

فنیل گلايسين تثبيت شده بر روی UiO-66-NH₂: ليگاندی ناهمگن برای اکسایش آلیلی سیکلوالفین ها

سعدی صمدی*، سمیه عبدی، حمید آروین نژاد

آزمایشگاه سنتز نامتقارن، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، کردستان، ایران

چکیده: در این پژوهش، چارچوب آلی-فلزی UiO-66-NH₂ سنتز و با کلرواستیل کلرید عامل دار شد. سپس اسید آمینه فنیل گلايسين بر روی آن تثبيت و ليگاند ناهمگن UiO@PhG سنتز گردید. ساختار ليگاند ناهمگن با استفاده از روش های نظیر FT-IR، XRD، TGA/DTA و SEM شناسایی شدند. ارزیابی کارایی کمپلکس مس-ليگاند به عنوان کاتالیزگری ناهمگن در واکنش اکسایش آلیلی اولفین های حلقوی با استفاده از ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید و پارا-نیتروبنزوئیک اسید در شرایط مختلف، استرهای آلیلی مربوطه را بدست داد. نتایج نشان دادند که در شرایط بهینه (بازروانی کلروفرم و نمک تتراکس (استونیتریل) مس(I) هگزافلوئورو فسفات) فرآورده ها با بازده خوبی حاصل می شوند. همچنین، بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر آشکار کرد که پس از سه بار استفاده، فعالیت کاتالیزستی آن تغییر محسوسی نمی کند.

واژگان کلیدی: کاتالیزگر ناهمگن، اکسایش آلیلی، ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید، استر آلیلی.

s.samadi@uok.ac.ir

۱- مقدمه

گروه های اکسید زیرکونیوم هشت وجهی مکعبی است که با دوازده اتصال دهنده ترفتالیک اسید کئوردینه شده اند [۶ و ۵]. بهینه نمودن UiO-66 با جایگزینی اتصال دهنده /رتو-آمینو-ترفتالیک اسید -به جای ترفتالیک اسید- منجر به تولید UiO-66-NH₂ می شود، که یک چارچوب نانوحفره سه بعدی ایده آل برای تثبيت کاتالیزگر است [۸ و ۷].

اکسایش آلیلی اولفین ها در مجاورت نمک های مس، روشی مستقیم و گزینشی برای تبدیل پیوندهای C-H آلیلی غیرفعال به پیوندهای C-O است. در این واکنش، برخلاف هیدروکسیل دار شدن و اپوکسی دار شدن پیوند دوگانه دست نمی خورد [۱۸-۹]. همچنین فرآورده استر آلیلی حاصل، می تواند به عنوان واسطه های کلیدی برای سنتز ترکیبات طبیعی و فعال زیستی مورد استفاده قرار گیرند. از مهمترین آنها می توان به سنتز تعدیل کننده ی ضد التهابی لوکوترین B_۴، اشاره نمود [۱۹]. در این

چارچوب های آلی-فلزی (MOFs) دسته ای متنوع از مواد بلوری متخلخل اند که هم دارای خواص ترکیبات معدنی و هم دارای ویژگی های پلیمرهای آلی هستند. تنوع ساختاری آن ها که به دلیل قابلیت تغییر یون ها/خوشه های فلزی و اتصال دهنده های آلی است، منجر به تشکیل ساختارهایی با مساحت سطح بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم، و پایداری حرارتی و شیمیایی استثنایی می شود. این ویژگی ها سبب شده که MOF ها به عنوان بستر کاتالیزگر از کارایی بهتری نسبت به بسترهای متداول مانند پلیمرها، سیلیکات ها و کربن ها برخوردار باشند [۴-۱].

چارچوب آلی-فلزی UiO-66، یک MOF بر پایه زیرکونیوم است که به دلیل مساحت سطح بالا و پایداری حرارتی بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استحکام ساختاری آن به دلیل

۲-۲- سنتز نانوذرات UiO-66-NH₂ به روش هیدروترمال (آب گرمایی)

در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، /رتو-آمینوترتالیک اسید (۰/۵۰ میلی‌مول، ۰/۴۵ گرم) و ZrCl₄ (۲/۳۵ میلی‌مول، ۰/۵۵ گرم) در ۱۲۵ میلی‌لیتر DMF حل گردید. به این محلول، ۱۵ میلی‌لیتر اسید استیک افزوده شد و به یک محفظه فولادی منتقل و در دمای ۱۲۰°C به مدت ۲۴ ساعت گرما داده شد. جامد حاصل سانتریفیوژ، با متانول (۳ × ۱۵ mL) شستشو و در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۲۹].

۲-۳- عامل‌دار کردن UiO-66-NH₂ با ۲-کلرواستیل کلرید (سنتز UiO@Cl)

تحت جو نیتروژن در یک بالن ته‌گرد ۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۲۵ میلی‌لیتر تولوئن خشک، UiO-66-NH₂ (۰/۵۰ گرم) افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس، ۲-کلرواستیل کلرید (۲ میلی‌مول، ۰/۱۵ میلی‌لیتر) و تری‌اتیل آمین (۲ میلی‌مول، ۰/۲۸ میلی‌لیتر) افزوده و مخلوط در دمای محیط به مدت ۱۵ ساعت هم‌زده شد. رسوب حاصل سانتریفیوژ شد، و با تولوئن خشک (۲ × ۱۰ mL) و متانول خشک (۱۰ mL × ۳) شستشو و در دمای محیط خشک گردید [۲۹].

۲-۴- تثبیت فنیل‌گلايسين بر روی UiO-66-NH₂ عامل‌دار شده (سنتز UiO@PhG)

در یک بالن ته‌گرد ۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک، تحت جو نیتروژن، UiO@Cl (۰/۵۰ گرم)، تری‌اتیل آمین (۲ میلی‌مول، ۰/۲۸ میلی‌لیتر) و فنیل‌گلايسين (۲ میلی‌مول، ۰/۳۰ گرم) افزوده گردید و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. رسوب حاصل سانتریفیوژ گردید، و با تولوئن خشک (۲ × ۱۰ mL) و متانول خشک (۳ × ۱۰ mL) شستشو و در دمای محیط خشک شد [۲۹].

