



اکسایش گزینشی الکل‌های بنزیلیک به آلدهید با استفاده از چارچوب فلز-آلی نانومتخلخل پورفیرین دار در شرایط ملایم

محدثه اکبریان، اسماعیل سنجولی*، علیرضا اویسی و صبا دلیران

گروه شیمی، دانشگاه زابل، زابل، ایران

چکیده: در سال‌های اخیر، ساختارهای متخلخل چارچوب‌های فلز-آلی (MOF)، بنابه ویژگی‌های منحصر به فرد خود مانند مساحت سطح ویژه بالا، تخلخل بسیار بالا، پایداری شیمیایی-گرمایی بالا، قابلیت پیش بینی و تنظیم ساختار و خواص قبل از سنتز، توجه محققین زیادی را در بخش‌های مختلف صنعتی و دانشگاهی به خود جلب کرده است. در پژوهش حاضر، یک چارچوب فلز-آلی بر پایه‌ی پورفیرین آهن و گره‌های اکسیژن-آهن (PCN-600(Fe))، تحت شرایط سنتزی سولوترمال ساخته شد و فعالیت کاتالیزوری آن به عنوان یک کاتالیست ناهمگن برای اکسیداسیون اکسایشی بنزیل الکل‌ها به بنزآلدهیدها مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست مورد نظر با استفاده از روش‌های مختلفی مانند طیف‌بینی فروسرخ با تبدیل فوریه (IR-FT)، دستگاه الگوی پراش پرتو ایکس (PXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) شناسایی شد. برای نخستین بار با استفاده از این کاتالیست، بنزیل الکل‌ها بدون هیچ ماده افزودنی و تحت شرایط بدون حلال به آلدهیدهای مربوطه بصورت گزینشی با بازده عالی اکسید می‌شوند. فرآورده‌ها با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و دستگاه کروماتوگرافی گازی-جرمی (MS-GC) شناسایی شدند. نتایج نشان می‌دهند که MOF مورد استفاده دارای فعالیت کاتالیستی خوبی نسبت به دیگر کاتالیست‌های گزارش شده است و تا چندین بار قابلیت بازیابی در واکنش را دارد.

واژگان کلیدی: مواد نانومتخلخل، چارچوب فلز-آلی، PCN-600(Fe)، سولوترمال، کاتالیست، اکسایش

*esmael_sanchooli@uoz.ac.ir

به وجود می‌آورد [۱]. تنوع بسیار زیاد این ترکیبات از تنوع در نوع لیگاند و فلز ناشی می‌شود. این چارچوب‌ها قابلیت طراحی بی نظیری دارند. به راحتی می‌توان با تغییر لیگاند یا فلز مرکزی، خواص فیزیکی، شیمیایی و اندازه‌ی حفره‌های آن‌ها را تغییر داد. گفتنی است که این ساختارها انعطاف‌پذیری و مساحت سطح بالایی نسبت به دیگر مواد متخلخل از جمله زئولیت‌ها و سیلیکاها را دارند. در دهه ۱۹۹۰، رابسون و هاسکینز، یک ماده‌ی متخلخل جدید با چارچوب هیبرید آلی-معدنی در زمینه‌ی

۱- مقدمه

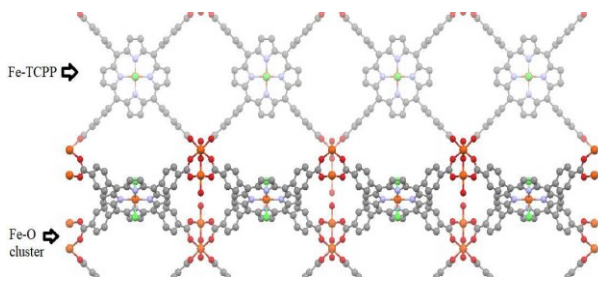
چارچوب‌های فلز-آلی مواد جامد بلوری دوبعدی یا سه بعدی، متخلخل (بیش از ۹۰ درصد حجم خالی) و دارای مساحت سطح بسیار زیاد (بیش از ۶۰۰۰ مترمربع بر گرم) می‌باشند که در نتیجه‌ی پیوندهای کئوردیناسیونی بین یون‌های فلزی (گره‌ها) و پیوند دهنده‌های آلی تشکیل می‌شوند [۲-۳]. اتصال لیگاند به فلز، حفره‌ای با شکلی معین مانند کره یا شش/هشت‌وجهی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۲/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۴

تابستان ۱۴۰۳ | شماره ۲ | سال یازدهم



شکل ۱- ساختار چارچوب فلز-آلی PCN-600(Fe)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد شامل ۴-متیل فرمیل بنزوات، پروپیونیک اسید، پیرول، دی‌متیل فرماید، متانول، تتراهیدرو فوران، اتیل استات، اتانول، استون، تری فلوئور استیک اسید، سدیم استات، آهن (II) کلرید، آهن (III) نترات و مشتقات بنزیل الکل هستند. همه این مواد از شرکت مرک (Merck) آلمان یا سیگما-آلدریج تهیه شده‌اند. طیف FT-IR ترکیبات به وسیله اسپکتروفوتومتر TENSOR 27 ساخت شرکت BRUKER کشور آلمان و با استفاده از قرص KBr به دست آمده است. دستگاه سانتریفوژ مدل ۵۸۱۰ اپندرف (آلمان) برای جداسازی و شستشوی محصولات استفاده شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDX) مدل MIRA3 و ساخت کشور چک و دستگاه الگوی پراش پرتو ایکس PXRD مدل x'pert pro MPD ساخت کشور هلند جهت آنالیز و تعیین ساختار استفاده شدند.

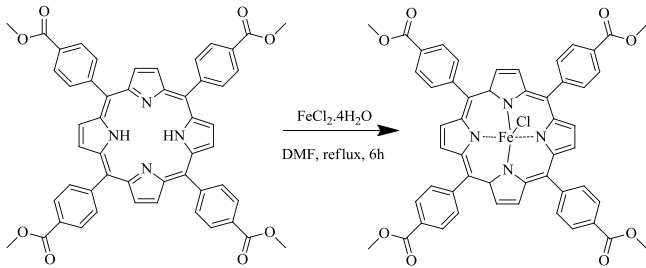
پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) تعیین شد. از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل VARIAN CP-3800 ساخت آمریکا که مجهز به دریچه تزریق از نوع split/splitless و ستون کاپیلاری CP-VF-5ms (۳۰m × ۰/۲۵mm) با ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵μm و آشکارساز طیف سنجی جرمی (MS) مدل SATURN 2000 استفاده شد.

