

[/https://tksh.science-journals.ir](https://tksh.science-journals.ir)

## اکسیداسیون انتخابی الکل‌های بنزیلی به محصولات بنزآلدهیدی در حضور کاتالیست اسید لویس $\text{FeCl}_3$ در حلال استونیتریل

مجتبی عزیزی\*<sup>۱</sup>، محمد امین قنواتی<sup>۲</sup>، عباس عبدالملکی<sup>۱</sup>، رضا قلاوند<sup>۳</sup>، علی بداغی<sup>۴</sup>

۱-دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۳۴۵۴ تهران، ایران

۲-دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳-دانشکده شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

۴-دانشکده شیمی دانشگاه آزاد واحد تویسرکان

نویسنده مسئول: Email :azizi.m\_58@yahoo.com

### چکیده

در این کار بنزیل الکلها به وسیله عامل اکسنده کمپلکس اوره-هیدروژن پراکسید (UHP) در حضور  $\text{FeCl}_3$  به عنوان کاتالیزور اسید لویس در حلال استونیتریل، در دمای اتاق و زمان کوتاه به طور انتخابی به محصولات بنزآلدهیدی اکسید شدند. در این واکنش، هیچ گونه اکسیداسیون بیشتر به سمت تشکیل محصولات کربوکسیلیک اسید به عنوان محصولات جانبی واکنش اکسیداسیون مشاهده نشد و بنزآلدهیدهای مربوطه به عنوان تنها محصول واکنش در بازده بالا و شرایط ملایم سنتز شدند. از مزایای این سیستم کاتالیستی استفاده از عامل اکسنده اوره هیدروژن پراکسید به جای هیدروژن پراکسید می باشد که دارای پایداری بیشتری بوده و به تدریج هیدروژن پراکسید را در محیط آزاد می-کند. بنابراین در این پروژه از این عامل اکسنده سبز و ایمن که به راحتی دسترس می باشد، استفاده شده است. علاوه بر این پس از بهینه سازی اسیدهای لویس مختلف در نهایت  $\text{FeCl}_3$  که یک کاتالیست ارزان و در دسترس می باشد به عنوان کاتالیست اسیدی واکنش انتخاب شد. واکنش مذکور در حضور حلال های مختلف بررسی شد و در نهایت تحت شرایط حلال، استونیتریل به عنوان بهترین گزینه حلال انتخاب شد و منجر به تولید محصولات مرتبط شد. در شرایط بدون حلال نیز مشتقات مختلف بنزآلدهیدی با راندمان مشابه و در دمای اتاق سنتز شدند.

کلید واژگان: واکنش اکسیداسیون، اوره-هیدروژن پراکسید (UHP)، اسید لویس، بنزآلدهید

## مقدمه

مشکلات در جداسازی محصولات و تشکیل محصولات ناشی از

اکسیداسیون بیشتر به کربوکسیلیک اسیدها رنج می‌برند.

استفاده از کاتالیزور اسید لوئیس در سنتز آلی مدرن به طور گسترده در دهه گذشته مورد مطالعه قرار گرفته است. این کار بر روی قدرت کاتالیزوری، انتخابی‌پذیری و واکنش‌پذیری متمرکز شده است [۱۶ و ۱۵]. تعداد زیادی از این واکنش‌های اکسیداسیون اغلب نیاز به استفاده از معرف‌های فلزی یا کاتالیزور دارند. اخیراً فلزات واسطه به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور در کنار  $H_2O_2$  به عنوان اکسیدان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، یکی از مشکلاتی که اغلب در اکسیداسیون کاتالیزور فلز با پراکسید با آن مواجه می‌شود، تجزیه همزمان آن است که استفاده از مقدار اضافی  $H_2O_2$  را برای رسیدن به تبدیل کامل ضروری می‌سازد [۱۷ و ۱۸].

به دلیل مشکلات ایمنی مرتبط با استفاده از محلول غلیظ  $H_2O_2$  و غلبه بر مشکلات ذکر شده در بالا، از UHP به عنوان یک منبع ارزان، پایدار، ملایم و آسان برای  $H_2O_2$  استفاده می‌شود. در ادامه مطالعات ما، UHP به عنوان یک معرف سبز ایده‌آل در سنتز آلی، به دلیل استحکام و عدم سمیت محصولات جانبی، اکسیدان ملایم به دلیل محتوای اکسیژن موثر، ایمنی در انبارداری با موفقیت به عنوان یک اکسیدان سبز مورد استفاده قرار گرفت. و عملکرد و ویژگی سازگار با محیط زیست، برای ارتقای اکسیداسیون انتخابی بنزیل الکل‌ها به بنزآلدئیدها مورد استفاده قرار گرفت [۲۰ و ۱۹]. در طی چند سال گذشته، مقالات متعددی در مورد استفاده از ترکیب اوره-هیدروژن

