

# ساخت کمپلکس باز شیف مولیبدن تثبیت شده بر روی نانوذره های مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> و کاربرد آن به عنوان کاتالیست قابل بازیابی در واکنشهای اکسایشی

## سولفیدها به سولفوکسیدها

معصومه بلالی<sup>۱،۲</sup>، حسن کی پور<sup>۳\*</sup>، مجتبی باقرزاده<sup>۳</sup> و نرگس السادات موسوی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

<sup>۳</sup> دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۰/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۲/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۲۳

### چکیده

کمپلکس باز شیف مولیبدن (VI) تثبیت شده بر سطح نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، به عنوان یک کاتالیزور هتروژن موثر با فعالیت بالا سنتز شده است. نانوذرات حاصله به عنوان کاتالیزور در واکنشهای اکسایش انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها با استفاده از اکسید کننده اوره هیدروژن پراکسید استفاده گردید. کاتالیست سنتز شده نه تنها فعالیت کاتالیستی بالایی در واکنشهای اکسایشی نشان میدهد بلکه پایداری قابل ملاحظه‌ای در حلالهای آلی گوناگون دارد. این نانوکاتالیست، میتواند به راحتی توسط یک آهنربای خارجی از مخلوط واکنش بازیابی شده و چندین بار با بازده بالا استفاده گردد. کاتالیزور با تکنیکهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مغناطیس سنج نوسانی (VSM) و طیف شناسایی شد. **کلمات کلیدی:** نانوذرات مغناطیسی، کمپلکس مولیبدن، واکنش اکسایش سولفیدها.

### ۱- مقدمه

در چند سال گذشته پیشرفت‌ها در ساخت و کاربرد مواد مغناطیسی بسیار چشم‌گیر و شگرف بوده است. همچنین مواد نانو مغناطیس کاربردهای بسیاری در زمینه کاتالیزوری، آهن رباهای دائمی، حسگرها، هدایت هدفمند دارو، تشخیص و درمان پزشکی دارند. مشکلی که در جداسازی نانو ذرات با آن مواجه هستیم، این است که ذرات با اندازه کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر را به سختی میتوان با صاف کردن از مخلوط واکنش جدا کرد و نیاز به استفاده از ابر سانتریفوژهایی است که هزینه آنها زیاد می‌باشد [۱-۴]، جهت غلبه بر این نقطه ضعف می‌توان از نانو ذرات مغناطیسی استفاده کرد. سنتز نانو ذرات مغناطیسی با اندازه‌های کوچک، فعالیت بالا و جدا سازی آسان با یک آهن ربای خارجی از ویژگی‌های یک کاتالیزور ایده‌ال می‌باشد [۵-۸].

این روش سازگار با محیط زیست بوده، چون این کاتالیزورها مشکلات معمول ناشی از صاف کردن معمولی را نظیر از دست رفتن کاتالیزور، اکسید شدن کمپلکس‌های حساس و نیاز به استفاده از حلال‌های مختلف برای رسوب کردن کاتالیزور را نداشته و در نتیجه می‌توان ضایعات و هزینه‌ها را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش داد [۹-۱۴]. این نوع کاتالیزورها فعالیت بالایی را همراه با بازیافت راحت و جداسازی آسان و استفاده چندین باره در واکنش‌ها را نشان داده‌اند، که این موارد از دیدگاه پایداری و شیمی سبز قابل قبول می‌باشد. در بین این نانو ذرات  $Fe_3O_4$  به طور خاصی برای نانو کاتالیزورها به دلیل خواص ویژه از قبیل نسبت بالای سطح به حجم، سمی بودن پایین و سوپر مغناطیس بودن مورد توجه قرار گرفته است [۲۰-۱۵].

در این مقاله، روشی برای تثبیت کمپلکس مولیبدن (VI) روی نانوذرات مغناطیسی پوشانده شده با سیلیکا گزارش گردید. نانوذرات حاصله با روش‌های متفاوت شناسایی شده و به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های اکسایش انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها با استفاده از اکسید کننده اوره هیدروژن پراکسید استفاده گردید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

نمک  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ،  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، تترا اتیل اورتو سیلیکات،  $\alpha, \alpha'$  دی برموتا زایلن، ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان از شرکت‌های مرک و فلوکا تهیه شدند.

### ۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی

#### ۲-۲-۱- تهیه نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$

نانوذرات  $Fe_3O_4$  توسط روش زیر سنتز شدند. ۵/۲ گرم (۱۹/۳ میلی‌مول) از نمک  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و ۲ گرم (۱۰ میلی‌مول) از نمک  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  تحت اتمسفر نیتروژن در ۰/۸۵ میلی‌لیتر از HCl و ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شدند. این محلول تحت اتمسفر بی‌اثر گاز نیتروژن، به صورت قطره قطره به ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۵ مولار NaOH اضافه گردید سپس واکنش به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت بالای ۱۳۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. رسوب جامد تشکیل شده با استفاده از یک آهنربا جمع‌آوری و چندین بار توسط آب مقطر گاززدایی شده شسته شد. در نهایت، به منظور ذخیره‌سازی، نانوذرات بدست آمده در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و تحت گاز نیتروژن نگهداری گردید [۲۱]. سپس نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  به روش زیر تهیه شدند، یک گرم از نانوذرات تازه تهیه شده  $Fe_3O_4$  به ۳۰ میلی‌لیتر محلول آبی سیتریک اسید ( $0.2 \text{ gmL}^{-1}$ ) اضافه شده و pH مخلوط توسط آمونیاک به میزان ۵/۲ رسانده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۸۰-۹۰ درجه سلسیوس هم خورد، توسط آمونیاک به pH=۱۱ رسانده شد و ۱/۲۵ میلی‌لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات (حل شده در ۱۲/۵ میلی‌لیتر اتانول) به صورت قطره قطره بدان اضافه گردید. مخلوط بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد تا واکنش آبکافت بازی

