

مقاله پژوهشی

استفاده از نانوکامپوزیت هسته-پوسته کیتوسان مغناطیسی فعال شده با EDTA/Ni(II) برای تبدیل الکل های بنزلی به ترکیبات آمینی نوع اول در حضور آمونیاک

فرزانه ابراهیمزاده*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۴/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۰۶/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۷/۲۱

چکیده

در این مطالعه، از نانوذرات مغناطیسی با ساختار هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}@ \text{EDTA}/\text{Ni}(\text{II})$ به عنوان یک کاتالیست مغناطیسی بسیار مؤثر و سازگار با محیط زیست استفاده شده است. تصویر TEM، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}@ \text{EDTA}$ اندازه حدود ۲۳ nm و وجود ساختار هسته-پوسته را تایید می کند و تصویر FESEM از ترکیب، حضور وجود ساختارهای کروی لایه ای هم اندازه با میانگین حدود ۱۶۰ nm را نشان می دهد. این کاتالیزور با ساختار هسته-پوسته در تبدیل بنزلی الکل های مختلف با گروه های الکترون دهنده و الکترون کشنده به مشتقات آمینی مربوطه با بازده بالا در حضور آمونیاک، تاثیر بسیار قابل توجهی دارد. استفاده از این روش منجر به تولید محصولات با راندمان بالاتر و در شرایط آسان تر نسبت به روش های مشابه مطرح شده در مقالات می شود. به منظور بررسی بهینه سازی شرایط واکنش، عوامل مختلفی از جمله حضور باز، دما، زمان و مقدار کمی کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفتند. شرایط بهینه از واکنش ۱ mmol سبستریت با ۰/۶ mmol از کاتالیزور حاوی نیکل در حضور آمونیاک و دمای ۸۰ °C با مشارکت سدیم بور هیدرید بدست آمد. مکانیسم این واکنش از طریق تبدیل های متوالی انجام می شود؛ ابتدا الکل به ترکیب کربونیلی تبدیل می شود و سپس ایمین در حضور آمونیاک تولید می شود. نتایج نشان می دهند که گروه های الکترون دهنده در ساختار سبستریت سرعت واکنش را افزایش می دهند، در حالی که گروه های الکترون کشنده در حلقه بنزلی بازدهی کلی را کاهش می دهند. راندمان واکنش بسیار بالاست و در سبستریت های مختلف، بازدهی در محدوده ۹۵-۷۰٪ دیده می شود. جداسازی آسان کاتالیزور از محیط واکنش توسط میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده، همچنین پایداری و بازیافت آسان آن، سبب شده است که این واکنش و کاتالیزور اهمیت قابل توجهی در زمینه پیشرفت شیمی آلی و کاربرد در صنایع داشته باشد.

واژه های کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، کاتالیزور، ساختار هسته-پوسته، بنزلی الکل، مشتقات آمینی، آمونیاک.

۱- مقدمه

مولکول های آلی نقش بسیار مهمی ایفا می کند [۱]. ترکیبات حاوی نیتروژن، به ویژه آمین ها و ترکیبات مشتق شده از آن ها، به عنوان سازنده های چند منظوره برای تولید مولکول های آلی مختلف و پیش ماده های متنوعی که در تولید ترکیبات

تشکیل پیوند کربن-نیتروژن یکی از مفاهیم اساسی در علم شیمی آلی است که در فرآیندهای تشکیل و سنتز

*عده دار مکاتبات: فرزانه ابراهیمزاده

نشانی: گروه پژوهش های کاربردی، مرکز تحقیقات مهندسی شیمی، نفت و پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

