

سنتر استرهای آللی

با اکسایش مستقیم پیوند کربن - هیدروژن آللی سیکلوالفین‌ها در مجاورت نانوذره‌های مس اکسید و نانوحفره‌های سیلیکاتی

سعدی صمدی*⁺، مژگان صمدی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

چکیده: نانوذره‌های مس (II) اکسید و نانوحفره‌های سیلیکاتی مانند *MCM-41* و *SBA-15* سنتز و به کمک طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) شناسایی شدند. نانوکاتالیست مس اکسید سنتز شده در واکنش اکسایش آللی سیکلوالفین‌ها با فعال‌سازی پیوند کربن - هیدروژن با استفاده از اکسنده ترشیوبوتیل پارا-نیتر و پربنزوات در مجاورت نانوحفره‌های سیلیکاتی به‌عنوان افزودنی به کار گرفته شد. استرهای آللی با بازده خوب (تا ۹۰٪) در مدت زمان قابل پذیرشی به‌دست آمدند. کاتالیست قابل بازیابی بوده و در مجاورت کاتالیست بازیافت شده واکنش اکسایش آللی تا چهار مرتبه بدون کاهش فعالیت کاتالیستی و بازده انجام شد. ساختار ترشیوبوتیل پارا - نیتر و پربنزوات و استرهای آللی با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی ¹HNMR، ¹³CNMR و FT-IR مورد شناسایی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های مس اکسید، اکسایش آللی، فعال‌سازی پیوند کربن - هیدروژن، سیکلوالفین، نانوحفره سیلیکاتی، استرهای آللی.

KEYWORDS: CuO nanoparticles, Allylic oxidation, C-H bond activation, Cycloolefins, Nanoporous Silica, Allylic ester.

مقدمه

ترشیوبوتیل پربنزوات و کاتالیست مس (I) در بازچرخانی حلال بنزن گزارش شد و استرهای آللی با بازده بالا و جهت‌گزینی خوبی تشکیل شدند [۴ - ۱] (شماي ۱).

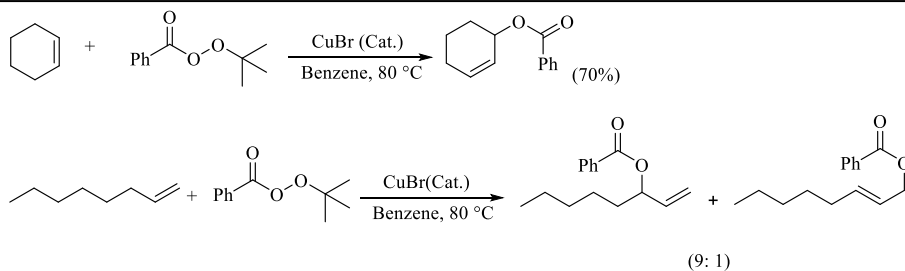
اکسایش آللی الفین‌ها به الکل‌ها و استرهای آللی یکی از واکنش‌های پراهمیت در شیمی آلی است که برای نخستین بار در سال ۱۹۵۸ میلادی توسط خارا^۱ و سوسنوفسکی^۲ با استفاده از اکسنده

*عهدہ دار مکاتبات

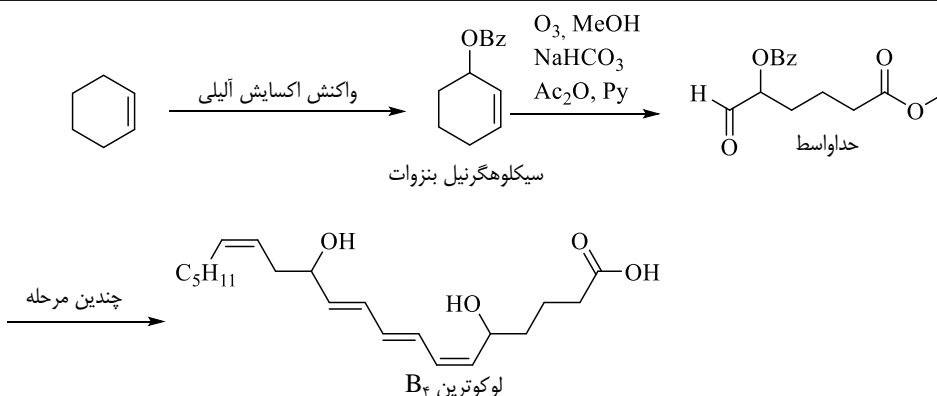
+E-mail: s.samadi@uok.ac.ir

(۱) Kharasch

(۲) Sosnovsky



شمای ۱: واکنش خارايش - سوسنوفسکی

شمای ۲: تهیه لوکوترین B_۴ با استفاده از واکنش اکسایش آلیلی

و نتیجه‌های خوبی به دست آمده است. البته فلز مس به واسطه ارزان و در دسترس بودن و همچنین کارایی بالاتر نسبت به سایر فلزها، بیش تر مورد استفاده قرار گرفته است.

استرهای آلیلی یکی از پراهمیت‌ترین حدواسطها در سنتز ترکیب‌های آلی هستند. سنتز تعدیل‌کننده‌ی ضد التهابی لوکوترین B_۴، یکی از مهم‌ترین کاربردهای آن می‌باشد. در این روش سیکلوهگرنیل بنزوات به دست آمده از اکسایش سیکلوهگزن، به یک حدواسط کلیدی استری-آلدهیدی تبدیل می‌شود. بیش از ۱۰ روش برای تهیه لوکوترین B_۴ با استفاده از این حدواسط گزارش شده است که بهترین روش سنتزی شامل شش مرحله می‌باشد؛ در صورتی که استفاده از واکنش اکسایش آلیلی، تعداد مرحله‌های سنتزی به دو مرحله کاهش می‌یابد [۲۳]. به دلیل پتانسیل بالای این واکنش، تهیه ترکیب‌های طبیعی مانند کریسانتیمیک اسید^۱ [۲۴] پروتکسین^۲ [۲۵]، آمیرین^۳ [۲۶] و ... با استفاده از این واکنش انجام می‌شود (شمای ۲).

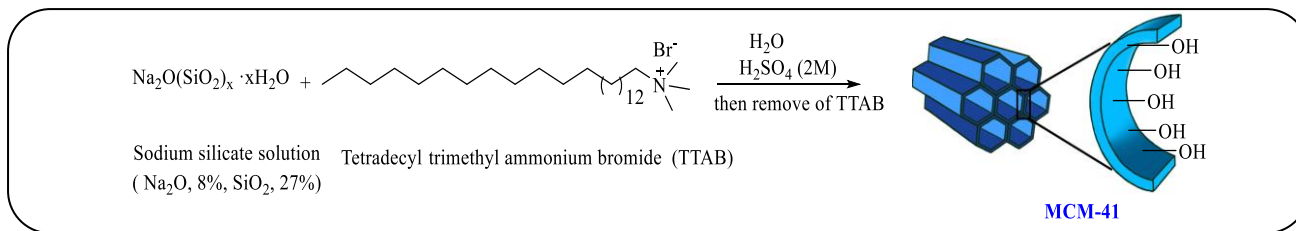
گزارش‌های موجود در ارتباط با واکنش اکسایش آلیلی نشان می‌دهد که این واکنش از بازده کم و مدت زمان طولانی انجام واکنش رنج می‌برد [۴ - ۱، ۳۱ - ۲۷]. از سوی دیگر، تاکنون انجام این واکنش