۲-۵- دستور کار کلی برای اکسایش آللی سیکلوالفین‌ها

استراتژی، حدواسط با استفاده از فرآورده استرآللی حاصل از اکسایش سیکلوهگزن سنتز می‌گردد و منجر به کاهش مراحل تهیه لوکوترین B_۴ از چندین مرحله به دو مرحله می‌شود. تهیه ترکیب‌های طبیعی کریسانتمیک اسید [۲۰]، پروتوکسین [۲۱]، آمیرین [۲۲] و... نمونه‌هایی دیگر هستند که به راحتی از مسیر اکسایش آللی تهیه می‌شوند.

با توجه به مطالب بیان شده و در راستای پژوهش‌های انجام شده ما در زمینه اکسایش آللی [۲۵-۲۳ و ۱۸-۱۲] و کاتالیزگرهای ناهمگن [۲۸-۲۶ و ۶-۱۴]، به ویژه MOFها [۳۰ و ۲۹]، در این مطالعه فنیل‌گلايسين (۲-آمینو-۲-فنیل استیک اسید) بر روی UiO-66-NH₂ عامل‌دار شده توسط ۲-کلرواستیل کلرید، تثبیت شد و پتانسیل کاتالیزگری کمپلکس‌های مس حاصل برای اولین بار در واکنش اکسایش آللی پیوند C-H اولفین‌های حلقوی مورد ارزیابی قرار گرفت.

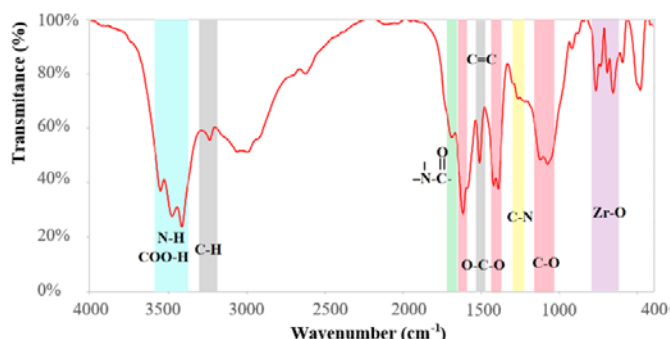
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

دمای ذوب با استفاده از دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شد. با استفاده از دستگاه Bomen FT-IR-MB-Series، طیف‌های FT-IR محصولات ثبت شدند. طیف‌های ¹H-NMR در فرکانس ۴۰۰/۱۳ MHz و ¹³C-NMR در فرکانس ۱۰۰ MHz با استفاده از دستگاه Bruker Avance DRX-۴۰۰، در حلال CDCl₃ و استاندارد داخلی TMS ثبت گردیدند. الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه STOE با تابش Cu Kα جمع‌آوری گردید. تجزیه و تحلیل نمودارهای آنالیز وزن‌سنجی حرارتی-آنالیز حرارتی تفاضلی (TGA-DTA) با استفاده از دستگاه STA503M، تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ گرمایش ۱۰°C/min از دمای محیط تا ۷۰۰°C انجام شد. با دستگاه FESEM TESCAN MIRA3، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته شد. معرف‌ها و مواد اولیه از شرکت‌های آلدريج و مرک خریداری شدند، و حلال‌ها پیش از استفاده با یک عامل خشک‌کننده مناسب خشک و تقطیر شدند. پیشرفت واکنش‌ها با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک بر روی صفحات سیلیکاژل ۶۰ F_{۲۵۶} و لامپ فرابنفش بررسی گردید.

ساختار این لیگاند ناهمگن با استفاده از روش‌های متنوعی مانند FT-IR، XRD، TGA/DTA و SEM بررسی و تایید گردید.

در طیف FT-IR لیگاند UiO@PhG، وجود پیام‌های شاخص به وضوح تثبیت لیگاند فنیل گلايسين بر روی UiO-66-NH₂ را تایید می‌کنند (شکل ۱). پیام‌های مشاهده شده در گستره فرکانس $3550-3415\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای N-H آمیدی و COO-H کربوکسیل می‌باشند. ارتعاش‌های کششی C-H در محدوده $3020-2980\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شوند. پیام‌های نمایان شده در فرکانس 1613 cm^{-1} و 1514 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی گروه‌های کربونیل آمیدی و C=C آروماتیک مرتبط هستند. گروه کربوکسیلات کئوردینه شده با Zr^{4+} نوارهایی را در فرکانس‌های حدود 1614 cm^{-1} و 1398 cm^{-1} نشان می‌دهد. ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-N در 1240 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. پیام‌هایی که در 1128 cm^{-1} و 1068 cm^{-1} دیده می‌شوند، مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است. ارتعاش‌های کششی پیوند Zr-O در فرکانس‌های 760 cm^{-1} و 656 cm^{-1} نمایان شده‌اند.



