

اکسایش سبز سولفیدها با کمپلکس شیف باز دی اکسو مولیبدن (VI) تثبیت شده روی

نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در شرایط بدون حلالابوالفضل بضاعت پور^{۱*}، نرگس بوذری^۱، سحر خاتمی^۲^۱ اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی^۲ اردبیل، دانشگاه پیام نور مرکز تبریز، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۱/۲۳

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۱/۲۹

چکیده

در این کار تحقیقاتی، کمپلکس شیف باز سالوفنی از مولیبدن (VI) روی نانوذره مغناطیسی Fe_3O_4 تثبیت شد و با استفاده از تکنیک‌های فیزیکی از قبیل (XRD, IR, SM, \dots) شناسایی شد. نانوکاتالیست سنتز شده برای اکسایش کاتالیزوری سولفیدها استفاده شد. واکنش کاتالیزوری با تغییر حلال، دمای واکنش، زمان واکنش، نوع اکسیدانت، نسبت اکسیدانت به سولفید و مقدار کاتالیزور بهینه شده؛ بهترین نتیجه‌ی اکسایش در شرایط بدون حلال و با استفاده از آب اکسیژنه ۳۵٪ به عنوان اکسیدکننده بدست آمد. سپس کاتالیست، برای اکسایش سولفیدهایی نظیر، فنیل متیل سولفید، دی فنیل سولفید، دی متیل سولفید، دی پروپیل سولفید، دی بوتیل سولفید، بنزیل فنیل سولفید، بیس (۴-هیدروکسی فنیل) سولفید، دی آلایل سولفید و بنزوتیوفن مورد آزمایش قرار گرفت. بهترین نتیجه برای اکسایش تیوانیزول و دی متیل سولفید بدست آمد که در کوتاهترین زمان (۵ دقیقه)، بیشترین درصد تبدیل ۹۹٪ و کارایی کاتالیزور $131000 h^{-1}$ از خود نشان داد. کاتالیزور تهیه شده به راحتی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، از محیط واکنش مجزا شده و برای ۶ بار مورد استفاده مجدد قرار گرفت و هیچگونه تغییری در فعالیت کاتالیزوری آن مشاهده نشد.

کلمات کلیدی: مولیبدن (VI)، سولفیدها، شیف باز، اکسایش سبز، نانوکاتالیست، بدون حلال.

۱- مقدمه

سولفیدها حدواسط‌های شیمیایی مهمی برای سنتز ترکیبات شیمیایی با ارزش مانند داروهای ضدقارچ می‌باشند و همچنین می‌توانند در فعال‌سازی آنزیم‌ها ایفای نقش کنند [۱-۳]. در میان فلزات واسطه، کمپلکس‌های (VI) Mo بصورت گسترده به عنوان کاتالیست برای اکسایش انتخابی ترکیبات آلی استفاده می‌شوند [۴-۶]. واکنش‌های بدون حلال به دلایلی بسیار مهم هستند که از جمله‌ی آنها می‌توان به (۱) مشارکت‌های چشمگیر برای محافظت از محیط (۲) سلامت مردم (۳) کارآمدی هزینه‌ی بهبود یافته و (۴) کاهش پسماند شیمیایی اشاره کرد. بنابر گزارش‌ها، حلال آبی پروکسید هیدروژن ۳۵٪ اکسیدکننده‌ی سبز محسوب می‌شود، چون علاوه بر غیرسمی و زیست سازگاری، محصولات زاید کمتری نسبت به سایر اکسیدکننده‌های مشابه دارد و تنها پسمانده‌ی آن آب است، همچنین اکسیدکننده‌ی ارزانی محسوب می‌شود و به همین دلیل استفاده از آن مناسب می‌باشد [۷-۹].

غالباً بازیابی کاتالیزور همگن از مخلوط واکنش خیلی دشوار، با هزینه‌های بالا، صرف زمان زیاد و ایجاد پسماند شیمیایی بیشتر همراه می‌باشد. همچنین ناپایداری حرارتی و نشت مواد فلزی از بستر کاتالیزور و بازیابی کاتالیزور چالش برانگیز است [۱۰]. این مشکلات احتمالاً با جایگزینی کاتالیزور همگن با کاتالیزور ناهمگن حل خواهد شد [۱۱]. از این رو تثبیت کمپلکس‌های فلزات واسطه دسته‌ی بزرگی از پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است [۴، ۱۲]. ایده‌ی اصلی برای تثبیت کمپلکس‌های فلزی، پیوند دادن کمپلکس‌های فلزی روی سطح بزرگی از مواد معدنی مانند زئولیت‌ها و اکسیدهای فلز می‌باشد [۱۳، ۱۴]. امروزه نانو ذرات آهن به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان که شامل سطح وسیع، سمیت پایین، پایداری خوب، قابلیت جداسازی آسان و زیست سازگاری بطور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵-۱۷]. جداسازی مغناطیسی، بازیابی کاتالیزور از محلول با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی را بسیار آسانتر از فرایندهایی نظیر فیلتر کردن و سانتریفیوژ کردن، می‌کند [۱۸].

در ادامه‌ی تحقیقات قبلی ما در زمینه‌ی فعالیت‌های کاتالیزوری کمپلکس‌های شیف باز، در این کار پژوهشی ما تثبیت کمپلکس‌های شیف باز سالوفن دی اکسو مولیبدن روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 را گزارش می‌دهیم. کاتالیزور $(MNP-MoO_2)$ یا $Fe_3O_4@APTMS/CM-salophMoO_2$ بوسیله‌ی تکنیک‌های FT-IR، SEM، TEM، DRS، VSM، EDX و XRD شناسایی شد. و برای اکسایش کاتالیزوری سولفیدهای مختلف در حضور H_2O_2 (۳۵٪ آبی) به عنوان اکسیدکننده، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

۵- کلرو متیل-سالیسیل آلدهید مطابق روش‌های ارائه شده [۳۰] تهیه شد. سیکلواکتن، ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS)، اورتوفنیلین دی آمین، متیل فنیل سولفید، دی پروپیل سولفید، دی بوتیل سولفید، دی متیل سولفید، بیس (۴-هیدروکسی فنیل) سولفید، دی آلایل سولفید، بنزوتیوفن، فروس کلرید، فریک کلرید، ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) و آمونیاک (۲۵٪ w/w) که از شرکت مواد شیمیایی مرک خریداری شدند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

طیف رزونانس مغناطیسی هسته با استفاده از دستگاه Bruker NMR 400 (400MHZ) در حلال $CDCl_3$ و $DMSO-d_6$ بدست آمد. آنالیز عنصری با استفاده از یک سیستم Elemental Analyzer CHNSOA PE 2400 SERIES II انجام شد. داده‌های جذب اتمی با استفاده از دستگاه contra 700 با دقت بالا و منبع پیوسته با استفاده از لامپ زنون با قوس کوتاه که طیف پیوسته نشر می‌کند (Analytik Jena AG, Jena, Germany) بدست آمد. خط رزونانس اصلی برای مولیبدن در ۲۵۹/۳۱۳ nm بدست آمده برای محلولات اکسایش، بوسیله‌ی کروماتوگرافی گازی با استفاده از دستگاه

Agilent 7890 A با ستون capillary column و آشکار ساز FID دمای ستون بین ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با گرادیان ۲ درجه سانتی‌گراد در دقیقه برنامه ریزی شد. گاز N₂ بعنوان گاز حامل با سرعت جریان ۲۰ ml/min استفاده شده است. طیف FT-IR با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی 1 spectomrx در پودر KBr و در بازه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد. نمودار VSM با استفاده از دستگاه (MDKF-FORC/VSM (MEGNATIS-DAGHIGH-KASHAN Co. IRAN) ثبت شد.