در این واکنش پیوند دوگانه (بر خلاف واکنش‌های اپوکسی‌دارشدن و دی‌هیدروکسیل‌دارشدن) دست‌نخورده باقی می‌ماند. به‌طور کلی احتمال تشکیل دو فرآورده استر آلیلی و کتون β,α -غیراشباع وجود دارد؛ که استر آلیلی می‌تواند دارای یک مرکز فضایی جدید باشد. این واکنش در مجاورت تعداد زیادی از نمک‌های فلزی انجام می‌شود. عامل دار شدن در موقعیت آلیلی به دلیل ماهیت ویژه پیوند C-H آلیلی انجام می‌شود [۴-۱]. واکنش اکسایش آلیلی با استفاده از کاتالیست مس و اکسند پراستر (واکنش خارايش - سوسنوفسکی) تا حد زیادی به ماهیت کاتالیست، نوع پراستر و شرایط واکنش بستگی دارد. حالت‌های اکسایشی نمک مس مورد استفاده، دمای واکنش، زوج یون و حلال نیز تأثیر به‌سزایی بر سرعت و بهره واکنش دارند. در سال‌های گذشته روش‌های دیگری برای انجام واکنش اکسایش آلیلی توسعه پیدا کرده است که در آن‌ها از معرف‌های سلنیوم و سلنیوم دی‌اکسید، دی‌سلنیدها [۸ - ۵] و پنتافلوروبنزن سلنیک اسید در مجاورت فلزهایی مانند جیوه (II) [۹]، پالادیوم (II) [۱۰-۱۲]، قلع (IV) و کروم (VI) [۱۳، ۱۴]، کبالت (III) و کبالت (II) [۱۵-۱۷]، منگنز (III) [۱۷، ۱۸]، آهن (II) [۱۹] و رودیم (I) و (II) [۲۰-۲۳] استفاده شده

(۱) Chrysanthemetic Acid

(۳) Amyrin

(۲) Brevetoxine



شمای ۳: سنتز نانو حفره MCM-41 به روش هیدروترمال

برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء قرار گرفت [۳۲]. نانوذره‌های مس اکسید به دست آمده با فناوری‌های FT-IR، SEM و XRD شناسایی شد.

سنتز نانوحفره MCM-41 به روش هیدروترمال

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۹/۹ گرم محلول سدیم سیلیکات (Na₂O (SiO₂)_x XH₂O) (۸٪ Na₂O، ۲۷٪ SiO₂) با ۳۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط و به تدریج در حال هم زدن ۲۰/۹ میلی مول (۷/۴۸ گرم) فعال کننده سطحی تترادسیل تری متیل آمونیوم برمید (محلول در ۸۰ میلی لیتر آب مقطر) افزوده شد. رسوب سفید رنگی به سرعت تشکیل شد. پس از ۳۰ دقیقه هم خوردن، قطره قطره محلول ۲ مولار سولفوریک اسید به مخلوط افزوده شد تا pH آن از ۱۲ به ۱۰ برسد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه دیگر، pH محلول دوباره کنترل شد (pH = ۱۰). مخلوط به یک ظرف تفلونی منتقل شد و سپس درون راکتور قرار داده شد و به مدت ۴۸ ساعت در آون دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. ترکیب به دست آمده صاف و با آب مقطر شسته شد، (تا هنگامی که pH آب شستشو ۷ شد). نمونه خشک شده و جهت حذف سورفکتانت به مدت ۶ ساعت در کوره با دمای ۵۴۰ °C قرار گرفت (شمای ۳). نانوحفره به دست آمده با فناوری‌های FT-IR، XRD و SEM شناسایی شد [۳۳، ۳۴].

سنتز نانوحفره SBA-15 به روش هیدروترمال

در یک بشر، مقدار ۱۲ گرم سورفکتانت پلورونیک اسید در مخلوط ۶۰ میلی لیتر کلریدریک اسید غلیظ و ۲۷۵ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و به محلول در حال هم زدن، محلولی از ۲۷/۴۲ گرم از تترا اتیل ارتوسیلیکات در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر، قطره قطره افزوده شد. رسوب سفید رنگی به سرعت تشکیل شد. پس از ۱۵ دقیقه هم زدن، دمای محلول تا ۴۰ درجه سلسیوس افزایش و پس از ۱۰ دقیقه مخلوط به یک ظرف تفلونی منتقل و به مدت ۲ شبانه روز درون آون در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت.

در مجاورت نانوذره‌های مس اکسید و همچنین اثر هم افزایی استفاده از این نانوکاتالیست و نانوحفره‌های سیلیکاتی گزارش نشده است. به همین خاطر، به عنوان بخشی از برنامه پژوهشی ما در توسعه روش‌های کارآمد برای تهیه استرهای آللی، یک روش کارا و مناسب برای سنتز استرهای آللی با واکنش ترشیوبوتیل - پارا - نیترو پرینزوات و سیکلوالفین‌ها در مجاورت نانوذره‌های مس اکسید و نانوحفره‌های سیلیکاتی به عنوان افزودنی^۱ در حلال‌های گوناگون ارایه می‌شود.

بخش تجربی

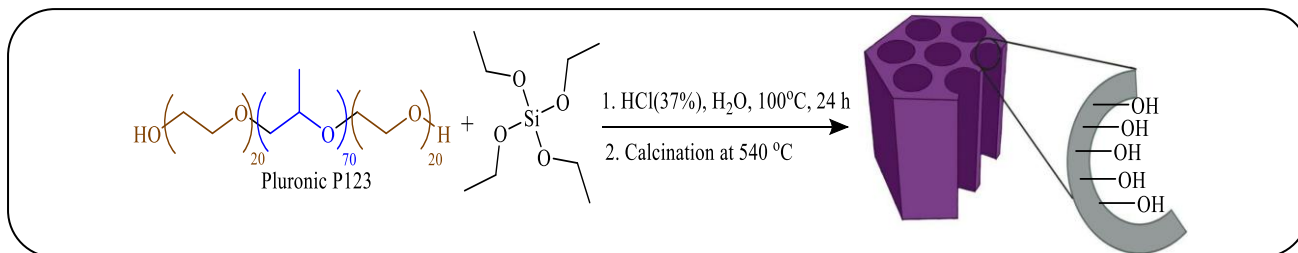
مواد و دستگاهها

دمای ذوب ترکیب‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه Electrothermal ۹۱۰۰ در لوله موین اندازه‌گیری شده است طیف‌های FT-IR فرآورده‌ها به وسیله دستگاه Bomen FT-IR-MB-Series ثبت شد است. طیف‌های ¹H NMR در فرکانس ۳۰۰/۱۳ MHz و ¹³C NMR در فرکانس ۷۵ MHz با دستگاه Bruker Avance ۳۰۰ DRX-، در حلال CDCl₃ در مجاورت TMS به عنوان استاندارد درونی ثبت شده‌اند. میکروگراف میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده دستگاه TESCAN مدل WEGAM و الگوی پراش پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه Philips Analytical Expaert MPD diffractometer ثبت گردیده‌اند. فرآورده‌ها با نقطه ذوب و اطلاعات طیفی ¹H NMR و ¹³C NMR مورد شناسایی قرار گرفتند.