۲-۲- سنتز چارچوب فلز-آلی PCN-600(Fe)

۲-۲-۱- تهیه ۵،۱۰،۱۵،۲۰-تتراکسیس(۴-متوکسی کربونیل فنیل)پورفیرین (TPP-COOMe)

مواد متخلخل گزارش کردند (رفرنس). همچنین یاغی و اوکیفه در سال ۱۹۹۶ پیشنهاد دادند که MOF ها از فلز یا گره‌های فلزی کئوردینه شده به مولکول های آلی تشکیل می شوند [۴]. در بین اتصال دهنده‌های آلی، لیگاندهای پورفیرینی کاربرد خیلی زیادی دارند و به عنوان پیش سازهای هم، سیتوکروم، رنگدانه، آنزیم‌های فعال ردوکس، تحویل داروی ضد سرطان و ذخیره سازی لیتیم به کار رفته‌اند [۵]. برای چارچوب‌های فلز-آلی کاربردهایی مانند ذخیره و جداسازی گاز [۶-۹]، جذب بخار [۱۰-۱۲]، کاربردهای زیست پزشکی [۱۳-۱۵]، سنجش شیمیایی [۱۶ و ۱۷]، هدایت الکترونیکی و یونی [۱۸ و ۱۹]، کاتالیست [۲۰-۲۸] و ... گزارش شده است. (شکل ۱) یک چارچوب فلز-آلی پورفیرینی بر پایه آهن است که دارای مساحت سطح ویژه (BET) بیش از ۲۰۰۰ مترمربع بر گرم بوده و دارای کانال‌های شش وجهی با قطر ۱/۳ نانومتر است. این MOF از گره های معدنی $(\text{OOC})\text{O}_2\text{Fe}$ و اتصال دهنده آلی آهن (III) تتراکربوکسیلات پورفیرین تشکیل شده است. PCN-600(Fe) دارای پایداری شیمیایی بالایی در محلول‌های اسیدی و بازی است [۲۹ و ۳۰].

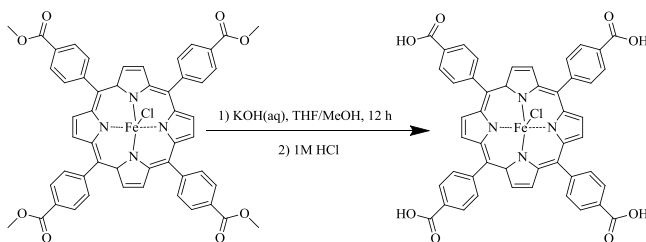
اکسایش انتخابی الکل‌های نوع اول به آلدئیدها به علت تقاضای وسیع آلدئیدها در واکنش‌های آلی و صنعت یکی از مهمترین واکنش‌ها است [۳۱-۳۳]. آلدئیدها حد واسطه‌های بسیار مهمی برای سنتز ترکیب‌های آلی مهم هستند. مطالعاتی در زمینه تبدیل بنزیل الکل‌ها به بنزالدهید با استفاده از کاتالیست‌های BiOCl پلاسمونیک [۳۴]، Pd/Al ، MnOx [۳۵]، $\text{Au}/\text{TiO-Pd}$ [۳۶]، $\text{perlite}/\text{O}_2\text{V}$ [۳۷] و با استفاده از کاتالیست های متخلخل [۳۸-۴۰] گزارش شده است. روش‌های گزارش شده دارای برخی معایب مانند استفاده از فلزات گرانبها، مقدار زیاد کاتالیست، افزودنی‌های شیمیایی و مدت زمان طولانی واکنش یا گزینش پذیری ضعیف هستند. در این مطالعه چارچوب فلز-آلی PCN-600 برای نخستین بار به عنوان یک کاتالیست ناهمگن بسیار فعال برای اکسایش هوازی و تبدیل گزینشی بنزیل الکل‌ها به بنزالدهیدها در شرایط بدون حلال و سبز بدون استفاده از هیچ ماده شیمیایی افزودنی استفاده شد. گفتنی است که کاتالیست مورد نظر قابلیت استفاده تا چندین بار در واکنش بدون کاهش در فعالیت را دارد.



شکل ۳- تهیه‌ی (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس ۴-متوکسی کربنیل فنیل) پورفیرینات آهن (III) کلرید (Fe-TPPCOOMe)

۲-۲-۳- تهیه‌ی (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس ۴-کربوکسی فنیل) پورفیرینات آهن (III) کلرید (Fe-TCPP)

۷۵۰ میلی گرم از استر به دست آمده در مرحله قبل را در مخلوط ۲۵ میلی لیتر تتراهیدروفوران و ۲۵ میلی لیتر متانول حل کرده و سپس محلول حاوی پتاسیم هیدروکسید (۴۶/۹۵ میلی مول، ۲/۶۳ گرم) حل شده در آب به آن افزوده می‌شود. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت تحت رفلاکس همزده می‌شود. پس از سرد شدن مخلوط تا دمای اتاق، حلال‌های واکنش (متانول و تتراهیدروفوران) پرانده شد و به مخلوط واکنش آب افزوده می‌شود. محلول با اسید کلریدریک ۱ مولار اسیدی می‌شود. رسوب‌های بدست آمده صاف و چندین بار با آب شستشو داده می‌شوند.

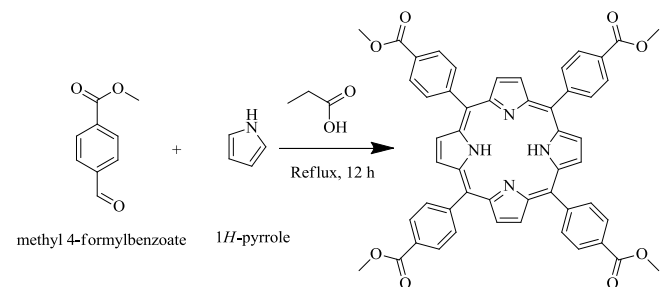


شکل ۴- تهیه‌ی (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس ۴-کربوکسی فنیل) پورفیرینات آهن (III) کلرید (TCPP-Fe)

۲-۲-۴- سنتز $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به عنوان پیش ماده سازنده گره چارچوب فلز-آلی (Fe) PCN-۶۰۰

آهن (III) نیترات ۹ آبه (۸ گرم) و سدیم استات (۱۱ گرم) به ۹ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد و در دمای اتاق هم زده شد.