۲-۳- تهیه نانوذرات Fe₃O₄@APTMS

نانوذرات Fe₃O₄ و Fe₃O₄@SiO₂ با استفاده از روش‌های گزارش شده در منابع تهیه شدند [۳۱، ۳۲] در ادامه مقدار ۰٫۵ گرم از Fe₃O₄@SiO₂ تهیه شده در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد و مقدار ۲/۵ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان (APTMS) حل شده در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول بصورت قطره قطره به سوسپانسیون قبلی اضافه شد. مخلوط حاصل شده در دمای ۷۰ درجه سلسیوس بمدت ۵ ساعت همزده شد. سر انجام نانو ذرات مغناطیسی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. داده‌های IR برای محصول بدست آمده در KBr برحسب cm⁻¹ عبارتند از: 3406 [ν(O-H)], 1033 [ν(Si-O-Si)], 575 [ν(Fe-O)].

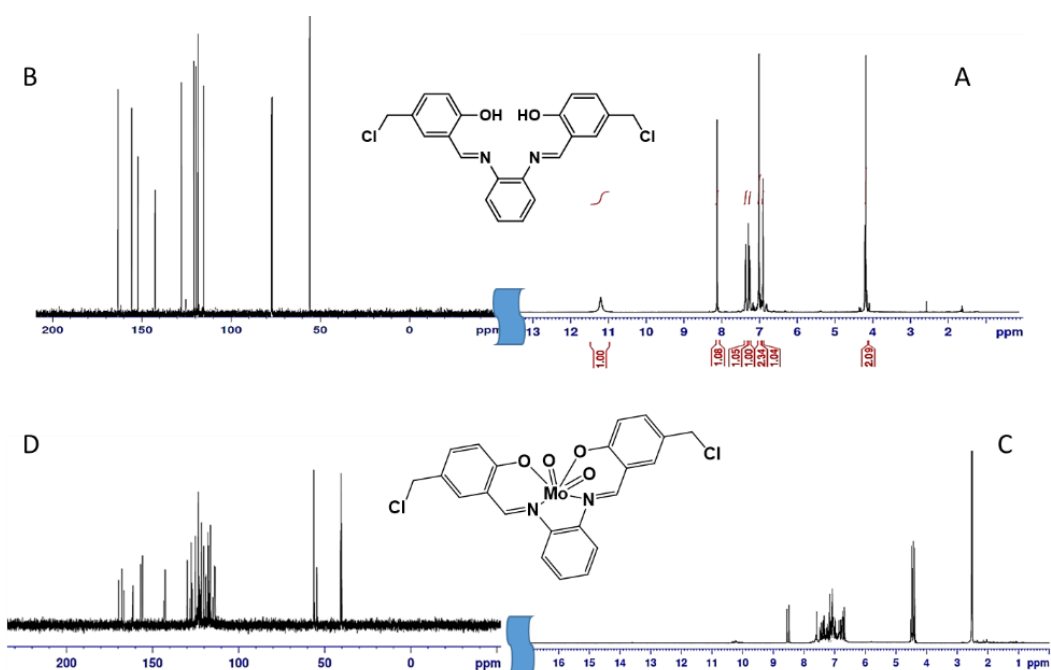
۲-۴- تهیه N, N'-bis(5-chloromethyl-salicylidene)-1,2-phenylenediamine (5-CM-saloph)

برای تهیه لیگاند، اورتو-فنیل‌دی‌آمین (۲/۵ mmol، ۰/۲۷g) در ۲۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل شده و قطره قطره به محلول شامل ۵-کلرومتیل‌سالیسیل‌آلدهید (۵ mmol، ۰/۸۵g) حل شده در ۲۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان اضافه شد. مخلوط حاصل بمدت ۲ ساعت همزده شد. سپس رسوب نارنجی رنگ حاصل شده با کمک صافی جمع آوری شده و با دی‌کلرومتان شستشو داده شده و در دسیکاتور خشک شد. (بازده واکنش ۹۶٪، ۱g).، داده‌های تجزیه‌ی عنصری برای C₂₂H₁₈N₂O₂Cl₂: بدست آمده: C, 63.61; H, 4.81; N, 6.71 و محاسبه شده: C, 63.81; H, 4.51; N, 6.49. همچنین داده‌های انتخاب شده IR در KBr برحسب cm⁻¹ عبارتست از: 3401 [ν(O-H)], 1654 [ν(C=N)], داده‌های ¹HNMR در حلال DMSO-d₆ برحسب ppm عبارت است از: 11.2 (s, 2H, OH), 8.1 (s, 2H, Ar-CH=N), 6.8-7.5 (m, 10H, Ar), 4.22 (s, 4H, Alkane). داده‌های ¹³CNMR در حلال DMSO-d₆ برحسب ppm عبارتست از: 115.2, 118.3, 118.8, 119.6, 120.8, 127.7, 142.5, 152.2, 155.6, 163.3. (شکل ۱).

۲-۵- تهیه کمپلکس 5-CM-salophen دی‌اکسومولیبدن (VI)

مقدار ۲۵ میلی‌لیتر محلول اتانول شامل ۲ میلی‌مول [MoO₂(acac)₂] حل شده بصورت قطره قطره به ۲۵ میلی‌لیتر محلول شامل ۲ میلی‌مول 5-CM-saloph حل شده در اتانول مطلق اضافه شد. سپس واکنش بمدت ۳ ساعت بازروانی شد. سپس رسوب نارنجی ایجاد شده صاف شد و با استفاده از اتانول مطلق شستشو داده شد و در خلأ خشک شد (بازده واکنش ۶۰/۶ گرم،

۴۴٪). داده‌های تئوری آنالیز عنصری برای ترکیب $C_{22}H_{16}N_2O_4Cl_2Mo$: C, 49.1; H, 2.97; N, 5.21. محاسبه شده، داده‌های تجربی به این ترتیب است: C, 48.6; H, 3.20; N, 4.9. در طیف IR در KBr بر حسب cm^{-1} پیک‌های شاخص مشاهده شده مربوط به $[v(C=N)]$ ، ۱۶۲۰، $[v(Mo=O)]$ ، ۹۱۲ و ۹۴۴ می‌باشد. 1H NMR در حلال $DMSO-d_6$ بر حسب ppm عبارتند از: 8.5, 8.6 (s, 2H, Ar-CH=N), 6.4-7.8 (m, 10H, Ar), 4.4, 4.6 (s, 4H, Alkane). ^{13}C NMR در حلال $DMSO-d_6$ بر حسب ppm عبارتند: 56.2, 57.2, 111.3, 111.6, 112.6, 114.8, 116.2, 117.6, 118.5, 119.5, 121.3, 123.1, 124.5, 143.3, 144.2, 155.5, 156.3, 161.3, 162.6, 166.4, 167.3, 169.6.



