

# اکسایش شبه‌حیاتی سولفیدها با سدیم پریدات در حضور کاتالیست منگنز پورفیرین قرار گرفته بر روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره

هادی کارگر\*، نرگس کشانی زاده

گروه شیمی، بخش علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران  
مرکز پژوهشی شیمی محیط زیست، دانشگاه پیام نور اردکان، یزد، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۲/۱۰

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۱/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۱۱

## چکیده

در این تحقیق، ابتدا تتراکس (پارا آمینو فنیل) پورفیریناتو منگنز(III) کلرید از طریق پیوند آمیدی بر روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره متصل گردید و به وسیله روش‌های مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. بعد از شناسایی کاتالیست مورد نظر، از آن به عنوان کاتالیست ناهمگن جهت بررسی اکسایش سولفیدها در حضور سدیم پریدات استفاده شد. نتایج نشان داد که این سیستم، فعالیت بسیار خوبی در اکسایش سولفیدها دارا می‌باشد. محصولات واکنش سولفوکسید و سولفون بودند که بعد از جداسازی، شناسایی شدند. همچنین در این سیستم کاتالیستی، نوع حلال، مقدار کاتالیست و بازیابی کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از واکنش کاتالیست بازیابی شده حاکی از حفظ کارایی این کاتالیست برای استفاده مجدد در واکنش‌های متوالی و متعدد بود.

واژگان کلیدی: کاتالیست، ناهمگن، پورفیرین، اکسایش، سولفید، نانولوله‌های کربنی

## ۱- مقدمه

سیتوکروم‌ها مجموعه بزرگی از هموپروتئین‌ها هستند که جایگاه آن‌ها یک کمپلکس پورفیرین آهن است. سیتوکروم‌ها مسئول انتقال الکترون به اکسیژن، برای سوخت و ساز ترکیبات آلی در بدن موجودات زنده جهت تولید انرژی می‌باشند و با دریافت یا از دست دادن الکترون به ترتیب احیا یا اکسید می‌شوند. عمل اکسایش ترکیبات آلی در میتوکندری سلول رخ می‌دهد و در انتهای مسیر انتقال الکترون، آنزیم‌های دی‌اکسیژناز قرار دارند که هر دو اتم اکسیژن را برای اکسایش به کار می‌برند. دسته دیگری از آنزیم‌های سیتوکروم تنها یک اتم اکسیژن را به سوبسترا منتقل می‌کنند، این آنزیم‌ها به عنوان آنزیم‌های مونواکسیژناز شناخته می‌شوند که سیتوکروم از این دسته آنزیم‌هاست. عبارت P-۴۵۰ به علت وجود یک نوار جذب قوی در ناحیه ۴۵۰ نانومتر طیف UV-Vis می‌باشد. این آنزیم‌ها طیف گسترده‌ای از واکنش‌ها را در محیط زنده کاتالیز می‌کنند [۱]. مدل مصنوعی واکنش‌های P-۴۵۰ با کارایی بالا باید دارای ویژگی‌های زیر باشد: فعالیت کاتالیستی خوب، پایداری مناسب کاتالیست در محیط اکسند و انتخاب‌گری بالا برای واکنش‌های اکسایش داشته باشد. کاتالیستی که ویژگی‌های فوق را داشته باشد یک کاتالیست فوق حیاتی نامیده می‌شود [۲ و ۳]. متالوپورفیرین‌ها علاوه بر انتقال اکسیژن قادرند اتم‌ها یا مولکول‌های دیگر از قبیل آزید، استات و هالوژن را منتقل کنند. این امر با افزایش مقدار اضافی از نمک سدیم