پیش ماده سیلیکاتی بطور کامل انجام شود. در نهایت، نانوذرات قهوه‌ای رنگ  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  توسط یک آهنربای خارجی جدا شده و چندین بار توسط آب مقطر (۵ بار، هر بار ۱۵۰ میلی‌لیتر) و اتانول (۵ بار، هر بار ۵۰ میلی‌لیتر) شسته شدند. در ادامه، ۵ میلی‌لیتر از ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (APTS) در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول حل شده و بصورت قطره قطره به مخلوط نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. pH واکنش توسط KOH (۰/۱ مولار) به ۱۱ رسید و مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس هم زده شد. در نهایت رسوب‌های قهوه‌ای رنگ حاصل توسط یک آهنربا جدا شده و توسط آب مقطر (۵ بار، هر بار ۱۵۰ میلی‌لیتر) شسته شدند تا مقداری از پیش ماده APTS که هنوز واکنش نداده بود از نانوذرات جدا شود [۲۲].

#### ۲-۲-۲- تهیه آلدئید ۳،۱ بیس- (۲- فرمیل فنوکسی متیل) بنزن (L)

۰/۷۶۲ گرم (۶/۲۵ میلی مول) از سالیسیل آلدئید را در ۲۵ میلی لیتر اتانول حل گردید و به این محلول، محلول حاصل از حل کردن ۰/۲۵ گرم (۶/۲۵ میلی مول) سدیم هیدروکسید در ۲۰ میلی لیتر آب اضافه شد. سپس به محلول بالا ۰/۸۲۲ گرم (۳/۱۲۵ میلی مول) از  $\alpha, \alpha'$  دی برمو متا زایلن در ۲۰ میلی لیتر اتانول اضافه شد و محلول برای ۴۸ ساعت رفلکس شد و محصول بلوری سفید رنگ رسوب کند [۲۳]. (نقطه ذوب ۱۱۳-۱۱۵ درجه سلسیوس ۰/۶۲۹ گرم، بازده ۵۸٪)

#### ۲-۲-۳- تهیه نانوکاتالیزگر

۰/۳۲ گرم (۰/۹ mmol) دی آلدئید ۳،۱ بیس- (۲- فرمیل فنوکسی متیل) بنزن در ۱۵ میلی لیتر متانول خشک حل شد، سپس به این محلول، محلولی گرم حاوی ۱ گرم  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  در ۱۰ میلی لیتر متانول، اضافه و برای ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی رفلکس شد. نانوذرات قهوه‌ای رنگ  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-L}$  توسط آهنربا از مخلوط واکنش جداسازی شد. در ادامه، یک گرم از نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$  به محلول کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (۰/۳۴ g و ۰/۹ mmol) در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال دی کلرومتان خشک اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت رفلکس و سپس نانوذرات قهوه‌ای رنگ  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L.Mo}$  توسط آهنربا از مخلوط واکنش جداسازی شد.

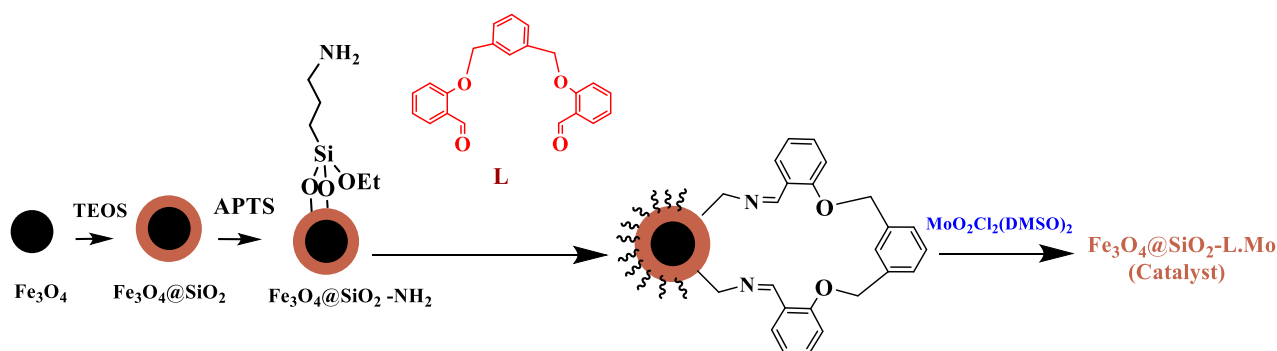
#### ۲-۳- اکسایش کاتالیزوری سولفیدها با کاتالیزگر