تلفن: ۰۷۱-۴۳۱۱۲۲۰۱، دورنگار: ۰۷۱-۴۳۳۱۱۱۷۲، پست الکترونیکی: polychemfar@iau.ac.ir

بیولوژیکی فعال بکار می‌روند، شناخته می‌شوند [۲]. با توجه به تنوع و گستردگی کاربردهای ترکیبات حاوی نیتروژن در علم شیمی و پزشکی، توسعه روش‌های کارآمد برای سنتز آمین‌ها همچنان یکی از چالش‌های اصلی و فعال در زمینه‌های تحقیقاتی است. به دلیل اهمیت آن‌ها، روش‌های متنوعی برای سنتز آن‌ها معرفی شده‌اند، از جمله واکنش اولمان [۳]، هیدروآمیناسیون [۴]، آلکیلاسیون هوفمان [۵]، واکنش بوکوالد-هارتویگ [۶]، کاهش نیتریل‌ها و ترکیبات دارای گروه نیترو [۷] و روش انتقال هیدروژن [۸]. با این حال، این روش‌ها مشکلاتی از قبیل فعال‌سازی هالیدهای آریل/آلکیل، نیاز به استفاده از عوامل سمی و مواد کاهنده با قدرت قوی دارند که از نظر محیطی مطلوب نیستند. در میان این روش‌ها، توجه بیشتری به هیدروآمین‌دار شدن یا هیدروآمینو-متیلاسیون الفین‌ها و الکل‌ها برای تولید آمین‌ها شده است. این روش‌ها ویژگی‌های منحصربفردی دارند و به عنوان راه‌حل‌های ممکن برای حل مشکلات موجود در روش‌های سنتز معمولی مورد بررسی قرار می‌گیرند. به این ترتیب، معمولاً سنتزها شامل دو الی سه مرحله هستند که شامل فعال‌سازی الکل، جایگزینی نوکلئوفیلی و تغییر محصول پس از حمله نوکلئوفیلی به آمین است. هر مرحله معمولاً به جداسازی و خالص‌سازی نیاز دارد. این فرآیندهای چندمرحله‌ای نشان‌دهنده پیچیدگی و نیاز به روش‌ها و تکنیک‌های پیشرفته در سنتز آمین‌ها هستند و همچنین بر لزوم تحقیق و توسعه در این حوزه تأکید می‌کنند.

یکی از تکنیک‌های جالب در این زمینه که اخیراً بیشتر مورد توجه قرار گرفته است، آمین‌دار شدن الکل‌ها بوسیله کاتالیزورهای دارای فلزات واسطه به خصوص ترکیبات نیکل‌دار است [۹]. این روش به دلیل دسترسی آسان به الکل‌ها، به عنوان یک روش اقتصادی برای تولید آمین‌ها مورد توجه قرار می‌گیرد و به عنوان یکی از راهکارهای سنتز پایدار و سازگار با محیط زیست برای تولید آمین‌ها شناخته می‌شود. این روش، به دلیل فراوانی و دسترسی راحت به الکل‌ها، در زمینه شیمی آلی توجه ویژه‌ای به خود جلب

کرده است. از کاتالیزورهای دارای نیکل که در این واکنش استفاده می‌شود می‌توان به نانوذرات اکسید کبالت-نیکل با پوشش خودکار بر روی نانوصفحات شبیه گرافن [۱۰]، CuO-NiO [۱۱]، $\text{CuO-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [۱۲]، $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [۱۳]، $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [۱۴]، Ni-CuO-MCM41 [۱۵]، Ni-Au ، La_2O_3 ، کاتالیست هتروژن با ساختار انبری دارای نیکل، کاتالیست هتروژن دارای آهن [۱۶] و Raney Ni در حضور آمونیاک [۱۷] اشاره نمود.

توسعه سیستم‌های کاتالیزوری کارا و مفید برای هیدروآمین‌دار کردن الکل‌ها، یک گام مهم به سوی فرآیندهای سنتزی سبزتر و سازگار با محیط‌زیست در تولید مولکول‌های آلی مختلف و ترکیبات بیولوژیکی فعال محسوب می‌شود [۱۸]. از این رو، نیاز به نوآوری در طراحی و بهبود این کاتالیزورها برای افزایش کارایی و کاهش اثرات منفی زیست‌محیطی بیش از پیش احساس می‌شود.

