

# اکسایش انتخابی سولفیدها با هیدروژن پراکسید در حضور یک کمپلکس اورتو-آمینوفنولی مولیبدن جدید: سولفوکسید در مقابل سولفون

الهام صفائی<sup>۱\*</sup>، زهرا علاجی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>بخش شیمی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران  
<sup>۲</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۴/۰۸

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۵/۱۴

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۵/۲۰

## چکیده

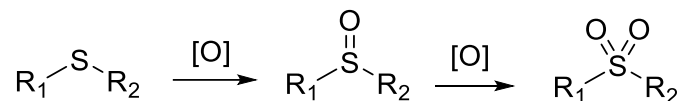
در این مطالعه یک روش کارآمد برای اکسایش انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها یا سولفونها در شرایط حلالی و بدون حلال با استفاده از هیدروژن پراکسید ۲۵٪ در حضور یک کمپلکس جدید اورتو-آمینوفنولی مولیبدن ارائه شده است. مطالعات *FT-IR*، *ESI-MS*، *UV-Vis* و کوئوردینانس شدن دو لیگند اورتو-آمینوفنولی متفاوت را به مولیبدن نشان داده است. تاثیر عوامل مختلف از جمله نوع حلال و مقدار اکسند بر میزان تبدیل و انتخابگری واکنش اکسایش بررسی شد؛ با استفاده از مقادیر بهینه اکسند، انجام واکنش در اتانول و در شرایط بدون حلال به ترتیب به تولید انتخابی سولفوکسید و سولفون منجر می‌شود. مشاهده اکسایش کامل ترکیب دارای واکنش پذیری بسیار پایین دی‌بنزوتیوفن در شرایط ملایم، کارایی بالای این سیستم کاتالیزوری را نشان داده است. علاوه بر این، اکسایش انتخابی سولفیدها به سولفون های معادل در شرایط بدون حلال، روشی سازگار با محیط زیست مناسبی برای تهیه سولفونها فراهم کرده است.

**کلمات کلیدی:** اکسایش انتخابی سولفیدها، کمپلکس اورتو-آمینوفنول مولیبدن، سولفوکسید، سولفون، شرایط بدون حلال، شرایط حلالی.

## ۱- مقدمه

اکسایش ترکیبات آلی به خصوص سولفیدها، جزء واکنش‌های مهم و پرکاربرد در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی و از اهداف مطالعات کاتالیزوری است [۱، ۲]. سولفوکسیدها و سولفون‌ها جزء مهم‌ترین دسته از خانواده ارگانوسولفورها هستند. ارگانوسولفوکسیدها حدواسط‌های آلی بسیار مفیدی برای سنتز مولکول‌های زیستی و مواد شیمیایی هستند [۲]. این مواد، دسته‌ای از ترکیبات شیمیایی هستند که در آنها گروه عاملی سولفونیل به دو اتم کربن متصل شده است. از سولفوکسیدها به‌عنوان سولفیدهای اکسیدشده نام برده می‌شود (شکل ۱). به عنوان مثال دی‌متیل سولفید به دی‌متیل سولفوکسید، اکسید شده و در نهایت تشکیل دی‌متیل سولفون را می‌دهد.

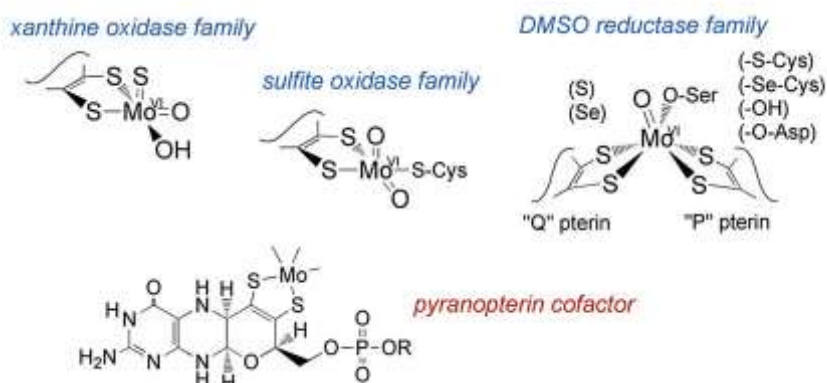
سولفوکسیدها کاربردهای گسترده‌ای به‌عنوان گروه‌های کایرال کمکی، فعال‌کننده آنزیم‌ها [۳]، عوامل ضد قارچ [۴] و داروی زخم معده [۵]، ضد ضخیم شدن دیواره عروق [۶]، ضد کرم [۷]، ضد افزایش فشار خون [۸] و ... دارند. اکسایش انتخابی سولفیدها یک روش نسبتاً آسان در سنتز سولفون‌ها است. سولفون‌ها طبقه مهمی از ترکیبات آلی هستند که به‌طور گسترده برای تهیه مواد شیمیایی مانند داروها، محصولات طبیعی، لیگاندها و کاتالیزورها مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین سولفون‌ها به‌صورت ویژه، واحد سازنده مولکول‌های فعال زیستی متعددی هستند [۹-۱۳].



شکل ۱- واکنش کلی اکسایش سولفید به سولفوکسید و سولفون

با توجه به حجم بالای استفاده از سوخت‌های فسیلی، حذف سولفیدها از سوخت‌های فسیلی یکی از مهمترین تمهیدات برای کاهش آلودگی هوا است. هیدروسولفوردار کردن با استفاده از کاتالیزورهای فلزی یکی از روش‌های مرسوم حذف سولفیدها از سوخت‌های فسیلی و از مهمترین تمهیدات برای کاهش آلودگی محیط زیستی این ترکیبات است. این روش در مورد سولفیدهای هتروسیکل مثل دی‌بنزوتیوفن و برخی مشتقات مشابه موجود در نفت خام چندان کارآیی چندانی ندارد. بنابراین، روش‌های اکسایش برای حذف چنین ترکیباتی توسعه یافته است.