شکل ۱. طیف 1H NMR (A) و ^{13}C NMR (B) مربوط به 5-CM-salophen، طیف 1H NMR (C) و ^{13}C NMR (D) مربوط به کمپلکس 5-CM-salophen-MoO₂

۲-۶- تهیه کاتالیزور MNP-MoO₂

جهت تهیه کاتالیزور 5-CM-salophen, Fe₃O₄@APTMS مقدار ۵ میلی‌مول کمپلکس سالوفن دی‌اکسو مولیبدن (VI) در ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن قطره قطره به مخلوط حاوی نانوذرات آهن عاملدار شده با گروه‌های آمین Fe₃O₄@APTMS (۱/۰ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن) اضافه شد. مخلوط بدست آمده بمدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه هم زده شد. بعد از سرد شدن، جامد قهوه‌ای رنگ بدست آمده Fe₃O₄@APTMS/CM-salophMoO₂ یا (MNP-MoO₂) با آهن‌برآ جلدسازی شده و چندین بار با استفاده از آب و اتانول شستشو داده شد. مقدار درصد تثبیت شده از Mo در روی نانوذرات Fe₃O₄@APTMS با استفاده از روش جذب اتمی و EDAX برابر ۳/۵٪ معادل ۰/۰۰۹۱ میلی‌مول از کاتالیست بدست آمد.

۲-۷- فعالیت کاتالیزوری

جهت بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن MNP-MoO₂، کاتالیزور مذکور در فرآیند اکسایش سولفیدهای مختلف مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور، مقدار ۰/۰۲۵ گرم از MNP-MoO₂، مقدار ۱۰ میلی مول از سولفیدها و ۱۵ میلی مول از H₂O₂ (۳۵٪ آبی) به ظرف واکنش اضافه شد. و محتوای ظرف به مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد بازروانی شد. سپس کاتالیزور بوسیله آهنربا از مخلوط واکنش جدا شده و مقدار ۲ میکرو لیتر از مخلوط واکنش به دستگاه GC تزریق شد.

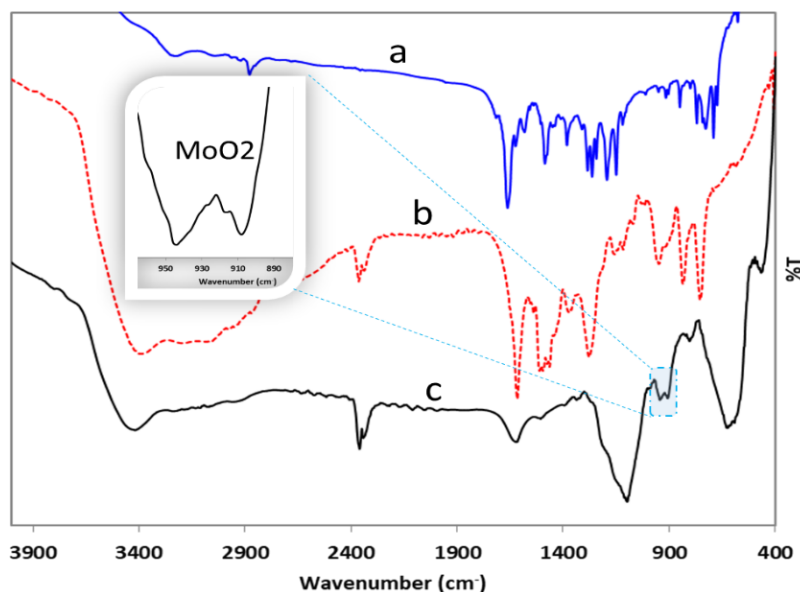
۳-۳- بحث و نتیجه گیری

۱-۳-۳- تهیه و شناسایی کاتالیزور

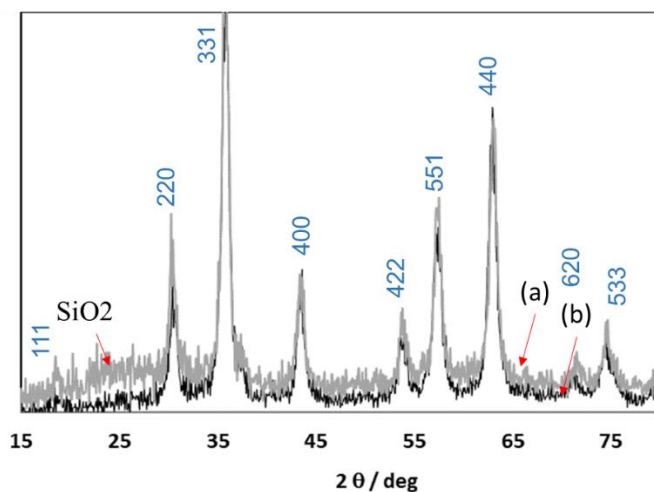
در این کار پژوهشی، لیگاند شیف باز و کمپلکس شیف باز دی اکسومولیبیدن(VI) سنتز و توسط تکنیکهای فیزیکی و شیمیایی مورد تایید قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده میشود طیف ¹HNMR و ¹³CNMR لیگاند شیف باز و کمپلکس مولیبیدن مربوط به آن، کاملاً تشکیل آنها را تایید میکند. با توجه به شکل ۲، مقایسه ی طیفهای FT-IR نمونه های لیگاند شیف باز، کمپلکس دی اکسومولیبیدن و MNP-MoO₂ نشان می دهد که کثوردیناسیون کمپلکس دی اکسومولیبیدن به لیگاند شیف باز انجام شده و با موفقیت سطح نانوذرات Fe₃O₄@APTMS پوشش داده شده است. در طیف FT-IR نوار ارتعاشی کششی C=N در ۱۶۵۴ cm⁻¹ مربوط به لیگاند آزاد است که در کمپلکس شیف باز مولیبیدن و MNP-MoO₂ بترتیب به ۱۶۲۰ و ۱۶۲۲ cm⁻¹ جابجا شده است. دو پیک مجاور هم در طیف مربوط به کمپلکس مولیبیدن و MNP-MoO₂ که در ۹۴۴ و ۹۱۲ cm⁻¹ ظاهر شده نمایانگر پیوند کششی متقارن و نامتقارن گروه cis-[O=Mo=O] می باشد [36,37]. دو طیف در شکل ۳(c) در ۱۱۰۰ و ۵۹۲ cm⁻¹ بترتیب مربوط به پیوند کششی Si-O-Si و Fe-O می باشد.