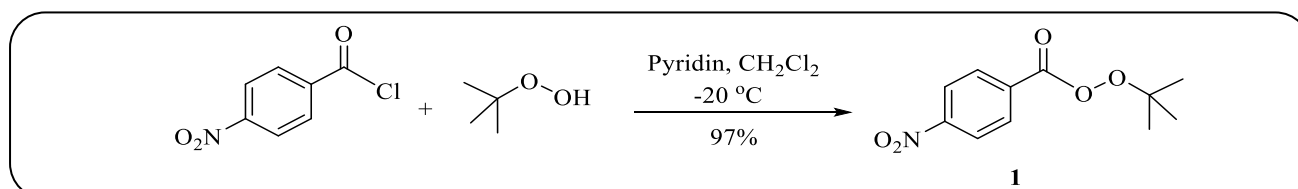
سنتز نانو ذره‌های مس (II) اکسید

۴/۶ میلی مول (۱/۰ گرم) مس استات دوآبه در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول مطلق حل شد. سپس مخلوط به یک ظرف تفلونی منتقل و به مدت ۲۴ ساعت داخل آون در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. بعد از سرد شدن راکتور، مخلوط بدست آمده سانتریفوژ شد. رسوب به دست آمده سه بار با اتانول شستشو و دوباره سانتریفوژ شد. سپس

(۱) Additive



شمای ۴: سنتز نانوحفره SBA-15



شمای ۵: سنتز اکسنده ترشیوبوتیل پارانیتر و پربنزوات

واکنش اکسایش پیوند کربن-هیدروژن آلیلی سیکلوالفین‌ها با استفاده از ترشیوبوتیل - پارا - نیترو پربنزوات در مجاورت نانوحفره‌های سیلیکاتی و نانوذره‌های اکسید مس:

به یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری، ۴ میلی‌لیتر حلال استونیتریل و ۱۵ میلی‌گرم نانوذره مس اکسید افزوده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق در اتمسفر نیتروژن هم‌زده و به آن ۵ میلی‌مول سیکلوالفین افزوده شد. در ادامه ۱۰ میلی‌گرم افزودنی [۳۷] SBA-15 یا [۳۳] MCM-41 یا MS و همچنین ۰/۸۵ میلی‌مول (۰/۲۰۳ گرم) ترشیوبوتیل-پارا-نیترو پربنزوات ۱ به آرامی افزوده شده، پس از کامل شدن واکنش (به کمک TLC)، نانوکاتالیست ناهمگن صاف و سه بار با دی‌کلرومتان شستشو داده و در دمای اتاق خشک شد. به محلول زیر صافی ۵ میلی‌لیتر آمونیاک ۱۰٪ افزوده و عمل استخراج با اتیل استات انجام شد. لایه آلی با منیزیم سولفات خشک و با استفاده از ستون کروماتوگرافی (حلال اتیل استات: n - هگزان) خالص شد و فراورده جامد زرد متمایل به سفید با بازده خوب تا ۹۰٪ به‌دست آمد (شمای ۶) [۳۴ - ۳۶، ۳۸].

Cyclopent-2-en-1-yl 4-nitrobenzoate (2): Mp: 78-80 °C (lit. 77-79 °C [36]); TLC_{Rf} = 0.57 (n-Hexane: EtOAc; 90: 10); ¹HNMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) = 1.98-2.05 (m, 1H), 2.38-2.51 (m, 2H), 2.60-2.67 (m, 1H), 5.98-6.01 (m, 2H), 6.22-6.24 (m, 1H), 8.21 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.32 (d, J = 7.8 Hz, 2H); ¹³CNMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 29.8, 31.2, 82.3, 123.4, 128.8, 130.7, 136.1, 138.5, 150.6, 164.6.

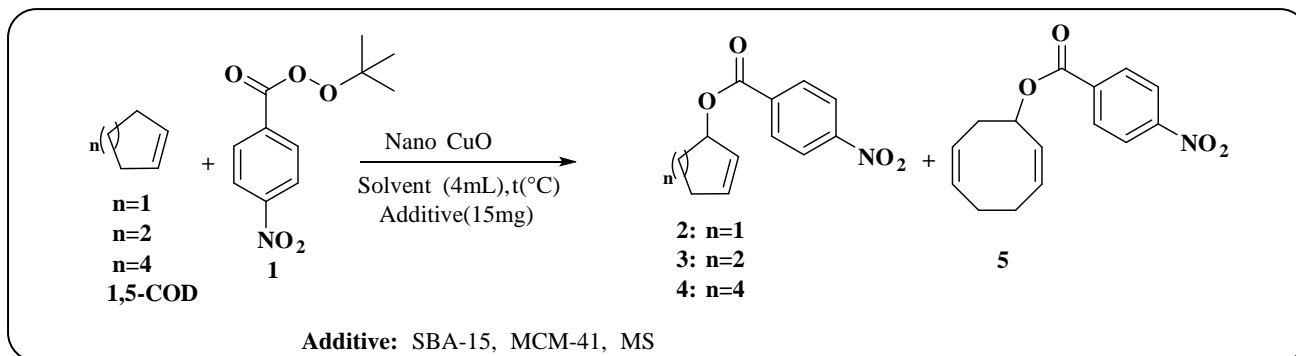
Cyclohex-2-en-1-yl 4-nitrobenzoate (3): Mp: 69-71 °C (lit. 68-71 °C [36]); TLC_{Rf} = 0.64 (n-Hexane: EtOAc; 90: 10);

ترکیب به‌دست آمده را صاف و با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد. ترکیب به‌دست آمده در دمای محیط خشک شد و برای حذف سورفکتانت به مدت ۶ ساعت در کوره با دمای ۵۴۰°C تکلیس شد (شمای ۴) [۳۶، ۳۵] ساختار سنتز شده با فناوری‌های FT-IR، SEM و XRD شناسایی شد.

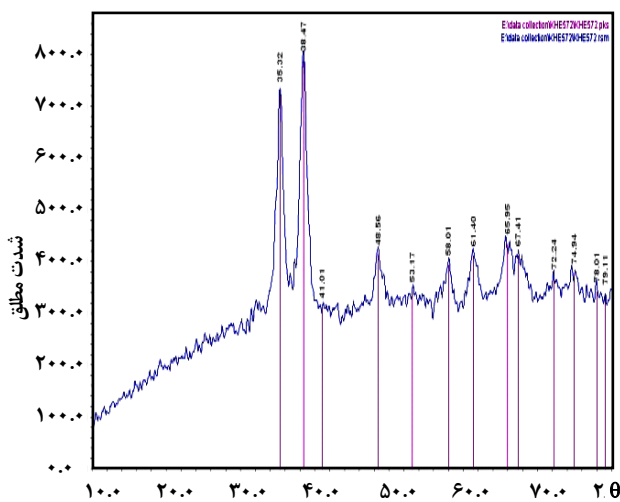
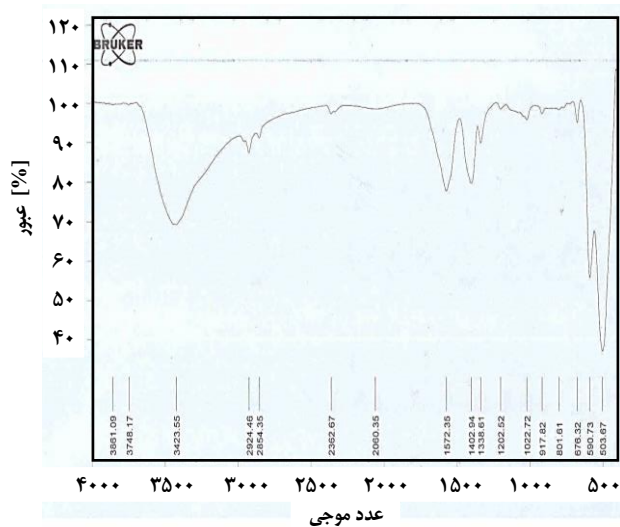
سنتز ترشیوبوتیل پارا-نیترو پربنزوات

۱۷/۲ میلی‌مول (۳/۲ گرم) پارا-نیتروبنزوئیل کلرید به ۳۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان در اتمسفر نیتروژن افزوده شد. با کاهش دما به -۲۰°C، ۲۰ میلی‌مول (۱/۷ میلی‌لیتر) پیریدین به آن افزوده گردید. پس از ۱۰ - ۱۵ دقیقه ۲۰ میلی‌مول (۱/۹۲ میلی‌لیتر) ترشیوبوتیل‌هیدروپروکسید قطره قطره به محلول افزوده و واکنش برای ۴/۵ ساعت ادامه یافت. پس از اتمام واکنش (با استفاده از TLC) به مخلوط واکنش دی‌کلرومتان و آب افزوده شد و سپس لایه آلی جدا و با منیزیم سولفات خشک شد. پس از تبخیر حلال، جامد قهوه‌ای رنگی به‌دست آمد. ماده جامد با استفاده از ستون کروماتوگرافی (حلال اتیل استات و n - هگزان) خالص سازی و فرآورده خالص سفید رنگ به‌دست آمد. ساختار فرآورده تهیه شده ۱ با استفاده از نقطه ذوب، طیف ¹HNMR و ¹³CNMR تایید شد (۳/۹ گرم بازده ۹۸٪) (شمای ۵).