آن‌ها امکان پذیر است [۴ و ۵]. اولین اکسنده‌ای که در واکنش‌های اکسایش کاتالیستی با سیتوکروم P-۴۵۰ مورد استفاده قرار گرفت، یدوسیل بنزن بود [۸-۶]. اکسایش متالوپورفیرین‌ها با دو مشکل همراه است. اول ناپایداری متالوپورفیرین‌ها در مقابل خودخوری بین مولکولی و دوم مشکلات در بازیابی کاتالیست‌های گران‌قیمت متالوپورفیرینی برای به کار بردن در واکنش‌های بیشتر. مشکل اول را با به کار بردن متالوتتراآریل‌پورفیرین‌های با ممانعت بیشتر که مانع از نزدیک شدن مولکول‌های کاتالیست می‌شود می‌توان کاهش داد. اما بازیابی کاتالیست‌ها همچنان به عنوان یک مشکل باقی می‌ماند. یک راه برای غلبه بر هر دو مشکل در مدل‌سازی از سیتوکروم P-۴۵۰، استفاده از کاتالیست‌های متالوپورفیرینی قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده‌ها می‌باشد. قرار دادن متالوپورفیرین‌ها بر روی نگه‌دارنده‌ها از خودخوری بین مولکولی جلوگیری می‌کند و نیز کاتالیست‌هایی را فراهم می‌کند که فعالیت و گزینش‌پذیری منحصر به فردی خواهند داشت. به علاوه کاتالیست‌های قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده‌ها به راحتی بازیابی می‌شوند [۹ و ۱۰].

یکی از منابع اصلی محیط زیست ترکیبات گوگردی هستند. حذف گوگرد از ترکیبات نفتی، بخش بسیار مهمی در تصفیه مدرن است. ترکیبات گوگردی مانع از عملکرد مناسب در خودروها و ... می‌شوند و سوختن این ترکیبات همراه با آزاد شدن گاز SO<sub>2</sub> می‌باشد. این امر ایجاد باران‌های اسیدی و سایر مشکلات زیستی از جمله تخریب نمای ساختمان‌ها، آثار باستانی و ... را به همراه خواهد داشت. این ترکیبات همچنین کاتالیست‌های مورد استفاده برای حذف مشتقات هیدروکربنی و نیتروژن اکسیدهای حاصل از واکنش‌های سوختی را مسموم می‌کنند. به طور کلی حذف گوگرد از سوخت‌های دیزلی تا سطح پایین غلظتی بسیار ضروری است. دو روش برای حذف گوگرد از ترکیبات وجود دارد.

۱) روش هیدرو سولفورزدایی (HDS) (Hydro Desulfurization)

۲) روش سولفورزدایی اکسایشی (ODS) (Oxidative Desulfurization)

استفاده از روش هیدروسولفورزدایی برای حذف گوگرد محدودیت‌های خاصی دارد، زیرا در این روش نیاز به دمای بالا و استفاده از هیدروژن است. اما روش سولفورزدایی اکسایشی یک روش جدید و مناسب جهت حذف ترکیبات گوگردی سنگین است. این روش به طور گزینشی ترکیبات آلی گوگردار را به سولفوکسید یا سولفون، اکسید می‌کند و ترکیبات ایجاد شده با استفاده از حلال‌های آلی خارج می‌شوند. این فرایند شامل دو مرحله است که مرحله اول آن اکسایش ترکیبات گوگردی و مرحله دوم حذف موثر ترکیبات گوگردی است [۱۱ و ۱۲]. به همین دلیل اکسایش سولفیدها به سولفون‌ها و سولفوکسیدها، از نظر سنتزی و هم از نظر حفظ محیط زیست همواره مورد توجه بوده است و روش‌های مختلفی برای اکسایش این ترکیبات گزارش شده است. سولفوکسیدها و سولفون‌ها ترکیبات قابل دسترسی هستند که روش‌های سنتزی آن‌ها از طریق اکسایش سولفیدها پیشرفت قابل توجهی کرده است. اکسنده‌های فراوانی برای تهیه سولفوکسید و سولفون وجود دارند که از مهمترین آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: HNO<sub>3</sub>، MnO<sub>2</sub>، KMnO<sub>4</sub>، RuO<sub>4</sub>، Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>، NaBO<sub>3</sub>، NaClO و ... که بیشتر این اکسنده‌ها برای محیط زیست مضر هستند و برای انجام سنتزهایی در مقیاس صنعتی مناسب نیستند. به این دلیل که پس از کاهش یافتن، ایجاد محصولات جانبی نامطلوب می‌کنند و از لحاظ اقتصادی مقرون به

