, in Persian.
- [35] S. sajjadifar, Z. arzehgar and S. rezayati, *J. Of Applied Chemistry*, 51 (1398) 213, in Persian.
- [36] F. Zadehahmadi, F. Ahmadi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork and R. Kardanpour, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **398** (2015) 1.
- [37] C. Su and K. P. Loh, *Acc. Chem. Res.* **46** (2012) 2275.
- [38] C. K. Chua and M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 291.
- [39] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *Chem. Rev.* **114** (2014) 6179.
- [40] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp and K. S. Kim, *Chem. Rev.* **112** (2012) 6156.
- [41] D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *J. Condens. Matter Phys.* **21** (2009) 344205.
- [42] W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339.
- [43] H. P. Mungs, S. Verma. N. Kumar. B. Sain, and O. P. Khatri. *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 5427.
- [44] P. Kumar, G. Singh, T. Deependra and L. J. Suman, *RSC Adv.* **4** (2014) 50331.
- [45] G. Venugopal, M. H. Jung, M. S. Suemitsu and J. Kim, *Carbon*, **49** (2011) 2766.
- [46] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. C. Scardaci, M. Casiraghi, F. Lazzeri, S. Mauri, D. Piscanec, K. S. Jiang, S. Roth and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 187401.
- [47] Z. Li, S. Wu, Y. Ma, H. Liu, J. Hu, L. Liu, Q. Huo, J. Guan and Q. Kan, *Transit. Met. Chem.* **38** (2013) 243.
- [48] Z. Li, H. Ding, S. Wu, H. Liu, H. Su, J. Sun, D. Zheng, Q. Huo, J. Guan and Q. Kan, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 1920.
- [49] A. Modaka, M. Nandi and A. Bhaumik. *Catal. Today*, **198** (2012) 45.
- [50] G. Grivani, A. D. Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh and H. Ishida, *Polyhedron*, **31** (2012) 265.
- [51] Z. Li, S. Wu, D. Zheng, J. Liu, H. Liu, H. Lu and Q. Kan, *Appl. Organomet. Chem.* **28** (2014) 317.
- [52] Q. Zhao, C. Bai, W. Zhang, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang and X. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 4232.
- [53] M. Masteri-Farahani and S. Mirshekar, *Colloids Surf. A*, **538** (2018) 387.
- [54] G. Bian, P. Jiang, F. Wang, Y. Shen, K. Jiang, L. Liu and W. Zhang, *New J. Chem.* **42** (2018) 85.

[55] A. Zarnegaryan, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani and I. Mohammadpoor-Baltork, *New J. Chem.* **40** (2016) 2280.