Tert-butyl-4-nitrobenzoperoxoate (1): Mp: 76-78 °C (lit. 75-78 °C [36]); ¹HNMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) = 1.45 (s, 9H, Me), 8.14-8.35 (m, 4H, Ar). ¹³CNMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 26.2, 84.7, 123.8, 130.3, 133.2, 150.7, 162.5.



شماي ۶: واکنش اکسایش آلیلی سیکلوالکن‌ها



میکروگراف میکروسکوب الکترونی پوشی (SEM) نانوذره‌های مس اکسید نیز تأییدی دیگر بر سنتز این ترکیب می‌باشد (شکل ۳).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) = 1.72-2.21 (m, 6H), 5.52-5.59 (m, 1H), 5.83-5.87 (m, 1H), 6.05-6.08 (m, 1H), 8.23 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ_{C} (ppm) = 18.8, 24.9, 28.3, 69.8, 123.4, 125.0, 130.7, 133.6, 136.2, 160.4, 164.3;.

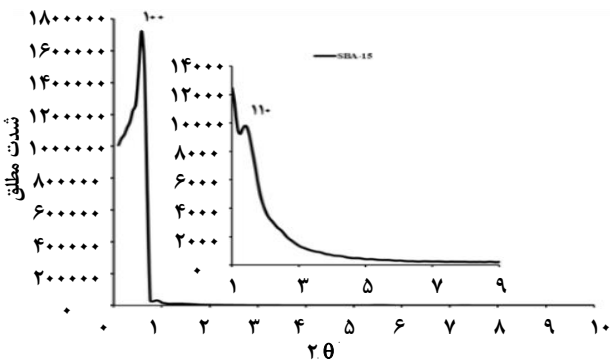
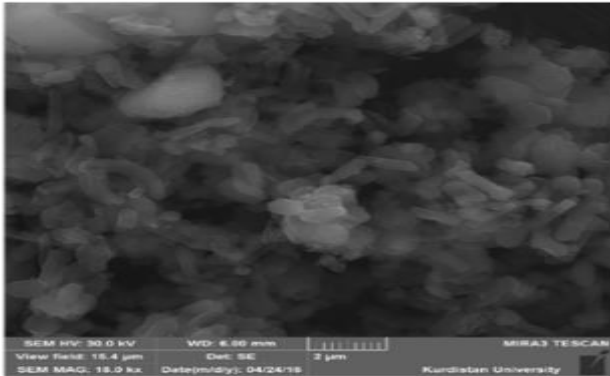
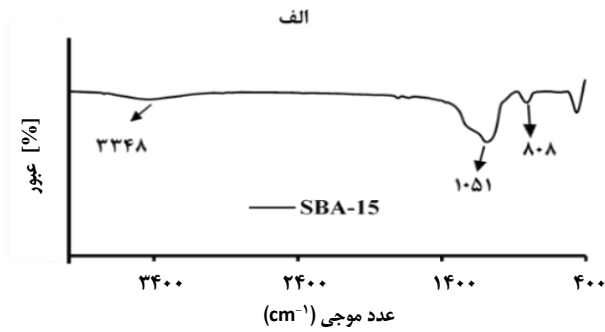
Cyclooct-2-en-1-yl 4-nitrobenzoate (4): Mp: 72-74 °C (lit. 71-74 °C [36]); $\text{TLC}_{\text{Rf}} = 0.67$ (*n*-Hexane: EtOAc; 90: 10); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) = 1.46-1.72 (m, 7H), 2.07-2.40 (m, 3H), 5.60-5.66 (m, 1H), 5.73-5.82 (m, 1H), 5.92-5.96 (m, 1H), 8.24 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 8.31 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ_{C} (ppm) = 23.4, 25.2, 28.7, 30.8, 35.7, 74.2, 123.5, 130.5, 130.7, 133.0, 136.2, 149.7, 165.8.

Cycloocta-2,6-dien-1-yl 4-nitrobenzoate (5): Mp: 74-76 °C (lit. 74-76 °C [36]); $\text{TLC}_{\text{Rf}} = 0.62$ (*n*-Hexane: EtOAc; 90: 10); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) = 2.25-2.90 (m, 6H), 5.58-5.79 (m, 4H), 6.24-6.27 (m, 1H), 8.21 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.31 (d, $J = 9$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ_{C} (ppm) = 27.8, 28.0, 33.7, 74.2, 123.5, 124.7, 128.4, 129.8, 130.1, 130.7, 136.1, 150.5, 164.0.

نتیجه‌ها و بحث

در طیف FT-IR نانوذره مس اکسید سنتز شده، پیام ارتعاش کششی Cu-O در $\bar{\nu} = 503 \text{ cm}^{-1}$ و $\bar{\nu} = 590 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است. پیام ارتعاش خمشی O-H در $1338-1572 \text{ cm}^{-1}$ و پیام مربوط به ارتعاش کششی OH نیز در 3423 cm^{-1} دیده می‌شود. (شکل ۱).

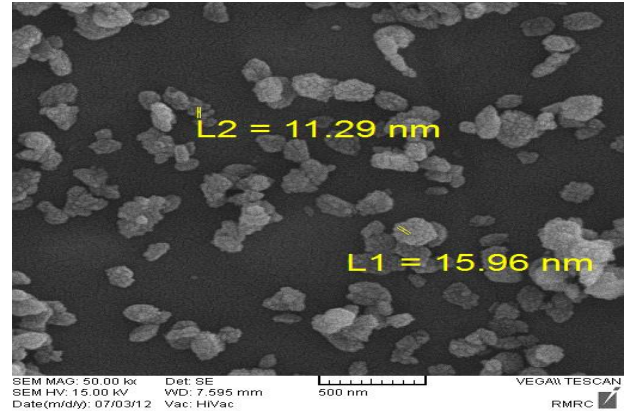
الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانو ذره‌ی مس (II) اکسید نشان می‌دهد که پیک‌های پراش در زاویه $2\theta = 35/3, 38/5, 48/5, 58/1, 61/4, 67/4$ (۳۱۱)، (۱۱۳)، (۲۰۲)، (۲۰۲)، (۱۱۱) می‌باشند. الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده با الگوی موجود در منابع به طور کامل منطبق می‌باشد (شکل ۲). با روش دبای شر اندازه نانو ذره‌های سنتز شده ۲۶-۲۳ نانومتر به دست آمد.