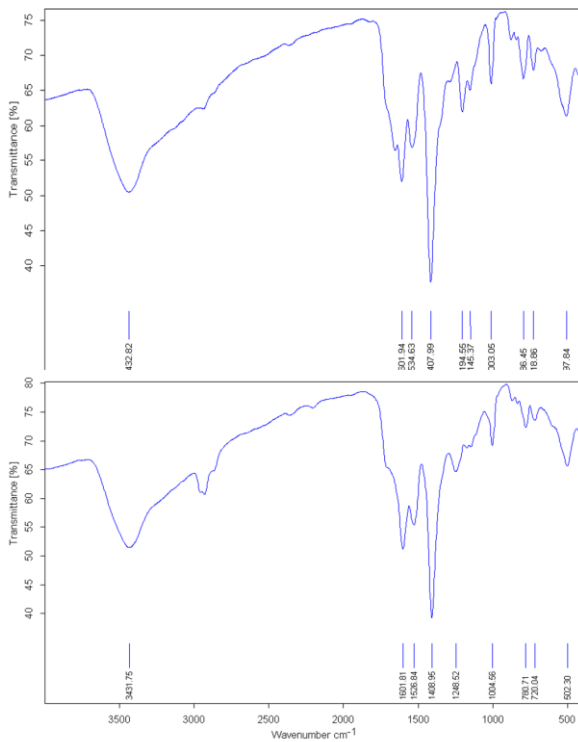
لیگاند آلی طی سه مرحله از مواد اولیه پیرول و ۴-فرمیل متیل برومات تهیه می‌شود. در یک بالن با حجم ۵۰۰ میلی لیتر، مقدار ۱۲۰ میلی لیتر پروپیونیک اسید ۴-متیل فرمیل بنزوات (۰/۰۴۲ مول/۶/۹ گرم) و سپس پیرول ۳ میلی لیتر (۰/۰۴۳ مول) به آهستگی به بالن افزوده می‌شود. مخلوط در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت در تاریکی و تحت رفلاکس قرار می‌گیرد. پس از سرد شدن ظرف واکنش، رسوب‌های بدست آمده صاف شده و با اتانول و متانول چندین بار شستشو داده می‌شوند.



شکل ۲- تهیه‌ی (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس ۴-متوکسی کربنیل فنیل) پورفیرین (COOMe-TPP)

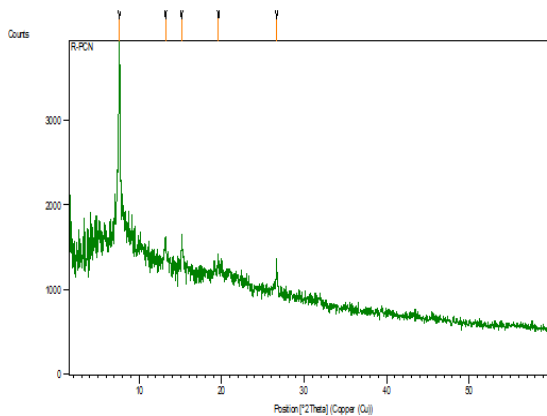
۲-۲-۲- تهیه‌ی (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس ۴-متوکسی کربنیل فنیل) پورفیرینات آهن (III) کلرید (Fe-TPPCOOMe)

محلول شامل TPPCOOMe (۱ میلی مول/۰/۸۴۵ میلی گرم) و آهن (II) کلرید چهارآبه (۱۲/۸ میلی مول) در ۱۰۰ میلی لیتر حلال دی متیل فرمامید به مدت ۶ ساعت تحت رفلاکس در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد. پس از سرد شدن مخلوط در دمای اتاق، ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. رسوب بدست آمده، صاف شده و دو بار با آب (۵۰ میلی لیتر) شسته شد. ماده جامد بدست آمده در کلروفرم حل شد و به دنبال آن سه بار با هیدروکلریک اسید (۱ مولار) و دو بار با آب شستشو داده شد. لایه آلی با سولفات منیزیم بی آب خشک شده و حلال پرانده شد تا بلورهای قهوه ای-بنفش بدست آید.



شکل ۵- طیف IR-FT مربوط به کاتالیست PCN-600(Fe) قبل (بالا) و پس از استفاده (پایین)

همچنین الگوی پراش پرتو ایکس چارچوب فلز-آلی PCN-600 سنتز شده در شکل ۶ نشان داد، الگوی PXRD با منابع گزارش شده مطابقت خوبی دارد [۴۱]، که نشان دهنده ساخت موفقیت آمیز آن می‌باشد. نوار اصلی و تیز در $2\theta \approx 7^\circ$ مربوطه به صفحه میلر ۲۰۱ است.



شکل ۶- آنالیز XRD مربوط به کاتالیست PCN-600(Fe)

چارچوب آلی- فلزی سنتز شده جهت تعیین شکل و تخمین اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت که نتایج مطلوبی مشاهده شد.

رسوبات صاف شده و یکبار توسط آب دیونیزه سرد شسته شد. سپس رسوبات در آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

۲-۲-۵- سنتز سولوترمال چارچوب فلز-آلی PCN-600(Fe)

[Fe(OOCCH)₃]₆·[O₂H₂OH] (۸۰ میلی گرم) به دست آمده از مرحله قبل، در ۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید در یک ظرف ۲۰ میلی لیتری توسط امواج فراصوت (۵ دقیقه) حل شد، به آن ۱۱ میلی لیتر دی متیل فرمامید حاوی ۸۰ میلی گرم Fe-TCPP تهیه شده و ۲/۴ میلی لیتر تری فلئوئوراستیک اسید افزوده شد. سپس به راکتوراتوکلایو منتقل شده و در آن با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می‌شود. سپس رسوبات بنفش رنگ جدا شده و با دی متیل فرمامید (۳ بار) و استون (۲ بار) شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در استون قرار گرفتند. پس از آن، رسوبات در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد (۱ ساعت) و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد (۱۲ ساعت) خشک شدند.