شکل ۱. طیف FT-IR لیگاند ناهمگن UiO@PhG

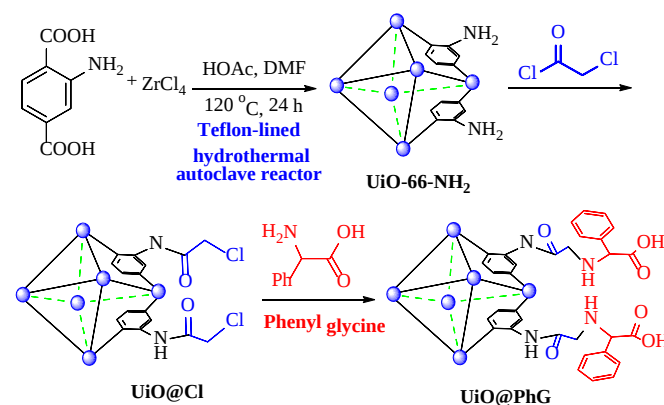
الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه 2θ برای تجزیه و تحلیل فاز بلورین UiO@PhG استفاده شد. در این الگو، سه پیام متمایز در زوایای $7/7^\circ$ ، $8/8^\circ$ و $26/1^\circ$ مشاهده می‌شوند که به ترتیب مربوط به صفحات بلورین (۱ ۱ ۱)، (۲ ۰ ۰) و (۰ ۰ ۰) هستند. وجود این پیام‌ها تقریباً در همان موقعیت چارچوب آلی-فلزی UiO-66-NH₂، تایید می‌کند که ساختار MOF اولیه در لیگاند ناهمگن دست‌نخورده باقی مانده است (شکل ۲) [۳۴-۳۱ و ۲۹].

تحت جو نیتروژن، لیگاند ناهمگن UiO@PhG (۲۵ میلی گرم)، کلروفرم (۲ میلی لیتر)، و $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (۰/۰۶۷ میلی مول، ۲۵ میلی گرم) به یک شلنگ تیوب ۱۰ میلی لیتری افزوده شده و مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد. سپس الفین حلقوی (۳ میلی مول)، پارا-نیتروبنزوئیک اسید (۱ میلی مول، ۰/۱۷ گرم) و ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید (۱ میلی مول، ۰/۰۱ میلی لیتر) اضافه شدند و مخلوط واکنش تا کامل شدن آن رفلاکس (بازروانی) گردید (بیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک بررسی شد). مخلوط واکنش صاف شده و با آمونیاک (۱۰٪) و اتیل استات استخراج و لایه آلی بدست آمده با محلول اشباع سدیم هیدروژن کربنات شستشو، و با $\text{MgSO}_4(\text{anhy})$ خشک گردید. تبخیر حلال با استفاده از دستگاه روتاری، استر آلیلی مربوطه را بدست داد. استرهای آلیلی بدست آمده با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مانند $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ شناسایی شدند [۲۳ و ۱۸-۱۲].

۳- نتایج و بحث

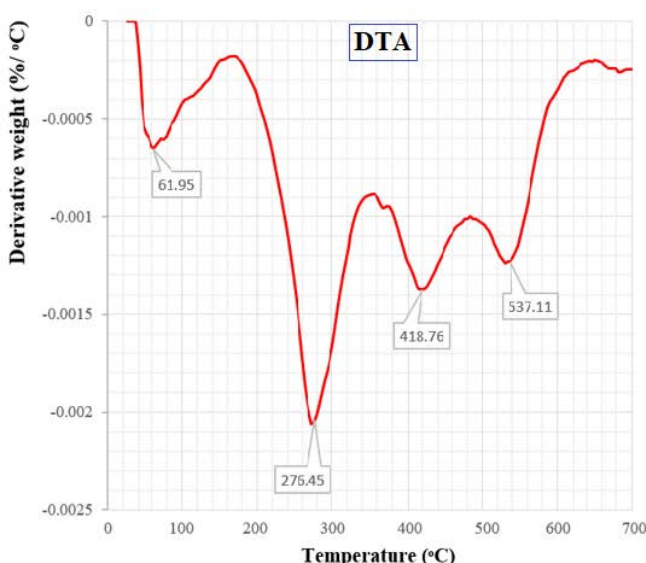
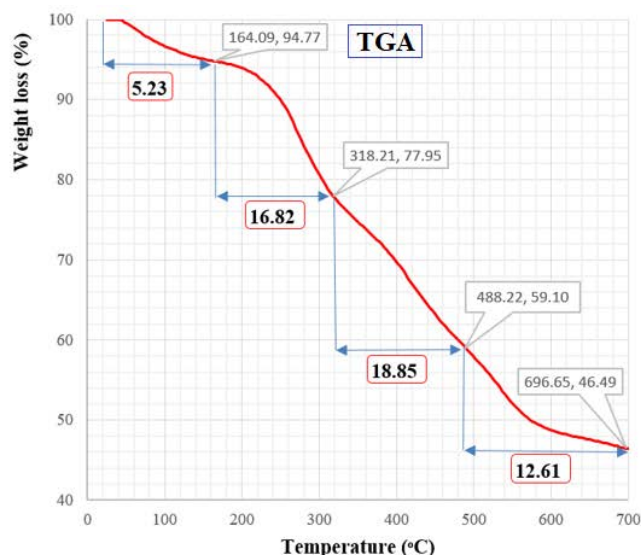
۳-۱- سنتز و شناسایی لیگاند ناهمگن UiO@PhG

در آغاز، UiO-66-NH₂ از طریق روش آب‌گرمایی با استفاده از ارتو-آمینوترتالیک اسید و ZrCl_4 سنتز شد. عامل‌دار کردن با ۲-کلرواستیل کلرید، UiO@Cl را بدست داد که در واکنش با فنیل گلايسين، لیگاند ناهمگن UiO@PhG بدست آمد (طرح ۱). لازم به ذکر است که UiO-66-NH₂ و UiO@Cl در گزارش اخیر ما سنتز و بطور کامل شناسایی گردیدند [۲۹].