برای تعیین ساختار کریستالی از روش پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد الگوی های پراش اشعه ی X مربوط به ساختارهای کریستالی Fe₃O₄NPs و هسته-پوسته ی مغناطیسی MNP-MoO₂ در شکل ۳ ارایه شده است و پراشهایی در منطقه (۱۸/۸) = (۱۱۱، ۲ θ = ۳۰/۱۳)، (۲۲۰، ۲ θ = ۳۵/۶۵)، (۳۳۱، ۲ θ = ۴۳/۵۱)، (۴۰۰، ۲ θ = ۵۴/۲۵)، (۴۲۲، ۲ θ = ۵۷/۱۹)، (۵۱۱، ۲ θ = ۶۳/۱۳)، (۶۲۰، ۲ θ = ۷۱/۵) و (۷۴/۶، ۲ θ = ۵۳۳) نشان میدهد. الگوی مشاهده شده نشان دهنده یک ساختار اسپینل معکوس با پیکهای شاخص و نسبتاً شدید، با پیکهای استاندارد نانوذرات Fe₃O₄ مطابقت دارند (منبع (JCPDS card no. 87-2334)). مقایسه ی الگوهای پراش اشعه ی X مربوط به Fe₃O₄NPs و MNP-MoO₂ نشان می دهد که پوشش سیلیسی و کمپلکس شیف باز دی اکسومولیبیدن در Fe₃O₄NPs، در ساختار NPs تاثیر چشمگیری نداشته است. برای مشخص کردن ترکیب عنصری و تاثیر حضور عناصر موجود در کاتالیزور از تکنیک

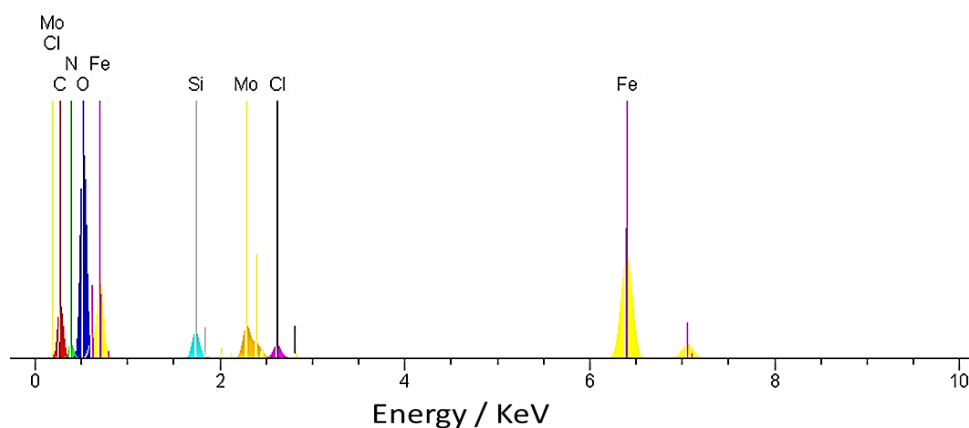
EDAX استفاده شد که نتایج بدست آمده در شکل ۴ ارائه شده است. مطابق داده نتایج بدست آمده از EDAX، حضور عناصر C، Si، Mo در سطح کاتالیزور تایید شده است. بررسی های رفتار مغناطیسی در مقابل میدان مغناطیسی نشان دهنده ی عدم حضور پدیده ی هیسترسیس است مقدار مغناطیس پذیری اشباع MNP-MoO_2 و Fe_3O_4 به ترتیب $۰.۲/۳۴$ و $۸/۵۷ \text{ emu/g}$ می باشد. این نتایج نشان می دهد خاصیت مغناطیسی Fe_3O_4 با تشکیل پوسته ی SiO_2 و اتصال کمپلکس شیفباز Mo(O)_2 بطور محسوسی کاهش پیدا کرده است (شکل ۵).



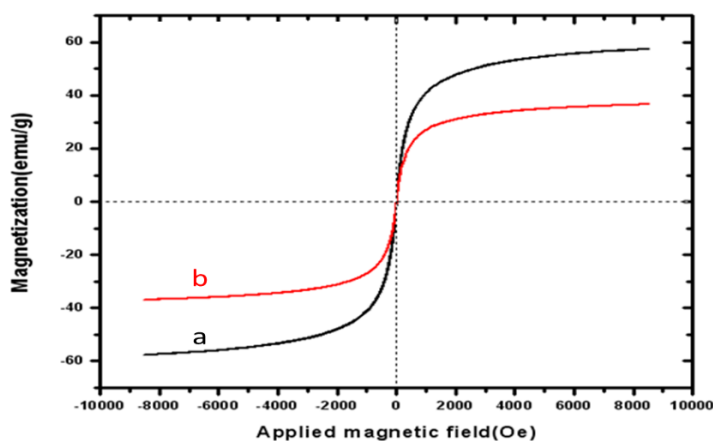
شکل ۲. طیف های FT-IR مربوط به (a) Salophen، (b) 5-CM-salophen-MoO₂، (c) MNP-MoO₂



شکل ۳. الگوی پراش XRD مربوط (a) MNP-MoO₂ و (b) Fe₃O₄



شکل ۴. طیف EDAX از کاتالیزور سنتز شده MNP-MoO₂



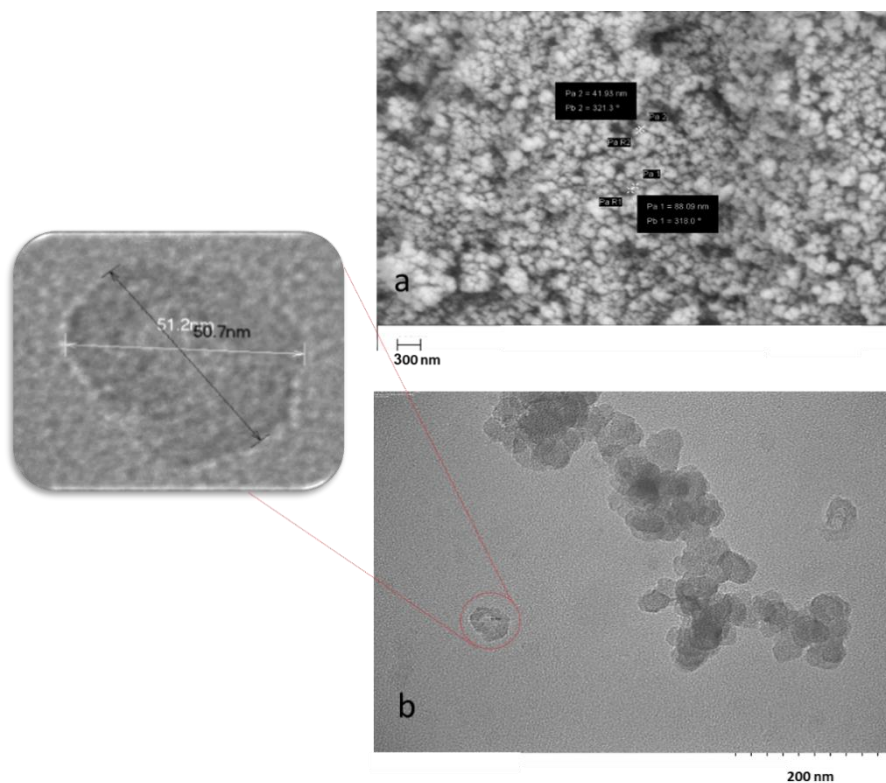
شکل ۵. منحنی مغناطیس پذیری در دمای اتاق (a) برای Fe₃O₄ و (b) برای MNP-MoO₂