۲-۳- روش عمومی اکسایش الکل‌ها

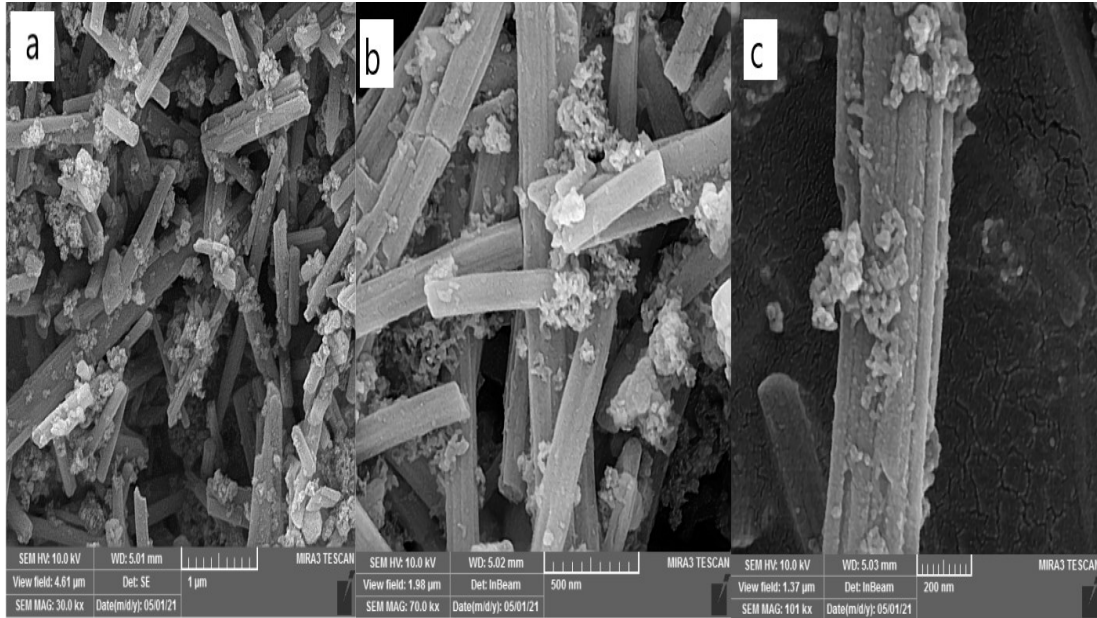
مقدار ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیست PCN-600(Fe) و مشتقات بنزین الکل (۰/۵ میلی مول) را در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط بدون حلال تحت واکنش قرار می‌دهیم. پیشرفت واکنش توسط TLC دنبال و همچنین، فرآورده‌های به دست آمده با دستگاه کروماتوگرافی گازی-جرمی (MS-GC) تایید شدند. پس از اتمام واکنش، کاتالیست از مخلوط واکنش جدا شده و چندین مرتبه با استون شستشو داده شده و پس از خشک شدن مجدد مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳- نتایج و بحث

برای مطالعه ساختار چارچوب فلز آلی سنتز شده از روش طیف‌بینی فروسرخ با تبدیل فوریه استفاده شد. در شناسایی کاتالیست با طیف IR-FT مربوط به ترکیب PCN-600(Fe)، نوارهای مشاهده شده در ناحیه‌های 1601 cm^{-1} و 1407 cm^{-1} به ترتیب، به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های کربوکسیلات نسبت داده می‌شوند و نوار مشاهده شده در ناحیه 786 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات آهن-نیتروژن درون حلقه پورفیرین است (شکل ۵).

حلال و گرمایی مختلف انجام شد. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.

شکل ۷، تصویر مربوط به PCN-۶۰۰-Fe را نشان می‌دهد. تصویر SEM، کریستال‌هایی با مورفولوژی میله‌ای شش ضلعی با عرض ۲۵۰-۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

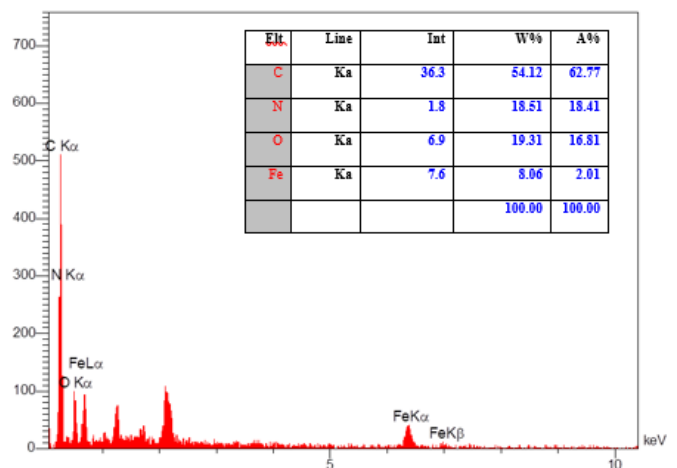


شکل ۷-تصاویر SEM مربوط به کاتالیست PCN-۶۰۰-Fe

کاتالیست، نوع حلال و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به داده های جدول ۱، به دلیل مصرف کم کاتالیست و دستیابی به بهترین بازده، بهترین شرایط شامل ۱۰ میلی گرم کاتالیست، دمای ۱۰۰ درجه و مدت زمان ۱۳ ساعت و شرایط بدون حلال با درصد تبدیل بیش از ۹۹ درصد و گزینش پذیری ۱۰۰ به بنزالدهید است (ردیف ۵).

پس از مراحل بهینه‌سازی، اکسایش مشتقات بنزیل الکل در شرایط بدون حلال و در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیست و در دمای ۱۰۰ درجه‌سانتی‌گراد انجام شد. پیشرفت واکنش چندین مرتبه توسط TLC در مخلوط اتیل استات و n-هگزان با نسبت ۳ به ۷ کنترل شد. پس از اتمام واکنش، کاتالیست توسط شرایط بهینه به‌دست آمده، مشتقات مختلف بنزیل الکل استفاده شدند که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. مشتقات دهنده و کشنده روی بازده و زمان واکنش اثر تقریباً مشابهی نشان می‌دهند. جهت اطمینان، محصولات به دست آمده به دستگاه

از تجزیه و تحلیل پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، PCN-۶۰۰-Fe در شکل ۸ حضور عناصر اصلی کربن (۵۴/۱۲ وزنی)، نیتروژن (۱۸/۵۱ درصد وزنی)، اکسیژن (۱۹/۳۱ درصد وزنی) و آهن (۸/۶ درصد وزنی) را در ساختار چارچوب تایید می‌کند.