اکسیداسیون انتخابی الکل‌های نوع اول ویژه بنزیل الکل‌ها به بنزآلدئیدها یک تحول اساسی و ضروری در سنتز آلی است و به دلیل اهمیت و کاربرد آنها در تهیه عطرها، طعم دهنده‌ها، صنایع آرایشی و بهداشتی، عطرسازی، مواد غذایی، رنگرزی، کشاورزی و صنایع دارویی این مولکول پس از وانیلین به عنوان دومین مولکول آروماتیک مهم شناخته می‌شوند [۱-۴]. از این رو، توجه زیادی به تولید موثر آنها می‌شود. به طور کلی، اکسیداسیون بنزیل الکل‌ها به بنزآلدئیدها با چندین روش انجام می‌شود. متأسفانه، در مسیر سنتزی سنتز آلی از الکل‌ها به آلدئیدهای مربوطه نه تنها شامل اکسیدان‌های سمی و خورنده (مانند  $Cr^{4+}$ ،  $Cl_2$  و  $ClO_4^-$ ) است، بلکه مقدار زیادی انرژی برای تأمین دما و فشار مورد نیاز واکنش‌ها مصرف می‌شود [۶ و ۷]. در دهه‌های گذشته، تلاش‌های عظیمی به بررسی استراتژی‌های سبز و ملایم از نظر زیست‌محیطی برای تحقق سنتز انتخابی آلدئیدها از الکل‌ها اختصاص یافته است [۴ و ۷]. افزایش علاقه به بنزآلدئیدها و کاربردهای آن، تحقیقاتی را بر روی روش‌های جدید برای تهیه این ترکیبات انجام داده است. اگرچه، رویکردهای مختلفی برای اکسیداسیون بنزیل الکل‌ها به بنزآلدئیدها گزارش شده است، مانند  $Bi_{12}O_{17}Cl_2$  [۸]،  $TiO_2/Ti_3C_2$  [۹]،  $Pd/Al_2O_3$  [۱۰]، پربورات  $Bi_4O_5Br_2$  [۱۱]،  $TBHP/NiFe_2O_4$  [۱۲]،  $Au/HMS$  [۱۳] و  $CoAl_2O_4$  [۱۴]. برخی از این روش‌ها از معایبی مانند زمان واکنش طولانی، معرف‌ها و کاتالیزگرهای گران قیمت،

## بخش تجربی

مواد و روش‌های مورد استفاده

بازده‌ها بر اساس مواد خالص سازی شده گزارش شده‌اند. کلیه محصولات با مقایسه داده‌های طیفی و خواص فیزیکی آنها با طیف‌های نمونه‌های معتبر مورد شناسایی قرار گرفته‌اند. برای کنترل روند واکنش از TLC (لایه نازک کروماتوگرافی) با صفحات سیلیکا ژل SILG/UV<sub>254</sub> (اندازه ذرات ۳۰-۲۵ میکرون) و برای کروماتوگرافی صفحه‌ای از سیلیکا ژل kieselgel 60 PF<sub>254+366</sub> استفاده شد. تمامی حلال‌ها، مواد شیمیایی و معرف‌ها از مرک، سیگما و آلدریج خریداری شدند. تبخیر حلال توسط دستگاه Rotavapor Büchi R-2000 انجام گرفته است. نقاط ذوب بر روی دستگاه Electrothermal 9100 اندازه گیری شد. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) بر روی طیف‌سنج Shimadzu IR-470 با روش گلوله KBr ثبت شد. دستگاه NMR مدل 500 MHz INOVA ساخت شرکت VARIAN برای شناسایی هیدروژن و کربن فراورده و تترامتیل سیلان به‌عنوان استاندارد داخلی به‌کار گرفته شد. از همزن مغناطیسی برای همزدن محلول واکنش استفاده شد. از لامپ Visible-UV در طول موج‌های ۲۵۴ و ۳۶۵ نانومتر برای آشکار کردن لکه‌ها استفاده شد.

روش تهیه صفحه‌های مورد نیاز برای کروماتوگرافی صفحه‌ای

برای ساخت هر صفحه با ابعاد ۲۰×۲۰ سانتی متر و ضخامت ۰/۵ میلی متر، ۱۰ گرم سیلیکا ژل و ۳۰ میلی لیتر آب لازم است، سیلیکا

پراکسید در واکنش‌های اکسیداسیون مانند اکسیداسیون بایر-ویلیگر<sup>۱</sup> کتون‌ها [۲۱ و ۲۲]، اکسیداسیون سولفیدها به سولفون‌ها [۲۳]، اکسیداسیون آلدئیدهای آروماتیک [۲۴] و اپوکسیداسیون آلکن‌ها [۲۵] منتشر شده است. توسعه روش‌های سنتزی کاتالیزوری با استفاده از اکسیدان اوره-هیدروژن پراکسید به جای اکسیدان هیدروژن پراکسید مورد توجه است. اوره-هیدروژن پراکسید یک اکسید کننده جذاب، اقتصادی و از نظر زیست محیطی بی خطر است، زیرا ارزان بوده و به راحتی در دسترس می باشد و فقط آب را به عنوان محصول فرعی تولید می کند و دارای محتوای اکسیژن فعال است که می تواند برای واکنش‌های اکسیداسیون مختلف استفاده شود. استفاده از پراکسید هیدروژن راحت تر است، زیرا اکسیدان دارای محتوای بالای اکسیژن فعال و از نظر زیست محیطی بی خطر است، لذا به‌طور گسترده‌ای مورد توجه محققان قرار گرفته است. بنابراین، طراحی و توسعه کاتالیزورهای ارزان، عمومی و قابل استفاده مجدد در استراتژی واکنش‌های اکسیداسیون برای سنتز آلدئیدها هنوز یک چالش علمی است. نظر به تحقیقات ما در زمینه واکنش‌های اکسیداسیون و نیز استفاده از عامل اکسنده UHP، در این کار نیز از این عامل به جای هیدروژن پرواکسید استفاده شده است [۲۸-۲۶].

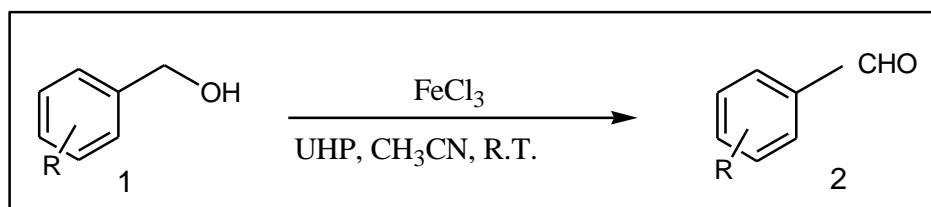
از این رو، در این پژوهش سنتز انتخابی بنزآلدئیدها از بنزیل الکل‌ها در حضور اسید لویس FeCl<sub>3</sub> در شرایط دمای اتاق و حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت.