با توجه به اهمیت سولفون‌ها، کاتالیزورهای متعددی بر پایه فلزات واسطه در بالاترین حالت اکسایشی آنها برای اکسایش سولفیدها به سولفون توسعه پیدا کرده است [۲]. در بیولوژی، مولیبدن در خانواده بزرگی از آنزیم‌هایی که فرآیند‌های انتقال اتم اکسیژن را انجام می‌دهند، یافت می‌شود [۱۴]. آنزیم‌های مولیبدن بر حسب نوع واکنشی که کاتالیز می‌کنند، طبقه‌بندی می‌شوند. هر یک از این آنزیم‌ها با داشتن جایگاه فعال خاص خود (شکل ۲)، کاتالیزور نوع خاصی از واکنش هستند.



شکل ۲- سه دسته مهم از آنزیم‌های مولیبدن [۱۴]

اولین طبقه، شامل آنزیم‌هایی مانند اکسنده سولفید (SO) هستند که کاتالیز واکنش انتقال اتم اکسیژن به یک سوبسترای دارای جفت الکترون تنهای در دسترس را انجام می‌دهند.

با وجود همه مواردی که درباره خواص بیولوژیکی آنزیم‌های مولیبیدن گفته شد، به دلیل مشکلات مطالعه بر روی آنزیم‌ها مدل‌های سنتزی از جهات مختلفی، تنها بعضی از آنها از لحاظ ساختاری و تعدادی هم از لحاظ عملکردی مورد توجه قرار گرفته اند. بنابراین، امروزه با توجه به خواص منحصر بفردی که کمپلکس‌های فلزی مولیبیدن در انواع مختلف واکنش‌های آلی [۳۷-۱۵] و بیولوژی [۳۸] به خصوص واکنش‌های اکسایشی سولفیدها و آلکن‌ها از خود نشان می‌دهند، این ترکیبات مدنظر شیمیدانان قرار گرفته اند. به عنوان مثال مهمترین حدواسط در تهیه پنتوپرازول<sup>۱</sup> (داروی ضد زخم) از اکسایش سولفید معادل آن با استفاده از کاتالیزور آمونیوم مولیبیدات در حضور هیدروژن پراکسید تهیه می‌شود [۳۹].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاه‌ها و روش‌های مورد استفاده

تمامی ترکیبات شیمیایی مورد استفاده از جمله ۵،۳-دی-ترشیو-بوتیل کتکول، آمین‌ها، حلال‌ها (متانول، دی‌کلرومتان، استونیتریل و ...) از شرکت‌های تولیدکننده‌ی مواد شیمیایی مرک، فلوکا و آلدریچ خریداری و در موارد لازم خالص‌سازی یا خشک شدند. FT-IR با استفاده از UV-Vis Bruker Vector 22 با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر Cary 5000، طیف جرمی ESI-MS با دستگاه Agilent 6210 TOF، کروماتوگرافی گازی با کمک Bruker micrOTOF-Q، طیف بینی NMR با دستگاه Bruker 400 MHz و بررسی خواص مغناطیسی با SQUID مدل MPMS-XL انجام می‌شود.

### ۲-۱-۱ دستور کار سنتز کمپلکس MoL<sup>APIP</sup>

سنتز کمپلکس مولیبیدن تحت آرگون و در حلال استونیتریل خشک انجام شد. در مرحله اول، به یک محلول از ۳، ۵-دی ترشیو بوتیل کینون (۱ میلی‌مول، ۰/۲۲ گرم) در استونیتریل (۴ میلی‌لیتر)، ۲-آمینوبنزیل آمین (۱ میلی‌مول، ۰/۱۲۲ گرم) اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط هم زده شد. رسوب زرد رنگ تشکیل شده توسط کاغذ صافی جداسازی و سپس با متانول سرد شسته و در معرض هوا در دمای محیط خشک شد. محصول تا حذف کامل رطوبت آن در دسیکاتور نگهداری شد (HL<sup>AP</sup>). تحت جریان آرگون، به سوسپانسیونی از رسوب زرد (HL<sup>AP</sup>) (۱ میلی‌مول، ۰/۳۲۴ گرم) در استونیتریل خشک (۱۰ میلی‌لیتر)، نمک MoOCl<sub>4</sub> (۱ میلی‌مول ۰/۲۵۳ گرم)، اضافه گردید و مخلوط به مدت دو ساعت هم زده شد. حلال استونیتریل تحت جریان گاز آرگون تبخیر گردید. رسوب قرمز قهوه‌ای کمپلکس مولیبیدن در متانول حل شد و محلول حاصل پس از صاف کردن

برای تشکیل بلور، در شرایط تیخیر آرام حلال قرار داده شد. میکروبلورهای تهیه شده برای آنالیز بیشتر و واکنش‌های کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲-۲ دستور کار واکنش اکسایش سولفید به سولفون با هیدروژن پراکسید در حضور کمپلکس مولیبدن

