JACR

به کارگیری نانو بلور $Mg(OH)_2/MgO$ در اکسایش هوازی آلدئیدها

محمد رضا شوشی زاده*[1]، نجات محیسنی[2] و آذر مستوفی[1]

۱. دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده داروسازی، گروه شیمی داروئی.

۲. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز.

چکیده: اکسایش آلدئیدها به کربوکسیلیک اسیدهای مربوط یکی از مهم ترین واکنش های رایج در شیمی آلی است. افزون بر این، روش های متنوع بی شمار و راحت برای اکسایش آلدئیدها مانند اکسایش بایر–ویلیگر، واکنش کانیزارو و اکسایش به وسیله ی کاتالیست های فلزی گزارش شده است. برای این منظور اکسیدانت های متفاوتی مانند H_2O_2، t–BuOOH و O_2 جهت اکسایش کاتالیتیکی آلدئیدها به کربوکسیلیک اسیدهای مربوط به کار برده شد. به ویژه اکسایش به وسیله ی مولکول اکسیژن بسیار متداول است. زیرا ارزان، مؤثر و دارای طبیعت دوستدار محیط است. برای رسیدن به فراورده های مطلوب با بازده بالا در کمترین زمان و کاتالیست های قابل بازیافت، راه های زیادی وجود دارد. فرآیندهای کاتالیتیکی در صنعت، به وسیله ی کاتالیست های ناهمگن نسبت به کاتالیست های همگن به دلیل سهولت دسترسی، تهیه آسان و بازیافت مجدد بیشتر مورد توجه است. در این پژوهش کاربرد نانوبلورهای $Mg(OH)_2/MgO$ برای اکسایش مناسب آلدئید ها به اسیدهای مربوط در مجاور هوا گزارش شده است.

کلمات کلیدی:نانوبلور $Mg(OH)_2/MgO$؛ کربوکسیلیک اسید؛ آلدئید؛ اکسایش

مقدمه

یکی از هدف های مهم در شیمی آلی سنتزی، تهیه مواد آلی تحت شرایط ملایم و با روش های ساده و ارزان است. فرایند اکسایش از جنبه های متفاوت، یکی از مهم ترین گروه واکنش هاست، که از مدتها قبل در شیمی آلی متداول بوده و انجام آنها تحت شرایط ملایم در سنتزهای آلی از اهمیت بسزایی برخوردار است [۱]. کربوکسیلیک اسیدها، واکنشگرهای مفید و پیش ماده های سنتزی مهم هستند که از روش اکسایش آلدئیدها سنتز می شوند. به طور معمول تمام روش های اکسایش محدودیت هایی مانند: نیاز به شرایط اسیدی/ بازی قوی، گران بودن، زیان آور و خطرناک بودن عامل های اکسنده و دمای بسیار بالا را دارند. لذا

*عهده دار مکاتبات:Email: m.r.shushizadeh@gmail.com

به روش های ملایم، کاتالیستی، اقتصادی و کارآمد نیاز است [۲]. اکسایش توسط مولکول اکسیژن به دلیل طبیعت با ارزش و سودمند و دوستدار محیط زیست بسیار مورد توجه است [۳].

اکسایش آلدئیدها به کربوکسیلیک اسیدها یکی از عمومی ترین واکنش ها در شیمی آلی است. گر چه بیشتر معرف های اکسید کننده به این منظور به کار گرفته شدند، با این وجود مشکل بازده بالای تبدیل آلدئیدهای آروماتیک به کربوکسیلیک اسیدها هنوز از افق های پژوهشی به شمار می رود. عمومی ترین اکسید کننده ها مانند کرومیک اسید، پتاسیم پرمنگنات در محیط های اسیدی، بازی و خنثی، برم، نیتریک اسید، اکسید نقره و پراسیدها جذاب نیستند. زیرا در سنتز مدرن شیمی آلی آزمایشگاهی و دیدگاه های محیط زیستی به طور کل قابل استفاده نیستند.

به عبارت دیگر اکسایش با اکسیدانت های سازگار با محیط زیست نتیجه های ضعیفی را به دنبال دارد. استفاده از پراکسی اسیدها یا هیدروژن پراکسیدها در مجاورت کاتالیست های متنوع و اکسیدانت های متفاوت قابل انجام است [۴].