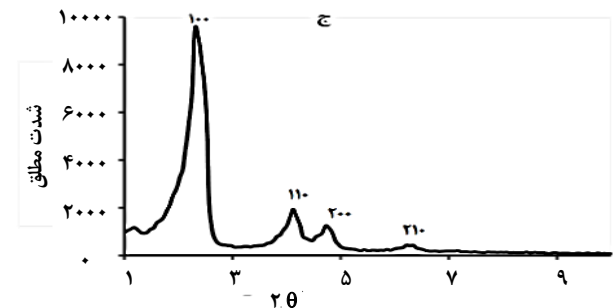
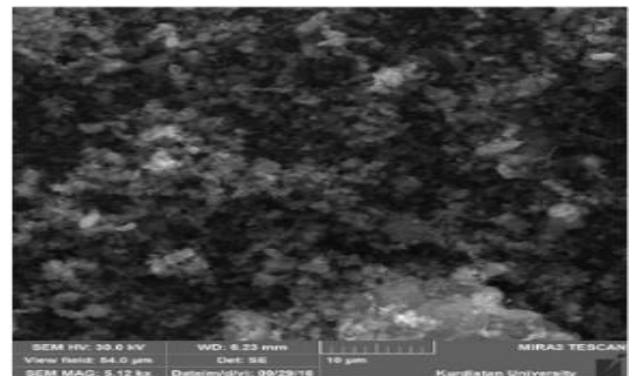
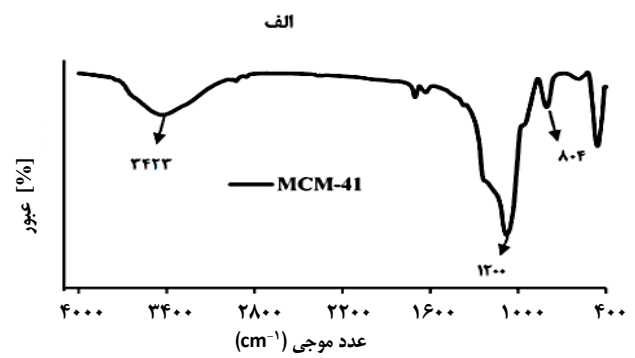
شکل ۵: الف: طیف FT-IR نانوحفره SBA-15

ب: میکروگراف میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) نانوحفره SBA-15
ج: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوحفره SBA-15

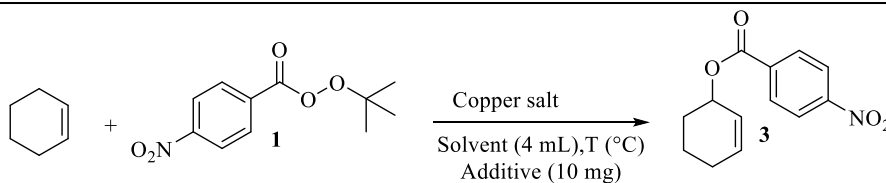
پس از سنتز نانو ذره مس اکسید، نانوحفره‌های سیلیکاتی MCM-41، SBA-15 نیز سنتز و به کمک طیف FT-IR، الگوی پراش پرتو ایکس و میکروگراف SEM شناسایی شدند (شکل ۴ و ۵). پس از سنتز و شناسایی نانو ذره مس اکسید، قابلیت کاتالیستی آن در واکنش اکسایش پیوند کربن - هیدروژن آلیلی سیکلوفین‌ها در مجاورت افزودنی‌های MCM-41، SBA-15 و MS مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این واکنش، نخست ترشیوبوتیل - پارا - نیترو پربنزوات ۱ از واکنش *p*- نیتروبنزوئیل کلرید و ترشیو بوتیل هیدروپرکسید در مجاورت پیریدین در حلال دی کلرومتان در دمای ۲۰°C - در جو



شکل ۳: میکروگراف میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) نانوذره مس اکسید



شکل ۴: الف: طیف FT-IR نانوحفره MCM-41 ب: میکروگراف میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) نانوحفره MCM-41 ج: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوحفره MCM-41



جدول ۱: اثر مس اکسید، حلال، افزودنی و دما بر واکنش اکسایش پیوند کربن-هیدروژن آللی سیکلوهگزن

بازده (%)	زمان (ساعت)	دما	حلال	افزودنی (۱۰ میلی گرم)	مس اکسید (۱۵ میلی گرم)	آزمایش
۴۵	>۲۰۰	۲۵	استونیتریل	---	CuO	۱
---	>۲۰۰	۲۵	استونیتریل	----	-----	الف
۶۰	۱۰۰	۲۵	استونیتریل	----	NanoCuO	۳
۷۲	۶۰	۲۵	استونیتریل	MS	NanoCuO	۴
۷۰	۵۲	۲۵	استونیتریل	MCM-41	NanoCuO	۵
۸۰	۳۲	۲۵	استونیتریل	SBA-15	NanoCuO	۶
۸۲	۱۸	۲۵	استون	SBA-15	NanoCuO	۷
۳۵	۷۵	۲۵	دی کلرومتان	SBA-15	NanoCuO	۸
۸۵	۱۲	۴۰	استون	SBA-15	NanoCuO	۹
۹۰	۷/۵	بازچرخانی	استون	SBA-15	NanoCuO	۱۰

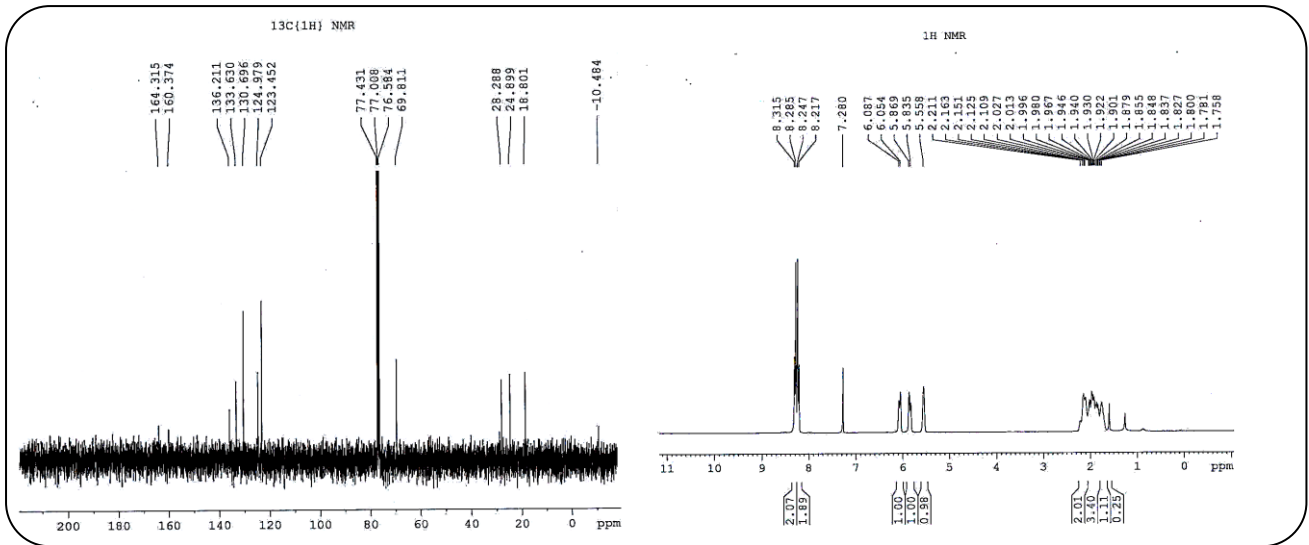
شرایط واکنش: حلال (۴ سی سی)، مس اکسید (۱۵ میلی گرم)، سیکلوهگزن (۵ میلی مول)، ترشیو بوتیل-پارا-نیترو پربنزوات (۰/۸۵ میلی مول)، افزودنی (۱۰ میلی گرم) در دماهای مختلف. الف: واکنش در غیاب مس اکسید.

افزودنی‌ها و حلال مورد بررسی قرار گرفت و بهترین نتیجه در بازچرخانی حلال استون در مجاورت نانوذره مس اکسید و افزودنی SBA-15 به دست آمد (ردیف ۱۰، جدول ۱).