ابتدا برای به دست آوردن شرایط بهینه، متیل فنیل سولفید تحت شرایط مختلف حلال و اکسنده مورد بررسی قرار گرفت. بعد از به دست آوردن شرایط بهینه اکسایش متیل فنیل سولفید به سولفون معادل، اکسایش دیگر سولفیدها نیز مطالعه شد. واکنش اکسایش در شرایط بدون حلال و در دمای محیط انجام گرفت؛ برای این منظور، سولفید مورد نظر (یک میلی‌مول) به کمپلکس مولیبدن به عنوان کاتالیزور (یک درصد مولی، ۰/۰۰۶۵ گرم)، اضافه گردید. پس از انحلال مختصر کمپلکس در سولفید، هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده (۳ میلی‌اکی‌والان) به محیط واکنش افزوده شد. پیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد و در نهایت بازده واکنش با استفاده از کروماتوگرافی گازی تعیین گردید. در مورد دی بنزوتیوفن بعد از اتمام واکنش اکسایش (پیگیری با TLC)، به مخلوط واکنش دی کلرومتان اضافه شد و دی-بنزوتیوفن سولفون به صورت بلورهای سفید جداسازی شد. لازم به توضیح است که با توجه به کم محلول بودن دی بنزوتیوفن سولفون در حلال آلی، فرآیند استخراج با بازده بسیار خوب و به آسانی انجام می‌گیرد. بعد از جدا کردن و خالص سازی، محصول توسط  $^1\text{H NMR}$  شناسایی شد.

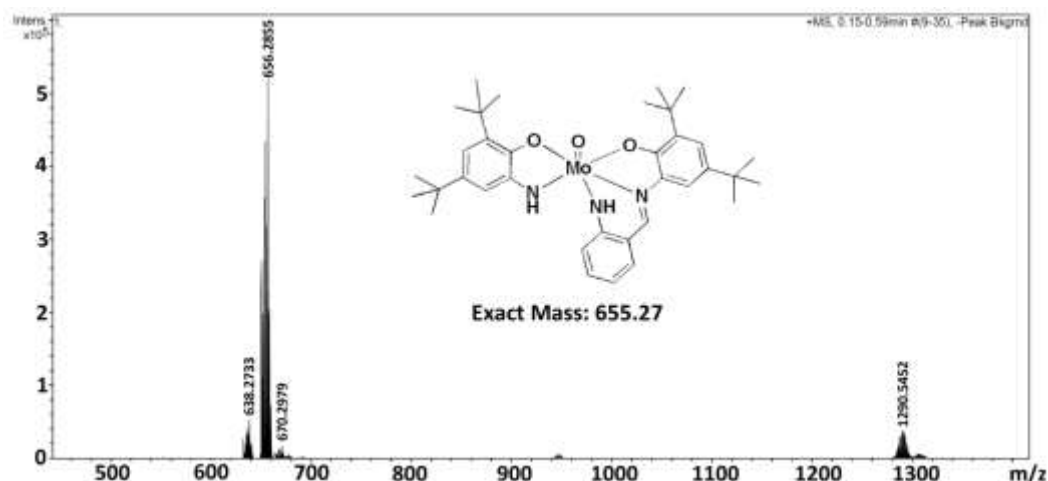
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- طراحی و سنتز لیگاند $\text{HL}^{\text{AP}}$ و کمپلکس $\text{MoL}^{\text{AP}}(\text{AP})$

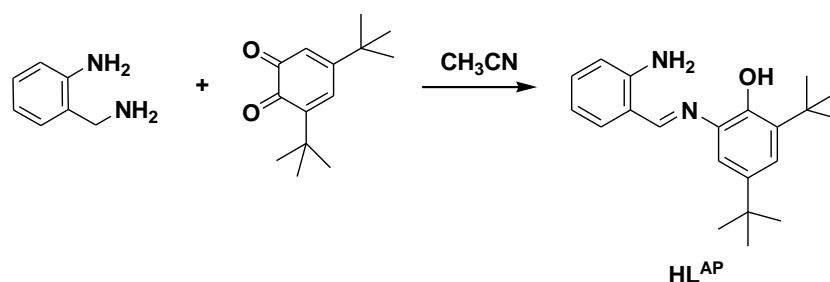
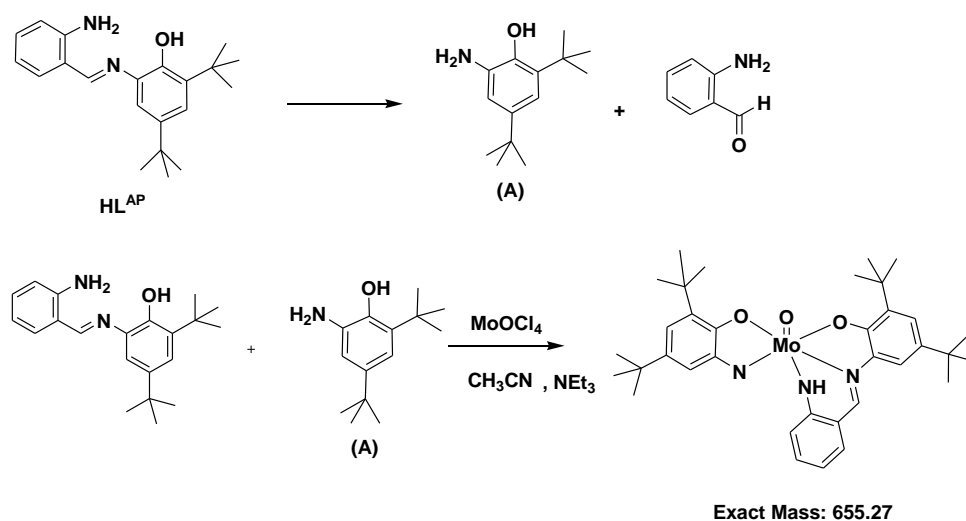
لیگاند  $\text{HL}^{\text{AP}}$  برای سنتز کمپلکس مولیبدن تحت جو آرگون مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴) این لیگاند از واکنش تراکمی دی ترشیو بوتیل کینون و آمین ساخته شد. کمپلکس از واکنش  $\text{HL}^{\text{AP}}$  و مولیبدن (VI) اکسی تتراکلرید سنتز شد.