طرح ۱. سنتز لیگاند ناهمگن UiO@PhG

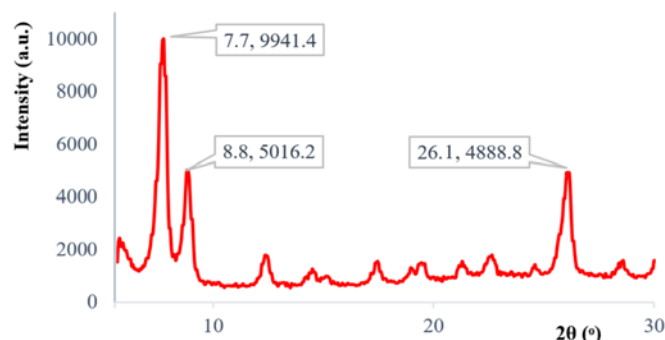
به تجزیه و تخریب چارچوب شبکه MOF و تشکیل فرآورده نهایی ZrO_2 نسبت داده می‌شود. مقایسه این نمودارها با داده‌های $UiO@Cl$ در مطالعه اخیر ما [۲۹]، نشان می‌دهد که مقدار لیگاند فنیل‌گلایسین تثبیت شده روی $UiO@PhG$ حدود ۷۰٪ میلی‌مول بر گرم است.



شکل ۴. نمودارهای TGA و DTA لیگاند ناهمگن $UiO@PhG$.

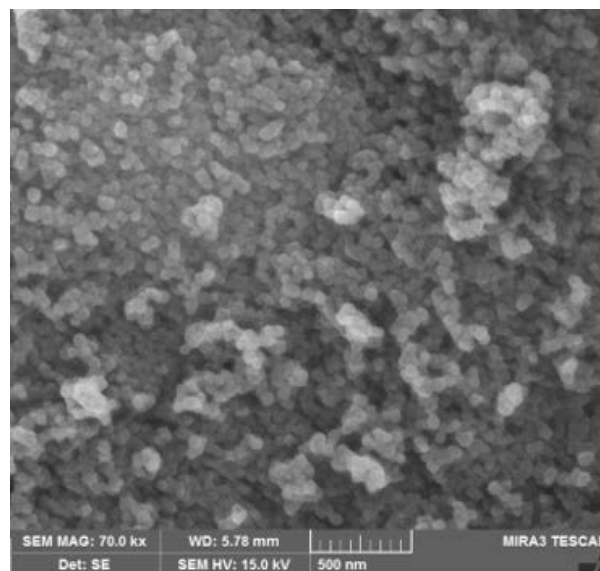
۲-۳- ارزیابی فعالیت کاتالیزگری $UiO@PhG-Cu$ در واکنش اکسایش آللی اولفین‌های حلقوی

پس از سنتز لیگاند ناهمگن $UiO@PhG$ ، پتانسیل کاتالیزگری کمپلکس‌های مس آن ($UiO@PhG-Cu$) در واکنش اکسایش آللی اولفین‌های حلقوی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، با



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس لیگاند ناهمگن $UiO@PhG$

ساختار سطح و توزیع ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). تصویر SEM نشان می‌دهد که ساختار لیگاند ناهمگن دارای ذرات کروی یکنواختی است که به خوبی پراکنده‌اند و توزیع آنها همگن است.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لیگاند ناهمگن $UiO@PhG$.

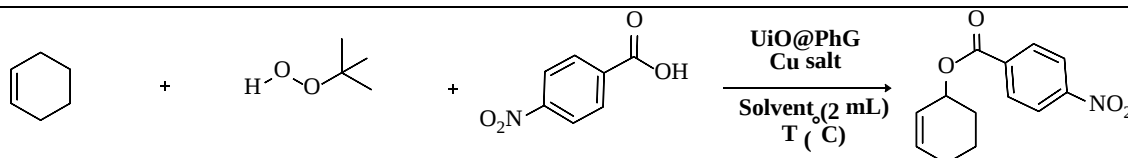
برای ارزیابی پایداری حرارتی، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) استفاده شد (شکل ۴). با توجه به نمودارهای TGA/DTA، لیگاند ناهمگن $UiO@PhG$ تا حدود $320^\circ C$ نسبتاً پایدار است. در دماهای بالاتر، ساختار شروع به تجزیه و فروپاشی می‌کند. در مرحله اول، تقریباً ۵٪ کاهش وزن در حدود $160^\circ C$ مشاهده می‌شود که احتمالاً به دلیل حذف رطوبت و حلال باقی مانده در منافذ MOF است. در مراحل دوم و سوم، $318-164^\circ C$ و $488-318^\circ C$ در مجموع حدود ۳۶٪ کاهش وزن رخ می‌دهد که مربوط به تجزیه شدن بخش آلی تثبیت شده (فنیل‌گلایسین و اتصال‌دهنده استیل) است. مرحله نهایی، $488-700^\circ C$ ، کاهش وزن حدود ۱۲/۵٪ رخ می‌دهد که

توجه به تجربیات موفق پیشین گروه پژوهشی ما در زمینه اکسایش آلیلی اولفین‌ها [۲۳-۲۵ و ۱۸-۱۲]، طی یک فرآیند تک-ظرف و سه-جزئی، در دمای اتاق در حلال استونیتریل، سیکلوهگزن ۱a با استفاده از اکسندۀ ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید ۲ و پارا-نیتروبنزوئیک اسید ۳، در مجاورت کاتالیزگر ناهمگن تهیه شده بصورت درجا از واکنش نمک مس تتراکس (استونیتریل) مس (I) هگزاfluورو فسفات (Cu(CH₃CN)₄PF₆) و UiO@PhG اکسید گردید. بعد از ۴۸ ساعت، واکنش متوقف و مخلوط واکنش خالص سازی گردید. استر آلیلی مربوطه با بازده

۴۵٪ بدست آمد (جدول ۱، ردیف ۱).