با توجه به اهمیت ترکیبات دارای فلز واسطه، کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}@ \text{EDTA}$ یک کاتالیزور پیشرفته و چندلایه‌ای با ساختار هسته-پوسته است و که در لایه‌های خود کیتوسان مغناطیسی دارای لیگاند EDTA است و در فرآیندهایی از جمله حذف رنگ حذف آلودگی بکار می‌رود. از این پس برای راحتی کار $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}@ \text{EDTA}$ را با نام مختصر $\text{NCM}@ \text{EDTA}$ نشان می‌دهیم. روش ساخت این کاتالیزور و همچنین شناسایی دقیق کاتالیست ساخته شده توسط تیم تحقیقاتی ما بهبود یافته است و در واکنشهای شیمی آلی [۱۹] و همچنین حذف رنگ‌های آلی و فلزات همزمان از آب مورد مطالعه دقیق قرار گرفته است [۲۰]. سنتز این کاتالیزور از پیچیدگی خاصی برخوردار نیست. لذا در این تحقیق و در ادامه مطالعات قبلی، از کاتالیزور $\text{NCM}@ \text{EDTA}/\text{Ni(II)}$ به عنوان یک ابزار عملی و مقرون به صرفه و با کیفیت برای سنتز آمین‌های نوع اول از واکنش الکل‌های بنزیلی با در حضور آمونیاک و سدیم بورهیدرات و در شرایط ملایم و در طی یک مرحله استفاده شد. این سنتز با آمین‌دار کردن بنزیل الکل‌ها با کمک

مونوانیدرید (0.5 g) به محتویات ظرف افزوده می‌شود و مخلوط کردن به مدت 5 h ادامه می‌یابد. سپس NCM@EDTA جدا شده و بعد از شستشو با آب در دمای 50°C به مدت 24 h تحت شرایط خلأ خشک می‌شود. سپس 20 ml محلول نیکل کلراید 1 M به یک گرم از NCM@EDTA اضافه می‌شود و برای یک شبانه روز در دمای اتاق هم زده می‌شود. در نهایت، تحت میدان مغناطیسی خارجی، نانوذرات NCM@EDTA/Ni(II) جدا می‌شوند و بعد از شستشو با آب، در دمای 50°C خشک می‌گردد.

ابتدا کاتالیزور NCM@EDTA/Ni(II) (0.6 g ، 0.24 mmol)، بنزیل الکل مربوطه (1 mmol) و آمونیاک (3 mmol) در حضور 10 ml استونیتریل به عنوان حلال در یک بالن تحت شرایط رفلاکس و تحت گاز آرگون باهم مخلوط می‌شوند. سپس 1 mmol از NaBH_4 به مخلوط فوق اضافه شده و مخلوط در دمای 80°C به مدت 1 الی 4 ساعت حرارت داده می‌شود و هم زده می‌شود. تبدیل و بازده محصول با از کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد و در نهایت خالص سازی و طیف NMR با نمونه استاندارد مقایسه شد.

۳- نتایج و بحث

در ابتدا، برای بهینه سازی سنتز آمین نوع اول، آمینه شدن بنزیل الکل با آمونیاک در حضور کاتالیزور NCM@EDTA/Ni(II) را به عنوان نمونه مورد مطالعه قرار دادیم. برای این منظور پارامترهایی از جمله زمان و دمای انجام واکنش و مقدار کاتالیست در طی واکنش بهینه شدند. واکنش در حضور آمونیاک به عنوان باز و همچنین عامل واکنش دهنده و در شرایط رفلاکس انجام شد. نتایج بهینه سازی نشان داد که حضور NaBH_4 در انجام و تکمیل و مرحله احیای واکنش راندمان واکنش را بالا می‌برد. شرایط بهینه در جدول ۱ نشان داده شده است و بهترین نتیجه زمانی بدست می‌آید در ازای یک میلی مول بنزیل الکل، نسبت کاتالیزور NCM@EDTA/Ni(II) برابر با 0.6 g و در دمای 80°C و تحت رفلاکس در زمان 10 h و در حضور NaBH_4

NCM@EDTA در حضور یون Ni(II) به عنوان کاتالیزور انجام می‌شود. ترکیب NCM@EDTA/Ni(II) با مزایایی نظیر قابل بازیافت بودن، جداسازی راحت کاتالیزور از محیط واکنش در حضور میدان مغناطیسی خارجی، سادگی سنتز، و قابلیت انجام واکنش با انتخاب پذیری بالا، جذابیت زیادی برای محققان و صنایع خواهد داشت.