### ۳-۲- طیف ESI-MS کمپلکس $\text{MoL}^{\text{AP}}(\text{AP})$

طیف جرمی کمپلکس مولیبدن در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده یک پیک شاخص در  $m/e$  برابر ۶۵۶/۲۸ نشان دهنده کمپلکس  $\text{MoL}^{\text{AP}}(\text{AP})$  است که در آن دو گونه متفاوت اورتو-آمینوفنولی به آن کوئوردینانس شده است.

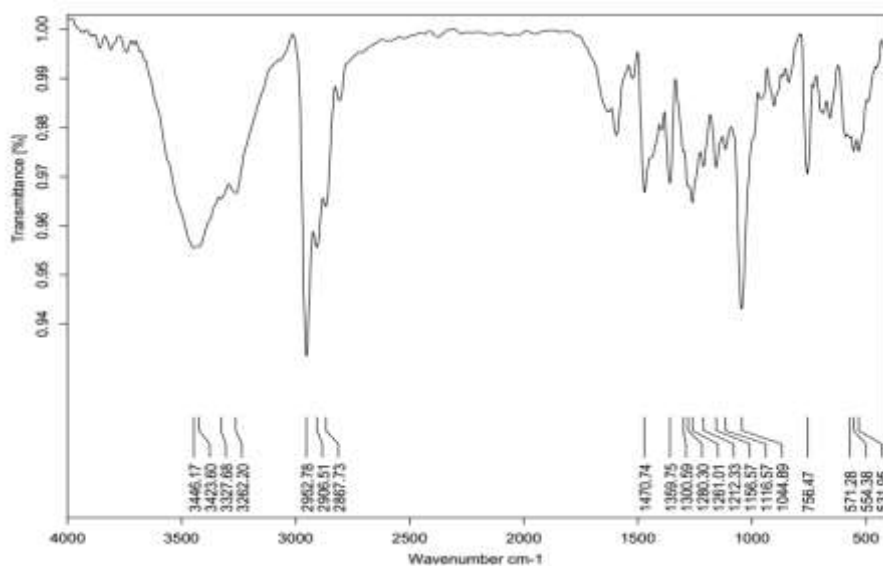
شکل ۳- طیف ESI-MS کمپلکس  $\text{MoL}^{\text{AP}}$  (AP)

شناسایی های بعدی نشان داد که گونه اورتو آمینو فنولی جدیدی (A) در شرایط واکنش تشکیل و به مولیبدن کوئوردینانس شده است؛ پیش ماده  $\text{MoOCl}_4$  به شدت به رطوبت حساس است و در حضور مقادیر ناچیز رطوبت با تولید  $\text{HCl}$  موجب هیدرولیز پیوند ایمینی لیگاند  $\text{HL}^{\text{AP}}$  و فراهم شدن زمینه تولید گونه A می شود (شکل ۴ و ۵).

شکل ۴- روش سنتز لیگاند  $\text{HL}^{\text{AP}}$ شکل ۵- روش سنتز کمپلکس  $\text{MoL}^{\text{AP}}$  (AP)

### ۳-۳- طیف FT-IR کمپلکس مولیبدن (AP) MoL<sup>AP</sup>

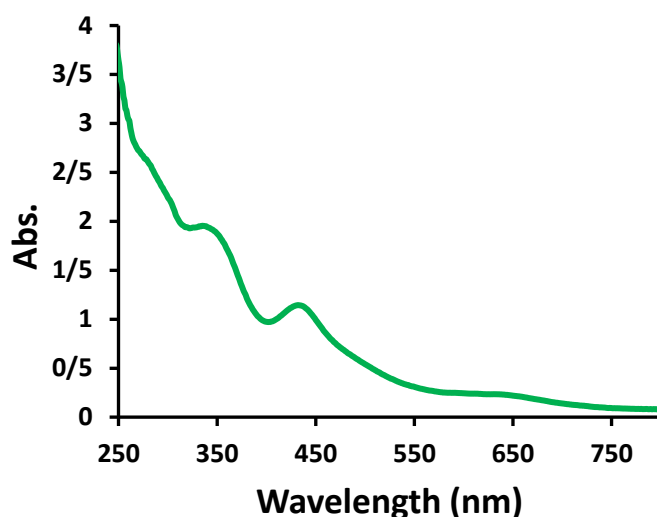
طیف مادون قرمز کمپلکس (AP) MoL<sup>AP</sup> با تهیه قرص KBr آن ثبت شد (شکل ۶). ارتعاشات کششی پیوند H-C (sp<sup>3</sup>) مربوط به گروه‌های متیل در ترشیو-بوتیل در فرکانس‌های کمتر از ۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شوند. ارتعاشات کششی C=C مربوط به حلقه‌ی فنیل در فرکانس‌های بالای ۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> و ارتعاشات خمشی خارج از صفحه‌ای C=C مربوط به حلقه‌ی فنیل در فرکانس‌های ۹۶۰-۶۸۸ cm<sup>-1</sup> ظاهر می‌شوند. ارتعاشات کششی پیوند C=N ایمینی در فرکانس ۴۷۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شوند. ارتعاشات مربوط به پیوند N-H در ناحیه ۳۲۶۲ cm<sup>-1</sup> قابل مشاهده است.