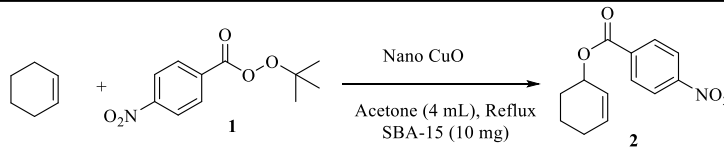
طیف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ سنتر فرآورده اکسایشی سیکلوهگزن - ۲ - ان - ۱ - یل - ۴ - نیترو بنزوات ۳ را تأیید می‌کند (شکل ۶). در طیف $^1\text{H-NMR}$ هیدروژن‌های آروماتیک به صورت دو دوتایی با ثابت کوپلاژ ۹/۰ Hz در $\delta = ۸/۲۳$ ppm و $\delta = ۸/۳۰$ ظاهر می‌شوند. هیدروژن‌های وینیلی به صورت پیک‌های پهن در $\delta = ۵/۸۵$ ppm و $\delta = ۶/۰۶$ ppm و هیدروژن کربن متصل به اکسیژن استری (H-C-O) در $\delta = ۵۲/۵۹ - ۵/۵$ ppm به صورت پیکی پهن و هیدروژن‌های آلیفاتیک در ناحیه شیمیایی $\delta = ۱/۲ - ۷۲/۲۱$ ppm به صورت پیچیده دیده می‌شوند. علت پهن‌شدگی پیک‌های هیدروژن متصل به کربن (H-C-O) و هیدروژن‌های وینیلی، شکافتگی با هیدروژن‌های آلیفاتیک مجاور است. در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۱۱ پیک قابل دیدن است که در بین آن‌ها ظهور کربن کربونیل در $\delta = ۱۶۴/۳$ ppm و کربن متصل به اکسیژن استری (C-O) در $\delta = ۶۹/۸$ ppm تأییدی بر انجام واکنش و تشکیل فرآورده اکسایشی سیکلوهگزن - ۲ - ان - ۱ - یل - ۴ - نیترو بنزوات ۳ می‌باشد.

نیترژن تهیه شد. در طیف $^1\text{H-NMR}$ هیدروژن‌های آروماتیک به صورت دو دوتایی با ثابت کوپلاژ ۸/۷ Hz در $\delta = ۸/۱۵$ ppm و $\delta = ۸/۳۳$ و همچنین هیدروژن‌های مربوط به گروه ترشیو بوتیل در $\delta = ۱/۴۴$ ppm به صورت یکتایی ظاهر می‌شوند. در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۷ پیک قابل دیدن است که در بین آن‌ها ظهور کربن کربونیل در $\delta = ۱۶۲/۵$ ppm، کربن متصل به اکسیژن در $\delta = ۸۴/۷$ ppm و متیل‌های مربوط به گروه ترشیو بوتیل در $\delta = ۲۶/۲$ ppm، تأییدی بر انجام واکنش و تشکیل فرآورده ترشیو بوتیل-پارا-نیترو پربنزوات ۱ می‌باشد.

در ادامه برای انجام واکنش اکسایش آللی با فعال‌سازی پیوند کربن - هیدروژن سیکلوهگزن‌ها، سوبسترای سیکلوهگزن انتخاب و با اکسندگی ترشیو بوتیل - پارا - نیتروپربنزوات در حلال استونیتریل و در مجاورت نانوذره مس اکسید و افزودنی‌های MS یا SBA-15 یا MCM-41 در دماهای گوناگون در موقعیت آللی اکسید شد. شایان ذکر است این واکنش در غیاب نمک مس انجام پذیر نمی‌باشد و در مجاورت مس اکسید پس از ۲۰۰ ساعت فرآورده آللی با بهره ۴۵٪ به دست آمد (ردیف ۱ و ۲). در مجاورت نانوکاتالیست مس اکسید فرآورده اکسایشی ۳ با بهره ۶۰٪ در مدت زمان ۱۰۰ ساعت به دست آمد (ردیف ۳). در ادامه اثر دما،



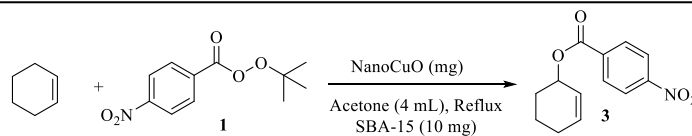
شکل ۶: طیف ^1H NMR و ^{13}C NMR فرآورده اکسایشی سیکلوهگز - ۲ - ان - ۱ - یل - ۴ - نیترو بنزوات ۳



جدول ۲: اثر مقدار نانوذره مس اکسید بر واکنش اکسایش پیوند کربن - هیدروژن آلیلی سیکلوهگز در حلال استون و در مجاورت افزودنی SBA-15

بازده (%)	زمان (ساعت)	نانوذره اکسیدمس (میلی گرم)	آزمایش
۸۵	۱۰	۲۰	۱
۹۰	۷/۵	۱۵	۲
۸۲	۱۷	۱۰	۳
۶۶	۲۵	۵	۴

شرایط واکنش: حلال استون (۴ سی سی)، نانوذره مس اکسید (۵ - ۲۰ میلی گرم)، سیکلوهگز (۵ میلی مول)، ترشیو بوتیل - پارا - نیترو پربنزوات (۰/۸۵ میلی مول)، SBA-15 (۱۰ میلی گرم) در بازچرخانی استون.



جدول ۳: اثر مقدار نانوذره مس اکسید باز یافت شده بر واکنش اکسایش پیوند کربن - هیدروژن آلیلی سیکلوهگز

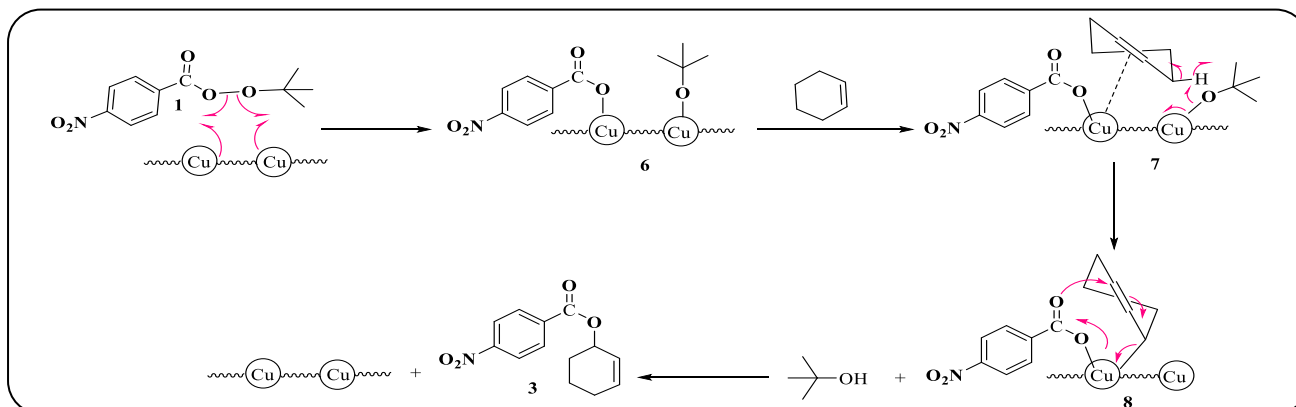
بازده (%)	زمان (ساعت)	مقدار کاتالیست باز یافت شده (میلی گرم)	آزمایش
۹۰	۷/۵	۱۵	۱
۹۰	۷/۵	۱۵	۲
۸۸	۷/۵	۱۵	۳
۸۵	۸	۱۵	۴
۸۰	۹	۱۳	۵

شرایط واکنش: حلال استون (۴ سی سی)، نانوذره مس اکسید (۱۵-۱۳ میلی گرم)، سیکلوهگز (۵ میلی مول)، ترشیو بوتیل - پارا - نیترو پربنزوات (۰/۸۵ میلی مول)، SBA-15 (۱۰ میلی گرم).