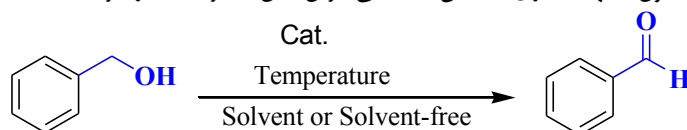
شکل ۸- آنالیز EDX مربوط به PCN-۶۰۰-Fe

نتایج حاصل از SEM, PXRD, FT-IR و EDX سنتز موفقیت آمیز ساختار PCN-۶۰۰-Fe را تأیید می‌کند.

پس از تهیه و شناسایی کاتالیست PCN-۶۰۰-Fe، برای بهینه‌سازی اکسایش کاتالیستی بنزیل الکل به بنزالدهید، مقدار

کروماتوگرافی گازی-جرمی (GC-MS) تزریق شد که بازده موفقیت آمیز مشتقات الکلها به آلدهید را نشان داد.

جدول ۱: بهینه سازی اکسایش کاتالیستی بنزیل الکل به بنزآلدهید در شرایط مختلف

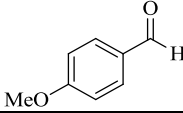
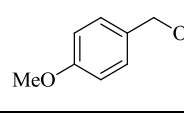
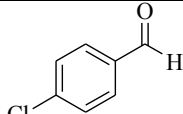
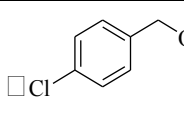
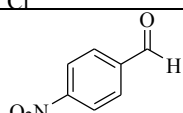
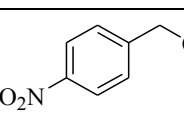


بازده (%)	حلال	دما (°C)	زمان (h)	میزان کاتالیست بر حسب (mg)	کاتالیست	ردیف
ناچیز	-	۱۰۰	۲۴	--	--	۱
۲۰	آب	۱۰۰	۱۳	۱۰	PCN-600(Fe)	۲
۶۰	استونیتریل	۱۰۰	۱۳	۱۰	PCN-600(Fe)	۳
۳۵	اتانول	۱۰۰	۱۳	۱۰	PCN-600(Fe)	۴
>۹۹	بدون حلال	۱۰۰	۱۳	۱۰	PCN-600(Fe)	۵
۸۱	بدون حلال	۸۰	۱۳	۱۰	PCN-600(Fe)	۶
>۹۸	بدون حلال	۱۰۰	۱۳	۲۰	PCN-600(Fe)	۷
۷۰	بدون حلال	۱۰۰	۱۳	۵	PCN-600(Fe)	۸

نتایج حاصل از مطالعه حاضر با سایر مطالعات مورد مقایسه قرار گرفت و برتری این کار را از لحاظ زمان، بازده و مقدار کاتالیست نسبت به بسیاری از کاتالیست های ارایه شده نشان داد (جدول ۳). همانطور که مشاهده می شود، کاتالیزگر و روش پیشنهادی دارای کارایی و مزیت بیشتری هستند. بیشتر روشها با مشکلاتی مانند بازده کم، زمان واکنش طولانی، کارایی کم کاتالیزگر، مصرف و یا هزینه بالای کاتالیست و عدم امکان استفاده مجدد از آن همراه هستند.

جدول ۲: تهیه مشتقات بنزیل الکل در حضور کاتالیست PCN-۶۰۰-Fe) و شرایط بدون حلال

بازده (%)	زمان (h)	محصولات	مشتقات	ردیف
>۹۹	۱۳			۱
>۹۹	۱۳/۵			۲
>۹۹	۱۵			۳

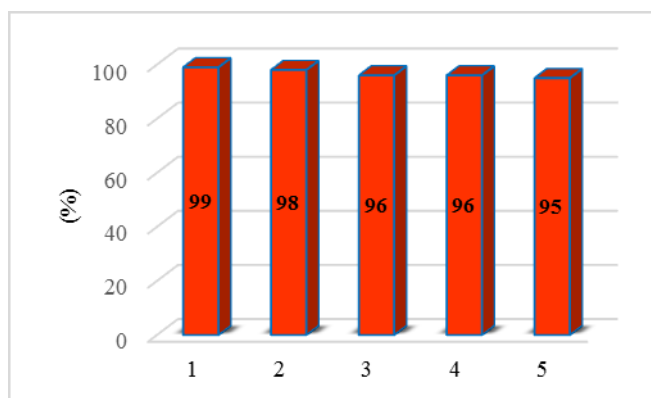
>99	16			4
>99	14			5
>98	13			6

جدول ۳: مقایسه فعالیت کاتالیستی PCN-600 (Fe) با کاتالیستهای گزارش شده برای واکنش اکسایشی بنزیل الکل به بنزالدهید

ردیف	کاتالیست (mg)	مواد اولیه، حلال، پایه، کمک کاتالیست، اکسیدان	زمان (h) / دما (°C)	منبع نور	تبدیل (%)	گزینش پذیری (%)	منابع
۱	Pt/PCN-224 (Zn) (20 mg)	الکل (۲۰ میکرومول)، آب، اکسیژن (۱ اتمسفر)	50 / دمای محیط min	نور مرئی ($\lambda > 400$ nm, 100 mW/cm ²)	>99	100	[42]
۲	Cu-nanowire@Quasi-MOF (20 mg)	بنزیل الکل (۱ میلی مول)، استونیتریل، تری اتیل آمین، اکسیژن (۱ اتمسفر)	90/5	-	62/8	98/8	[38]
۳	UiO-66-NH ₂ (100 mg)	بنزیل الکل (۲ میلی مول)، استونیتریل، اکسیژن (۱ اتمسفر)	26/12	لامپ زنون ۳۰۰ وات و فیلتر میان گذر ۴۲۰-۴۵۰ نانومتر	11/1	100	[43]
۴	Ce-UiO-66-NH ₂ (20 mg)	بنزیل الکل (۰/۱ میلی مول)، بنزوتتری فلورید، اکسیژن (۱ اتمسفر)	30/24	لامپ زنون ۳۰۰ وات با یک قطع کن لامپ فرابنفش (> 400 nm)	<8	100	[44]
۵	Ir/TiO ₂ -p (300 mg)	بنزیل الکل (۰/۳ مول)، بدون حلال،	60/6	-	28/6	82	[36]
۶	QUI-MIL-125 (Ti) (30 mg)	بنزیل الکل (۰/۳ مول)، استونیتریل، اکسیژن (۱ اتمسفر)	40 / دمای محیط	لامپ LED، 420-780 nm	88	>99	[45]
۷	ZnTi-LDHs (20 mg)	بنزیل الکل (۰/۱ میلی مول)، بنزوتتری فلوراید (۱/۵ میلی لیتر)، اکسیژن (۱ اتمسفر)	25/4	نور مرئی ($\lambda \geq 400$ nm)	38/8	>99	[46]
۸	MnOx/Pd/Al ₂ O ₃ (100 mg)	بنزیل الکل (۱ میلی لیتر)، اکسیژن (۲۰ میلی لیتر در دقیقه)	120/4	-	84/72	90/34	[34]
۹	Cr-PCN-600 (20 mg)	بنزیل الکل (۱ میلی مول)، استونیتریل، اکسیژن (۱ اتمسفر)	32/36	لامپ LED (> 420 nm)	>99	100	[40]
۱۰	Au-BiOCl-OV (50 mg)	الکل (۰/۵ میلی مول)، استونیتریل (۱۰ میلی لیتر)، اکسیژن	25/8	لامپ زنون ۳۰۰ وات ۴۲۰ nm	75/6	>99	[35]
۱۱	PCN-600 (Fe) (10 mg)	الکل (۰/۵ میلی مول)	100/13	-	>99	>99	این کار