صرفه نیستند. سولفوکسیدها به عنوان حدواسط‌های سنتزی در تهیه ترکیبات بیولوژیکی، توجه زیادی را برای طرح روش‌های جدید جلب کرده‌اند. بسیاری از سولفوکسیدهای دارای فعالیت نوری، فعالیت بیولوژیکی از خود نشان می‌دهند که از جمله این سولفوکسیدها می‌توان به امپرازول، که یک بازدارنده پروتونی است و اپرکالیم، که یک فعال کننده کانال‌های پتاسیم است اشاره کرد [۱۳]. سولفوکسیدها در سنتزهای آلی، به عنوان گروه‌های فعال کننده در واکنش‌های تشکیل پیوند C-C به عنوان اجزای ساختاری، در سنتزهای نامتقارن، به عنوان کمک کننده‌های کایرال و همچنین در فعال‌سازی آنزیم دارای اهمیت می‌باشند [۱۴]. تهیه آسان سولفون‌ها نیز در کاربرد آن‌ها برای انجام سنتزهای آلی، موضوع مهمی است که استفاده از آن‌ها را به طور چشمگیری افزایش داده است. تهیه سولفون به وسیله روش‌های ملایم با بازده بالا و به سهولت قابل انجام است. سولفون‌ها امکان ایجاد پیوند دو گانه کربن-کربن را از طریق واکنش‌های حذفی به وجود می‌آورند [۱۵].

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد و حلال‌های مورد استفاده

مواد شیمیایی به کار برده شده برای سنتز کاتالیست و همچنین واکنش اکسایش سولفیدهای مورد نظر شامل: پارا-نیترو بنزآلدئید، استیک انیدرید، پروپیونیک اسید، کلریدریک اسید، پیروکسید، پیریدین، قلع (II) کلرید دو آبه، آمونیاک، تولوئن، منگنز (II) استات چهار آبه، سدیم کلرید، نانولوله کربنی چند دیواره داری گروه عاملی اسیدی، تیونیل کلرید، تری اتیل آمین، ایمیدازول، سدیم پریدات، ۴-متیل تیوفنول، دی فنیل سولفید، دی بنزوتیوفن، دی آلایل سولفید، دی پروپیل سولفید، متیل فنیل سولفید، ۲-کلروبنزیل-۴-متیل فنیل سولفید، بنزیل فنیل سولفید بدون نیاز به خالص‌سازی مجدد از شرکت مرک آلمان و سیگما-آلدریج خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین از حلال‌های استونیتریل، دی کلرومتان، کلروفرم، متانول، اتانول، استون، نرمال هگزان و اتیل استات نیز استفاده شد.

### ۲-۲- دستگاه‌ها

شناسایی محصولات با استفاده از مقایسه خواص فیزیکی و طیف سنجی انجام گرفت. طیف‌های IR به صورت فیلم نازک یا قرص KBr با دستگاه FT-IR مدل IRPrestige-21 ساخت شرکت شیمادزو گرفته شدند. کلیه طیف‌های فرابنفش-مرئی به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل ۱۶۰ ساخت شرکت شیمادزو ثبت شدند. محصولات به وسیله مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و تعیین مقدار شدند. آزمایشات کروماتوگرافی گازی (GC) با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل 16A ساخت شرکت شیمادزو با دتکتور FID با استفاده از ستون سیلیکون DC-200 انجام شدند. جهت پیشرفت واکنش از صفحات TLC حاوی شناساگر فلورسانس در طول موج ۲۵۴ نانومتر ساخت شرکت مرک و جهت جداسازی از صفحات PTLC حاوی سیلیکاژل و آلومینا ساخت شرکت مرک استفاده شد. شوینده مورد استفاده در تمامی آزمایش‌ها حلال‌های نرمال هگزان-اتیل استات به نسبت‌های مختلف بوده است. نقطه ذوب محصولات به وسیله دستگاه Stuart Scientific و بدون تصحیح تعیین شده‌اند. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

(SEM) مورد استفاده ساخت شرکت فیلیپس مدل XL 30 بود. تمام بازده‌های گزارش شده، مربوط به بازده محصولات پس از جداسازی می‌باشد.