شکل ۶- طیف FT-IR قرص KBr کمپلکس مولیبدن

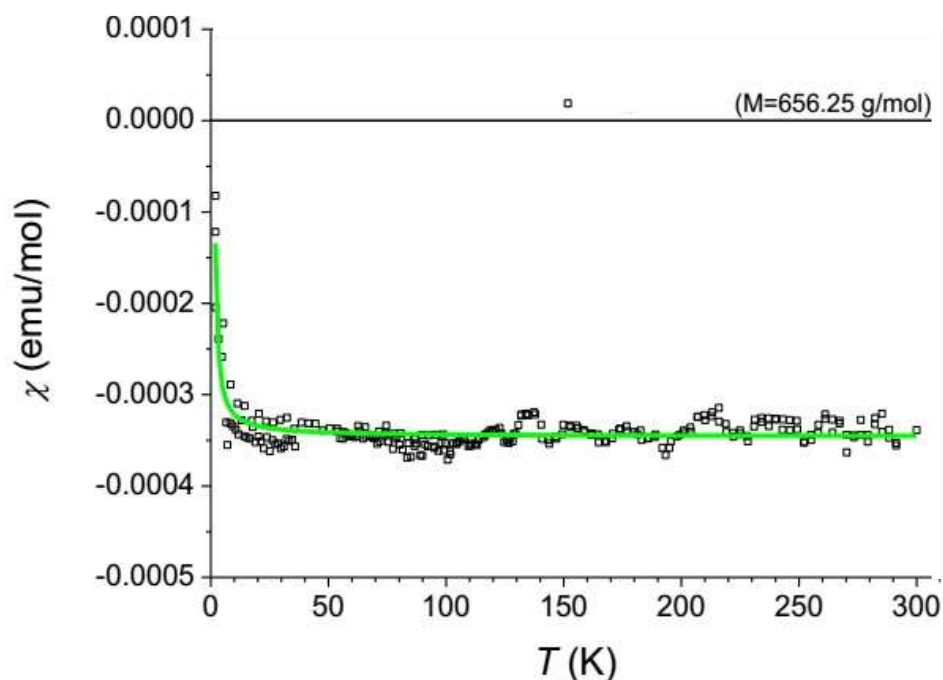
### ۳-۴- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس (AP) MoL<sup>AP</sup>

طیف الکترونی کمپلکس مولیبدن در حلال دی‌کلرومتان در دمای اتاق و در محدوده ۲۰۰-۸۰۰ nm ثبت گردید که در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷- طیف UV-Vis کمپلکس  $\text{MoL}^{\text{AP}}$  (AP) در حلال دی‌کلرومتان

یک جذب قوی درون-لیگاندی در محدوده زیر ۳۰۰ نانومتر جهش‌های انتقال بار درون لیگاندی ( $\text{ILCT}$ )  $n-\pi^*$  و  $\pi-\pi^*$  را نشان می‌دهد. کمپلکس مولیبدن دو جذب دیگر در ناحیه ۳۵۰ nm و ۴۴۰ nm دارد که این جذبها را می‌توان به جهش‌های انتقال بار لیگاند به فلز<sup>۲</sup> ( $\text{LMCT}$ ) از دو گونه متفاوت لیگاند اورتو-آمینوفنولی به اوربیتال‌های خالی  $\text{Mo(VI)}$  ارتباط داد. از آنجاییکه  $\text{Mo(VI)}$  در اوربیتال d الکترون ندارد، جهش‌های d به d در این کمپلکس وجود ندارد. این مساله با خاصیت دیامغناطیسی مشاهده شده برای این کمپلکس سازگار است (شکل ۸).



شکل ۸- مغناطیس‌پذیری وابسته به دمای کمپلکس  $\text{MoL}^{\text{AP}}$  (AP)

۳-۵- فعالیت کاتالیزوری کمپلکس (AP) MoL<sup>AP</sup> در اکسایش سولفیدها به سولفون ها

فعالیت کاتالیزوری کمپلکس مولیبدن سنتز شده در اکسایش سولفیدها به سولفونهای معادل با هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار گرفت. برای به دست آوردن شرایط بهینه تبدیل سولفید، تاثیر پارامترهای حلال، دما و زمان واکنش بر اکسایش متیل فنیل سولفید مطالعه گردید. واکنش در حلالهای مختلف انجام گردید و نتایج رضایتبخشی به دست آمد (جدول ۱).

نخستین واکنشهای اکسایش در مخلوط ۵۰:۵۰ حلالی استون و آب با مقادیر متفاوتی از هیدروژن پراکسید انجام شد (جدول ۱ ردیف ۱ و ۲) این آزمایش نشان داد که مقدار هیدروژن پراکسید برای پیشرفت واکنش از اهمیت زیادی برخوردار است. بنابراین مقدار ۲ اکی والان به عنوان مقدار مناسب هیدروژن پراکسید انتخاب شد. در آب به عنوان حلال سبزی، بازده متوسط با گزینش پذیری بالا نسبت به سولفوکسید به دست آمد (جدول ۱ ردیف ۳). در حلالهای آلی نیز بازده های بسیار خوبی مشاهده شد (جدول ۱، ردیف ۴-۷). در حلال اتانول به عنوان یک حلال سازگار با محیط زیست، بازده بسیار خوب و گزینش پذیری بالا نسبت به سولفوکسید در زمان بسیار کوتاه (۲۰ دقیقه) حاصل مشاهده شد. افزایش زمان واکنش به ۴۰ دقیقه باعث اکسایش بیشتر دی متیل سولفوکسید به سولفون و تشکیل مخلوطی از سولفوکسید و سولفون با نسبت یکسان گردید. این نتیجه بسیار خوب در اتانول را می توان به حلالیت خوب هر سه جزء اکسند (آب اکسیژنه)، کاتالیزور (کمپلکس مولیبدن) و سوستر (متیل فنیل سولفید) در اتانول نسبت داد.