<sup>1</sup> Baeyer-Villiger

پوشش داده شده به مدت چند ساعت نگه داشته می‌شوند تا کاملاً خشک شوند و پس از خشک شدن به مدت ۱ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قرار داده می‌شوند. پس از این مدت صفحات برای استفاده در کروماتوگرافی صفحه‌ای آماده شدند.

ژل وزن شده را در یک ارلن بزرگ ریخته و به آب اضافه شده و توسط همزن مغناطیسی در حدود ۴۵ دقیقه هم زده می‌شود. سپس صفحات شیشه‌ای با ابعاد  $20 \times 20$  سانتی متری توسط مخلوط (دوغاب) تهیه شده پوشش داده می‌شود. (برای پوشش هر صفحه  $30-35$  میلی لیتر از مخلوط تهیه شده لازم است) سپس صفحه‌های

سنتر اکسیداسیون انتخابی بنزالدهید از بنزیل الکل‌ها



بدست آمده گرفته شد. برخی از محصولات با کروماتوگرافی صفحه‌ای جدا شد.

بهینه‌سازی اسید لوئیس

به طور کلی ترکیب‌های افزایشی پراکسید هیدروژن به خودی خود قادر به اکسیداسیون ترکیبات آلی نیستند، بنابراین استفاده از یک کاتالیزور معدنی یا واسطه آلی برای انتقال اکسیژن فعال این ترکیبات افزایشی در سیستم‌های اکسیداسیون مورد استفاده ضروری است. برای نشان دادن نیاز به کاتالیزور، آزمایشی انجام شد که در آن واکنش ۴-کلروبنزیل الکل به عنوان واکنش مدل در غیاب کاتالیزور اسید لوئیس مورد مطالعه قرار گرفت.

روش استونیتریل: مخلوط واکنش شامل یک میلی‌مول ( $0/143$  گرم) الکل بنزیلی (۴-کلرو بنزیل) ، یک میلی‌مول ( $0/095$  گرم) اوره هیدروژن پراکسید،  $0/7$  میلی‌مول ( $0/115$  گرم)  $\text{FeCl}_3$  و  $15$  میلی-لیتر استونیتریل در یک بالن  $50$  میلی‌لیتر در دمای اتاق به مدت  $15-5$  دقیقه با همزن مغناطیسی بهم زده شد. کامل شدن واکنش با TLC (حلال تانک N-هگزان/ اتیل استات به نسبت  $(1:4)$ ) دنبال شد. برای بدست آوردن محصول ۴-کلروبنز آلدهید حلال واکنش را تبخیر کرده و  $20$  میلی‌لیتر آب به آن اضافه کرده و با ( $2 \times 25 \text{ ml}$ ) دی اتیل اتر استخراج نموده و سپس فاز آلی را با ( $4 \times 5 \text{ ml}$ ) محلول اشباع  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  شستشو داده و در نهایت فاز آلی بدست آمده را با  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  خشک کرده و حلال را تبخیر نموده و راندمان محصول

در جدول ۱، اکسیداسیون ۴-کلروبنزیل الکل در حضور UHP، حلال استونیتریل و اسیدهای لوویس مختلف در شرایط رفلاکس نشان داده شده است. مشخص شد که وجود کاتالیست برای انجام این واکنش‌ها ضروری بوده و در غیاب آن واکنش طی زمان‌های طولانی هم پیشرفت چندانی نخواهد داشت. در شرایط مایکروویو آلومینای اسیدی به میزان اندکی باعث پیشرفت واکنش شده بود، لذا از اسیدهای لوویس متفاوتی جهت انتخاب اسید لوویس مناسب استفاده شد. مقادیر مورد نیاز کاتالیست جهت انجام و تکمیل واکنش

به نسبت ماده اولیه ۱:۵/۰ انتخاب شد. ابتدا واکنش بدون حضور اسیدلوویس دنبال شد که بعد از مدت زمان ده ساعت واکنش هیچ پیشرفتی نداشت. لازم بذکر است که واکنش تحت شرایط اسید لوویس‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که اسید لوویس FeCl<sub>3</sub> بهترین عملکرد را از خود نشان داد.

جدول ۱ بهینه سازی شرایط واکنش در اسید لوویس‌های مختلف در حلال استونیتریل در شرایط رفلاکس.

ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	زمان	بازده (%)
۱	-	حلال استونیتریل / رفلاکس	۱۰ ساعت	بدون واکنش
۲	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	خنثی / مایکروویو	۱ ساعت	بدون واکنش
۳	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	بازی / مایکروویو	۱ ساعت	بدون واکنش
۴	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	اسیدی / مایکروویو	۱ ساعت	جزئی
۵	SiO <sub>2</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۳۰ دقیقه	۲۰
۶	FeCl <sub>2</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۲ ساعت	۴۵
۷	FeCl <sub>3</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۳۰ دقیقه	۹۳
۸	MnCl <sub>2</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۸ ساعت	۵۰
۹	AlCl <sub>3</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۳ ساعت	۳۱
۱۰	ZnCl <sub>2</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۵ ساعت	۴۹
۱۱	ZrCl <sub>4</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۴ ساعت	۲۴
۱۲	TiCl <sub>3</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۶ ساعت	۲۰
۱۳	CoCl <sub>2</sub>	حلال استونیتریل / رفلاکس	۱۰ ساعت	۴۵

۴۰	۴ ساعت	حلال استونیتریل / رفلاکس	SnCl <sub>2</sub>	۱۴
۸۵	۳ ساعت	حلال استونیتریل / رفلاکس	CuCl <sub>2</sub>	۱۵

شرایط واکنش: UHP (۱ میلی مول)، اسید لوییس (۰/۵ میلی مول)، استونیتریل (۱۰ میلی لیتر).