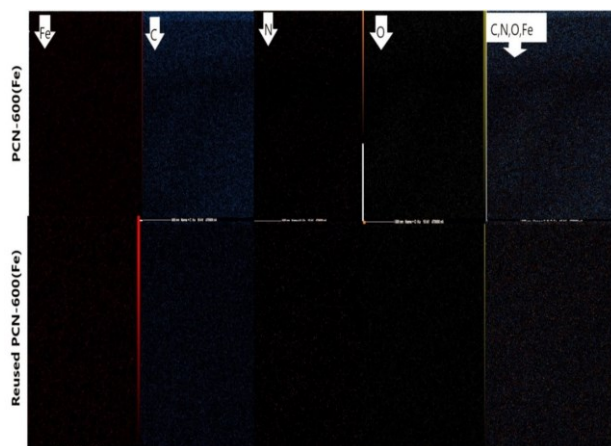
۴- بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیست PCN-600(Fe)

در این مرحله کاتالیست استفاده شده در واکنش، پس از جداسازی از مخلوط واکنش چند مرتبه به وسیله حلال استون شستشو داده شد و در آن خشک شد. کاتالیست جدا شده تا سه مرتبه مورد استفاده قرار گرفت و فعالیت کاتالیستی خود را به خوبی حفظ نمود. نتایج حاصل از سه بار استفاده کاتالیست در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹- استفاده از کاتالیست تا پنج مرتبه

ساختار کاتالیست استفاده شده پس از سه بار استفاده توسط تصویربرداری عنصری EDX تأیید کرد که همه عناصر به طور همگن در کل چارچوب توزیع شده‌اند و پس از استفاده در واکنش هم ساختار MOF حفظ می‌شود (شکل ۱۰). همچنین طیف فرورسرخ کاتالیست بازیابی شده شبیه طیف کاتالیست اولیه است (شکل ۵).



شکل ۱۰- تصویربرداری EDX مربوط به کاتالیست PCN-600(Fe) و کاتالیست سه بار استفاده شده

۵- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک چارچوب فلز-آلی نانومتخلخل PCN-600(Fe) میله ای شکل با عرض حدود ۲۵۰-۵۰ نانومتر تهیه و شناسایی شد. این MOF از بخش معدنی $Fe_3O(OOC)_6$ و اتصال دهنده آلی آهن (III) تتراکربوکسیلات پورفیرین تشکیل شده است. این ساختار برای نخستین بار به عنوان یک کاتالیست ناهمگن بسیار فعال برای اکسایش هوازی گزینشی بنزیل الکل‌ها به بنزالدهیدهای مربوطه استفاده شد. مزایای اصلی این کار شرایط بدون حلال، راندمان بالا، عدم استفاده از مواد افزودنی یا اکسیدکننده های شیمیایی و عدم تولید محصول جانبی است. افزون بر آن MOF سنتزی حداقل سه بار بدون از دست دادن فعالیت کاتالیستی و یکپارچگی ساختاری قابلیت استفاده مجدد در این واکنش را دارد. گفتنی است که فعالیت کاتالیست مورد نظر نیز نسبت به کاتالیست های گزارش شده برتری دارد.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه زابل جهت حمایت مالی این کار تشکر می‌کنند (IR-UOZ-GR-4188).

مراجع

- Collins CS, Sun D, Liu W, Zuo JL, Zhou HC. Reaction-condition-controlled formation of secondary-building-units in three cadmium metal-organic frameworks with an orthogonal tetrakis (tetrazolate) ligand. *Journal of Molecular Structure*. 2008 Nov 12;890(1-3):163-9. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.04.038>
- Bavykina A, Kolobov N, Khan IS, Bau JA, Ramirez A, Gascon J. Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: recent progress, new trends, and future perspectives. *Chemical reviews*. 2020 Mar 30;120(16):8468-535. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00685>.
- McGuire CV, Forgan RS. The surface chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical communications*. 2015;51(25):5199-217. <https://doi.org/10.1039/C4CC04458D>.