واکنش اکسایش کاتالیزوری سولفیدها با UHP در حضور نانوکاتالیزگر بدین صورت است: به محلولی حاوی سولفید (۰/۴ میلی‌مول)، کلروبنزن (۴۰ میکرولیتر، ۰/۴ میلی‌مول) به عنوان استاندارد داخلی و کاتالیزور (۰/۰۱ میلی‌مول، ۴/۷ میلی‌گرم) در حلال استونتریل، اکسنده UHP (۰/۴ میلی‌مول) اضافه شد. واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط هم زده و میزان پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی گازی تعیین شد. برای صحت بیشتر داده‌ها، تمام واکنش‌ها حداقل دوبار تکرار شدند و

میانگین دو آزمایش گزارش شد. در نهایت، محصول سولفوکسید به طریق کروماتوگرافی ستونی بر روی سیلیکا (دی کلرومتان به عنوان حلال کروماتوگرافی) خالص سازی شد [۲۲].

### ۳- نتایج و بحث

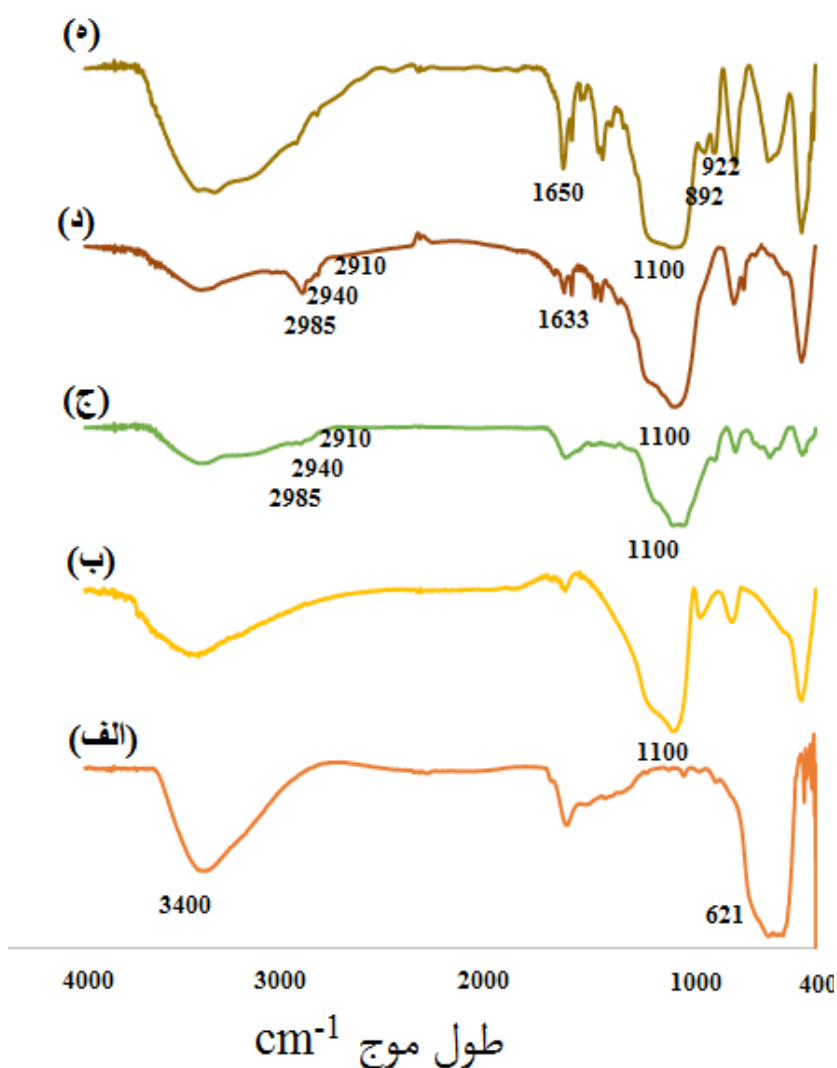
در ادامه مطالعه قبلی ما بر روی نانوذرات مغناطیسی [۲۴] اکنون یک نانوکاتالیست جدید برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها گزارش می شود. در این مطالعه برای تولید نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید از روش هم رسوبی استفاده شده است. اگرچه نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  براحتی تهیه می شوند، اما مشکلات خاص خود را دارند. ناپایداری در حضور اکسیژن، بی اثر بودن سطح و تمایل زیاد برای تشکیل توده، از جمله این مشکلات هستند، به منظور جلوگیری از این مشکلات لازم است تا سطح این نانوذرات توسط گروه های دیگری پوشانده شود. در بین گروه های متنوعی که برای این منظور کاربرد دارند، سیلیکا مزیت قابل توجهی دارد. به منظور سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با پوشش سیلیکا از هیدرولیز بازی تترا اتوکسی سیلیکات بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی استفاده شد. حضور گروه های سیلانول ( $Si-OH$ ) بر روی سطح، این امکان را فراهم می کند که سطح نانوذره با گروه های عاملی دیگر عاملدار شود. نانوذرات مغناطیسی عاملدار شده  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  از طریق اتصال ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) بر روی سطح ایجاد شدند. لیگاند دی آلدئید L که از واکنش سالیسیل آلدئید و  $\alpha, \alpha'$  دی برمومتازیلین به دست آمده با نانوذره  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  باز شیف تشکیل می دهد، باز شیف حاصله با کمپلکس  $MoO_2Cl_2(DMSO)_2$  وارد واکنش شده و کاتالیست نهایی به دست می آید.