برای بهینه‌سازی شرایط واکنش، تأثیر حلال‌های مختلف بر واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت و گستره‌ای از حلال‌ها با قطبیت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند (جدول ۱، ردیف‌های ۲-۷). بهترین بازده (۵۲٪) در حلال کلروفرم بدست آمد (جدول ۱، ردیف ۵). واکنش در حلال‌های تتراهیدروفران و دی‌کلرومتان با بازده بسیار کمتری نسبت به استونیتریل و کلروفرم انجام شد (جدول ۱، مقایسه ردیف‌های ۵ و ۱ با ۴ و ۳). واکنش در حلال-های n-هگزان، تولوئن و استون منجر به تشکیل فرآورده

جدول ۱. بررسی اثر کاتالیزگر کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG-Cu در واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزن الف

						
Cyclohexene (1a)	tert-Butyl hydroperoxide (2)	p-Nitrobenzoic acid (3)	Allylic ester (4a)			
بازده (%)	زمان (ساعت)	دما (°C)	UiO@PhG (mg)	نمک مس (mmol)	حلال	ردیف
۴۵	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	استونیتریل	۱
۰	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	استون	۲
۳۰	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	تتراهیدروفران	۳
۲۰	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	دی‌کلرومتان	۴
۵۲	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۵
۰	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	تولوئن	۶
۰	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	n-هگزان	۷
۲۷	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(OAc) ₂ (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۸
۱۵	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu(NO ₃) ₂ (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۹
۲۰	۴۸	دمای اتاق	۲۰	CuO (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۱۰
۳۵	۴۸	دمای اتاق	۲۰	Cu ₂ O (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۱۱
۴۰	۴۸	دمای اتاق	۲۰	CuI (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۱۲
۳۵	۴۸	دمای اتاق	۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۱۳
۴۰	۴۸	دمای اتاق	۱۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۱۴
۴۶	۴۸	دمای اتاق	۱۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۱۵
۶۰	۴۸	دمای اتاق	۲۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۱۶
۶۰	۴۸	دمای اتاق	۳۰	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۵۴)	کلروفرم	۱۷
۱۰	۴۸	دمای اتاق	۲۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۱۳)	کلروفرم	۱۸
۲۶	۴۸	دمای اتاق	۲۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۲۶)	کلروفرم	۱۹
۴۰	۴۸	دمای اتاق	۲۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۴)	کلروفرم	۲۰
۶۵	۴۸	دمای اتاق	۲۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۶۷)	کلروفرم	۲۱
۷۷	۳۵	۵۰	۲۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۶۷)	کلروفرم	۲۲
۸۰	۳۰	۶۰	۲۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۶۷)	کلروفرم	۲۳
۸۸	۲۴	بازروانی	۲۵	Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆ (۰/۰۶۷)	کلروفرم	۲۴

الف) شرایط واکنش، حلال (۲ سی‌سی)، لیگاند UiO@PhG (میلی‌گرم)، نمک مس (میلی‌مول)، سیکلوهگزن (۳ میلی‌مول)، پارا-نیتروبنزوئیک اسید (۱ میلی‌مول) و ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید (۱ میلی‌مول) در دماهای مختلف.

نشد (جدول ۱، ردیف‌های ۷ و ۶، ۲). به نظر می‌رسد که انجام نشدن واکنش در حلال‌های بسیار ناقطبی n -هگزان و تولوئن به دلیل عدم انحلال پار-نیتروبنزوئیک اسید ۳ است. بنابراین، ادامه فرآیند بهینه‌سازی در حلال کلروفرم انجام گرفت.

به‌منظور دستیابی به نمک مس با بهترین عملکرد، نقش سایر نمک‌های مس همچون $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ، $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ، Cu_2O ، CuO و CuI مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۱، ردیف‌های ۱۲-۸). داده‌ها نشان دادند که نمک مس $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ بهترین عملکرد را دارد. همچنین بطور کلی نمک‌های مس (I) بازده عملکردی بهتری به نسبت نمک‌های مس (II) از خود نشان دادند (جدول ۱، مقایسه ردیف‌های ۱۰-۸ با ردیف‌های ۱۲ و ۱۱).

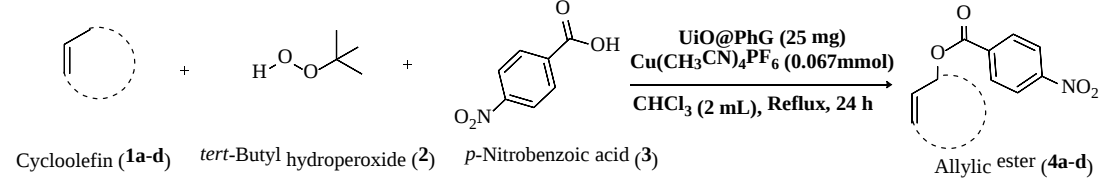
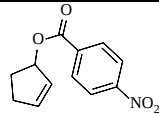
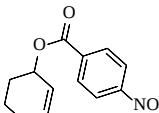
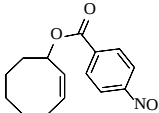
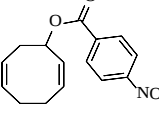
بررسی مقدار بهینه نسبت مس به لیگاند ناهمگن نشان داد که بازده واکنش هنگامی بیشترین است (۶۵٪) که نسبت مس به لیگاند ۱:۱ و مقدار آن‌ها به ترتیب ۰/۰۶۷ میلی‌مول و ۲۵ میلی-گرم باشد (جدول ۱، ردیف ۲۱). هر چه مقدار مس یا لیگاند ناهمگن کمتر از این مقادیر باشد، به همان نسبت بازده نیز کمتر است (جدول ۱، ردیف‌های ۲۱-۱۳). افزایش مقدار لیگاند به

بیشتر از این حد نیز تأثیری بر بازده ندارد (جدول ۱، ردیف ۱۷). برای یافتن مناسب‌ترین دما، واکنش در دماهای بالاتر از دمای اتاق انجام گردید (جدول ۱، ردیف‌های ۲۴-۲۲). نتایج نشان دادند که رابطه مستقیمی میان افزایش دمای واکنش با بازده واکنش و ارتباط معکوسی با زمان انجام واکنش وجود دارد. به عبارت بهتر، هر چه دما بیشتر باشد، فرآورده مورد انتظار با بازده بیشتر و در مدت زمان کمتر بدست می‌آید. بهترین بازده (۸۸٪) در کمترین زمان (۲۴ ساعت) در شرایط بازروانی حلال کلروفرم بدست آمد (جدول ۱، ردیف ۲۴).