۲- فعالیت های تجربی

در تمامی واکنش ها از مواد شیمیایی خریداری شده از شرکت های مرک یا فلوکا استفاده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه ای نازک (TLC) بر روی پلاک های سیلیکا ژل SILG-UV 254 بررسی شد. کروماتوگرافی ستونی با سیلیکا ژل 60 برای جداسازی بیشتر استفاده شد. شناسایی محصول با مقایسه ویژگی های فیزیکی و طیفی با داده های موجود در مقالات انجام شد. طیف سنجی هسته ای مغناطیسی (NMR) با استفاده از دستگاه اسپکترومتر Bruker Avance DPX 250MHz انجام شد، در حالی که طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با استفاده از دستگاه اسپکترومتر Shimadzu DR-8001 انجام شد. تجزیه و تحلیل میکروسکوپی میدان الکترون های میکروسکوپی (FESEM) با استفاده از مدل Tescan Mira II تولید شده در جمهوری چک انجام شد.

در روش ساخت کاتالیزور NCM@EDTA ، که پیش تر گزارش شده است [۲۰]، به طور خلاصه، ابتدا کیتوزان (2.5 g) با استفاده از استیک اسید 2% به فرم ژل تبدیل می‌شود و به مدت 3 h تحت شرایط اولتراسونیک آماده سازی می‌شود. هم زمان، در یک ظرف دیگر، 2 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ با نمک CTAB (2.5 g) در آب دیونیزه مخلوط می‌شود. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ مطابق روش ارائه شده در مقالات قبلی تهیه شد [۲۱]. سپس کیتوزان آماده سازی شده به محلول فوق اضافه می‌شود و گلو تار آلدئید ($30\text{ }\mu\text{l}$) به عنوان ماده اتصال دهنده کیتوزان به محلول اضافه می‌شود. در ادامه EDTA

می‌باشد. راندمان محصول بدست آمده برابر با ۹۵٪ با تبدیل کامل ماده اولیه به محصول است.

جدول ۱: بهینه‌سازی تبدیل بنزیل الکل (یک میلی‌مول) به بنزیل آمین در حضور کاتالیزور NCM@EDTA/Ni(II).

ردیف	نوع کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (mmol)	شرایط انجام کار	زمان	راندمان (%)
۱	NCM@EDTA	۱	NH ₃	۲۴	۰
۲	NCM@EDTA/Ni(II)	۱	NH ₃	۲۴	۸۵
۳	NCM@EDTA/Ni(II)	۱	K ₂ CO ₃ /NH ₃	۲۴	۸۷
۴	NCM@EDTA/Ni(II)	۱	KHCO ₃ /NH ₃	۲۴	۷۰
۵	NCM@EDTA/Ni(II)	۱	NH ₃ /NaBH ₄	۰/۵	۱۰۰

نتایج مطالعات با تیتراسیون در حضور محلول استاندارد Mg(II) با استفاده از شناساگر اریوکروم بلک تی (EBT) نشان داد که هر گرم کاتالیزور NCM@EDTA حاوی ۴/۰ mmol EDTA است. بنابراین، مقدار بهینه‌سازی شده ۶/۰ g کاتالیزور تقریباً معادل ۲۴/۰ mmol کاتالیزور با عامل کمپلکس دهنده EDTA را داراست. این نتایج نشان می‌دهد که کاتالیزور قابلیت تشکیل کمپلکس با یون نیکل را داراست.

تصویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی میدان اتمی (FESEM) از کاتالیزور NCM@EDTA در شکل ۱ ارائه شده است. این تصویر این امکان را می‌دهد که به صورت واضح و دقیق جزئیات ساختاری نانوذرات را مشاهده کنند. میانگین اندازه ذرات نانو در این کاتالیزور حدود ۱۵۹/۶۹ nm است، که نشان‌دهنده مقیاس نانومتری این ساختارها است. اندازه نانوذرات به‌طور عمده بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها تأثیر می‌گذارد و می‌تواند ویژگی‌های منحصربفردی مانند مساحت سطح بالا و واکنش‌پذیری بیشتر را ایجاد کند. نانو ذرات هسته پوسته که در این کاتالیزور بکار رفته‌اند، دارای یک هسته مرکزی و پوسته خارجی هستند. هسته این نانوذرات از Fe₃O₄ با قدرت