مورفولوژی کاتالیزور توسط تکنیک‌های SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت و تصاویر بدست آمده در شکل‌های ۶ (a) و شکل ۶ (b)، به ترتیب مربوط به تصویر SEM و TEM برای MNP-MoO₂ میباشد. باتوجه به نتایج حاصل از تصاویر SEM، به نظر میرسد که نانوذرات کروی شکل هستند و متوسط اندازه‌ی ذرات به ترتیب بطور تقریبی حدود ۵۰ nm برای MNP-MoO₂ می‌باشد.

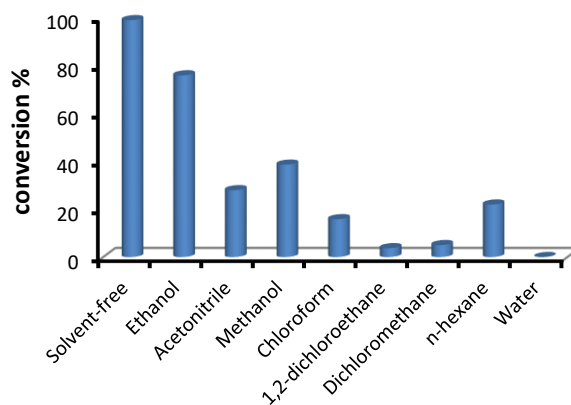
۳-۲- اکسایش کاتالیزوری سولفید با MNP-MoO₂

کاتالیزور MNP-MoO₂ برای اکسایش سولفیدهای مختلف در حضور ۳.۵٪ H₂O₂ بعنوان اکسیدانت استفاده شد. در ابتدای فرایند کاتالیزوری، عوامل مختلفی مانند: نوع حلال، مقدار کاتالیزور، دمای واکنش کاتالیزوری، زمان واکنش اکسایش، نوع اکسیدانت و نسبت اکسیدانت به سوبسترا بهینه شدند. ترکیب تیوانیزول به عنوان سولفید در فرایندهای بهینه سازی انتخاب شد. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده میشود فرایند اکسایش تیوانیزول در حلال‌های مختلفی (۵ ml) نظیر اتانول، استونیتریل، متانول، کلروفرم، آب، ۱-۲ دی کلرواتان، دی کلرومتان، n-هگزان و در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت و بهترین

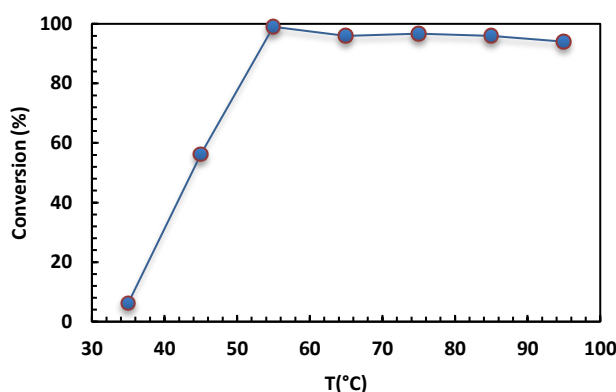
نتیجه (۹۹٪ > در صد تبدیل) برای شرایط بدون حلال بدست آمد. نتایج حاصل از بهینه سازی دمای واکنش در شکل ۸ ارایه شده است و بهترین دما برای انجام واکنش اکسایش ۵۵ درجه سانتی گراد بدست آمد. به نظر میرسد در شرایط کاتالیزوری فراهم شده، افزایش دما بیش از ۵۵ درجه سانتیگراد، باعث تجزیه ی H_2O_2 می شود [۱۹].



شکل ۶ تصویر SEM (a)، TEM (b) مربوط به کاتالیزور MNP-MoO₂

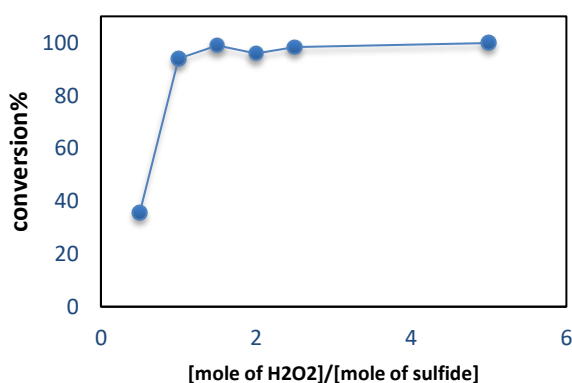


شکل ۷. اثر حلال بر درصد تبدیل اکسایش تیوانیزول در دمای ۵۵ درجه سلسیوس مقدار کاتالیزور (۰/۰۰۰۹۱۱mmol)، تیوانیزول (۱۰mmol) و H_2O_2 (۳۵٪ آبی ۱۵mmol) در طول ۵ دقیقه.

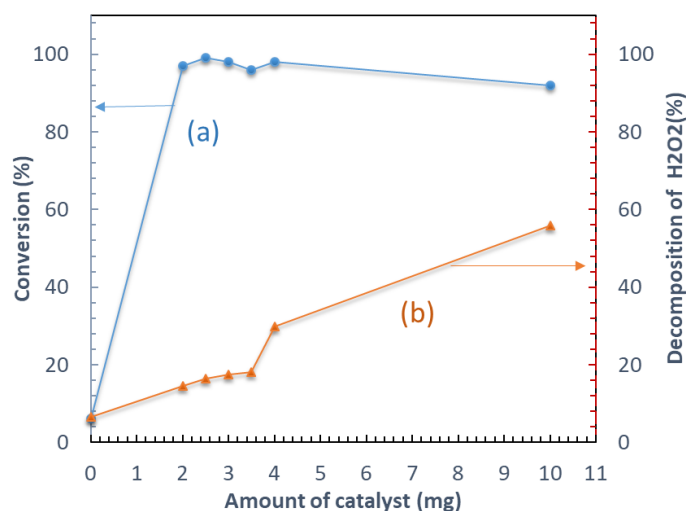


شکل ۸. اثر دما بر درصد تبدیل اکسایش تیوانیزول : مقدار کاتالیزور (9.11×10^{-4} mmol)، تیوانیزول (۱۰ mmol) و H_2O_2 (۱۵ mmol) در طول ۵ دقیقه.