پس از بهینه نمودن شرایط واکنش برای سیکلو هگزن، اکسایش آلیلی سایر اولفین‌های حلقوی نیز در این شرایط مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲). آزمایش‌ها نشان دادند که در شرایط بهینه، سیکلوپنتن و سیکلواکتادی‌ان به ترتیب با بازده متوسط و خوبی به فرآورده استر آلیلی اکسید می‌شوند (جدول ۲، ردیف‌های ۱-۴). با این وجود، اکسایش سیکلواکتن منجر به تولید فرآورده مطلوب نشد (جدول ۲، ردیف ۳).

ساختار فرآورده‌های سنتز شده با روش‌های مختلف طیف‌سنجی

جدول ۲. اکسایش آلیلی اولفین‌های حلقوی در حضور کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG-Cu الف

				
ردیف	اولفین حلقوی	فرآورده استر آلیلی	نقطه ذوب (°C) [۲۳]	بازده (%)
۱			۷۶-۷۸	۵۰
۲			۶۹-۷۱	۸۸
۳			-	۰
۴			۷۳-۷۵	۸۲

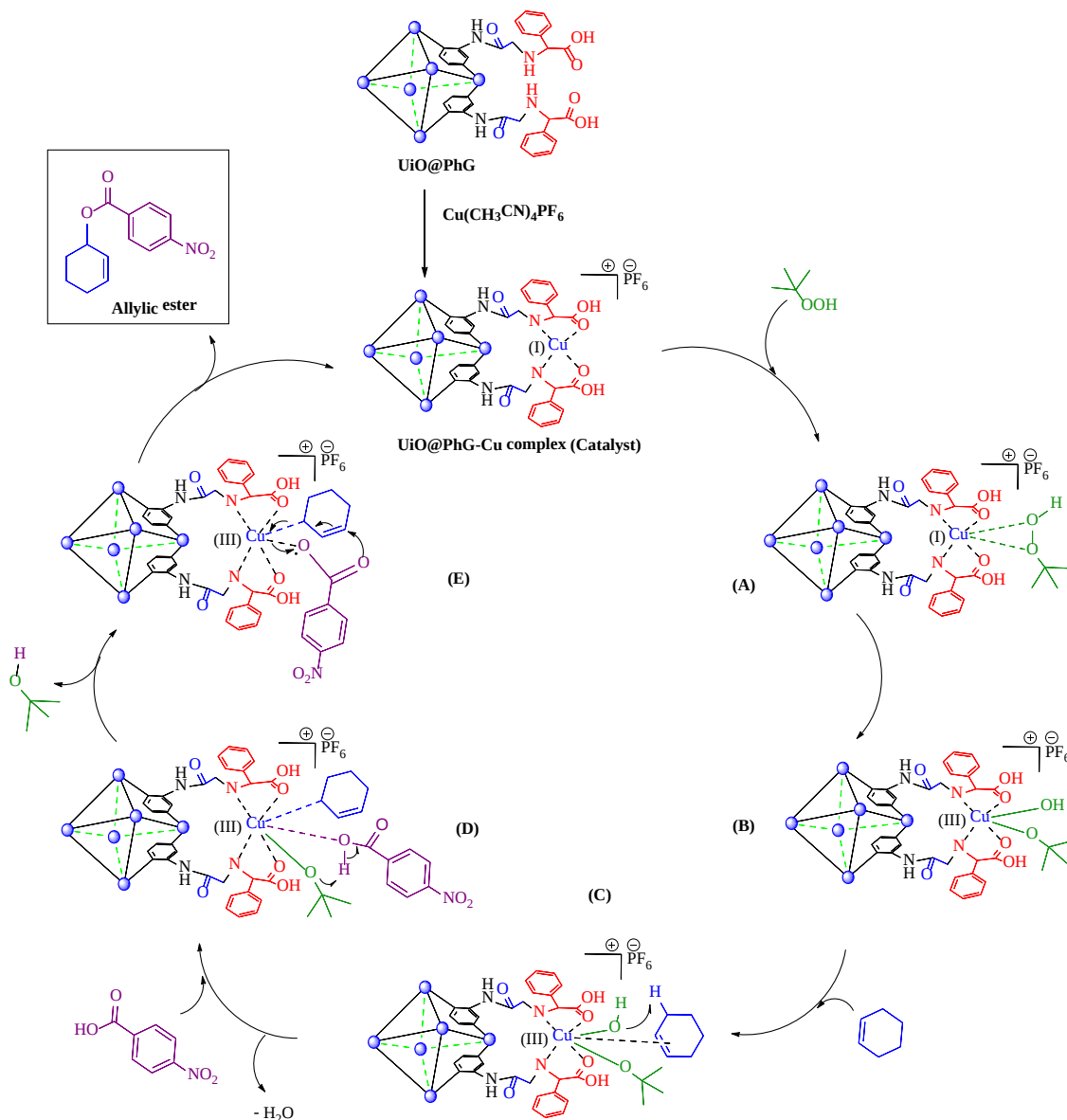
الف) شرایط واکنش: حلال کلروفرم (۲ سی‌سی)، UiO@PhG (۲۵ میلی‌گرم)، $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (۰/۰۶۷ میلی‌گرم)، الفین حلقوی (۳ میلی‌مول)، پار-نیتروبنزوئیک اسید (۱ میلی‌مول) و ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید (۱ میلی‌مول) در بازروانی کلروفرم.

محدوده $\delta = 123/5 - 150/8$ ppm ظاهر شده‌اند. کربن متصل به گروه استری در $\delta = 82/1$ ppm و کربن‌های متیلنی آلیفاتیک در $\delta = 31/3$ و $29/9$ ppm نمایان گردیده‌اند.