طرحواره ۱: سنتز نانوکاتالیست مغناطیسی

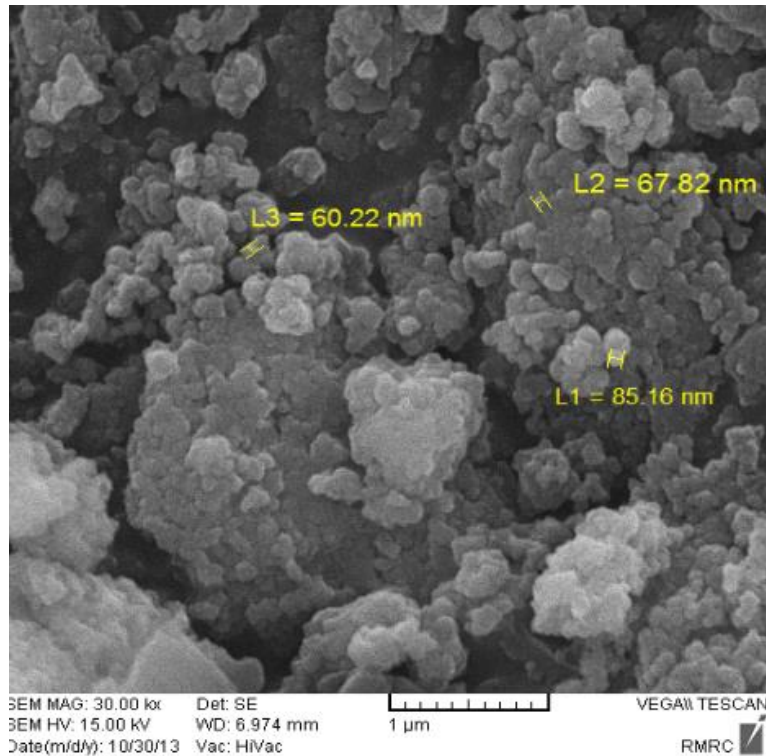
طیف IR  $Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$  و  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2-L$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2$ ،  $Fe_3O_4$  را به ترتیب در شکل ۱ (الف)، (ب)، (ج)، (د) و (ه) نشان داده شده است. شکل ۱ (الف) طیف IR مربوط به  $Fe_3O_4$  پیک مشخص و پهنی در محدوده بین  $500\text{ cm}^{-1}$  تا  $600\text{ cm}^{-1}$  دارد. این پیک مربوط به کشش پیوندها Fe-O است. شکل ۱ (ب) طیف IR مربوط به  $Fe_3O_4@SiO_2$  پیک پهنی در محدوده بین  $900\text{ cm}^{-1}$  تا  $1200\text{ cm}^{-1}$  دارد. این پیک مربوط به ارتعاش پیوندها Si-O-Si می باشد. پیک های دیگری که در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$  و بالاتر  $3300\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند مربوط به مولکول های آبی هستند

که در داخل ساختار وجود دارند و نمی توان براحتی آن ها را از ساختار جدا کرد. شکل ۱. (ج) طیف IR مربوط به نانوذرات عاملدار شده با آمین، پیک های جدیدی در ناحیه  $3000 - 2900 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد که مربوط به کشش پیوند C-H گروه پروپیل است [۲۵]. پس از انجام واکنش بین گروه آمین نانو ذرات و گروه کربنیل مربوط به دی الدهید L پیوند C=N تشکیل میگردد که پیک موجود در ناحیه  $1633 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۱. (د) طیف IR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-L}$  موید تشکیل این پیوند می باشد و در کمپلکس  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-L.Mo}$  شکل ۱. (ه) ناحیه بالاتر یعنی ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) انتقال می یابد که این جابجایی در پیک باز شیف در نانوذرات نهایی اثبات خوبی برای مهار موفق کمپلکس مولیبدن بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی فراهم می آورد.