#### بهینه‌سازی حلال

زیر مشاهده می شود، مشخص شد که استونیتریل حلال مناسب، ارزان و قابل دسترس برای انجام اکسیداسیون مشتقات مختلف بنزیل الکل می باشد. اما در شرایط بدون حلال نسبت به حلال استونیتریل زمان کمتری برای انجام واکنش اکسیداسیون نیاز است.

مطابق جدول ۲، حلال‌های مختلفی نظیر دی کلرو متان، استونیتریل، استون، N,N-دی متیل فرمامید، آب و بدون حلال جهت انجام واکنش در شرایط رفلاکس انتخاب شد. همانطور که در جدول

جدول ۲. بهینه سازی شرایط واکنش سنتز ۴-کلروبنزآلدهید در حضور کاتالیست FeCl<sub>3</sub> و در حلال‌های مختلف در شرایط رفلاکس

ردیف	حلال	زمان	بازده (%)
۱	استونیتریل	۵ ساعت	۹۸
۲	دی کلرومتان	۴ ساعت	جزئی
۳	کلروفرم	۲ ساعت	جزئی
۴	دی متیل فرمامید	۱ ساعت	بدون واکنش
۵	استون	۱ ساعت	۸۷
۶	آب	۳۰ دقیقه	بدون واکنش
۷	استونیتریل	۳۰ دقیقه	۹۳
۸	بدون حلال <sup>a</sup>	۱۵ دقیقه	۸۰

شرایط واکنش: UHP (۱ میلی مول)، FeCl<sub>3</sub> (۰/۵ میلی مول) و a دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

#### بهینه‌سازی دما

گرفته شد تا در شرایط حلال استونیتریل، FeCl<sub>3</sub> و UHP در دماهای مختلف از جمله دمای اتاق نیز واکنش مورد بررسی قرار گیرد (جدول ۳). پس از انجام واکنش‌های مختلف با بالا رفتن دما افزایش

همانطور که در بخش انتخاب حلال مناسب مشاهده شد، در مورد برخی از حلال‌ها نظیر DMF دمای رفلاکس هیچگونه پیشرفتی در واکنش مشاهده نمی‌شد، بنابراین برای انتخاب دمای مناسب تصمیم

محسوسی در بازده واکنش مشاهده نشد. در نتیجه دمای اتاق مناسب‌ترین دمای مورد نیاز جهت انجام واکنش انتخاب شد.

جدول ۳. بهینه سازی دمای واکنش در حضور کاتالیست FeCl<sub>3</sub> و در شرایط استونیتریل و بدون حلال.

ردیف	حلال/دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	استونیتریل/رفلاکس	۳۰	۹۳
۲	استونیتریل / ۶۰	۳۰	۹۳
۳	استونیتریل / ۴۰	۳۰	۹۳
۴	استونیتریل / دمای اتاق	۳۰	۹۳
۵	بدون حلال / ۱۰۰	۱۵	۷۰
۶	بدون حلال / ۶۰	۱۵	۶۵
۷	بدون حلال / دمای اتاق	۱۵	۶۵

شرایط واکنش: UHP (۱ میلی مول)، FeCl<sub>3</sub> (۰/۵ میلی مول)

بهینه‌سازی مقدار اکسیدان و کاتالیزور

همچنین واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل‌ها در حضور مقادیر مختلف کاتالیزور و اکسیدان بررسی شد. همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده است، مقدار UHP (۱ میلی مول)، FeCl<sub>3</sub> (۰/۷ میلی مول)

بهترین نسبت برای اکسیداسیون کامل بنزیل الکل‌ها به بنزآلدهیدها در حلال استونیتریل است. در حالی که در شرایط بدون حلال، مقدار UHP (۲ میلی مول)، FeCl<sub>3</sub> (۰/۷ میلی مول) برای اکسیداسیون بنزیل الکل‌ها نیاز است.

جدول ۴. بهینه سازی مقدار کاتالیزور و اکسیدان برای اکسیداسیون ۴-کلروبنزیل الکل (۱ میلی مول) به بنزالدهید در دمای اتاق

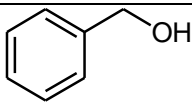
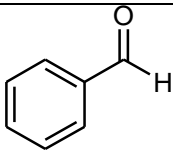
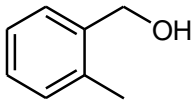
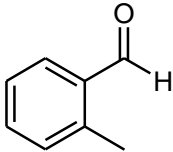
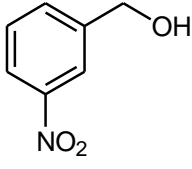
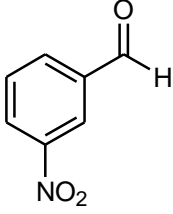
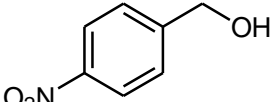
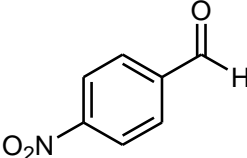
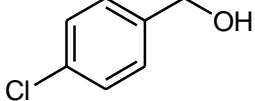
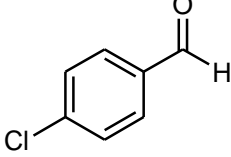
ردیف	حلال	زمان	FeCl <sub>3</sub> (میلی مول)	UHP (میلی مول)	راندمان (%)
۱	استونیتریل	۳ ساعت	۰/۲۵	۰/۲۵	۵۰
۲	استونیتریل	۲ ساعت	۰/۲۵	۰/۵	۶۹
۳	استونیتریل	۱ ساعت	۰/۵	۰/۵	۹۰
۴	استونیتریل	۳۰ دقیقه	۰/۵	۱	۹۳
۵	استونیتریل	۵ دقیقه	۰/۷	۱	۹۳
۶	بدون حلال	۵ دقیقه	۱	۱	۸۰