هیدروکسید و اکسیدهای فلزی با ساختار نانو به عنوان یک جاذب خیلی خوب برای گازها و مواد شیمیایی متفاوت قابل استفاده است و همچنین به عنوان کاتالیست در واکنش های شیمیایی به کار می روند [۵] . ترکیبات نانو مواد با ساختار سه بعدی ، اندازه و شکل ذره های تشکیل دهنده به عنوان یک انتخاب مناسب برای انجام واکنش های شامل مواد پروکایرال و همچنین سنتز نامتقارن، قابل ملاحظه اند. به همین منظور نانو بلورهای متفاوتی از جمله $Mg(OH)_2/MgO$ در واکنش های هتروژن اپوکسیداسیون، مایکل و تراکم آلدولی نامتقارن قابل توجه است [۶]. در این پژوهش, تلاش ما بر این است که با استفاده از نانوبلور $Mg(OH)_2/MgO$ در حلال، واکنش اکسایش آلدئیدها به اسیدهای کربوکسیلیک مورد مطالعه قرار گیرند.

بخش تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در این کار پژوهشی از ساخت شرکت Merck بود. تهیهٔ نانوبلور $Mg(OH)_2/MgO$ به عنوان کاتالیست براساس روش موجود در مراجع انجام گرفته است [۷].

دستگاه ها

طیف زیر قرمز بوسیله دستگاه FT- IR ۱۹۹۸ BOMEN MB- Series, قرص جامد KBr حاوی نمونه ی مربوط ثبت شده است.

طیف های ^{1}HNMR در حلال های استون دوتره و کلروفرم دوتره و DMSO دوتره به وسیله دستگاه FT-NMR AC ۴۰۰ MHZ Bruker گرفته شده است.

شناسایی ذره های نانوبلور $Mg(OH)_2/MgO$ با استفاده از الگوهای XRD انجام گرفت.

روش کار

تهیه نانوبلور $Mg(OH)_2/MgO$

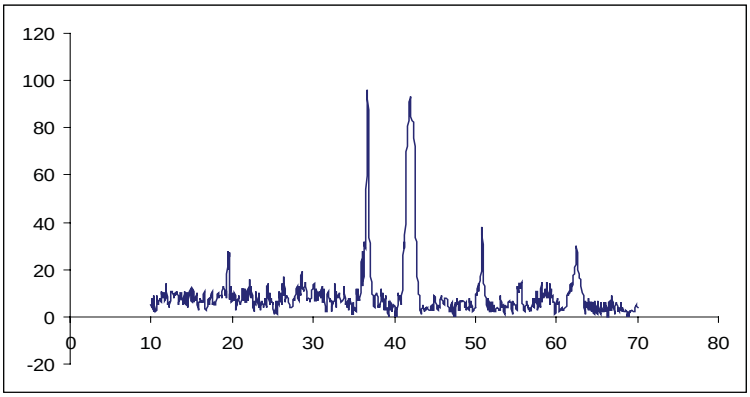
مقدار ۴۵/۲ g (۱۱/۱ mmol) $MgSO_4 . 7H_2O$، در ۱۰۰ ml آب ضمن هم زدن حل شده، سپس کم کم محلول هیدروکسید آمونیوم ۲۵٪، تا رسیدن به محدوده pH=۱۲ اضافه شد. در این محدوده رسوب سفید رنگی حاصل می شود. مواد معلق به دست آمده به درون ظرف پتری منتقل و پتری دیش را درون آون در دمای ثابت ۱۶۰°C به مدت ۸ ساعت قرارداده، تا رسوب خشک سفیدرنگ نانوبلور $Mg(OH)_2/MgO$ حاصل شود. رسوب تشکیل شده، برای انجام واکنش اکسایش آلدئیدها در دسیکاتور، خشک نگهداری شد.