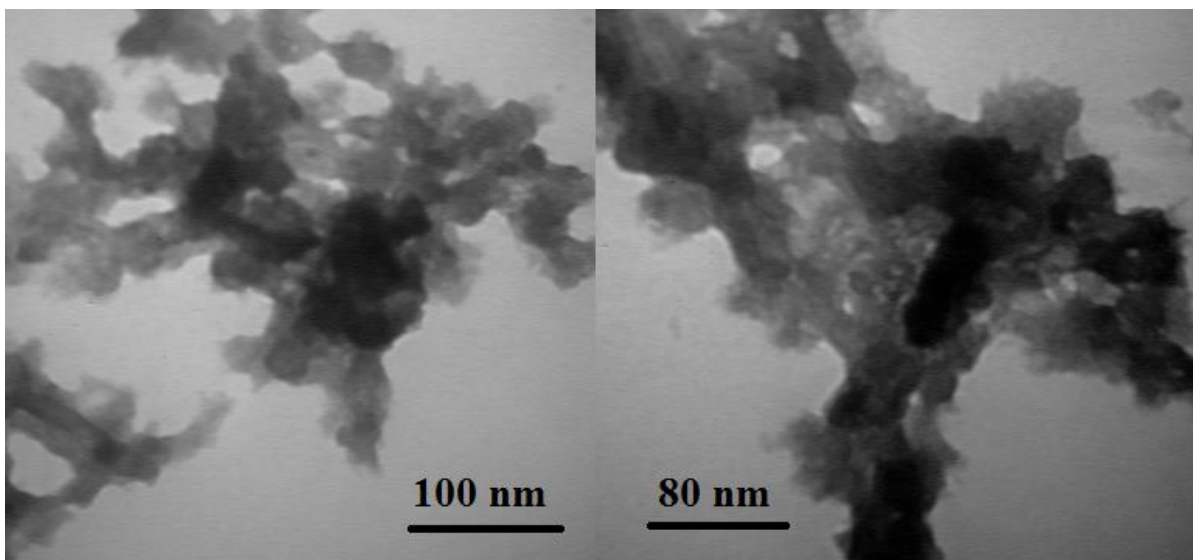
شکل ۱ : طیف های IR: (الف) نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، (ج) نانوذرات عاملدار شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، (د)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-L}$ ، (ه)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-L.Mo}$  و L

تصویر SEM نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-L.Mo}$  در شکل ۲ بیان گر نانوذراتی با شکل کروی و ذراتی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشند [۲۶].



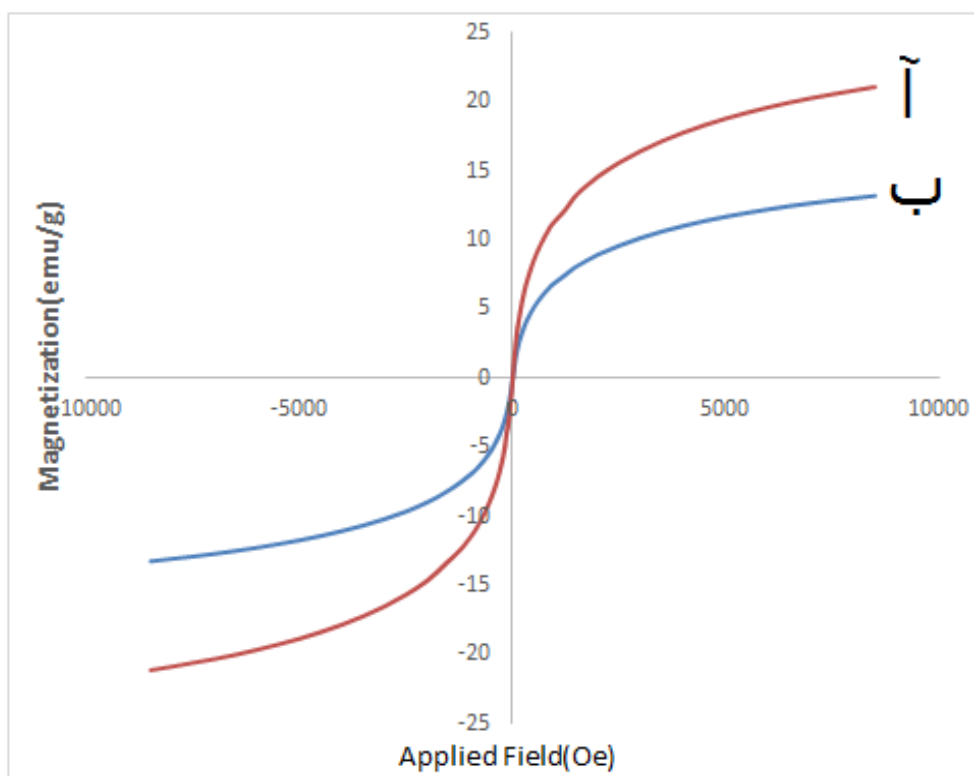
شکل ۲: تصویر SEM از نانوکاتالیزور

نتایج میکروسکوپ های الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L.Mo}$  در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص می‌باشد، ساختار تقریباً کروی باریک نانوذرات تهیه شده به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. با توجه به تصویر گرفته شده می‌توان نتیجه گرفت که توزیع اندازه نانوذرات سنتز شده و مورفولوژی یکسانی دارند. متوسط اندازه بلوری به دست آمده از این تصاویر ۵۰-۱۰۰ nm می‌باشد و کوچک بودن متوسط اندازه نانوذرات منجر به افزایش سطح تماس نانوذره شده و به تبع آن باعث افزایش فعالیت کاتالیزور می‌شود [۲۷].