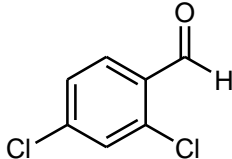
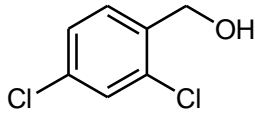
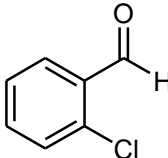
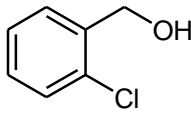
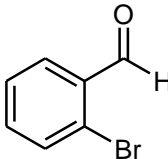
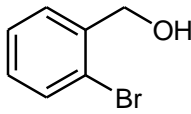
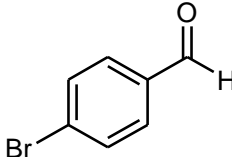
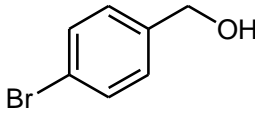
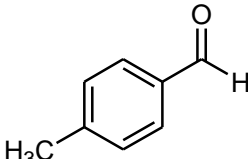
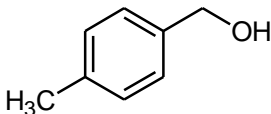
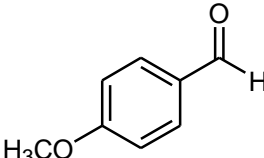
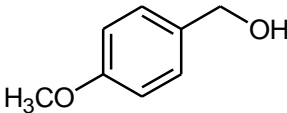
با توجه به داده های بهینه سازی علاقمند شدیم که اکسیداسیون الکل ها را در حلال و استونیتریل، در دمای اتاق در حضور کاتالیست

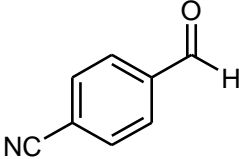
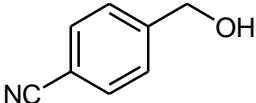
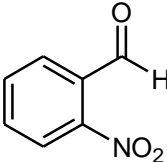
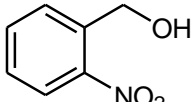
UHP و FeCl<sub>3</sub> مورد بررسی قرار دهیم، که نتایج حاصله در جدول ۵-۶ گزارش شده است.



جدول ۵ سنتز مشتقات بنزآلدهید در حضور اسید لوویس FeCl<sub>3</sub> در حلال استونیتریل.

ردیف	بنزیل الکل	محصول	زمان (دقیقه)	گزینش پذیری (%)	بازده (%) <sup>*</sup>	نقطه ذوب (°C) تجربی	نقطه ذوب (°C) گزارش شده [29]
۱	 1a	 2a	۵	۱۰۰	۷۵	-	-
۲	 1b	 2b	۷	۱۰۰	۷۷	-	-
۳	 1c	 2c	۱۵	۱۰۰	۷۳	۵۷	۵۵-۵۸
۴	 1d	 2d	۱۰	۱۰۰	۷۰	۱۰۳	۱۰۴-۱۰۶
۵	 1e	 2e	۵	۱۰۰	۹۳	۴۵	۴۷

۶۹-۶۴	۶۵	۹۰	۱۰۰	۵	 2f	 1f	۶
-	-	۸۸	۱۰۰	۵	 2g	 1g	۷
-	-	۸۷	۱۰۰	۱۵	 2h	 1h	۸
۵۷	۵۵	۸۹	۱۰۰	۱۰	 2i	 1i	۹
-	-	۹۱	۱۰۰	۱۰	 2j	 1j	۱۰
-	-	۹۰	۱۰۰	۱۵	 2k	 1k	۱۱

۱۰۰-۱۰۱	۱۰۱	۹۲	۱۰۰	۱۰	 21	 11	۱۲
۴۲-۴۳	۴۴	۸۵	۱۰۰	۱۰	 2m	 1m	۱۳

\* فرآورده جدا شده

## بحث و نتایج

گرفت و در نهایت نتایج تحقیق فعلی با کارهای گزارش شده قبلی

مقایسه گردید.

پس از سنتز محصولات، ساختار نمونه‌ها با استفاده از داده‌های طیفی

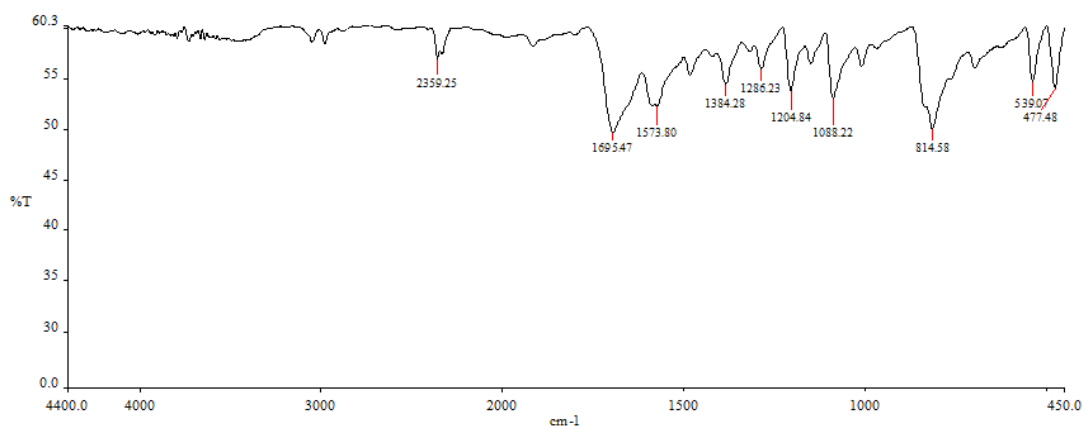
و مقایسه شاخصه‌های فیزیکی با منابع گزارش شده مورد تایید قرار