12. Diercks CS, Yaghi OM. The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science*. 2017 Mar 3;355(6328):eaal1585. <https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.aal1585>.
13. Horcajada P, Chalati T, Serre C, Gillet B, Sebrie C, Baati T, Eubank JF, Heurtaux D, Clayette P, Kreuz C, Chang JS. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature materials*. 2010 Feb;9(2):172-8. <https://doi.org/10.1038/nmat2608>.
14. Allendorf MD, Houk RJ, Andruszkiewicz L, Talin AA, Pikarsky J, Choudhury A, Gall KA, Hesketh PJ. Stress-induced chemical detection using flexible metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*. 2008 Nov 5;130(44):14404-5. <https://doi.org/10.1021/ja805235k>.
15. Zhu W, Guo J, Amini S, Ju Y, Agola JO, Zimpel A, Shang J, Nouredine A, Caruso F, Wuttke S, Croissant JG. SupraCells: living mammalian cells protected within functional modular nanoparticle-based exoskeletons. *Advanced Materials*. 2019 Jun;31(25):1900545. <https://doi.org/10.1002/adma.201900545>.
16. Venkatesh MR, Sachdeva S, El Mansouri B, Wei J, Bossche A, Bosma D, de Smet LC, Sudhölter EJ, Zhang GQ. A low-power MEMS IDE capacitor with integrated microhotplate: application as methanol sensor using a metal-organic framework coating as affinity layer. *Sensors*. 2019 Feb 20;19(4):888. <https://doi.org/10.3390/s19040888>.
17. Wang Y, Liu D, Yin J, Shang Y, Du J, Kang Z, Wang R, Chen Y, Sun D, Jiang J. An ultrafast responsive NO₂ gas sensor based on a hydrogen-bonded organic framework material. *Chemical Communications*. 2020;56(5):703-6. <https://doi.org/10.1039/C9CC09171H>.
18. Miner EM, Park SS, Dincă M. High Li⁺ and Mg²⁺ conductivity in a Cu-Azolate metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*. 2019 Feb 18;141(10):4422-7. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13418>.
19. Wang Z, Tan R, Wang H, Yang L, Hu J, Chen H, Pan F. A metal-organic-framework-based
4. Yaghi OM, Li H, Groy TL. Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid. *Journal of the American Chemical Society*. 1996 Sep 25;118(38):9096-101. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja960746q>.
5. Horcajada P, Gref R, Baati T, Allan PK, Maurin G, Couvreur P, Férey G, Morris RE, Serre C. Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews*. 2012 Feb 8;112(2):1232-68. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>
6. Emam HE, Abdelhameed RM, Ahmed HB. Adsorptive performance of MOFs and MOF containing composites for clean energy and safe environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020 Oct 1;8(5):104386. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104386>.
7. Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *nature*. 1999 Nov 18;402(6759):276-9. <https://doi.org/10.1038/46248>.
8. Yang H, Orefuwa S, Goudy A. Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ for hydrogen storage. *Microporous and mesoporous materials*. 2011 Aug 1;143(1):37-45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.003>.
9. Smith GL, Eyley JE, Han X, Zhang X, Li J, Jacques NM, Godfrey HG, Argent SP, McCormick McPherson LJ, Teat SJ, Cheng Y. Reversible coordinative binding and separation of sulfur dioxide in a robust metal-organic framework with open copper sites. *Nature materials*. 2019 Dec;18(12):1358-65. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0495-0>
10. Henschel A, Senkovska I, Kaskel S. Liquid-phase adsorption on metal-organic frameworks. *Adsorption*. 2011 Feb;17:219-26. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9317-z>
11. Henninger SK, Habib HA, Janiak C. MOFs as adsorbents for low temperature heating and cooling applications. *Journal of the American Chemical Society*. 2009 Mar 4;131(8):2776-7. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja808444z>.

- <https://doi.org/10.1039/D1CS00976A>
26. Kecheng W, Dawei F, Tian-Fu L, Jie S, Shuai Y, Ying-Pin C, Mathieu B, Xiaodong Z, Hong-Cai Z. A Series of Highly Stable Mesoporous Metalloporphyrin Fe-MOFs. *Journal of the American Chemical Society*. 2014 Sep 10; 136, (40), 13983–13986.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja507269n>.
 27. Akbarian M, Sanchooli E, Oveisi AR, Daliran S. Choline chloride-coated UiO-66-Urea MOF: A novel multifunctional heterogeneous catalyst for efficient one-pot three-component synthesis of 2-amino-4H-chromenes. *Journal of Molecular Liquids*. 2021 Mar 1;325:115228.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115228>.
 28. Lee S, Xie H, Chen Z, Mian MR, Gómez-Torres A, Syed ZH, Reischauer S, Chapman KW, Delferro M, Farha OK. Metal–Organic Frameworks as a Tunable Platform to Deconvolute Stereoelectronic Effects on the Catalytic Activity of Thioanisole Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. 2024 Jan 31; 46(6):3955–3962.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c11809>.
 29. Wang K, Feng D, Liu TF, Su J, Yuan S, Chen YP, Bosch M, Zou X, Zhou HC. A series of highly stable mesoporous metalloporphyrin Fe-MOFs. *Journal of the American Chemical Society*. 2014 Oct 8;136(40):13983-6.
<https://doi.org/10.1021/ja507269n>.
 30. Wang JH, Zhang Y, Li M, Yan S, Li D, Zhang XM. Solvent - Assisted Metal Metathesis: A Highly Efficient and Versatile Route towards Synthetically Demanding Chromium Metal - Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017 Jun 1;56(23):6478-82.
<https://doi.org/10.1002/anie.201701217>.
 31. Santiago - Portillo A, Cabrero - Antonino M, Álvaro M, Navalón S, García H. Tuning the Microenvironment of Gold Nanoparticles Encapsulated within MIL - 101 (Cr) for the Selective Oxidation of Alcohols with O₂: Influence of the Amino Terephthalate Linker. *Chemistry—A European Journal*. 2019 Jul 11;25(39):9280-6.
<https://doi.org/10.1002/chem.201901361>.
 - electrolyte with nanowetted interfaces for high energy density solidstate lithium battery. *Advanced materials*. 2018 Jan;30(2):1704436.
<https://doi.org/10.1002/adma.201704436>.
 20. Sawaki T, Dewa T, Aoyama Y. Immobilization of soluble metal complexes with a hydrogen-bonded organic network as a supporter. A simple route to microporous solid Lewis acid catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 1998 Aug 26;120(33):8539-40.
<https://doi.org/10.1021/ja9743351>.
 21. Yamada YM, Maeda Y, Uozumi Y. Novel 3D Coordination Palladium– Network Complex: A Recyclable Catalyst for Suzuki Miyaura Reaction. *Organic letters*. 2006 Sep 14;8(19):4259-62.
<https://doi.org/10.1021/ol0615026>.
 22. Rasero-Almansa AM, Iglesias M, Sánchez F. Synthesis of bimetallic Zr (Ti)-naphthalendicarboxylate MOFs and their properties as Lewis acid catalysis. *RSC advances*. 2016;6(108):106790-7.23.
<https://doi.org/10.1039/C6RA23143H>.
 23. Osadchii DY, Olivos-Suarez AI, Szécsényi Á, Li G, Nasalevich MA, Dugulan IA, Crespo PS, Hensen EJ, Veber SL, Fedin MV, Sankar G. Isolated Fe sites in metal organic frameworks catalyze the direct conversion of methane to methanol. *ACS Catalysis*. 2018 May 10;8(6):5542-8.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00505>.
 24. Karamzadeh S, Sanchooli E, Oveisi AR, Daliran S, Luque R. Visible-LED-light-driven photocatalytic synthesis of N-heterocycles mediated by a polyoxometalate-containing mesoporous zirconium metal-organic framework. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022 Apr 1; 303:120815.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120815>.
 25. Daliran S, Oveisi AR, Peng Y, López-Magano A, Khajeh M, Mas-Ballesté R, Alemán J, Luque R, Garcia H. Metal–organic framework (MOF)-, covalent-organic framework (COF)-, and porous-organic polymers (POP)-catalyzed selective C–H bond activation and functionalization reactions. *Chemical Society Reviews*. 2022 Aug 8;51(18):7810-82.