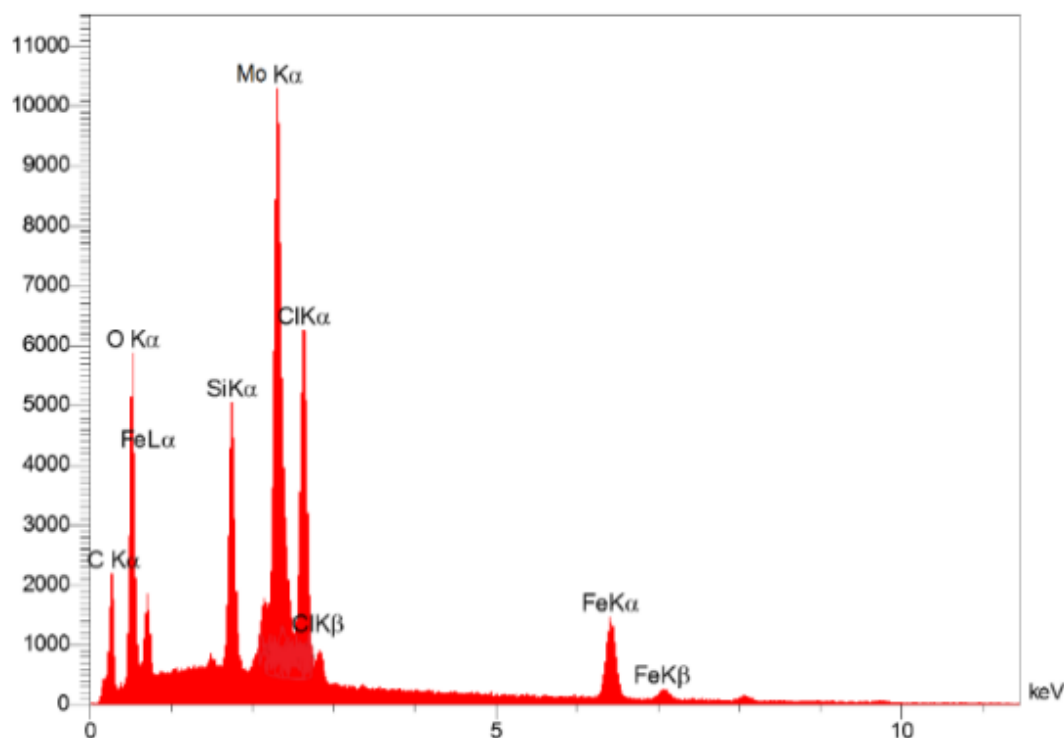
شکل ۳: تصویر TEM از نانوکاتالیزور

نتایج حاصل از مغناطیس سنج نوسانی (VSM) برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و کاتالیزور در شکل ۴ آمده است. خاصیت مغناطیسی کاتالیزور در حدود  $15 \text{ emu g}^{-1}$  می باشد و در مقایسه با نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  که در حدود  $30 \text{ emu g}^{-1}$  بوده خاصیت مغناطیسی کمتر شده است و علت آن افزایش تعداد لایه ها بر روی نانوذره می باشد [۲۵].



شکل ۴: طیف مغناطیس سنج نوسانی (VSM): (آ)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (ب) کاتالیزور

شکل ۵ مربوط به نتایج حاصل از پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) از کاتالیزور عناصر موجود در این نانوذره شامل آهن، کربن، اکسیژن، سیلیسیم، کلر و مولیبدن را به خوبی نشان می دهد. نتایج حاصل از تحلیل طیف سنجی پلاسمای القایی (ICP-OES) میزان مولیبدن موجود در کاتالیزور را  $0.94 \text{ mmol g}^{-1}$  نشان داد [۲۵].



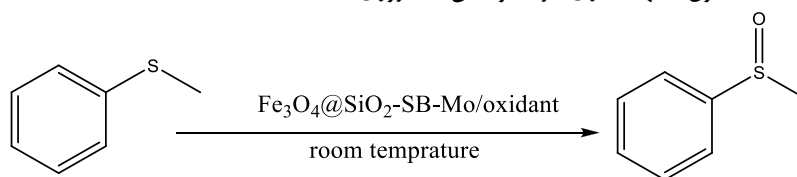
شکل ۵: EDX گرفته شده از کاتالیزور

#### کاربرد کاتالیزور در اکسایش سولفیدها

اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها از واکنش‌های شیمیایی اساسی به شمار می‌آید. کارایی بالای کمپلکس‌های فلزی با آرایش الکترونی  $d^0$  در فعالسازی پراکسیدهای آلی-منجر به ایده استفاده از نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L.Mo}$  به عنوان کاتالیزور ناهمگن در اکسایش سولفیدها شد (جدول ۱). بهینه‌سازی شرایط واکنش کاتالیزوری نشان داد که هم زدن نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L.Mo}$  و سوبسترای متیل فنیل سولفید در مخلوط حلال‌های دی کلرومتان و متانول، در حضور اکسنده اوره هیدروژن پراکسید (UHP) برای ۴۰ دقیقه منجر به تشکیل متیل فنیل سولفوکسید با ۸۶٪ بازده و ۹۲٪ گزینش‌پذیری شد (جدول ۱ ردیف ۱۵). به منظور بررسی اثر حلال بر روی واکنش کاتالیزوری، اکسایش سولفیدها در حلال‌های متانول، دی-کلرومتان و استونیتریل نیز انجام شد. متیل فنیل سولفوکسید با درصد تبدیل ۷۰٪ در حلال متانول تشکیل شد اما در حلال‌های دی کلرومتان و استونیتریل بازده تشکیل سولفوکسید کمتر بوده و واکنش کاتالیزوری با سرعت کمتری انجام شد. در میان اکسنده‌های مورد استفاده بهترین درصد تبدیل و گزینش‌پذیری با UHP مشاهده شد. با اکسنده TBHP نیز نتایج به نسبت خوبی به دست آمد (جدول ۱، ردیف‌های ۹-۱۱) به علاوه آزمایش‌های دیگر نشان داد که در عدم حضور نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L.Mo}$  و یا در عدم حضور اکسنده هیچگونه تشکیل محصول سولفوکسید مشاهده نمی‌شود (جدول ۱، ردیف‌های ۱ و ۲). همچنین در حضور نانوذراتی مانند  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  واکنش اکسایش هیچ گونه پیشرفتی را نشان نمی‌دهد.