داده‌های طیف سنجی برخی از داده‌ها

### 4-ChloroBenzaldehyde (2e)

FTIR (KBr,  $\nu_{\max}$ ): 3063, 2870, 2755, 1695, 1573, 1384. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ( $\delta$ , ppm): 7.154 (m, 1H, H-Ar), 7.170 (m, 1H, H-Ar), 7.320 (m, 1H, H-Ar), 7.335 (m, 1H, H-Ar), 10.029 (s, 1H, CH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 113.5, 122.5, 124.7, 129.8, 139.2, 192.3.

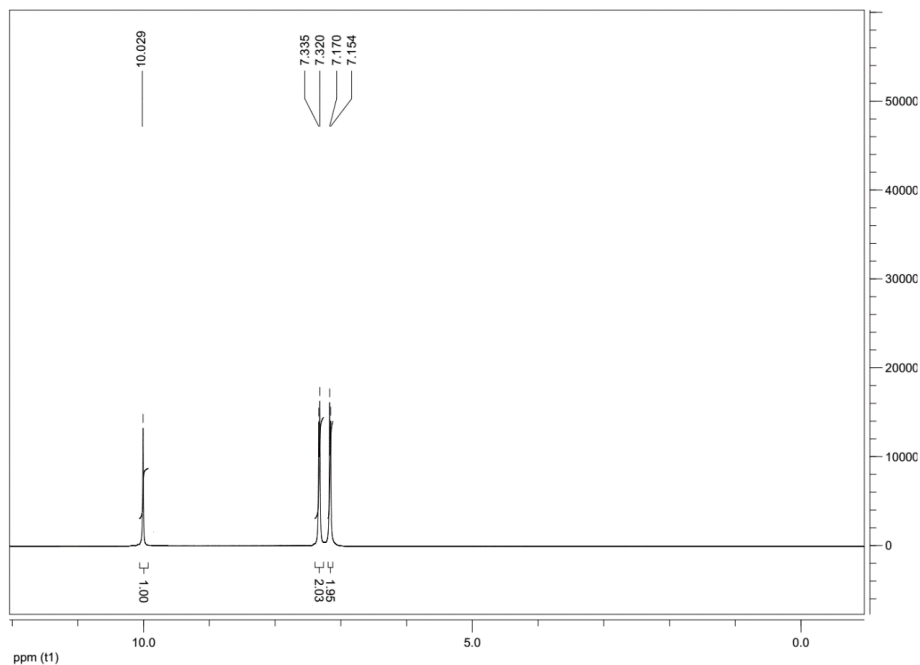
FT-IR و  $^1\text{H-NMR}$  برای نمونه طیف محصول ۴-کلروبنزآلدهید (2e) برای اثبات تشکیل محصول مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱. طیف FTIR مربوط ۴-کلروبنزآلدهید (2e).

اسید به عنوان محصول فرعی باید ارتعاش کششی پیوند O-H در نواحی  $3200-3500\text{ cm}^{-1}$  دیده باشیم. بنابراین، عدم وجود این پیک جذب و وجود تنها یک پیک کششی قوی C=O در نزدیکی  $1700\text{ cm}^{-1}$ ، اکسیداسیون انتخابی بنزیل الکلها به بنزآلدهیدها را تأیید می‌کند.

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، طبق طیف FT-IR، وجود یک پیک جذب قوی در نزدیکی  $1693\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C=O است و در نزدیکی  $2950\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی مربوط به C-H آلدهیدی است که تشکیل بنزآلدهید را به عنوان تنها محصول تأیید کرده است. بدیهی است که برای تشکیل بنزوئیک



شکل ۲. طیف  $^1H$ NMR مربوط به ۴-کلروبنزآلدهید (2e).

برخی شرایط انجام واکنش (بازده بالا، زمان کم، بدون حلال، گزینش پذیری و دمای محیط) نسبت به سایر کاتالیست‌های گزارش شده، برتری دارد.

علاوه بر این، طیف  $^1H$ NMR وجود ۵ هیدروژن ۴-کلروبنزآلدهید را تایید می‌کند که در ناحیه آروماتیک ۴ هیدروژن و در ناحیه حدود ۱۰ ppm مربوط به هیدروژن آلدهیدی است که به وضوح تبدیل موفقیت آمیز ۴-کلروبنزیل الکل به ۴-کلروبنزآلدهید را تایید کرد.

بررسی عملکرد کاتالیزوری  $FeCl_3$  در اکسیداسیون انتخابی بنزیل

الکل‌ها به بنزآلدهید

مقایسه عملکرد کاتالیست اسید لوویس و برخی کاتالیست‌های پیشین در جدول ۶ آورده شده است که نشان می‌دهد این کاتالیست از نظر

جدول ۶ مقایسه کاتالیست‌های متفاوت به کار برده شده در اکسیداسیون بنزیل الکل‌ها.