مغناطیسی حدود تشکیل شده باشد که دارای خاصیت مغناطیسی است، در حالی که پوسته می‌تواند با لایه‌های SiO₂ و در ادامه کیتوسان تغییر یافته با EDTA ویژگی‌هایی همچون پایداری بیشتر نسبت به جذب فلزات از جمله نیکل در سطح کاتالیست یا قابلیت بهبود عملکرد را به نانوذره اضافه کند. در شکل ارائه شده، ساختارهای نانو ذرات هسته پوسته در حالتی نمایش داده شده‌اند که به شکل ذرات مجزا ولی با درهم‌تنیدگی و چسبندگی بین آن‌ها به وضوح قابل مشاهده‌اند. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده قابلیت‌های بالای نانوذرات در کاربردهای مختلف از جمله در زمینه کاتالیست‌ها، دارو رسانی و حسگرهای شیمیایی است. در شکل ۱ قسمت b تصویر TEM از نانوذره NCM@EDTA به نمایش گذاشته شده است و حضور لایه‌ها در اطراف نانوذرات در مقیاس ۲۰ و همچنین با میانگین اندازه ذره ۲۳ نانومتری نشان داده شده است تفاوت رنگ بیانگر ساختار هسته پوسته ذکر شده می‌باشد.

تصویر TEM از نانوذره NCM@EDTA نشان داده شده در شکل ۱ قسمت b، جزئیات دقیقی از ساختار و ویژگی‌های این نانو ذرات ارائه می‌دهد. در این تصویر، لایه‌های اطراف هسته نانوذره به وضوح قابل مشاهده‌اند که نشان‌دهنده ساختار هسته پوسته است. میانگین اندازه ذرات حدود ۲۳ nm بوده و این اندازه کوچک موجب بروز خصوصیات منحصربفردی نظیر بهبود قدرت کاتالیستی شده است. تفاوت رنگ و کنتراست در تصویر ناشی از چگالی الکترون‌ها و ترکیب مواد مختلف در هسته و پوسته نانوذرات است.

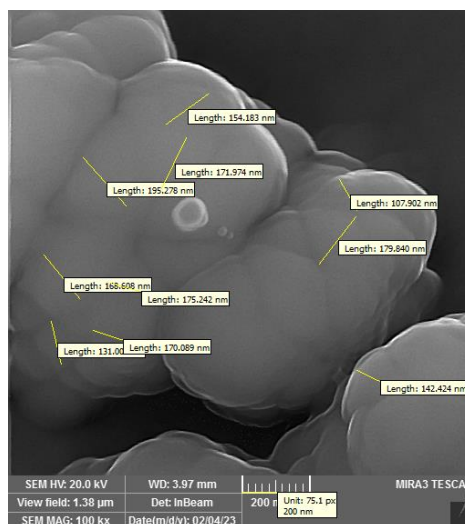
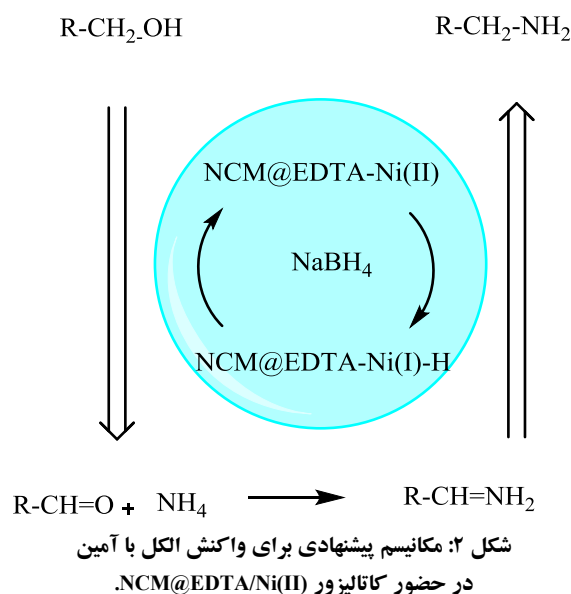
واکنش آمین‌دار شدن شدن مشتقات بنزیل الکلی با گروه‌های عاملی مختلف از جمله گروه‌های کشنده الکترون مانند نیترو و گروه‌های دهنده الکترون همچون متوکسی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد حضور گروه‌های الکترون دهنده در حلقه بنزیلی سرعت واکنش را بهبود می‌بخشد و حضور گروه‌های الکترون کشنده از جمله نیترو سرعت واکنش کاهش می‌دهد و به زمان بیشتری نیاز دارد. علاوه بر این راندمان کلی نیز کم می‌شود.