اکسایش تیوانیزول چندین مرتبه با نسبت‌های مختلف اکسیدانت به تیوانیزول انجام شد؛ از این رو نسبت‌های ۱/۵، ۱، ۰/۵ و ۲ در واکنش‌های کاتالیزوی جداگانه آزمایش شدند. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است بهترین نتیجه‌ی سولفوکسیداسیون زمانی است که نسبت اکسیدانت به تیوانیزول برابر با ۱/۵ باشد. نتایج نشان می‌دهد که محصول سولفون با افزایش نسبت اکسیدانت به تیوانیزول به بیش از ۱/۵، افزایش پیدا می‌کند. همانطور که در شکل ۱۰ (a) نشان داده شده است، مقدار کاتالیزور برای اکسایش تیوانیزول با استفاده از ۰/۰، ۲/۵، ۳/۱۰، ۳/۵، ۴/۱۰ و ۱۰ mg از MNP-MoO₂ بهینه شد. کمترین مقدار کاتالیزور، که با آن بیشترین درصد تبدیل حاصل شد؛ ۲/۵ mg بود. برای بررسی بیشتر، درصد تخریب H_2O_2 با مقادیر مختلف کاتالیزور در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۵ min از طریق تیتراسیون H_2O_2 با استفاده از $KMnO_4$ در محیط اسیدی بدست آمد (شکل ۱۰ (b)). این نتایج نشان می‌دهد که افزایش مقدار کاتالیزور بیش از ۲/۵ mg باعث تسهیم نامتناسب H_2O_2 می‌شود.



شکل ۹. اثر نسبت اکسیدانت به تیوانیزول بر درصد تبدیل اکسایش تیوانیزول در دمای ۵۵ درجه سلسیوس، مقدار کاتالیزور (9.11×10^{-4} mmol)، در طول ۵ دقیقه.



شکل ۱۰. (a) بهینه سازی مقدار کاتالیزور در 55°C ، تیوانیزول (10mmol) و H_2O_2 (15mmol) در طول ۵ دقیقه، (b) بررسی تجزیه H_2O_2 در حضور مقادیر مختلف از کاتالیزور

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده؛ برای بهینه سازی شرایط فرایند کاتالیزوری، از سولفیدها (10mmol) به عنوان سوبسترا و H_2O_2 (15mmol) به عنوان اکسیدانت و کاتالیست به مقدار 0.025g (بوسیله اسپکتروسکوپی جذب اتمی و EDAX مقدار مولیبدن موجود در سطح کاتالیزور $9.11 \times 10^{-4}\text{mmol Mo}$ تعیین شد) در دمای 55 درجه سانتیگراد با همزدن در شرایط بدون حلال، استفاده شد. بعد از اتمام فرایند کاتالیزوری با مشاهده ظرف واکنش، محلول نهایی بی رنگ و فاقد فلز Mo بود (با استفاده از اسپکتروسکوپی جذب اتمی بررسی شد). نتایج تحقیقات ما در صد تبدیل بالای $99\% >$ برای تیوانیزول و دی متیل سولفید را در مدت زمان 5min نشان می دهد. بنابراین TOF برای اکسایش دی متیل سولفید (h^{-1}) 131675 ، تیوانیزول (130864h^{-1})، دی آلایل سولفید (100054h^{-1}) و دی بوتیل سولفید (88210h^{-1}) بدست آمد. دلیل پایین بودن درصد تبدیل بیس (۴-هیدروکسی فنول) سولفید، دی فنیل سولفید، بنزیل فنیل سولفید و بنزوتیوفن احتمالاً به اثر فضایی سولفیدها و کاتالیزور مربوط می باشد. اکسایش تیوانیزول با H_2O_2 آبی در محیط واکنش بدون کاتالیزور انجام شد که در صد تبدیل حاصله 5% بود. کاتالیزور تهیه شده با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، از محیط واکنش جدا و برای ۶ بار، بدون هدررفت قابل توجه، همچنین بدون کاهش محسوس در درصد تبدیل آن، مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۲). آزمایش فیلتراسیون داغ برای بررسی های بیشتر درباره هدر رفت کاتالیست اجرا شد. به همین منظور ۳ دقیقه بعد از آغاز واکنش اکسایش، کاتالیزور از مخلوط واکنش جدا شده و درصد تبدیل 74% حاصل شد مخلوط واکنش بدون کاتالیزور بمدت ۶۰ دقیقه همزده شد و درصد تبدیل 75% حاصل شد. و این نشانگر این موضوع بود که هیچگونه نشستی کاتالیزور از بستر مغناطیسی به

داخل واکنش وجود نداشته است بدلیل اینکه درصد تبدیل زیاد نشده است. با در نظر گرفتن نتایج حاصل از درصد تبدیل، بنظر می رسد که مکانیسم مطرح شده، از یک حدواسط هفت کئوردینه پیروی می کند(شمای ۱). در چرخه ی کاتالیزوری، فرایند اکسایش با حمله ی H_2O_2 به مرکز Mo و تولید پیش ماده ی oxo-peroxo Mo(VI) شروع می شود. در ادامه، جفت الکترون گوگرد به $O-O$ σ^* حمله می کند و مجددا کاتالیست، با تولید سولفوکسید، تولید میشود.

جدول ۱. نتایج اکسایش کاتالیزوری سولفیدهای مختلف با H_2O_2 (۳۵٪ آبی) با کاتالیزور MNP-MoO₂

سولفیدها	میلی مول	(زمان واکنش)٪ تبدیل ^b	گزینش پذیری سولفید (%) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
Methyl phenyl sulfide	۱۰	(۵ دقیقه) >۹۹	۹۸	۱۳۰۸۶۴
Dimethyl sulfide	۱۰	(۵ دقیقه) ۱۰۰	۱۰۰	۱۳۱۶۷۵
Diallyl sulfide	۱۰	(۵ دقیقه) ۷۶	۱۰۰	۱۰۰۰۵۹
Diallyl sulfide	۱۰	(۱۵ دقیقه) ۸۱	۱۰	۱۷۷۷۳
Dibutyl sulfide	۱۰	(۵ دقیقه) ۶۷	۱۰۰	۸۸۲۱۰
Dibutyl sulfide	۱۰	(۳۰ دقیقه) ۸۵	۱۰۰	۱۸۶۵۱
Dipropyl sulfide	۱۰	(۳۰ دقیقه) ۲۲	۱۰۰	۴۸۲۷
Dipropyl sulfide	۱	(۳۰ دقیقه) ۲۴	۱۰۰	۵۲۶
Benzothiophene	۱	(۳۰ دقیقه) ۵	۱۰۰	۱۱۰
Diphenyl sulfide	۱۰	(۳۰ دقیقه) ۴	۱۰۰	۸۷۷
Diphenyl sulfide	۱	(۳۰ دقیقه) ۷	۱۰۰	۱۵۳
Benzyl phenyl sulfide	۱	(۳۰ دقیقه) ۹۵	۱۰۰	۲۰۸۴
bis(4-hydroxyphenyl) sulfide	۱	(۳۰ دقیقه) ۰	-	-