### ۲-۳-۲- روش تهیه کاتالیست ناهمگن مزو-تتراکیس (پارا-آمینو فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) کلرید

#### ۲-۳-۲-۱- سنتز و خالص‌سازی مزو-تتراکیس (پارا نیترو فنیل) پورفیرین ( $H_2TNO_2PP$ )

مقدار ۱۱ گرم (۷۳ میلی‌مول) پارا- نیترو بنزآلدئید و ۱۲ میلی‌لیتر (۱۲۷ میلی‌مول) استیک انیدرید به ۳۰۰ میلی‌لیتر پروپیونیک اسید اضافه و تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس ۵ میلی‌لیتر (۷۳ میلی‌مول) پیروول تازه تقطیر شده در ۱۰ میلی‌لیتر پروپیونیک اسید به آن اضافه و به مدت نیم ساعت دیگر رفلاکس ادامه یافت. محلول سرد و به مدت ۲۴ ساعت ساکن قرار داده شد. جامد تیره بدست آمده صاف و شش بار، هر بار به وسیله ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو و سپس خشک گردید. پودر جامد در ۸۰ میلی‌لیتر پیرویدین به مدت ۱ ساعت رفلاکس و سپس تا ۴- درجه سانتی‌گراد سرد و به مدت یک شب نگهداری شد. مخلوط حاصل صاف شده و به وسیله استون شستشو داده شد. طیف مرئی این ترکیبات در حلال DMF در ۴۲۷ نانومتر پیک سورت را نشان می‌دهد.

#### ۲-۳-۲-۲- سنتز و خالص‌سازی مزو-تتراکیس (پارا-آمینو فنیل) پورفیرین ( $H_2TNH_2PP$ )

۲ گرم (۲/۵ میلی‌مول) مزو-تتراکیس (پارا نیترو فنیل) پورفیرین در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلریدریک اسید غلیظ تحت اتمسفر گاز آرگون قرار گرفت. سپس محلولی از ۹ گرم (۴۰ میلی‌مول) قلع (II) کلرید دو آبه در ۱۴۰ میلی‌لیتر کلریدریک اسید غلیظ به محلول پورفیرینی که در حمام آب گرم (۷۵-۸۰ درجه سانتی‌گراد) قرار دارد، اضافه گردید. حمام آب گرم به دقت با حمام آب سرد و سپس با حمام یخ جایگزین شد. سپس تحت گاز آرگون، به آرامی ۱۲۵ میلی‌لیتر آمونیاک اضافه و مخلوط واکنش صاف گردید. محلول سبز رنگ در ۲۰۰ میلی‌لیتر سود ۵ درصد به شدت به هم زده شد و سپس صاف و با آب شستشو داده و خشک گردید. پورفیرین حاصل به وسیله عمل سوکسله با کلروفرم استخراج شد. طیف مرئی این ترکیب در حلال DMF در ۴۳۵ نانومتر پیک سورت را نشان می‌دهد.

#### ۲-۳-۲-۳- سنتز و خالص‌سازی مزو-تتراکیس (پارا-آمینو فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) کلرید [ $Mn(TNH_2PP)Cl$ ]

یک گرم (۱/۵ میلی‌مول) از مزو-تتراکیس (پارا-آمینو فنیل) پورفیرین در ۱۰۰ میلی‌لیتر تولوئن حل و سپس ۵ برابر مولی منگنز (II) استات چهار آبه،  $[Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O]$ ، به محلول اضافه و به مدت ۱۵ ساعت رفلاکس گردید. مخلوط حاصل روی حمام یخ سرد و به محلول اشباع سدیم کلرید اضافه شد. مزو-تتراکیس (پارا-آمینو فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) کلرید رسوب داد. این رسوب به وسیله سانتریفوژ از حلال جدا و تحت خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. طیف مرئی این ترکیب در حلال DMF شش پیک  $438, 386, 349$  (Soret)، ۴۳۸، ۳۸۶، ۳۴۹ و ۶۳۸ نانومتر را نشان می‌دهد.

**۲-۳-۴- تهیه نانولوله کربنی چند دیواره کله شده**

۱۰ گرم نانولوله کربنی چند دیواره دارای گروه عاملی اسیدی در ۵۰ میلی لیتر تیونیل کلرید به مدت ۳ ساعت رفلاکس و سپس با استفاده از تبخیر کننده دوار حلال آن تبخیر گردید. جامد حاصل نانولوله کربنی کله شده است که به عنوان نگهدارنده متالوپورفیرین استفاده شد.