شناسایی نانوبلور $Mg(OH)_2/MgO$

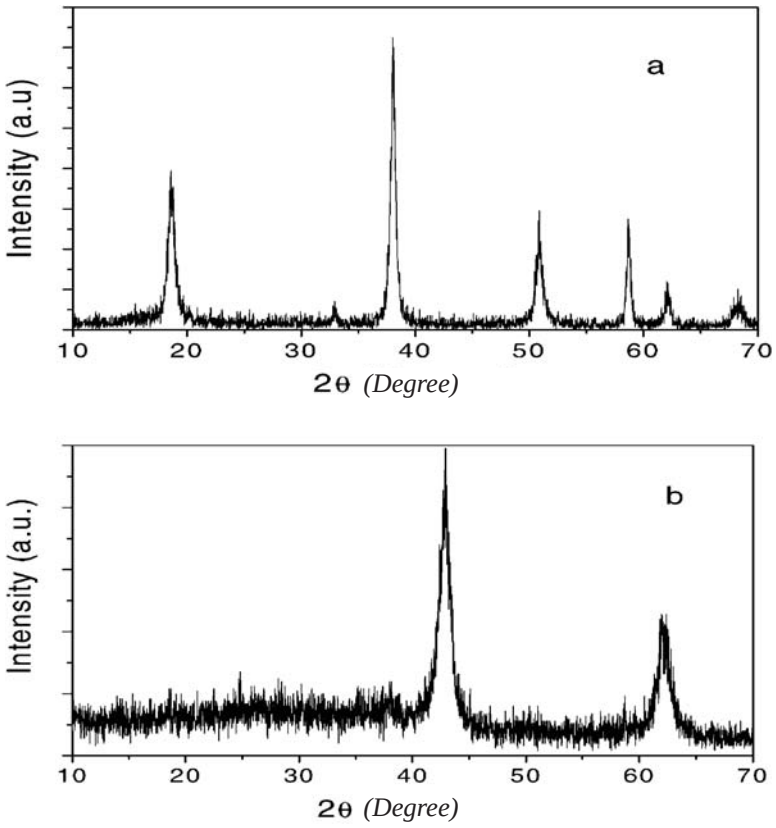
با توجه به الگوهای XRD گزارش شده [۷] برای $Mg(OH)_2$ و MgO تشکیل مخلوط نانوبلور های $Mg(OH)_2/MgO$ مورد تایید است (شکل های ۱ و ۲).

روش عمومی اکسایش آلدئیدها به کربوکسیلیک اسیدهای مربوط

۴۹/۰ g نانو بلور $Mg(OH)_2/MgO$ را در بالن ۵۰ میلی لیتری حاوی ۱۰ ml استونیتریل ریخته و تا به دست آمدن یک



شکل۱ الگوی XRD نمونه $Mg(OH)_2$/ MgO تهیه شده



شکل۲ الگوی $Mg(OH)_2$ (a) XRD و MgO (b) گزارش شده[۷]

امولسیون یکنواخت بهم زده شد. سپس ۱۰ mmol آلـدئید را به آن افـزوده و واکنش به وسیله ی کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. پس از انجام واکنش (یک ساعت) ۲۰ ml آب افزوده و با ۵٪ HCl اسیدی شد. بلور های به دست آمده در حلال آب یا آب- اتانول بلور گیری مجدد شد. نقطه ذوب و بررسی طیف IR، تشکیل کربوکسیلیک اسید را نشان می دهد.

به منظور مقایسه اثر اکسیدان های متفاوت برای اکسایش بنزآلدئید به بنزوییک اسید از اکسیدان های موجود در جدول ۱ استفاده شد. بررسی نتایج در جدول ۱ نشان دهنده کارآمد بودن نانو بلورهای $Mg(OH)_2/MgO$ در این اکسیداسیون است.

با توجه به اینکه واکنش اکسایش آلـدئید در محیط بازی هـــم می تواند به وسیله ی واکنش کانیزارو انجام بپذیرد و هم بوسیله اکسیژن هوای ورودی به مخلوط واکنش, لذا می توان گفت که اکسایش آلدئید به کربوکسیلیک اسیدها در مخلوط کاتالیستی نانوبلور $Mg(OH)_2/MgO$ به صورتی است که بخشی از آن به وسیله ی واکنش کانیزارو و بخشی دیگر به وسیله ی اکسیژن هوا اکسید شده است (شماتیک ۱).

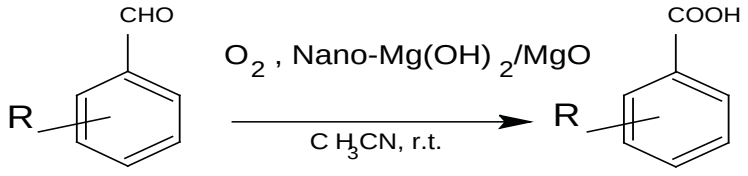
پس از تعیین بهترین شرایط، انواع آلدئیدهای آروماتیک حاوی استخلاف های الکترون دهنده و الکترون کشنده تحت شرایط بهینه به کربوکسیلیک اسیدهای مربوط اکسید شدند, نتیجه های بدست آمده در جدول ۲ آورده شده اند.