جدول ۱: بهینه سازی شرایط واکنش کاتالیزوری  $Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$ .



ردیف	کاتالیزور	اکسنده	حلال	زمان (min)	درصد تبدیل <sup>b</sup>	گزینش پذیری <sup>c</sup>
۱	-	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۲۴۰	ناچیز	-
۲	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	-	$CH_2Cl_2/MeOH$	۲۴۰	ناچیز	-
۳	$Fe_3O_4$	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۲۴۰	ناچیز	-
۴	$Fe_3O_4@SiO_2$	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۲۴۰	ناچیز	-
۵	$Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۲۴۰	ناچیز	-
۶	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	UHP	MeOH	۳۰	۷۰	۷۵
۷	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	UHP	$CH_3CN$	۳۰	۶۴	۷۵
۸	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	UHP	$CH_2Cl_2$	۳۰	۱۳	۹۸
۹	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	TBHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۳۰	۶۰	۶۵
۱۰	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	TBHP	$CH_3CN$	۳۰	۶۰	۶۵
۱۱	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	TBHP	MeOH	۳۰	۴۲	۶۰
۱۲	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۱۰	۶۶	۹۲
۱۳	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۲۰	۶۲	۶۳
۱۴	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۳۰	۷۷	۷۰
۱۵	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۴۰	۹۹	۹۲
۱۶	$Fe_3O_4@SiO_2-L.Mo$	UHP	$CH_2Cl_2/MeOH$	۵۰	۹۹	۹۲

<sup>a</sup> شرایط واکنش: سولفید (۰/۴ میلی مول)، UHP (۰/۴۵ میلی مول)، کاتالیزور (نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2-SB-Mo$ ) (۰/۰۰۷ میلی مول)، ۱ میلی

لیتر حلال، دمای محیط.

<sup>b</sup> بازده توسط GC و با استفاده از استاندارد داخلی کلروبنزن بدست آمد.

<sup>c</sup> گزینش پذیری با GC تعیین شد.

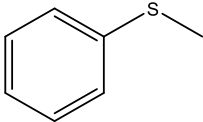
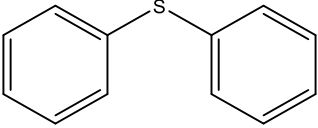
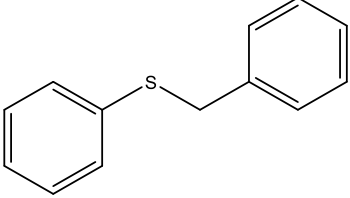
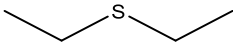
این نانوذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیزور ناهمگن در شرایط بهینه سازی شده اکسایش سولفیدها استفاده شد واکنش

کاتالیزوری، اکسایش متیل فنیل سولفید، دی فنیل سولفید، دی اتیل سولفید و بنزیل فنیل سولفید در حلال های متانول/دی-

کلرومتان (با نسبت حجمی ۱ به ۱) و اکسنده UHP در مدت زمان ۴۰ دقیقه با نانوکاتالیزور با درصد تبدیل و گزینش پذیری

بالایی انجام گرفت. (جدول ۲)

جدول ۲: واکنش اکسیداسیون سولفیدهای مختلف توسط کاتالیزور ۸

ردیف	سوبسترا	زمان (min)	دوره (استفاده مجدد)	درصد تبدیل <sup>b</sup> (%)	گزینش پذیری <sup>c</sup> (%)
۱		۴۰	۱	۹۹>	۹۵
۲		۴۰	۲	۹۸	۹۶
۳		۴۰	۳	۸۵	۹۵
۴		۴۰	۴	۷۳	۹۴
۵		۴۰	۵	۷۰	۹۱
۶		۴۰	۱	۸۵	۹۸
۷		۴۰	۲	۶۰	۹۹
۸		۴۰	۱	۹۸	۱۰۰
۹		۴۰	۱	۹۰	۱۰۰

<sup>a</sup> شرایط واکنش: سولفید (۰٫۴ میلی مول)، UHP (۰٫۴۵ میلی مول)، کاتالیزور ۸ (۰٫۰۰۷ میلی مول)، ۱ میلی لیتر حلال‌های متانول / دی کلرومتان (با

نسبت حجمی ۱ به ۱)، دمای محیط.

<sup>b</sup> بازده توسط GC و با استفاده از استاندارد داخلی کلروبنزن بدست آمد.

<sup>c</sup> گزینش پذیری با GC تعیین شد.