39. Karimi B, Bigdeli A, Safari AA, Khorasani M, Vali H, Khodadadi Karimvand S. Aerobic oxidation of alcohols catalyzed by in situ generated gold nanoparticles inside the channels of periodic mesoporous organosilica with ionic liquid framework. *ACS Combinatorial Science*. 2020 Jan 16;22(2):70-9. <https://doi.org/10.1021/acscmbosci.9b00160>.
40. Oudi S, Oveisi AR, Daliran S, Khajeh M, Luque R, Sen U, Garcia H. Straightforward synthesis of a porous chromium-based porphyrinic metal-organic framework for visible-light triggered selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Applied Catalysis A: General*. 2021 Feb 5;611:117965. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117965>.
41. Moghaddam ZS, Kaykhahi M, Khajeh M, Oveisi AR. Application of an iron-based porphyrinic metal-organic framework for removal of warfarin from aqueous solutions. *Analytical Methods*. 2020;12(5):651-6. <https://doi.org/10.1039/C9AY01769K>.
42. Chen YZ, Wang ZU, Wang H, Lu J, Yu SH, Jiang HL. Singlet oxygen-engaged selective photo-oxidation over Pt nanocrystals/porphyrinic MOF: the roles of photothermal effect and Pt electronic state. *Journal of the American Chemical Society*. 2017 Feb 8;139(5):2035-44. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12074>.
43. Long J, Wang S, Ding Z, Wang S, Zhou Y, Huang L, Wang X. Amine-functionalized zirconium metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations. *Chemical Communications*. 2012;48(95):11656-8. <https://doi.org/10.1039/C2CC34620F>.
44. Qiu X, Zhu Y, Zhang X, Zhang Y, Menisa LT, Xia C, Liu S, Tang Z. Cerium-Based Metal-Organic Frameworks with UiO Architecture for Visible Light-Induced Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol. *Solar RRL*. 2020 Aug;4(8):1900449. <https://doi.org/10.1002/solr.201900449>.
32. X Wang X, Zhang X, Li P, Otake KI, Cui Y, Lyu J, Krzyaniak MD, Zhang Y, Li Z, Liu J, Buru CT. Vanadium catalyst on isostructural transition metal, lanthanide, and actinide based metal-organic frameworks for alcohol oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. 2019 May 14;141(20):8306-14. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02603>.
33. Khorramabadi-zad A, Daliran S, Oveisi AR. Aerial oxidation of bisnaphthols to spironaphthalenones by a recyclable magnetic core-shell nanoparticle-supported TEMPO catalyst. *Comptes Rendus Chimie*. 2013 Nov 1;16(11):972-6. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.02.002>.
34. Yang J, Cao K, Gong M, Shan B, Chen R. Atomically decorating of MnOx on palladium nanoparticles towards selective oxidation of benzyl alcohol with high yield. *Journal of catalysis*. 2020 Jun 1;386:60-9. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.029>.
35. Li H, Qin F, Yang Z, Cui X, Wang J, Zhang L. New reaction pathway induced by plasmon for selective benzyl alcohol oxidation on BiOCl possessing oxygen vacancies. *Journal of the American Chemical Society*. 2017 Mar 8;139(9):3513-21. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12850>.
36. Feng W, Wu G, Li L, Guan N. Solvent-free selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol over modified TiO₂. *Green Chemistry*. 2011;13(11):3265-72. <https://doi.org/10.1039/C1GC15595D>.
37. Kara GK, Rahimi J, Niksefat M, Taheri-Ledari R, Rabbani M, Maleki A. Preparation and characterization of perlite/V₂O₅ nano-spheres via a novel green method: applied for oxidation of benzyl alcohol derivatives. *Materials Chemistry and Physics*. 2020 Aug 1; 250:122991. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122991>.
38. Shen Y, Bao LW, Sun FZ, Hu TL. A novel Cu-nanowire@ Quasi-MOF via mild pyrolysis of a bimetal-MOF for the selective oxidation of benzyl alcohol in air. *Materials Chemistry Frontiers*. 2019;3(11):2363-73. <https://doi.org/10.1039/C9QM00277D>.

45. Wu Z, Huang X, Zheng H, Wang P, Hai G, Dong W, Wang G. Aromatic heterocycle-grafted NH₂-MIL-125 (Ti) via conjugated linker with enhanced photocatalytic activity for selective oxidation of alcohols under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018 May 1;224:479-87. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.034>.
46. Zou J, Wang Z, Guo W, Guo B, Yu Y, Wu L. Photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol over ZnTi-LDH: The effect of surface OH groups. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020 Jan 1;260:118185. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118185>.



Selective oxidation of benzylic alcohols to aldehyde using porphyrin-containing nanoporous metal-organic framework under green conditions

M.Akbarian, E. Sanchooli*, A.Oveisi and S.Daliran

Department of Chemistry, University of Zabol, Zabol, Iran

Abstract: In recent years, porous metal-organic frameworks (MOFs) have attracted much attention by researchers in various industrial and academic active areas due to their unique characteristics such as high specific surface area, high porosity, high chemical and thermal stability, predictable structures and tunable properties. In the present study, an iron-based porphyrinic MOF (PCN-600(Fe); PCN is porous coordination network) was prepared and used for the first time as an efficient heterogeneous catalyst for the selective oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes under solvent-free conditions. The nominal catalyst was characterized by using different techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction pattern (PXRD), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray energy dispersive (EDX). The products were identified by thin layer chromatography (TLC) and gas chromatography-mass chromatography (GC-MS). The results showed that the PCN-600(Fe) has good catalytic activity compared to other reported catalysts. The nominal solid can be recovered and reused several times without any significant change in the activity.

Keywords: Nanoporous materials, metal-organic framework, PCN-600(Fe), solvothermal, catalyst, oxidation