جدول ۱- اکسایش کاتالیزوری متیل فنیل سولفید با هیدروژن پراکسید در شرایط مختلف

	حلال ۰/۵ (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (eq)	زمان (h)	تبدیل <sup>[a]</sup> (%)	سولفوکسید <sup>[a]</sup> (%)	سولفون <sup>[a]</sup> (%)
۱	استون / H <sub>2</sub> O	۲	۲	۹۵	۸۷	۸
۲	استون / H <sub>2</sub> O	۱	۲	۳۶	۳۵	۱
۳	H <sub>2</sub> O	۲	۲	۷۸	۷۰	۸
۴	استون	۲	۲	۹۳	۶۷	۲۵
۵	استونیتریل	۲	۱	۸۵	۷۳	۱۲
۶	متانول	۲	۱	۹۴	۹۰	۵
۷	اتانول	۲	۲۰ min	۱۰۰	۹۴	۶
۸	اتانول	۲	۴۰ Min	۱۰۰	۴۵	۵۵
۹	---	۱۱	۲	۴۲	۳۷	۵
۱۰	---	۲	۲	۱۰۰	۷۰	۳۰
۱۲	---	۳	۲	۱۰۰	۵	۹۵
۱۲ [ب]	---	۳	۲	۲۰	۱۹	۱

شرایط واکنش: متیل فنیل سولفید (۱ میلی مول، ۱۲۰ میکرو لیتر) کمپلکس مولیبدن (AP) MoL<sup>AP</sup> (۱ درصد مولی، ۰/۰۰۶۵ گرم)، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (محلول آبی ۳۰٪) دمای محیط، [a] گزارش بازده: کرماتوگرافی گازی، [b] واکنش اکسایش در شرایط بدون حلال انجام شد.



در مرحله بعدی شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بدون حلال نیز کاهش مقدار هیدروژن پراکسید مقدار بازده را به میزان قابل توجهی کاهش داد. انجام واکنش در شرایط بدون حلال با دو اکی‌والان هیدروژن پراکسید بازده بسیار مناسبی از اکسایش متیل فنیل سولفید به سولفون و سولفوکسید نشان داد و افزایش مقدار هیدروژن پراکسید به مقدار ۳ اکی‌والان باعث تبدیل کامل آن به متیل فنیل سولفون گردید.

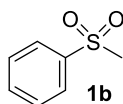
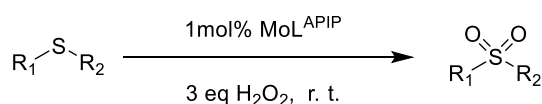
اگرچه وجود هیدروژن پراکسید برای پیشرفت واکنش اکسایش ضروری است، اما انجام واکنش با هیدروژن پراکسید در غیاب کاتالیزور بازده ۲۰٪ را حاصل کرد. همانطور که از جدول بهینه سازی بر می‌آید این سیستم کاتالیزوری شرایط ملایم را برای اکسایش متیل فنیل سولفید به محصول سولفوکسید با بازده بسیار خوب فراهم کرد، در حالیکه در شرایط بدون حلال نیز واکنش اکسایش را با بازده خوب به سمت سولفون مربوطه پیش می‌برد.

با توجه به هدف این مطالعه که فراهم نمودن شرایط بهینه برای تبدیل سولفید به سولفون است، کارایی کمپلکس مزبور برای اکسایش گسترده وسیعی از سولفیدها به سولفون معادل در شرایط بهینه (جدول ۱ ردیف ۱۱) بررسی گردید. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، کمپلکس مولیبدن با کارایی بالایی اکسایش انواع سولفیدها به سولفون‌های معادل را کاتالیز می‌کند.

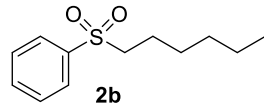
سولفیدهای مختلف از جمله آریل-آلکیل سولفید، دی‌آلیل، دی‌آریل به سولفون‌های مربوطه تحت شرایط ملایم دمای محیط و بدون حلال به سولفون مربوطه اکسید گردید.

در اکسایش دی‌آلیل سولفید، واکنش به صورت انتخابی به سمت تشکیل محصول سولفون پیش رفت و اپوکسایش پیوند دوگانه مشاهده نگردید. وجود گروه‌های غیرقطبی ترشیو-بوتیل بر روی کمپلکس (AP) MoL<sup>AP</sup> که باعث افزایش حلالیت آن در سوبسترای آلی (سولفیدها) می‌شود، احتمالاً باعث افزایش بازده فرآیند اکسایش در شرایط بدون حلال می‌شود [۴۰-۴۵].

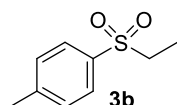
همانگونه که پیشتر نیز اشاره شد، اکسایش کامل دی‌بنزوتیوفن و تبدیل آن به سولفون که منجر به حذف سولفید از سوخت های نفتی می‌شود از نقطه نظر صنعتی اهمیت بالایی دارد. یکی از مهمترین ویژگیهای این کاتالیزور اکسایش دی‌بنزوتیوفن به سولفون مربوطه با بازده کامل و تحت شرایط ملایم است.