شناسایی فراورده ها به راحتی به وسیله ی تعیین نقطه ذوب و بررسی طیف IR فراورده ها و مقایسه با طیف IR واکنشگر انجام پذیر است. در واکنشگر پیک گروه کربونیل آلدئید در ناحیه $۱۷۲۵\ cm^{-۱}$ است که بر اثر انجام واکنش به کربوکسیلیک اسید تبدیل می شود. به بیان دیگر گروه کربونیل آن به گستره $cm^{-۱}$ ۱۷۳۰–۱۷۰۰ منتقل و افزون بر آن عامل هیدروکسی نیز در گستره ی $cm^{-۱}$ ۳۴۰۰–۲۴۰۰ خود را نشان می دهد. لذا با مقایسه اطلاعات طیفی به دست آمده با منابع اکسایش آلدئیدها به کربوکسیلیک اسید مربوط, اثبات می شود.

با توجه به اینکه استخلاف های موجود در موقعیت های ارتو یا پارا برای واکنش اکسایش در مجاور کاتالیست $Mg(OH)_2/MgO$ مزاحمت ایجاد می کنند, آلدئیدهای مربوط واکنش را با بازده کمتر و زمان بیشتر انجام می دهند. کاتالیزور $Mg(OH)_2/MgO$ از طریق کاتیون مثبت فلزی بایست جذب مولکول های اکسیژن و آلدئید شده و واکنش را تسریع می نماید.

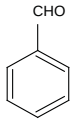
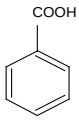
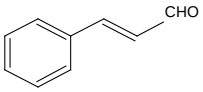
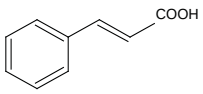
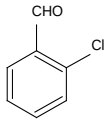
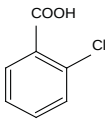
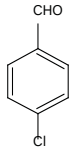
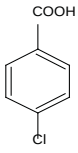
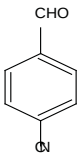
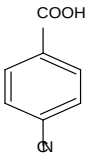
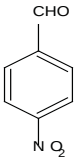
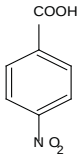
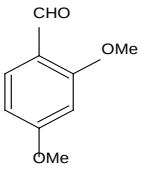
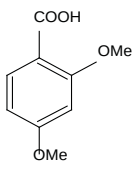
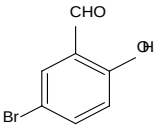
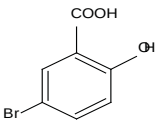
جدول۱–۱ بررسی اکسایش بنزآلدئید به بنزوئیک اسید در مجاورت اکسیژن، با کاتالیست های مختلف

ردیف	کاتالیست	زمان واکنش (ساعت)	بازده ٪	مرجع
۱	$[CH_3(n\text{-}C_8H_{17})_3N]HSO_4$	۳	۸۵	[۸]
۲	CuCl	۱	۹۰	[۹]
۳	$Ni(acac)_2$	۴۸	۶۶	[۱۰]
۴	Pd/C	۱,۵	۹۱	[۱۱]
۵	$Bi(NO)_3.5H_2O$	۱۰	۹۰	[۱۲]
۶	$MgO/Mg(OH)_2$	۱	۸۴	-

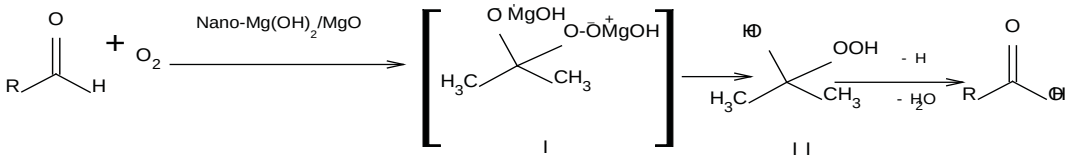


شماتیک ۱ واکنش اکسایش بنزآلدئید به بنزوئیک اسید با اکسیژن

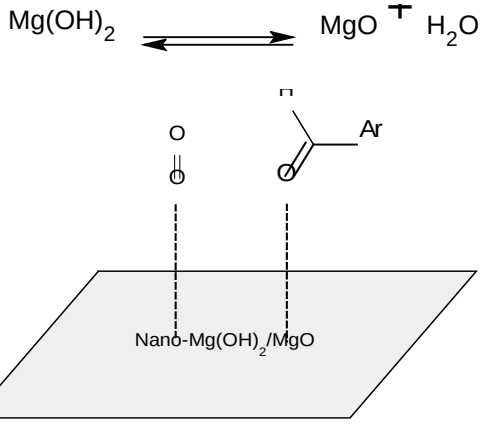
جدول۲-۱ اکسایش هوازی آلدئیدها به کربوکسیلیک اسیدها، درمجاورت کاتالیست $Mg(OH)_2$ /MgO