بهره‌برد. این روش، با تبدیل انواع الکل‌های آلیفاتیک و بنزینی دارای گروه‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده به آمین، عمومیت را در روش‌های سنتزی نشان می‌دهد.

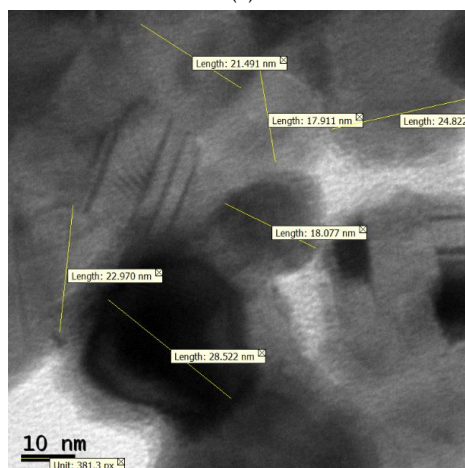
جدول ۲: تبدیل الکل به آمین نوع اول در حضور آمونیاک و کاتالیزور.

ردیف	الکل	محصول	راندمان (%)
۱	بنزین الکل	بنزین آمین	۹۵
۲	پارا-متیل بنزین الکل	پارا-متیل بنزین آمین	۸۵
۳	پارا-متوکسی بنزین الکل	پارا-متوکسی بنزین آمین	۹۰
۴	پارا-نیترو بنزین الکل	پارا-نیترو بنزین آمین	۷۰
۵	۱-اکتانول	۱-اکتان آمین	۷۵

طبق مکانیسم ارائه شده در شکل ۲ سه مرحله از دست دادن هیدروژن-تشکیل ایمین-هیدروآمین سازی رخ می‌دهد. ابتدا یک الکل بر روی کاتالیزور از دست دادن هیدروژن و اکسید شدن رخ می‌دهد تا یک آلدهید یا کتون تولید شود و سپس تحت حمله نوکلئوفیلی NH_3 منجر به دهیدراسیون و تشکیل یک ایمین یا شیف با می‌شود که با احیای آن در حضور سدیم بورهیدرید و کاتالیزور NCM@EDTA/Ni(II) ، آمین تولید می‌گردد.



(a)



(b)

شکل ۱: (a) تصویر FESEM (b) تصویر TEM مربوط به کاتالیزور NCM@EDTA/Ni(II) .

در مورد الکل‌های آلیفاتیک سرعت تبدیل و راندمان کلی کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد و در کل در الکل‌های آلیفاتیک راندمان کمتری نسبت به الکل‌های بنزینی مشاهده می‌شود که دلیل آن بخاطر سختی در تهیه حد واسط کربونیلی هست. نتایج این مطالعات در جدول ۲ مشخص شده است.

گرچه این روش نیاز به دماهای واکنش نسبتاً بالا و مقادیر اضافی از آمین دارد، اما با استفاده از کاتالیزور ارزان و هتروژن NCM@EDTA/Ni(II) به جای کاتالیزورهای همگن گران‌قیمت و غیرقابل بازیافت، می‌توان از قابلیت جداسازی راحت در حضور میدان مغناطیسی خارجی

نقش کاتالیستی خود را به خوبی ایفا میکند و درصد بنزیل آمین بدست آمده بالا و بدون تغییر است. در جدول مقایسه‌ای ارائه شده در جدول ۳، تبدیل بنزیل الکل به آمین در حضور کاتالیزورهای مختلف به خصوص ترکیبات نیکل دار در مقالات اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که حضور کاتالیزور نیکلی NCM@EDTA/Ni(II) تأثیر مثبت و قابل توجهی بر تبدیل بنزیل الکل به بنزیل آمین دارد. به علاوه، این روش امکان تهیه بنزیل آمین را با راندمان بالا فراهم می‌کند و این کار در مدت زمان مناسب و تحت شرایط ملایم انجام می‌شود. این ویژگی‌ها نه تنها اثربخشی کاتالیزور نیکلی NCM@EDTA/Ni(II) را تأیید می‌کند، بلکه این فرآیند را به یک گزینه مطلوب برای سنتز بنزیل آمین تبدیل می‌نماید، به ویژه در مقایسه با روش‌های دیگر که ممکن است نیاز به شرایط سخت‌تری داشته باشند.