^a شرایط واکنش: بدون حلال، [sulfides]:[H₂O₂] (1:1.5)، کاتالیزور ۱۰^{-۴}×۹,۱۱ مول در دمای ۵۵ °C

^b محصولات توسط دستگاه GC تعیین شد. در صد تبدیل = [مول سوبسترا]/[مول SO + مول SO₂]

^c انتخابگری = [مول SO]/[مول SO + مول SO₂]

^d کارایی کاتالیزور (TOF) = [مول کاتالیزور] × [زمان (h)] / [درصد تبدیل] × [مول اولیه سوبسترا]

در این مطالعه، یکی از سیستمهای کاتالیزوری با قابلیت جداسازی مغناطیسی، مناسب برای اکسایش سولفیدها را معرفی کردیم. MNP-MoO₂ فعالیت کاتالیزوری بالایی را برای واکنش اکسایش تیوانیزول با TOF بهتر (۱۳۰۰۰ h⁻¹) نسبت به گزارشات دیگری مانند [۲۱] (۱۱۳ h⁻¹)، [۲۲] (۱۳۷ h⁻¹)، [۲۳] (۱۰ h⁻¹)، [۲۴] (۲۷ h⁻¹)، [۲۵] (۳۸ h⁻¹)، [۲۶] (۶۷۰۰ h⁻¹) و [۲۷] (۱۴۵۲۰ h⁻¹) نشان داد (جدول ۳). در نهایت، به عنوان یک مقایسه ی قابل قبول درباره ی زمان انجام واکنش کاتالیزوری، با مقایسه ی زمان انجام واکنش در مطالعات گزارش شده از جمله (۱۸۰ دقیقه) [۲۴]، (۹۰ دقیقه) [۲۲]، (۸۵ دقیقه) [۲۳]، (۶۰ دقیقه) [۲۵]، (۳۰ دقیقه) [۲۶ و ۲۱]، و (۱۵ دقیقه) [۲۸ و ۲۹] با MNP-MoO₂ (۵ دقیقه) مشاهده می شود که کاتالیست ارائه شده کارآمد بوده و از نظر زمان هم کاملا مناسب است.

جدول ۲. بازیابی کاتالیزور برای اکسایش تیوانیزول^a

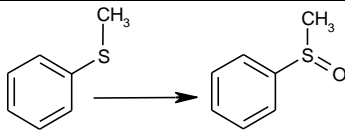
Entry	تعداد انجام فرایند اکسایش	% تبدیل	%Mo leached ^b
۱	اول	۹۹<	۰
۲	دوم	۹۹	۰
۳	سوم	۹۷	۰
۴	چهارم	۹۸	۰,۰۲
۵	پنجم	۹۷	۰
۶	ششم	۹۶	۰,۰۲
۷	تست فیلتراسیون داغ	۷۵	-

^a شرایط واکنش کاتالیزوری عبارتند از: شرایط بدون حلال، مقدار کاتالیزور (۹,۱۱×۱۰^{-۴}mmol)، تیوانیزول (۱۰mmol) و H₂O₂ (۳۵٪ آبی ۱۵mmol) در ۵دقیقه.

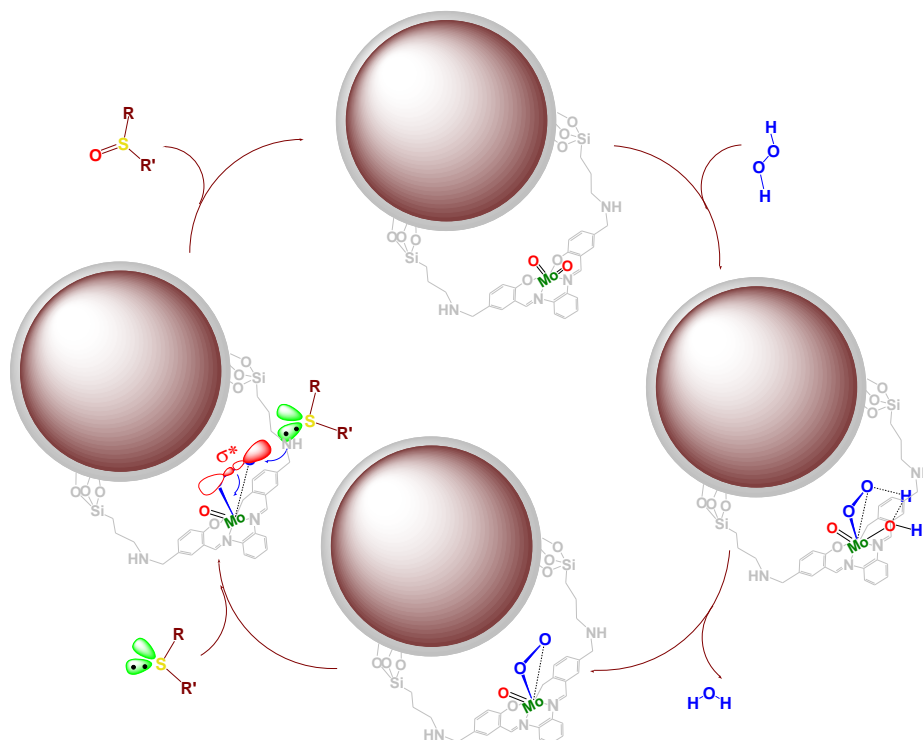
^b بوسیله دستگاه جذب اتمی محاسبه شد.

^c فیلتراسیون داغ: ۳دقیقه بعد از شروع واکنش، کاتالیزور از مخلوط واکنش جداسازی شد (درصد تبدیل ۷۴٪) و همچنین بعد از ۶۰ دقیقه همزدن بدون کاتالیست (درصد تبدیل ۷۵٪) محاسبه شد.