ردیف	کاتالیست	شرایط	بازده (%)	گزینش پذیری	مرجع
۱	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	زمان ۵ ساعت، بدون حلال، دمای ۱۱۰ °C	۹۸	۱۰۰	[30]
2	[TMGHA] <sub>4</sub> HPMoV <sub>2</sub>	زمان ۶ ساعت، حلال آب، دمای ۹۰ °C	۲۸	۹۹	[۳۱]
3	HPW/MCM-41/NH <sub>2</sub>	زمان ۸ ساعت، حلال تولوئن، دمای ۸۰ °C	۷۰	۸۷	[۳۲]
4	(ODA) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	زمان ۶ ساعت، بدون حلال، دمای ۹۰ °C	۳۶	۹۴	[۳۳]
5	(DODA) <sub>3</sub> PMo <sub>11</sub> O <sub>40</sub>	زمان ۶ ساعت، بدون حلال، دمای ۹۰ °C	۵۳	۹۹	[۳۳]
6	FeCl <sub>3</sub>	زمان ۵ دقیقه، استونیتریل، دمای محیط	۹۳	۱۰۰	این پژوهش

### نتیجه‌گیری

روش دارای چندین مزیت قابل توجه از جمله غیر سمی بودن، قابل دسترس و بی خطر بودن اکسیدان، استفاده از مقادیر کم اکسیدان و کاتالیزور، کاتالیزور ارزان قیمت، بازدهی بالا تا عالی محصولات و روش کار آسان است.

### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه صنعتی مالک اشتر نهایت تشکر را دارند.

استفاده از اکسید کننده های متداول نظیر  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  و  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  جهت اکسایش الکل‌ها به آلدئید در محیط های اسیدی دارای محدودیت است. زیرا که تحت شرایط واکنش، آلدئید به اسید تبدیل می‌شود. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای از بین بردن این مشکلات صورت گرفته که از جمله آن‌ها استفاده از کاتالیزورهای انتقال فاز، معرف‌های نگهدارنده و همچنین اکسیداسیون در محیط حلال‌های قطبی می باشد. که این روش‌ها نیز هر کدام با مشکلات خاص مواجه بوده و موجب کم شدن راندمان واکنش می شوند. در این کار پژوهش، ما یک روش ساده، کارآمد، بسیار انتخابی و سازگار با محیط زیست برای اکسیداسیون بنزیل الکل‌ها مختلف به بنزآلدئیدها با استفاده از UHP به عنوان عامل اکسنده و کاتالیز شده توسط  $\text{FeCl}_3$  در دمای اتاق معرفی کرده‌ایم. این

## مراجع

- [1] Xiao X, Jiang J, Zhang L. Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light: The case of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanobelts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013; 1;142:487-93. Doi: org/10.1016/j.apcatb.2013.05.047
- [2] Bao X, Li H, Wang Z, Tong F, Liu M, Zheng Z, Wang P, Cheng H, Liu Y, Dai Y, Fan Y. TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> as an efficient photocatalyst for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021; 5;286:119885. Doi: org/10.1016/j.apcatb.2021.119885
- [3] Gao G, Rong R, Zhang Z, Pan B, Sun X, Zhang Q, Zheng G, Xu K, Gao L. Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst. *Catalysis Communications*. 2023; 1;183:106757. Doi: org/10.1016/j.catcom.2023.106757
- [4] Adam F, Ooi WT. Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Co-metalloporphyrin supported on silica nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*. 2012; 28;445:252-60. Doi: org/10.1016/j.apcata.2012.08.029
- [5] Tanaka A, Hashimoto K, Kominami H. Preparation of Au/CeO<sub>2</sub> exhibiting strong surface plasmon resonance effective for selective or chemoselective oxidation of alcohols to aldehydes or ketones in aqueous suspensions under irradiation by green light. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;5;134(35):14526-33. Doi: org/10.1021/ja305225s
- [6] Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, Palmisano L. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communications*. 2007(33):3425-37. Doi: org/10.1039/B700395C
- [7] Sheldon RA, Arends IW, Ten Brink GJ, Dijkstra A. Green, catalytic oxidations of alcohols. *Accounts of Chemical Research*. 2002;17;35(9):774-81. Doi: org/10.1021/ar010075n
- [8] Xiao X, Jiang J, Zhang L. Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light: The case of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanobelts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;1;142:487-93. doi: org/10.1016/j.apcatb.2013.05.047
- [9] Bao X, Li H, Wang Z, Tong F, Liu M, Zheng Z, Wang P, Cheng H, Liu Y, Dai Y, Fan Y. TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> as an efficient photocatalyst for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;5;286:119885. Doi: org/10.1016/j.apcatb.2021.119885
- [10] Caravati M, Grunwaldt JD, Baiker A. Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in "supercritical" carbon dioxide. *Catalysis today*. 2004;15;91:1-5. Doi:org/10.1016/j.cattod.2004.03.051
- [11] Zheng C, He G, Xiao X, Lu M, Zhong H, Zuo X, Nan J. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde with high selectivity and