#### ۴- نتیجه گیری

پس از سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش هم‌رسوبی و پوشانده شدن با لایه سیلیکا این نانوذرات با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان لایه گذاری می‌شوند و سطوح نانوذرات با گروه‌های عاملی آمین پوشانده شده و سپس با لیگاند L باز شیف را تشکیل می‌دهد، با کمپکس مولیبدن وارد واکنش می‌شود. تشکیل کاتالیزور (دارای فلز مولیبدن) توسط روش‌های شناسایی IR, SEM, TEM, EDX, ICP و VSM مورد بررسی قرار می‌گیرد.

برای اثبات فعالیت کاتالیزور واکنش اکسایش سولفیدها انتخاب شدند. نتایج حاصله بسیار خوب بود و واکنش کاتالیزوری پس از پنج مرتبه استفاده مجدد، بدون کاهش در بازده محصولات، قابلیت انجام مجدد را داشتند.

#### تشکر و قدردانی

از دانشکده شیمی دانشگاه بوعلی سینا به خاطر حمایتها از این پروژه و از گروه پژوهشی دانشگاه صنعتی همدان و دانشگاه صنعتی شریف کمال تشکر را داریم.

## ۵- مراجع

- [۱] غلامی، فاطمه؛ راهنما، ریحانه، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۵۳.
- [۲] بهمنی، منوچهر؛ عباسی، لاله؛ فرجی، محمد، مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۶ (۱۳۹۲) ص ۲۹.
- [2] J. Safari and L. Javadian, *RSC Adv.*, **4** (2014) 48973.
- [3] N.Zohreh, S.H. Hosseini, A. Pourjavadi and C. Bennett, *RSC Adv.*, **4** (2014) 50047.
- [4] H. Wang, Y. Zhang, H. Yang, Z. Ma, F. Zhang, J. Sun and J. Ma, *Microporous Mesoporous Mater.*, **168** (2013) 65.
- [5] S. Lia, W. Zhanga, M. Sob, C. Cheb, R. Wanga and R. Chena, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **359** (2012) 81.
- [6] N.J.S. Costa, P.K. Kiyohara, A.L. Monteiro, Y. Coppel, K. Philippot and L.M. Rossi, *J. Catal.*, **276** (2010) 382.
- [7] A. Rostami and B. Atashkar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **398** (2015) 170.
- [8] E. Karaoglu, A. Baykal, M. Senel, H. Sozeri and M.S. Toprak, *Mater. Res. Bull.*, **47** (2012) 2480.
- [9] C.W. Lim and I.S. Lee, *Nano Today*, **5** (2010) 412.
- [10] Y.C. Chang and D.H. Chen, *J. Hazard. Mater.*, **165** (2009) 664.
- [11] C. Sanjaia, S. Kothana, P. Gonilb, S. Saesoob and W. Sajomsang, *Carbohydr. Polym.*, **104** (2014) 231.
- [12] J.M. Montenegro, V. Grazu, A. Sukhanova, S. Agarwal, J.M. Fuente, I. Nabiev, A. Greiner and W.J. Parak, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **65** (2013) 677.
- [13] Q.L. Jiang, S.W. Zheng, R.Y. Hong, S.M. Deng, L. Guo, R.L. Hu, B. Gao, M. Huang, L.F. Cheng, G.H. Liu and Y.Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **307** (2014) 224.
- [14] J. Si and H. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, **128** (2011) 519.
- [15] M. Khosroshahi and L. Ghazanfari, *Mater. Sci. Eng. C*, **32** (2012) 1043.
- [16] S. Campelj, D. Makovec and M. Drogenik, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321** (2009) 1346.
- [17] X. Peng, Y. Wang, X. Tang and W. Liu, *Dyes Pigm.*, **91** (2011) 26.
- [18] L. Wang, Y. Sun, J. Wang, J. Wang, A. Yu, H. Zhang and D. Song, *Colloids Surf. B*, **84** (2011) 484.
- [19] M. Masteri-Farahani and Z. Kashef, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324** (2012) 1431.
- [20] M. Esmailpour, A.R. Sardariana and J. Javidi. *Appl. Catal., A*, **445** (2012) 359.
- [21] M. Bagherzadeh, M.M. Haghdoost and A. Shahbazirad, *J. Coord. Chem.*, **65** (2012) 591.
- [22] M. Bagherzadeh, M.M. Haghdoost, F. Matlobi-Moghaddam, B. Koushki-Foroushani, S. Sarazdi and E. Payab, *J. Coord. Chem.*, **66** (2013) 3025.
- [23] H. Keypour, M. Rezaeivala and A.A. Dehghani-Firouzabadi, *J. Chem. Res.*, (2009) 126.
- [24] H. Keypour, M. Balali, M. M. Haghdoost, M. Bagherzadeh, *RSC Adv.* **5** (2015) 53349.
- [25] M. Masteri-Farahani and N. Tayyebi. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **348** (2011) 83.

- [26] C.I. Fernandes, M.D. Carvalho, L.P. Ferreira, C.D. Nunes and P.D. Vaz, *J. Organomet. Chem.*, **760** (2014) 2.
- [27] S. Shylesh, J. Schweizer, S. Demeshko, V. Sch-nemann, S. Ernst and W.R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.*, **351** (2009) 1789.