ردیف	آلدئید	اسید	زمان کلی (ساعت)	زمان واکنش (دقیقه)	نقطه ذوب °C		بازده(%)
					مشاهده شده	گزارش شده	
1			1	60	119	121	84
2			1	50	130	133	76
3			1	65	130	130	71
4			1	64	158	-	66
5			1	58	98	98	95
6			1	59	100	105	80
7			1	70	68	-	62
8			1	72	211	-	30

مکانیسم احتمالی اکسایش آلدئیدها در مجاورت اکسیژن هوا به شرح شکل زیر است:



با توجه به واکنش تعادلی زیر به نظر می رسد تشکیل ترکیب II به وسیله ی پروتونه شدن با آب اتفاق می افتد .



مراجع

[1] March, J., Smith, M., , Adv. Org. Chem.,Reac., Mech. Struct., Wiley, 1158, 2005.

[2] Mannam, S., Sekar, G., Tetrahedron. Lett., 49, 1083- 1086, 2008.

[3] Zhou, X. T., Ji, H. B., Yuan, Q. L., Xu, J. Ch., Pei, L. X., Wang, L. F., Chinese Chemical Lett., 18, 926- 928, 2007.

[4] Joseph, J. K., Jain, S. L., Sain, B., Catal. Commun., 8, 83- 87, 2007.

[5] Yang, K., Yoon, K., Choi, K., Lee, H., Microelectronic. Engineering., 86, 2228 2231, 2009.

[6] Kantam, M. L., Ranganath, K. V. S., Mahendar, K., Chakrapani, L., Choudary, B. M., Tetrahedron. Lett., 48, 7646- 7649, 2007.

[7] L. Yan, J. Zhuang, X. Sun, Z. Deng, Y. Li, Materials Chemistry and Physics, 76, 119-122, 2002.

[8] Sato, k., Hyodo, M., Takagi, J., Aoki, M., Noyori, R., Tetrahedron. Lett.,41, 1439-1442, 2000.

[9] Mannam, S., Sekar, G., Tetrahedron. Lett., 49, 1083- 1086, 2008.

[10] Howarth, J., Tetrahedron. Lett., 41, 6627-6629, 2000.

[11] Lim, M., Yoon, Ch. M., An, G., Rhee, H., Tetrahedron. Lett., 48, 3835- 3839, 2007.

[12] Mukhopadhyay, Ch., Datta, A., Catalysis Commun., 9, 2588- 2592, 2008.

Application of $Mg(OH)_2$/ MgO nanocrystals in the aerobic oxidation of aldehydes

Mohamad Reza Shushi Zadeh[1], Nejat Moheiseni[2] and Azar Mostofi[1]

1-Department of Medicinal Chemistry, College of Pharmacy, Ahvaz Jundishahpour University of Medical Science.

2-Islamic Azad univ, Science and Research Branch- Khoozestan, Ahvaz.

Abstract: The oxidation of aldehydes to their corresponding carboxylic acids is one of the most common organic reactions in organic chemistry. In addition to numerous versatile methods for the oxidation of aldehydes, more convenient methods such as Baeyer–Villiger oxidation, Cannizzaro reaction, and metal catalyzed oxidation have been reported. For this purpose, various oxidants such as t-BuOOH, H_2O_2 and molecular oxygen are applied in the catalytic oxidation of aldehydes to the corresponding carboxylic acids. Especially, the oxidation by molecular oxygen is more attractive because its cost-effectiveness and environmentally friendly nature. In order to achieve high yield and short reaction time for the desired products, there were many drawbacks under homogeneous conditions including catalyst recovery and waste disposal problems. Industry favors catalytic processes induced by heterogeneous catalysts over homogeneous processes in view of the ease of handling, simple workup and regenerability. We herein report the use of nanocrystalline $Mg(OH)_2$/MgO for the remarkable oxidation reaction of benzylic and allylic alcohols to their corresponding aldehydes and ketones under air condition.

Keywords: Nano crystal $Mg(OH)_2$/ MgO; Carboxylic acid; Aldehyde; Oxidation.

*E mail: m.r.shushizadeh@gmail.com