جدول ۳: جدول مقایسه‌ای تبدیل بنزیل الکل به بنزیل آمین با استفاده از کاتالیزورهای مختلف، با تمرکز بر ترکیبات نیکل دار.

ردیف	راندمان	شرایط واکنش	کاتالیزور	۳
[۲۲]	۷۷	زایلین / 150°C	NiCuFeO_x	۱
[۱۸]	۵۸	۴ ساعت / 90°C	$58\text{wt}\%\text{Ni/SiO}_2$	۲
[۲۳]	۸۶	۶ ساعت / $140-160^\circ\text{C}$	$1\%\text{ molNi/Al}_2\text{O}_3$	۳
[۲۴]	۹۰	۲ ساعت / 150°C	$\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	۴
[۲۵]	۹۳	$\text{sub/NH}_3 = 7, 160^\circ\text{C},$ $\text{flow rate} = 0.06\text{ mL/min.}$	$\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	۵
[۲۶]	۹۰	بنزیل آمین	نانوذره مغناطیسی حاوی EDTA/Cu(II)	۶
ارائه شده در این مقاله	۹۵	۱ ساعت / 80°C	NCM@EDTA/Ni(II)	۷

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک سیستم کاتالیزوری با نام NCM@EDTA/Ni(II) معرفی شده است که با کارایی بالا و هزینه مقرون به صرفه برای آمین‌سازی انواع الکل‌ها ارائه می‌شود. این سیستم کاتالیزوری دارای دقت عالی و بازدهی بالا در فرآیند آمین‌سازی الکل‌های بنزیل با آمونیاک است

گروه‌های کربوکسیلات موجود در EDTA با تشکیل سریع کمپلکس با یون نیکل (II) قادر هستند مجموعه کاتالیستی NCM@EDTA/Ni(II) ایجاد کنند که به دلیل انعطاف پذیر لیگاند‌های مشارکت کننده در ساخت کاتالیزور تبدیل نیکل (II) به نیکل (I) و بالعکس به راحتی در بستر کاتالیزور NCM@EDTA انجام می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که مرحله اکسایش احتمالا از طریق تشکیل آلکوکسید با جدا شدن یک پروتون از الکل در حضور باز و پیوند آن به ذره نیکل در NCM@EDTA/Ni(II) انجام می‌شود. حضور آمونیاک در محلول و همچنین حضور گروه آمینی موجود در کیتوسان متصل به کاتالیزور به بهبود واکنش و حذف هیدروژن از نمونه آلکوکسیدی کمک می‌کند و به همین دلیل واکنش در یک محیط قلیایی ملایم انجام پذیر است. آلکوکسید نیکل از طریق انتقال بتا-هیدرید از متیلن به آلدهید تبدیل می‌شود و سبب کاهش حالت اکسیداسیون به نیکل (I) در کاتالیزور NCM@EDTA/Ni(I)-H شود. از ترکیب آلدهید با آمین می‌تواند آمین تشکیل شود، که در ادامه طی تبادل هیدروژن توسط واسطه NCM@EDTA/Ni(I)-H و تغییر حالت اکسیداسیون به نیکل (II) و تشکیل مجدد NCM@EDTA/Ni(II) به آمین نوع اول مربوطه تبدیل شود. لیگاند EDTA و حضور هیدروکسیل و گروه‌های آمینی مرتبط با کیتوسان موجود در ساختار نانوذره کاتالیستی در اطراف یون نیکل شرایط را برای تغییر راحت‌تر حالت اکسایش این یون فلزی را فراهم می‌کند. به عبارتی حضور EDTA شرایط برگشت به حالت اکسیداسیون نیکل (II) را تسهیل می‌کند.