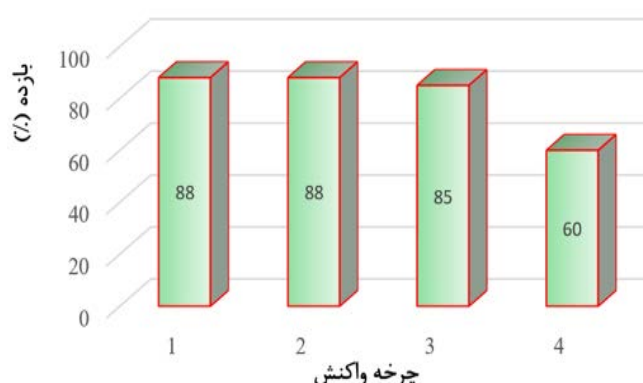
۳-۳- مکانیسم پیشنهادی واکنش

در پایان با توجه به پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه [۲۸] و [۱۲، ۱۳]، مکانیسمی برای واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزین با اکسند ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید ۲ و پارا-نیتروبنزوئیک اسید ۳ در مجاورت کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG-Cu گردید (طرح ۲).

مانند $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ مورد تایید قرار گرفت. برای نمونه، در طیف $^1\text{H-NMR}$ استر آلیلی حاصل از اکسایش سیکلوپنتن، پروتونهای آروماتیک به صورت دو پیام دوتایی در $\delta = 8/22$ و $8/33$ ppm با ثابت‌های کوپلاژ $J = 8/2$ و $7/7$ Hz مشاهده می‌شوند. پروتون‌های وینیلی و هیدروژن متصل به گروه استری بصورت چندتایی در ناحیه $\delta = 6/20 - 6/22$ ppm و $\delta = 5/97 - 6/02$ ppm دیده می‌شوند. پیام‌های چندتایی در محدوده $\delta = 1/85 - 2/66$ ppm مربوط به پروتون‌های متیلنی حلقه سیکلوپنتن می‌باشند. در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب ده پیام مشاهده می‌شود. پیام مربوط به کربن کربونیل استری در $\delta = 164/5$ ppm و پیام کربن‌های اولفینی و آروماتیک در



طرح ۲. مکانیسم پیشنهادی واکنش اکسایش آلیلی سیکلوهگزین در مجاورت کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG-Cu.



شکل ۵. قابلیت بازیافت کاتالیزگر UiO@PhG-Cu.

در واکنش اکسایش آللی اولفین‌های حلقوی با استفاده از پارا-نیتروبنزوئیک اسید و ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید می‌باشد. ویژگی‌های ساختاری لیگاند سنتز شده با روش‌های مختلف طیف‌سنجی مورد مطالعه قرار گرفت. کمپلکس ناهمگن UiO@PhG-Cu به عنوان کاتالیزگری کارآمد، فرآورده استر آللی مربوطه را با بازده خوب به دست داد. همچنین، قابلیت بازیافت کاتالیزگر بر کاربرد آن در شیمی سبز و پایدار تاکید دارد. یینش به‌دست‌آمده از این مطالعه راه را برای توسعه سایر کاتالیزگرهای مبتنی بر MOF برای سایر واکنش‌های آلی هموار می‌کند. در حال حاضر، تمرکز آزمایشگاه ما بر افزایش بیشتر کارایی این خانواده از کاتالیزگرها است.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه کردستان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مراجع

1. L. Jiao, Y. Wang, H. L. Jiang, Q. Xu, Adv. Mater. 30, 1703663(2018).
2. A. Manjceevan, K. Velauthamurty, Advanced Functional Metal-Organic Frameworks, CRC Press 2023.
3. A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, Chem. Rev. 120, 8468(2020).

در آغاز، نمک مس به لیگاند کتوردینه می‌شود که منجر به تشکیل کاتالیزگر ناهمگن UiO@PhG-Cu می‌شود. در مرحله بعد، اکسیژن‌های ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید به مس(I) کتوردینه شده و کمپلکس A تشکیل می‌شود. شکستن پیوند اکسیژن-اکسیژن منجر به تشکیل گونه‌های هیدروکسیل و ترشیو-بوتیل اکسید کتوردینه شده به مس می‌گردد(کمپلکس B). در ادامه، سیکلوهگزن از طریق پیوند دوگانه به مس کتوردینه شده و وارد چرخه کاتالیزگر شده و کمپلکس C ایجاد می‌شود. با جدا شدن هیدروژن آللی سیکلوهگزن توسط گروه هیدروکسی، مولکول آب جدا شده و از واکنش خارج می‌گردد(کمپلکس D). در مرحله بعد، پارا-نیتروبنزوئیک اسید وارد چرخه شده و رادیکال ترشیو-بوتوکسیل با گرفتن هیدروژن گروه اسیدی آن، مولکول ترشیو-بوتیل الکل را آزاد می‌کند(کمپلکس E). در پایان، طی یک نوآرایی پری‌سیکلیک، گروه اکسیژن پارا-نیتروبنزوئیک اسید به پیوند دوگانه سیکلوهگزن حمله کرده و با جابجایی پیوند π ، فرآورده استر آللی بدست می‌آید، کاتالیزگر باز تولید شده و با اضافه شدن مجدد اکسند ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید، چرخه واکنش دوباره تکرار می‌شود.

۳-۴- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزگر ناهمگن

پس از انجام موفقیت آمیز واکنش اکسایش آللی، قابلیت بازیافت کاتالیزگر UiO@PhG-Cu مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، واکنش اکسایش آللی سیکلوهگزن در شرایط بهینه انجام شد و پس از پایان واکنش، کاتالیزگر صاف و سه بار با اتیل استات شستشو داده شد. رسوب بدست آمده در دمای 50°C آون خشک و سپس دوباره در شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان دادند که کارایی کاتالیزگر ناهمگن تا سه مرحله پیاپی تغییر چندانی نمی‌کند(شکل ۵). در دور چهارم، بازده عملکردی کاتالیزگر بطور محسوسی کاهش یافت.