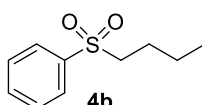
Yield = 95%  
Time = 120 min



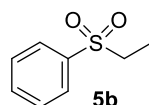
Yield = 96%  
Time = 150 min



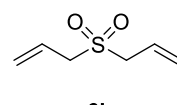
Yield = 96%  
Time = 120 min



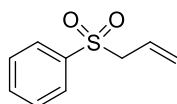
Yield = 96%  
Time = 135 min



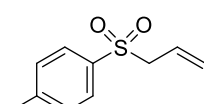
Yield = 98%  
Time = 100 min



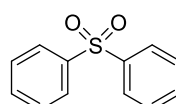
Yield = 100%  
Time = 90 min



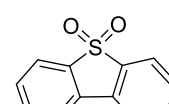
Yield = 95%  
Time = 60 min



Yield = 100%  
Time = 75 min

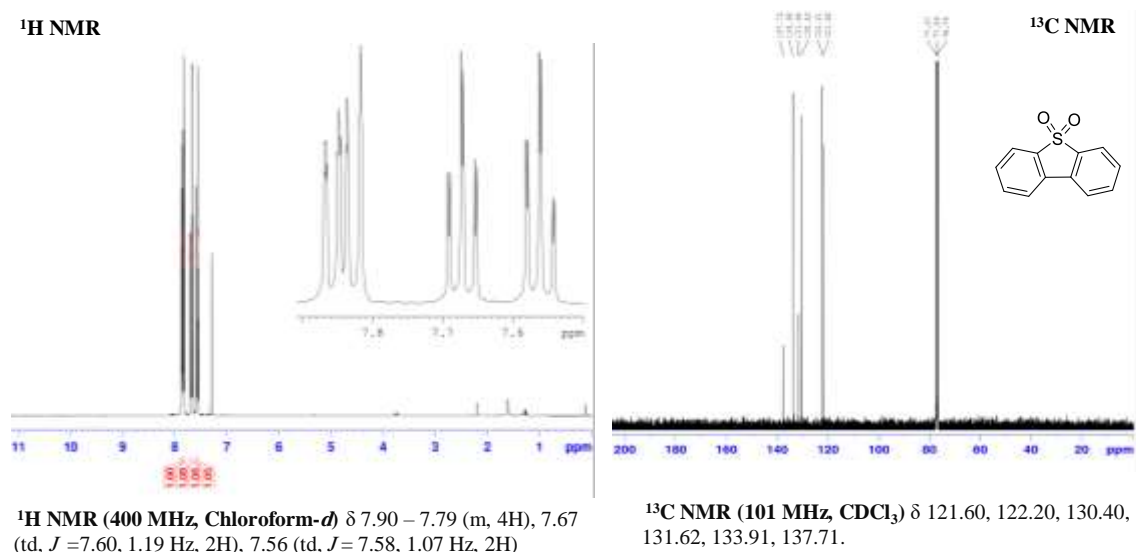


Yield = 94%  
Time = 4 h



Yield = 90%  
Time = 5 h

شکل ۹- اکسایش انتخابی انواع از سولفیدها به محصول سولفون. شرایط واکنش: سولفید (۱ میلی مول) کمپلکس مولیبدن (AP)  $\text{MoL}^{AP}$  (۱ درصد مولی ۰/۰۰۶۵ گرم)،  $\text{H}_2\text{O}_2$  (محلول آبی ۳۰٪، ۳ کی والان) دمای محیط، بازده بر اساس کرماتوگرافی گازی. [a] شرایط واکنش: دی فنیل سولفید (۱ میلی مول، ۰/۱۸۶ گرم) کمپلکس مولیبدن (AP)  $\text{MoL}^{AP}$  (۲ درصد مولی، ۰/۰۱۳ گرم)،  $\text{H}_2\text{O}_2$  (محلول آبی ۳۰٪، ۴ کی والان) دمای محیط، گزارش بازده: کرماتوگرافی گازی. [b] شرایط واکنش: دی بنزوتیوفن (۱ میلی مول، ۰/۱۸۴ گرم) کمپلکس مولیبدن (AP)  $\text{MoL}^{AP}$  (۲ درصد مولی، ۰/۰۱۳ گرم)،  $\text{H}_2\text{O}_2$  (محلول آبی ۳۰٪، ۵ کی والان) دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، گزارش بازده: بازده محصول از طریق نوبلور کردن محصول دی بنزو تیوفن سولفون از محلول اتانول / دی کلرومتان محاسبه گردید.



شکل ۱۰- طیف <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR بلورهای دی‌بنزوتیوفن سولفون

#### ۴- نتیجه گیری

در این پروژه یک کمپلکس جدید مولیبدن (AP) MoL<sup>AP</sup> از لیگاند اورتو آمینو فنولی سنتز گردید. نتیجه ESI-MS کوئوردینانس شدن دوگونه متفاوت از لیگاند/اورتو-آمینو فنولی به مرکز مولیبدن را تأیید کرد که یکی از آنها از هیدرولیز پیوند ایمینی لیگاند HL<sup>AP</sup> به دست آمده است. شرایط بهینه مشاهده شده برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسید یا سولفون با هیدروژن پراکسید در شرایط مختلف نشان دهنده انتخابگری قابل کنترل این سیستم کاتالیزوری است. به عبارت دیگر، با انتخاب شرایط حلالی و میزان اکسنده به راحتی می توان واکنش اکسایش را به سمت تشکیل سولفوکسید یا سولفون به عنوان محصول اصلی سوق داد. همچنین، این کمپلکس کارایی بالایی در کاتالیز واکنش اکسایش انتخابی سولفیدهای دارای استخلاف های مختلف در شرایط ملایم نشان داد. یک نکته قابل توجه در این سیستم کاتالیزوری، توانایی آن در اکسایش انتخابی و کارآمد سولفید چالشی دی‌بنزوتیوفن به محصول سولفون است. از طرف دیگر، توانایی این سیستم کاتالیزوری در اکسایش سریع سولفیدها در شرایط بدون حلال و توانایی بالقوه آنرا برای حذف سولفیدها و به ویژه سولفیدهای غیرفعال در صنعت نفت و گاز نشان می دهد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های بخش شیمی دانشگاه شیراز و دانشکده شیمی دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان قدردانی می نمایند.