جدول ۴: سنتز استرهای آلیلی ۲، ۴، ۵ با اکسایش آلیلی سیکلوهگزن های گوناگون در مجاورت نانوذره مس II اکسید

۵		۴		۲	
زمان (ساعت)	بازده (%)	زمان (ساعت)	بازده (%)	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱۶	۸۶	۳۴	۷۵	۲۲	۸۰

شرایط واکنش: حلال استون (۴ سی سی)، نانوذره مس اکسید (۱۵ میلی گرم)، سیکلوهگزن (۵ میلی مول)، ترشیو بوتیل - پارا - نیترو پرنزوات (۰/۸۵ میلی مول)، SBA-15 (۱۵ میلی گرم) در بازچرخانی استون.



شماي ۷: مکانیسم پیشنهادی اکسایش پیوند کربن - هیدروژن آلیلی سیکلوهگزن با ترشیوبوتیل - پارا - نیترو پرنزوات و نانوذره مس اکسید

مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اکسایش پیوند کربن - هیدروژن آلیلی سیکلوهگزن شامل شکست جورهسته پیوند O-O ترشیوبوتیل - پارا - نیترو پرنزوات در مجاورت نانو ذره مس (II) اکسید و تشکیل کمپلکس ۶ می باشد. در مرحله بعد سیکلوهگزن به کمپلکس ۶ افزوده و رادیکال ترشیوبوتوکسی، اتم هیدروژن آلیلی سیکلوهگزن را جدا کرده و رادیکال سیکلوهگزنیل تولید می شود. در ادامه از افزایش سریع رادیکال سیکلوهگزنیل به پارا نیترو بنزوات مس، کمپلکس مس ۸ به دست می آید. در مرحله نهایی، گونه مس ۸ طی یک نوآرایی پریسیکلی و فرایند کاهش - حذف، فرآورده استر آلیلی را به دست می دهد و نانوذره مس دوباره تولید و و وارد چرخه می گردد [۳۰، ۳۹، ۳۱-۳۷]. در واقع نانو ذره مس (II) اکسید هم در شکست هم جور پیوند O-O ترشیوبوتیل - پارا - نیترو پرنزوات و پیوند C-H سیکلوهگزن دخالت دارد و با کاهش انرژی فعال سازی سرعت واکنش را زیاد می کند (شماي ۷).

اثر مقدار نانوذره مس اکسید بر واکنش در بازچرخانی حلال استون در مجاورت افزودنی SBA-15 مورد بررسی قرار گرفت. به طوری که بهترین نتیجه در مجاورت ۱۵ میلی گرم از نانوذره اکسیدمس به دست آمد (جدول ۲). در ادامه اثر مقدار نانوذره مس اکسید باز یافت شده بر واکنش اکسایش پیوند کربن - هیدروژن آلیلی سیکلوهگزن مورد ارزیابی قرار گرفت. جدول ۳ نشان می دهد که این واکنش در مجاورت کاتالیست باز یافت شده تا چهار مرتبه بدون کاهش در بهره واکنش و فعالیت کاتالیستی قابل انجام می باشد.

استرهای آلیلی متنوعی از سیکلوهگزن های متفاوت (سیکلوپنتن $n = 1$ ، سیکلواکتن $n = 2$ و ۵ - سیکلواکتادیان) در شرایط بهینه یعنی ۱۵ میلی گرم نانو ذره مس (II) اکسید و در مجاورت ۱۰ میلی گرم از افزودنی SBA-15 در بازچرخانی حلال استون به دست آمد. جدول ۴ نشان می دهد که بهره و سرعت واکنش برای سوپسترای سیکلواکتن نسبت به سایر سیکلوهگزن ها کم تر می باشد.

SBA-15، MCM-41 و MS در شرایط گوناگون مورد استفاده قرار گرفت. استرهای آلیلی با بازده خوب در حلال استون و در مجاورت نانوکاتالیست مس اکسید در مدت زمان قابل قبولی ستر شدند. بهترین نتیجه‌های یعنی بازده ۹۰٪ در بازچرخانی استون در مدت زمان ۷/۵ ساعت در مجاورت نانوذره مس اکسید (۱۵ میلی‌گرم) و نانوحفره سیلیکاتی SBA-15 (۱۰ میلی‌گرم) برای سوسترای سیکلوهگزن به دست آمد.

قدردانی

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۲۲

با وجود اینکه نانوحفره‌های سیلیکاتی دارای ساختاری پیچیده می‌باشند برای توجیه اهمیت این نانوحفره‌ها به‌عنوان افزودنی، می‌توان به اتصال اتم‌های اکسیژن نانوحفرات به مس در کمپلکس ۶ یا ۷ مربوط دانست. که در واقع در مجاورت این افزودنی‌ها، کئوردینه شدن اتم‌های اکسیژن سطح نانو حفره به مس اکسید باعث قوی‌تر شدن خصلت الکترون‌دوستی مس و در نهایت حمله سریع‌تر و فعالیت بیش‌تر می‌شود. البته برای توجیه این که چرا SBA-15 نسبت به سایر نانو ذره‌ها بهتر عمل می‌کند می‌توان، به اندازه بزرگ حفره، حجم بزرگ حفره و... مربوط دانست، که البته درک علت اصلی این اثر مهم، در حال بررسی می‌باشد [۳۸، ۳۵].

نتیجه‌گیری

نانو ذره‌های مس (II) اکسید سنتز و در واکنش کاتالیستی اکسایش پیوند کربن-هیدروژن آلیلی سیکلوالفین‌ها در مجاورت افزودنی‌های

مراجع

- [1] Andrus M.B., Zhou Z., Highly Enantioselective Copper- Bisoxazoline-Catalyzed Allylic Oxidation of Cyclic Olefins with Tert-Butyl p-Nitroperbenzoate, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 8806-8807 (2002).
- [2] Kawasaki K.-i., Katsuki T., Enantioselective Allylic Oxidation of Cycloalkenes by Using Cu (II)-tris (Oxazoline) Complex as a Catalyst, *Tetrahedron*, **53**: 6337-6350 (1997).
- [3] Kharasch M., Sosnovsky G., Yang N., Reactions of t-Butyl Peresters. I. The Reaction of Peresters with Olefins¹, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**: 5819-5824 (1959).
- [4] Sekar G., DattaGupta A., Singh V.K., Asymmetric Kharasch Reaction: Catalytic Enantioselective Allylic Oxidation of Olefins Using Chiral Pyridine Bis (Diphenyloxazoline)- Copper Complexes and Tert-Butyl Perbenzoate, *J. Org. Chem.*, **63**: 2961-2967 (1998).
- [5] Francis M., Grant P., Low K., Weavers R., Diterpene Chemistry—VI: SeO₂/H₂O₂ Oxidations of Exocyclic Olefins, *Tetrahedron*, **32**: 95-101 (1976).
- [6] Iwaoka M., Tomoda S., Catalytic Conversion of Alkenes into Allylic Ethers and Esters Using Diselenides Having Internal Tertiary Amines, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*: 1165-1167 (1992).
- [7] Rapoport H., Bhalerao U.T., Stereochemistry of Allylic Oxidation with Selenium Dioxide. Stereospecific Oxidation of Gem-Dimethyl Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**: 4835-4840 (1971).
- [8] Singleton D.A., Hang C., Isotope Effects and the Mechanism of Allylic Hydroxylation of Alkenes with Selenium Dioxide, *J. Org. Chem.*, **65**: 7554-7560 (2000).
- [9] Wiberg K.B., Nielsen S.D., Some Observations on Allylic Oxidation, *J. Org. Chem.*, **29**: 3353-3361 (1964).
- [10] El-Qisiari A.K., Qaseer H.A., Henry P.M., An air Oxidizable Bimetallic Palladium (II) Catalyst for Asymmetric Allylic Oxidation of Olefins in Acetic Acid, *Tetrahedron Lett.*, **43**: 4229-4231 (2002).