۴- نتیجه گیری

هدف از انجام این مطالعه، ارزیابی فعالیت و کارایی لیگاند ناهمگن حاصل از تثبیت فنیل گلايسين بر روی UiO-66-NH₂ و استفاده از کمپلکس‌های مس آن به عنوان کاتالیزگر ناهمگن

17. S. Samadi. K. Jadidi. M. Samadi. A. Ashouri, B. Notash, *Tetrahedron* 75, 862(2019).
18. S. Samadi. K. Jadidi, B. Notash, *Tetrahedron: Asymmetry* 24, 269(2013).
19. R. Hayes, T. W. Wallace, *Tetrahedron Lett.* 31, 3355(1990).
20. J. Ficini, J. d'Angelo, *Tetrahedron Lett.* 17, 2441(1976).
21. E. Alvarez. M. T. Diaz. R. Perez. J. L. Ravelo. A. Regueiro. J. A. Vera. D. Zurita, J. D. Martin, *J. Org. Chem.* 59, 2848(1994).
22. E. Corey, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8873(1993).
23. S. Samadi. S. Nazari. H. Arvinnezhad. K. Jadidi, B. Notash, *Tetrahedron* 69, 6679(2013).
24. R. Talebpour. A. Sarvary, S. Samadi, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran* 39, 209(2020).
25. S. Samadi, M. Samadi, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran* 38, 53 (2020).
26. A. Rezaei. H. Zheng. S. Majidian. S. Samadi, A. Ramazani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15, 54373(2023).
27. N. Tavakoli. H. Arvinnezhad. S. Majidian. M. Mahramasrar. K. Jadidi, S. Samadi, *Heliyon* 10, e39911(2024).
28. S. Majidian. H. I. Rashid. Y. Naghdi. M. Irani, S. Samadi, *Appl. Organomet. Chem* (2024) e7857.
29. K. Rasolinia. H. Arvinnezhad, S. Samadi, *New J. Chem.* 49, 213(2025).
30. M. Mahramasrar. S. Rezajo. S. Majidian. B. Rostami Tabesh, S. Samadi, *J. Chem. Sci.* 136, 25(2024).
4. A. Dhakshinamoorthy. A. M. Asiri, H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.* 6, 5238(2016).
5. J. Winarta. B. Shan. S. M. McIntyre. L. Ye. C. Wang. J. Liu, B. Mu, *Cryst. Growth Des.* 20, 1347(2019).
6. J. Y. Kim. J. Kang. S. Cha. H. Kim. D. Kim. H. Kang. I. Choi, M. Kim, *Nanomaterials* 14, 110(2024).
7. K. L. Timofeev. S. A. Kulinich, T. S. Kharlamova, *Molecules* 28, 3916(2023).
8. Y. Han. M. Liu. K. Li. Y. Zuo. Y. Wei. S. Xu. G. Zhang. C. Song. Z. Zhang, X. Guo, *Cryst. Eng. Comm.* 17, 6434(2015).
9. L. Aldea. I. Delso. M. Hager. M. Glos. J. I. García. J. A. Mayoral, O. Reiser, *Tetrahedron* 68, 3417(2012).
10. M. B. Andrus, J. C. Lashley, *Tetrahedron* 58, 845(2002).
11. M. B. Andrus, Z. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 8806(2002).
12. S. Samadi. H. Arvinnezhad. S. Mansoori, H. Parsa, *Sci. Rep.* 12, 15038(2022).
13. S. Samadi. H. Arvinnezhad. S. Nazari, S. Majidian, *Top. Curr. Chem.* 380, 20(2022).
14. S. Samadi. A. Ashouri. H. I. Rashid. S. Majidian, M. Mahramasrar, *New J. Chem.* 45, 17630(2021).
15. S. Samadi. A. Ashouri, M. Samadi, *ACS Omega* 5, 22367(2020).
- [16] S. Samadi. K. Jadidi. B. Khanmohammadi, N. Tavakoli, *J. Catal.* 340, 344(2016).

31. J. H. Cavka. S. Jakobsen. U. Olsbye. N. Guillou. C. Lamberti. S. Bordiga, K. P. Lillerud, J. Am. Chem. Soc. 130, 13850(2008).
32. C. L. Luu. T. T. Van Nguyen. T. Nguyen, T. C. Hoang, Adv. Nat. Sci.: Nanosci.Nanotechnol. 6, 25004(2015).
33. R. Wu. X. Qian. K. Zhou. H. Liu. B. Yadian. J. Wei. H. Zhu, Y. Huang, J. Mater. Chem. A 1, 14294(2013).
34. Y. Wang. J. Long. W. Xu. H. Luo. J. Liu. Y. Zhang. J. Li, X. Luo, J. Radioanal. Nucl. Chem. 328, 397(2021).



Phenylglycine immobilized on UiO-66-NH₂ MOF: A heterogeneous ligand for allylic oxidation of cycloolefins

Saadi Samadi*, Somayeh Abdi, Hamid Arvinnezhad

Laboratory of Asymmetric Synthesis, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Abstract: In this study, UiO-66-NH₂ MOF was synthesized and functionalized with chloroacetyl chloride. Subsequently, phenylglycine amino acid was immobilized onto it, forming heterogeneous ligand UiO@PhG. The structure of the heterogeneous ligand was characterized using different techniques, including FT-IR, XRD, TGA/DTA and SEM. The efficiency of the copper-ligand complex as a heterogeneous catalyst was evaluated in the allylic oxidation of cycloolefins using *tert*-butyl hydroperoxide and *p*-nitrobenzoic acid under varying conditions- yielding the corresponding allylic esters. Results indicated that under optimal conditions (chloroform reflux in the presence of Cu(CH₃CN)₄PF₆), the products were obtained in good yields. Moreover, the reusability tests revealed that the catalyst retained its activity without significant loss after three successive cycles.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Allylic oxidation, *tert*-butyl hydroperoxide, Allylic ester.