- conversion ratio over Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> nanoflakes under blue LED irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;15;205:201-10. Doi: org/10.1016/j.apcatb.2016.12.026
- [12] Iraqui S, Kashyap SS, Rashid MH. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: an efficient and reusable catalyst for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde under mild conditions. *Nanoscale Advances*. 2020;2(12):5790-802. Doi: 10.1039/D0NA00591F
- [13] Ma CY, Cheng J, Wang HL, Hu Q, Tian H, He C, Hao ZP. Characteristics of Au/HMS catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Catalysis Today*. 2010;22;158(3-4):246-51. Doi: org/10.1016/j.cattod.2010.03.080
- [14] Ragupathi C, Vijaya JJ, Narayanan S, Jesudoss SK, Kennedy LJ. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by cobalt aluminate catalysis: A comparison of conventional and microwave methods. *Ceramics International*. 2015 Mar 1;41(2):2069-80. Doi: org/10.1016/j.ceramint.2014.10.002
- [15] Yamamoto H. Lewis acids in organic synthesis. 2000;22;1. Doi: 10.1002/9783527618309
- [16] Corma A, García H. Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: from homogeneous to heterogeneous systems. *Chemical Reviews*. 2002;9;102(10):3837-92. Doi: org/10.1021/cr010333u
- [17] Bahrami K. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones using hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in the presence of zirconium tetrachloride. *Tetrahedron letters*. 2006;20;47(12):2009-12. Doi: org/10.1016/j.tetlet.2006.01.051
- [18] Watanabe Y, Numata T, Oae S. Mild and facile preparation of sulfoxides from sulfides using titanium (III) chloride/hydrogen peroxide. *Synthesis*. 1981;1981(03):204-6. Doi: 10.1055/s-1981-29384
- [19] Maleki A, Alirezvani Z. A highly efficient synthesis of substituted imidazoles via a one-pot multicomponent reaction by using urea/hydrogen peroxide (UHP). *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2016 Sep;61(3):3116-9. Doi: org/10.4067/S0717-97072016000300022
- [20] Maleki A, Alirezvani Z, Maleki S. Design, preparation and characterization of urea-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> magnetic nanocatalyst and application for the one-pot multicomponent synthesis of substituted imidazole derivatives. *Catalysis Communications*. 2015 Sep 5;69:29-33. Doi: org/10.1016/j.catcom.2015.05.014
- [21] Astudillo, L., Galindo, A., Gonzalez, A.G. and Mansilla, H., 1993. A very simple oxidation of olefins and ketones with UHP. Maleic anhydride. *Heterocycles* (Sendai), 36(5), pp.1075-1080. Doi: 10.3987/COM-99-6278
- [22] Uchida, T. and Katsuki, T., 2001. Cationic Co (III)(salen)-catalyzed enantioselective Baeyer–Villiger oxidation of 3-arylcyclobutanones using hydrogen peroxide as a terminal oxidant. *Tetrahedron Letters*, 42(39), pp.6911-6914. Doi: 10.1016/S0040-4039(01)01445-9
- [23] Balicki, R., 1999. A mild and efficient procedure for the oxidation of organic sulfides to sulfones by use of urea-hydrogen peroxide/trifluoroacetic anhydride system. *Synthetic communications*, 29(13), pp.2235-2239. Doi: 10.1080/00397919908086223
- [24] Heaney, H. and Newbold, A.J., 2001. The oxidation of aromatic aldehydes by magnesium monoperoxyphthalate and urea–hydrogen



- peroxide. *Tetrahedron Letters*, 42(37), pp.6607-6609. Doi: 10.1016/S0040-4039(01)01332-6
- [25] Pietikäinen, P., 2001. Asymmetric Mn (III)-salen catalyzed epoxidation of unfunctionalized alkenes with in situ generated peroxy-carboxylic acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 165(1-2), pp.73-79. Doi: 10.1016/S1381-1169(00)00433-7
- [26] Azizi, M., Maleki, A. and Hakimpoor, F., 2017. Solvent, metal and halogen-free synthesis of sulfoxides by using a recoverable heterogeneous urea-hydrogen peroxide silica-based oxidative catalytic system. *Catalysis Communications*, 100, pp.62-65. Doi: 10.1016/j.catcom.2017.06.014
- [27] Rahimi, J., Azizi, M., Niksefat, M., Heidari, M., Naderi, M. and Maleki, A., 2023. An efficient superparamagnetic PEO-based nanocatalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *Inorganic Chemistry Communications*, 148, p.110320. Doi: 10.1016/j.inoche.2022.110320
- [28] Azizi, M., Maleki, A., Hakimpoor, F., Ghalavand, R. and Garavand, A., 2017. A mild, efficient and highly selective oxidation of sulfides to sulfoxides catalyzed by lewis acid-urea-hydrogen peroxide complex at room temperature. *Catalysis Letters*, 147, pp.2173-2177. Doi: 10.1007/s10562-017-2126-1
- [29] Shriner, R.L., Hermann, C.K., Morrill, T.C., Curtin, D.Y. and Fuson, R.C., 2003. *The systematic identification of organic compounds*. John Wiley & Sons.
- [30] Nasrollahzadeh, M., Bagherzadeh, M. and Karimi, H., 2016. Preparation, characterization and catalytic activity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a magnetically recoverable catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and reduction of organic dyes. *Journal of colloid and interface science*, 465, pp.271-278. Doi: 10.1016/j.jcis.2015.11.074
- [31] Chen, G., Zhou, Y., Long, Z., Wang, X., Li, J. and Wang, J., 2014. Mesoporous polyoxometalate-based ionic hybrid as a triphasic catalyst for oxidation of benzyl alcohol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(6), pp.4438-4446. Doi: 10.1021/am5001757
- [32] Dong, X., Wang, D., Li, K., Zhen, Y., Hu, H. and Xue, G., 2014. Vanadium-substituted heteropolyacids immobilized on amine-functionalized mesoporous MCM-41: A recyclable catalyst for selective oxidation of alcohols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*, 57, pp.210-220. Doi: 10.1016/j.materresbull.2014.05.041
- [33] Jing, L., Shi, J., Zhang, F., Zhong, Y. and Zhu, W., 2013. Polyoxometalate-based amphiphilic catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide under organic solvent-free conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(30), pp.10095-10104. Doi: 10.1021/ie4007112