- [11] Jia C., Müller P., Mimoun H., Palladium-Catalyzed Allylic Acetoxylation of Olefins Using Hydrogen Peroxide as Oxidant, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **101**: 127-136 (1995).
- [12] Moiseev I., Vargaftik M., Allylic Oxidation of Alkenes with Palladium Catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, **248**: 2381-2391 (2004).
- [13] Dauben W.G., Lorber M. E., Fullerton D. S., Allylic Oxidation of Olefins with Chromium Trioxide Pyridine Complex, *J. Org. Chem.*, **34**: 3587-3592 (1969).
- [14] Müller P., Khoi T.T., Allylic Oxidation with Chromium (VI), *Tetrahedron Lett.*, **18**: 1939-1942 (1977).
- [15] Hirano M., Nakamura K., Morimoto T., Oxidation by Cobalt (III) Acetate. Part 3. Allylic Oxidation of Various Olefins in Acetic Acid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, 817-820 (1981).
- [16] Punniyamurthy T., Iqbal J., Cobalt Catalysed Allylic and Benzylic Oxidations with Dioxxygen in the Presence of Ethyl 2-Oxocyclopentanecarboxylate, *Tetrahedron Lett.*, **35**: 4003-4006 (1994).
- [17] Morimoto T., Machida T., Hirano M., Zhung X., Allylic Oxidation of Olefins by Cobalt (III), Manganese (III), and Cerium (IV) Acetates in Acetic Acid in the Presence of Sodium Bromide, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, 909-913 (1988).
- [18] Gilmore J., Mellor J., Oxidation of Olefins by Manganese (III) Acetate to Give Allylic Acetates, *J. Chem. Soc. C*, 2355-2357 (1971).
- [19] Minisci F., Galli R., Reactivity of Hydroxy and Alkoxy Radicals in Presence of Olefins and Oxidation-Reduction Systems. Introduction of Azido, Chloro and Acyloxy Groups in Allylic Position and Azido-Chlorination of Olefins, *Tetrahedron Lett.*, **4**: 357-360 (1963).
- [20] Baldwin J., Swallow J., Catalytic Oxidation of Olefins via an Allyl Radical, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**: 601-602 (1969).
- [21] Morvillo A., Bressan M., Catalytic Air-Oxidation Reactions Promoted by Cationic Complexes of Rhodium (I): Competitive Ketonization, Allylic Oxidation and Epoxidation of Olefins, *J. Mol. Catal.*, **37**: 63-74 (1986).
- [22] Uemura S., Patil S.R., Rhodium (II) Acetate: an Effective Homogeneous Catalyst for Selective Allylic Oxidation and Carbon-Carbon Bond Fission of Olefins, *Chem. Lett.*, **11**: 1743-1746 (1982).
- [23] Hayes R., Wallace T.W., A simple Route to Methyl 5S-(Benzoyloxy)-6-Oxoheptanoate, A Key Intermediate in Leukotriene Synthesis, *Tetrahedron Lett.*, **31**: 3355-3356 (1990).
- [24] Ficini J., d'Angelo J., Une Nouvelle Voie D'accès à L'acide (\pm) Chrysanthemique Trans, *Tetrahedron Lett.*, **17**: 2441-2444 (1976).
- [25] Alvarez E., Diaz M. T., Perez R., Ravelo J. L., Regueiro A., Vera J. A., Zurita D., Martin J. D., Simple Designs for the Construction of Complex Trans-Fused Polyether Toxin Frameworks. A Linear Strategy Based on Entropically Favored Oxirane Ring Enlargement in Epoxycycloalkenes Followed by Carbon-Carbon or Carbon-Oxygen Bond-Forming Cyclizations, *J. Org. Chem.*, **59**: 2848-2876 (1994).
- [26] Corey E., Lee J., Enantioselective Total Synthesis of Oleanolic Acid, Erythrodiol, Beta.-Amyrin, and Other Pentacyclic Triterpenes from a Common Intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**: 8873-8874 (1993).

- [27] García-Cabeza A.L., Marín-Barrios R., Moreno-Dorado F.J., Ortega M. J., Massanet G. M., Guerra F.M., Allylic Oxidation of Alkenes Catalyzed by a Copper–Aluminum Mixed Oxide, *Org. Lett.*, **16**: 1598-1601 (2014).
- [28] Hartwig J.F., Larsen M. A., Undirected, Homogeneous C–H Bond Functionalization: Challenges And Opportunities, *ACS Cent. Sci.*, **2**: 281-292 (2016)
- [29] Shi E., Shao Y., Chen S., Hu H., Liu Z., Zhang J., Wan X., Tetrabutylammonium Iodide Catalyzed Synthesis of Allylic Ester with tert-Butyl Hydroperoxide as an Oxidant, *Org. Lett.*, **14**: 3384-3387 (2012).
- [30] Tran B.L., Driess M., Hartwig J.F., Copper-Catalyzed Oxidative Dehydrogenative Carboxylation of Unactivated Alkanes to Allylic Esters Via Alkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**: 17292-17301 (2014).
- [31] Wang C.-Y., Song R.-J., Wei W.-T., Fan J.-H., Li J.-H., Copper-Catalyzed Oxidative Coupling of Acids with Alkanes Involving Dehydrogenation: Facile Access to Allylic Esters and Alkylalkenes, *Chem. Commun.*, **51**: 2361-2363 (2015).
- [32] Hong Z.-s., Cao Y., Deng J.-f., A Convenient Alcohothermal Approach for Low Temperature Synthesis of CuO Nanoparticles, *Mater. Lett.*, **52**: 34-38 (2002).
- [33] Kumar D., Schumacher K., von Hohenesche C.d.F., Grün M., Unger K., MCM-41, MCM-48 and Related Mesoporous Adsorbents: Their Synthesis and Characterisation, *Colloids Surf. A*, **187**: 109-116 (2001).
- [34] Samadi S., Jadidi K., Khanmohammadi B., Tavakoli N., Heterogenization of Chiral Mono Oxazoline Ligands by Grafting onto Mesoporous Silica MCM-41 and Their Application in Copper-Catalyzed Asymmetric Allylic Oxidation of Cyclic Olefins, *J. Catal.*, **340**: 344-353 (2016).
- [35] Samadi S., Nazari S., Arvinnezhad H., Jadidi K., Notash B., A Significant Improvement in Enantioselectivity, Yield, and Reactivity for the Copper-bi-o-Tolyl Bisoxazoline-Catalyzed Asymmetric Allylic Oxidation of Cyclic Olefins Using Recoverable SBA-15 Mesoporous Silica Material, *Tetrahedron*, **69**: 6679-6686 (2013).
- [36] Samadi S., Ashouri A., Ghambarian M., Use of CuO Encapsulated in Mesoporous Silica SBA-15 as a Recycled Catalyst for Allylic C–H Bond Oxidation of Cyclic Olefins at Room Temperature, *RSC Advances*, **7**: 19330-19337 (2017).
- [37] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F. Stucky G.D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **279**: 548-552 (1998).
- [38] Samadi S., Jadidi K., Notash B., Chiral Bisoxazoline Ligands with a Biphenyl Backbone: Development and Application in Catalytic Asymmetric Allylic Oxidation of Cycloolefins, *Tetrahedron: Asymmetry*, **24**: 269-277 (2013).
- [39] Mayoral J.A., Rodríguez-Rodríguez S., Salvatella L., Theoretical Insights into Enantioselective Catalysis: The Mechanism of the Kharasch–Sosnovsky Reaction, *Chem. Eur. J.*, **14**: 9274-9285 (2008).
- [40] Beckwith A. L., Zavitsas A. A., Allylic Oxidations by Peroxy Esters Catalyzed by Copper Salts. The Potential for Stereoselective Syntheses, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**: 8230-8234 (1986).