**۲-۳-۵- قرار دادن کمپلکس مزو-تتراکیس (پارا-آمینو فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) کلرید بر روی نانولوله کربنی چند****دیواره کله شده [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]**

پنج گرم نانولوله کربنی چند دیواره کله شده با ۰/۵ گرم از کمپلکس [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl] و ۳ میلی لیتر تری اتیل آمین در ۱۰۰ میلی لیتر تولوئن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. در فواصل زمانی ۶ ساعت، ۳ میلی لیتر تری اتیل آمین به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس رسوب به وسیله قیف پرزدار صاف و رسوب حاصل با تولوئن شستشو داده شد تا پورفیرین واکنش نداده خارج شود.

**۲-۴- روش عمومی اکسایش سولفیدها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]**

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، یک میلی مول سولفید، ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و ۳۵۰ میلی گرم کاتالیست (۰/۰۵ میلی مول) و ۱۳ میلی گرم (۰/۰۲ میلی مول) ایمیدازول به عنوان باز محوری با هم مخلوط شدند. سپس ۴۲۶ میلی گرم سدیم پریدات (۲ میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل و به مخلوط فوق اضافه گردید و مخلوط به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال گردید. حلال مورد استفاده مخلوط ۳ به ۷ اتیل استات و نرمال هگزان بود. پس از پایان واکنش مخلوط با قیف پرزدار صاف و محصول سه بار و هر بار به وسیله ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان استخراج و حلال به وسیله تبخیر کننده دوار تبخیر گردید. محصولات به وسیله صفحات کروماتوگرافی PTLC (سیلیکاژل) جداسازی، و برای تشخیص سولفون یا سولفوکسید تشکیل شده طیف IR گرفته شد. نتایج حاصل در جدول (۴) آورده شده اند.

**۲-۴-۱- اکسایش دی فنیل سولفید به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]**

روش کار مشابه روش عمومی است. ۱۸۶ میلی گرم (۱ میلی مول) از دی فنیل سولفید، ۱۰ میلی لیتر استونیتریل، ۳۵۰ میلی گرم کاتالیست (۰/۰۵ میلی مول) و ۱۳ میلی گرم (۰/۰۲ میلی مول) ایمیدازول به عنوان باز محوری با هم مخلوط شدند. سپس ۴۲۶ میلی گرم (۲ میلی مول) سدیم پریدات در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل و به محلول فوق اضافه و مخلوط به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال گردید. پس از پایان واکنش مخلوط با قیف پرزدار صاف و محصول سه بار و هر بار به وسیله ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان استخراج و حلال به وسیله تبخیر کننده دوار تبخیر

گردید. محصولات به وسیله صفحات کروماتوگرافی PTLC (سیلیکاژل) جداسازی، و برای تشخیص سولفون یا سولفوکسید تشکیل شده طیف IR گرفته شد. نتایج حاصل در جدول (۴) آورده شده‌اند.

#### ۲-۴-۲- بررسی نوع حلال در اکسایش سولفیدها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست

[Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]

در بررسی نوع حلال، ۵ واکنش طراحی شد. در همه این واکنش‌ها مقدار ۱۸۶ میلی‌گرم (یک میلی‌مول) دی‌فنیل‌سولفید، ۳۵۰ میلی‌گرم کاتالیست (۰/۰۵ میلی‌مول) و ۱۳ میلی‌گرم (۰/۰۲ میلی‌مول) ایمیدازول به عنوان باز محوری با هم مخلوط شدند. سپس به واکنش اول ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل، به واکنش دوم ۱۰ میلی‌لیتر استون، به واکنش سوم ۱۰ میلی‌لیتر متانول، به واکنش چهارم ۱۰ میلی‌لیتر اتانول و به واکنش پنجم ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان، اضافه شد. به هر کدام از واکنش‌ها ۴۲۶ میلی‌گرم سدیم‌پریدات (۲ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گردید. مخلوط‌های فوق به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به هم زده شدند. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال گردید. نتایج حاصل در جدول (۱) آمده است.