کاتالیزور NCM@EDTA/Ni(II) به سادگی در حضور میدان مغناطیسی خارجی از مخلوط واکنش توسط جدا شد. کاتالیزور بازیافت شده، پس از شستشو به ترتیب در محلول استون، اتانول و آب به دنبال خشک کردن در دمای 65°C ، در دوره بعدی استفاده شد و اثر بخشی آن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد تا سه دوره کاتالیست بازیافت شده

- [8] A. Corma, J. Navas, M. J. Sabater, *Chemical Reviews*, **118**, 2018, 1410.
- [9] J.M. Ganley, P.R. Murray, R.R. Knowles, *ACS catalysis*, **10**, 2020, 11712.
- [10] Q. Sha, K. Ma, J. Li, Z. Zhao, *Energy & Fuels*, **35**, 2021, 3376.
- [11] E.A. Zeid, A. Nassar, M. Hussein, M. Alam, A.M. Asiri, H. Hegazy, M.M. Rahman, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, 2020, 1457.
- [12] C. Yue, L. Gu, Z. Zhang, X. Wei, H. Yang, *Arabian Journal of Chemistry*, **15**, 2022, 103865.
- [13] S. Yamaguchi, D. Kiyohira, K. Tada, T. Kawakami, A. Miura, T. Mitsudome, T. Mizugaki, *Chemistry-A European Journal*, **30**, 2024, e202303573.
- [14] V. Zhuravlev, L. Ermakova, L.Y. Buldakova, M.Y. Yanchenko, *Advanced Powder Technology*, **35**, 2024, 104342.
- [15] S.A.K. Vandani, R. Fazaeli, M.G. Saravani, H. Pasdar, *Journal of Environmental Engineering and Science*, **17**, 2021, 10.
- [16] T. Yan, B.L. Feringa, K. Barta, *ACS Catalysis*, **6**, 2016, 381.
- [17] X. Wu, M. De Bruyn, K. Barta, *Catalysis Science & Technology*, **12**, 2022, 5908.
- [18] H. Huang, Y. Wei, Y. Cheng, S. Xiao, M. Chen, Z. Wei, *Catalysts*, **13**, 2023, 1350.
- [19] F. Ebrahimzadeh, *Letters in Organic Chemistry*, **22**, 2025, 147.
- [20] F. Ebrahimzadeh, L. Baramakeh, *ChemistrySelect*, **9**, 2024, e202302524.
- [21] F. Ebrahimzadeh, A. Jamalain, S. Zaree, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **199**, 2024, 169.
- [22] X. Cui, X. Dai, Y. Deng, F. Shi, *Chemistry-A European Journal*, **19**, 2013, 3665.
- [23] C. Dong, Y. Wu, H. Wang, J. Peng, Y. Li, C. Samart, M. Ding, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **9**, 2021, 7318.
- [24] E. Hong, S. Bang, J. H. Cho, K. D. Jung, C.H. Shin, *Applied Catalysis A: General*, **542**, 2017, 146.
- [25] A.Y.K. Leung, K. Hellgardt, K.K.M. Hii, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 2018, 5479.
- [26] F. Ebrahimzadeh, *Iranian Journal of Organic Chemistry*, **15**, 2023, 3667.

که به تولید آمین‌های نوع اول مرتبط می‌پردازد. کاتالیزور معرفی شده NCM@EDTA/Ni(II) قابلیت بازیافت مجدد را دارد و راندمان کلی تولید بنزیل آمین از بنزیل الکل، در طی سه دوره بازیافت تغییر نمی‌کند. علاوه بر این، این کاتالیزور در حضور یک آهن‌ربا و تحت تأثیر یک میدان مغناطیسی خارجی قابل جدا شدن است و می‌تواند برای چند چرخه با فعالیت پایدار مجدداً استفاده شود.

سپاسگزاری

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت برای حمایت از این تحقیق سپاسگزارم.

مراجع

- [1] N. Kerru, L. Gummidi, S. Maddila, K.K. Gangu, S.B. Jonnalagadda, *Molecules*, **25**, 2020, 1909.
- [2] Y. Shan, L. Su, Z. Zhao, D. Chen, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **363**, 2021, 906.
- [3] H. Lin, D. Sun, *Organic Preparations and Procedures International*, **45**, 2013, 341.
- [4] A. Lledós, G. Ujaque, *Chemical Reviews*, **123**, 2023, 9139.
- [5] C. M. Pearson, J.W. Fyfe, T.N. Snaddon, *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 2019, 10521.
- [6] C.J. Lu, Q. Xu, J. Feng, R.R. Liu, *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, 2023, e202216863.
- [7] C. Xie, J. Song, M. Hua, Y. Hu, X. Huang, H. Wu, G. Yang, B. Han, *ACS Catalysis*, **10**, 2020, 7763.