جدول ۳. مقایسه‌ی گزارشات ارائه شده درباره واکنش اکسایش تیوانیزول تحت شرایط مختلف

کاتالیست			TOF ^a (h ⁻¹)	رفرنس	
	حلال	زمان (دقیقه)			% تبدیل
SBA-15 + ImCl + MoO5	متانول	۶۰	۹۵	۳۸	[۲۹]
[PO4{WO(O2)2}4]@PIILP	متانول	۱۵	۹۵	۷۶۰	[۳۲]
[MRAMoO2(O2)]	متانول	۱۵	۹۹	۳۹۶۰	[۳۳]
TiO2/AA/MoO2	اتانول	۳۰	۱۰۰	۶۷۰۰	[۳۰]
[(n-C4H9)4N]4(α-Mo8O26)	متانول	۱۰	۹۸	۱۴۵۲۰	[۳۱]
Fe3O4@chit-based Cu complex	بدون حلال	۹۰	۹۷	۱۳۷	[۲۶]
p-TsOH	بدون حلال	۸۵	۹۰	۱۰	[۲۷]
Mo-DAPSH@APTES@SiO2	بدون حلال	۳۰	۱۰۰	۱۱۳	[۲۵]
MNP-MoO2	بدون حلال	۵	۹۹<	۱۳۰۸۶۴	کار حاضر

^a کارایی کاتالیزور (TOF) = [مول کاتالیزور] × [زمان (h)] / [درصد تبدیل] × [مول اولیه سوبسترا]



شماى ۱. مکانیسم پیشنهاد شده برای واکنش اکسایش کاتالیزوری سولفیدها

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، ما بطور موفقیت آمیزی اتصال کووالانسی جدید کمپلکس شیفباز سالوفن Mo(VI) روی نانوذرات را گزارش کردیم. کاتالیزور جدید دارای قابلیت بازیابی مجدد بوده و از آن برای اکسایش انتخابی سولفیدها، از سولفید به سولفوکسید، استفاده شده است. کاتالیست بطور مغناطیسی از محیط واکنش جدا شده و مجدداً بعنوان کاتالیزور اکسایش، ۶ مرتبه بدون کاهش در درصد تبدیل و گزینش پذیری استفاده شد. حذف حلال آلی کلردار از فرایند کاتالیستی (شرایط بدون حلال)، استفاده از اکسید کننده دوستدار محیط زیست، از ویژگیهای شاخص این کاتالیزور می باشد. همچنین کوتاه سازی زمان واکنش (۵ دقیقه) و بدست آوردن TOF قابل توجه، حاکی از اهمیت زیاد این تحقیق است.

۵- مراجع

- [1] N. Baig, V.K. Madduluri, A.K. Sah, *RSC Adv.*, **6** (2016) 28015.
- [2] S. Menati, H. Amiri Rudbari, B. Askari, M. Riahi Farsani, F. Jalilian, G. Dini, *C. R. Chim.*, **19** (2016) 346.
- [3] A. Bezaatpour, E. Askarizadeh, S. Akbarpour, M. Amiria, B. Babaei, *Molecular Catalysis*, **436** (2017) 199.
- [4] M. Bagherzadeh, M. Zare, *J. Coord. Chem.*, **66** (2013) 2885.
- [5] A. Bezaatpour, S. Khatami, M. Amiri, *RSC Adv.*, **6** (2016) 27452.

- [6] S. Akbarpour, A. Bezaatpour, E. Askarizadeh, M. Amiri, *Appl. Organomet. Chem.*, (2017) e3804-n/a.
- [7] M.A. Martins, C.P. Frizzo, D.N. Moreira, L. Buriol, P. Machado, *Chem. Rev.*, **109** (2009) 4140.
- [8] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (2003) 1977.
- [9] A. Podgoršek, M. Zupan, J. Iskra, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (2009) 8424.
- [10] R. Dileep, B. Rudresha, *RSC Adv.*, **5** (2015) 65870.
- [11] A. Mavroggiorgou, M. Baikousi, V. Costas, E. Mouzourakis, Y. Deligiannakis, M. Karakassides, M. Louloudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **413** (2016) 40.
- [12] A. Bezaatpour, M. Amiri, V. Jahed, *J. Coord. Chem.*, **64** (2011) 1837.
- [13] A. Bezaatpour, M. Behzad, V. Jahed, M. Amiri, Y. Mansoori, Z. Rajabalizadeh, S. Sarvi, *React.Kine. Mech. Cat.*, **107** (2012) 367.
- [14] J. Zhang, P. Jiang, Y. Shen, W. Zhang, X. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, **206** (2015) 161.
- [15] P.B. Bhat, B.R. Bhat, *New J. Chem.*, **39** (2015) 273.
- [16] A. Farokhi, H. Hosseini-Monfared, *New J. Chem.*, **40** (2016) 5032.
- [17] C.I. Fernandes, M.D. Carvalho, L.P. Ferreira, C.D. Nunes, P.D. Vaz, *J. Organomet. Chem.*, **760** (2014) 2.
- [18] A. Bezaatpour, S. Khatami, K. Nejati, *J. Iran. Chem. Soc.*, **14** (10), 2105.
- [19] B.H. Williams, *Transactions of the Faraday Society*, **24** (1928) 245.
- [20] M. Bagherzadeh, M.M. Haghdoost, M. Amini, P.G. Derakhshandeh, *Catalysis Communications*, **23** (2012) 14.
- [21] R.K. Sharma, A. Pandey, S. Gulati, *Polyhedron*, **45** (2012) 86.
- [22] A. Fakhri, A. Naghipour, *Mater Technol*, **31** (2016) 846.
- [23] A. Rostami, F. Hassanian, A. Ghorbani-Choghamarani, S. Saadati, Phosphorus, *Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **188** (2013) 833.
- [24] M. Khorshidifard, H.A. Rudbari, B. Askari, M. Sahihi, M.R. Farsani, F. Jalilian, G. Bruno, *Polyhedron*, **95** (2015) 1.
- [25] C.J. Carrasco, F. Montilla, L. Bobadilla, S. Ivanova, J.A. Odriozola, A. Galindo, *Catal. Today*, **255** (2015) 102.
- [26] M. Jafarpour, A. Rezaeifard, M. Ghahramaninezhad, F. Feizpour, *Green Chem.*, **17** (2015) 442.
- [27] C. Yang, Q. Jin, H. Zhang, J. Liao, J. Zhu, B. Yu, *J. Deng, Green Chem.*, **11** (2009) 1401.
- [28] S. Doherty, J.G. Knight, M.A. Carroll, J.R. Ellison, S.J. Hobson, S. Stevens, C. Hardacre, P. Goodrich, *Green Chem.*, **17** (2015) 1559.
- [29] J.J. Boruah, S.P. Das, S.R. Ankireddy, S.R. Gogoi, N.S. Islam, *Green Chem.*, **15** (2013) 2944.
- [30] T. Joseph, D. Srinivas, C.S. Gopinath, S.B. Halligudi, *Catalysis Letters*, **83** (2002) 209.
- [31] Z. Peng, K. Hidajat, M. Uddin, , *J. Colloid Interface Sci.*, **271** (2004) 277.
- [32] L. Chen, B. Li, D. Liu, , *Catalysis letters*, **144** (2014) 1053.

-
- [33] M. Ghorbanloo, A. Mohamadi, M. Amini, J. Tao, *Transition Metal Chemistry*, **40** (2015) 321.
- [34] J. Topich, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 3704.
- [35] W. Hill, N. Atabay, C. McAuliffe, F. McCullough, S. Razzoki, *Inorg. Chim. Acta*, **35** (1979) 35.
- [36] M. Ghorbanloo, A. Mohamadi, M. Amini, J. Tao, *Transition Metal Chemistry*, **40** (2015) 321.
- [37] J. Topich, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 3704.