## ۶- مراجع

- [1] B. Meunier, *Biomimetic oxidations catalyzed by transition metal complexes*, World Scientific, (2000) pp. 19.
- [2] N.S. Venkataramanan, G. Kuppuraj, S. Rajagopal, *Coord. Chem. Rev.*, **249** (2005) 1249.
- [3] E. Block, *Reactions of organosulfur compounds*, Elsevier Science, (1978) pp. 1.
- [4] M. Sovova, P. Sova, *Ceska a Slovenska farmacie : casopis Ceske farmaceuticke spolecnosti a Slovenske farmaceuticke spolecnosti*, (2003) pp. 82.
- [5] M. Focke, A. Feld, K. Lichtenthaler, *FEBS Lett.*, **261** (1990) 106.
- [6] K.C. Agarwal, *Med. Res. Rev.*, **16** (1996) 111.
- [7] G. Merino, A.J. Molina, J.L. García, M.M. Pulido, J.G. Prieto, A.I. Alvarez, *J. Pharm. Pharmacol.*, **55** (2003) 757.
- [8] B. Kotelanski, R.J. Grozmann, *J.N. Cohn, Clin. Pharmacol. Ther.*, **14** (1973) 427.
- [9] R. Chawla, R. Kapoor, A.K. Singh, L.D.S. Yadav, *Green Chem.*, **14** (2012) 1308.
- [10] R.L. Atienza, H.S. Roth, K.A. Scheidt, *Chem. Sci.*, **2** (2011) 1772.
- [11] D. Rosario-Amorin, S. Ouizem, D.A. Dickie, R.T. Paine, R.E. Cramer, B.P. Hay, J. Podair, L.H. Delmau, *Inorg. Chem.*, **53** (2014) 5698.
- [12] A.-N.R. Alba, X. Companyó, R. Rios, *Coord. Chem. Rev.*, **39** (2010) 2018.
- [13] E.N. Prilezhaeva, *Russ. Chem. Rev.*, **70** (2001) 897.
- [14] L.A. Paquette, *Acc. Chem. Res.*, **1** (1968) 209.
- [15] K.J. Stanger, J.W. Wiench, M. Pruski, J.H. Espenson, G.A. Kraus, R.J. Angelici, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **243** (2006) 158.
- [16] K.A. Gray, O.S. Pogrebinsky, G.T. Mrachko, L. Xi, D.J. Monticello, C.H. Squires, *Nat. Biotechnol.*, **14** (1996) 1705.
- [17] S. Adak, T.P. Begley, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016) 6424.
- [18] S. Liu, C. Zhang, T. Su, T. Wei, D. Zhu, K. Wang, Y. Huang, Y. Dong, K. Yin, S. Xu, *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **82** (2014) 1708.
- [19] X. Zhou, C. Zhao, J. Yang, S. Zhang, *Energy Fuels*, **21** (2007) 7.
- [20] K. Castillo, J. Parsons, D. Chavez, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, **268** (2009) 329.
- [21] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, *J. Catal.*, **198** (2001) 179.
- [22] L. Xu, J. Cheng, M.L. Trudell, *J. Org. Chem.*, **68** (2003) 5388.
- [23] H. Egami, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 8940.
- [24] F. Gregori, I. Nobili, F. Bigi, R. Maggi, G. Predieri, G. Sartori, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **286** (2008) 124.
- [25] F. Rajabi, S. Naserian, A. Primo, R. Luque, *Adv. Synth. Catal.*, **353** (2011) 2060.
- [26] B. Karimi, M. Khorasani, *ACS Catalysis*, **3** (2013) 1657.

- [27] J. Přeč, R.E. Morris, J. Čejka, *Catal. Sci. Tech.*, **6** (2016) 2775.
- [28] J.P. Caradonna, P.R. Reddy, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 2139.
- [29] J.r.A. Schachner, P. Traar, C. Sala, M. Melcher, B.N. Harum, A.F. Sax, M. Volpe, F. Belaj, N.C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 7642.
- [30] M. Volpe, N.C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 1440.
- [31] R. Holm, *Chem. Rev.*, **87** (1987) 1401.
- [32] D.M. Baird, C. Aburri, L. Barron, S. Rodriguez, *Inorg. Chim. Acta*, **237** (1995) 117.
- [33] R. Hille, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 3029.
- [34] A. Majumdar, *Dalton trans.*, **43** (2014) 8990.
- [35] R. DeepanāChakravarthy, D. KumarāChand, *Green Chem.*, **16** (2014) 2190.
- [36] F. Bigi, C.G. Piscopo, G. Predieri, G. Sartori, R. Scotti, R. Zanoni, R. Maggi, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **386** (2014) 108.
- [37] T.R. Amarante, P. Neves, F.A. Paz, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Goncalves, *Dalton trans.*, **43** (2014) 6059.
- [38] E. Ghasmei Gorji, N. Monadia, M. Mohsenib, *JAC*, **11** (2017) 119.
- [39] A.W.P.A.C.A. Palomo Coll, 2002, 294832m.
- [40] A. Rezaeifard, M. Jafarpour, H. Raissi, M. Alipour, H. Stoeckli-Evans, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **638** (2012) 1023.
- [41] F. Romano, A. Linden, M. Mba, C. Zonta, G. Licini, *Adv. Synth. Catal.*, **352** (2010) 2937.
- [42] J.J. Boruah, S.P. Das, S.R. Ankireddy, S.R. Gogoi, N.S. Islam, *Green Chem.*, **15** (2013) 2944.
- [43] J. Meléndez, M. North, P. Villuendas, *Chem. Commun.*, (2009) 2577.
- [44] J. Meléndez, M. North, R. Pasquale, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007** (2007) 3323.
- [45] W. Clegg, R.W. Harrington, M. North, R. Pasquale, *Chem. Eur. J.*, **16** (2010) 6828.