#### ۲-۴-۳- بررسی مقدار کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT] در اکسایش سولفیدها به وسیله سدیم پریدات

در این بخش ۵ واکنش طراحی شد. در همه این واکنش‌ها مقدار ۱۸۶ میلی‌گرم (یک میلی‌مول) دی‌فنیل‌سولفید، ۱۳ میلی‌گرم (۰/۰۲ میلی‌مول) ایمیدازول به عنوان باز محوری و ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری با هم مخلوط شدند. ۴۲۶ میلی‌گرم سدیم پریدات (۲ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مخلوط فوق اضافه شد. سپس به واکنش اول ۲۰۰ میلی‌گرم کاتالیست (۰/۰۲۹ میلی‌مول)، به واکنش دوم ۳۰۰ میلی‌گرم کاتالیست (۰/۰۴۳ میلی‌مول)، به واکنش سوم ۳۵۰ میلی‌گرم کاتالیست (۰/۰۵ میلی‌مول) به واکنش چهارم ۴۰۰ میلی‌گرم کاتالیست (۰/۰۵۷ میلی‌مول) اضافه شد و به واکنش پنجم کاتالیست اضافه نگردید. مخلوط‌های فوق به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به هم زده شدند. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال گردید. نتایج در جدول (۲) آمده است.

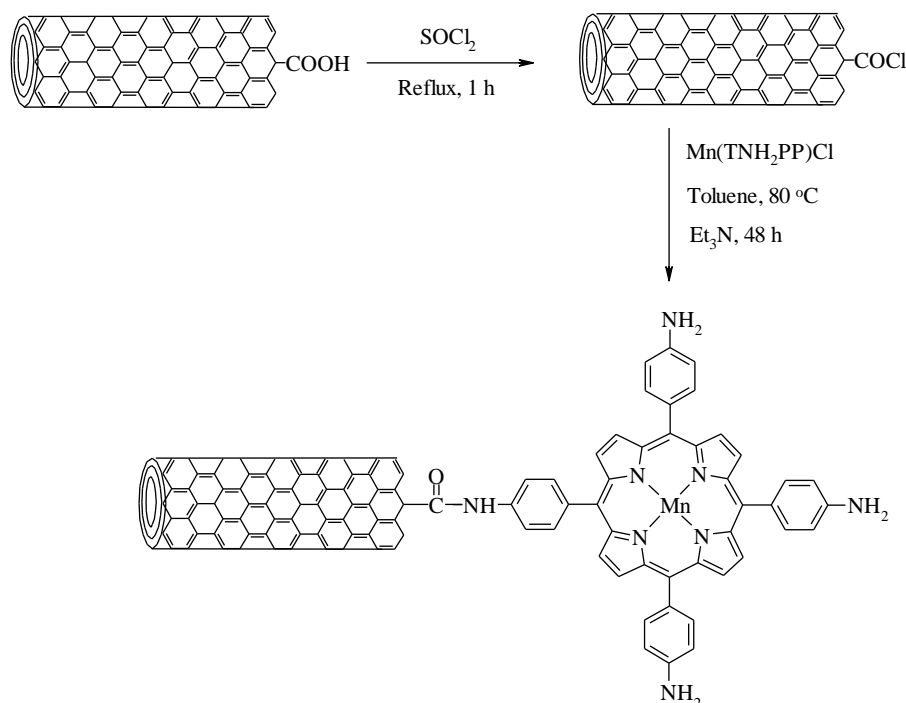
#### ۲-۴-۴- بررسی بازبایی کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT] در اکسایش دی‌فنیل‌سولفید به وسیله سدیم پریدات

روش کار مشابه روش عمومی است ولی در پایان واکنش کاتالیست از مخلوط واکنش جدا شده و مجدداً در واکنش بعدی مورد استفاده قرار گرفت. در یک بالن ته‌گرد ۲۵ میلی‌لیتری، یک میلی‌مول دی‌فنیل‌سولفید، ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل، ۳۵۰ میلی‌گرم کاتالیست (۰/۰۵ میلی‌مول) و ۱۳ میلی‌گرم (۰/۰۲ میلی‌مول) ایمیدازول به عنوان باز محوری با هم مخلوط شدند. سپس ۴۲۶ میلی‌گرم سدیم‌پریدات (۲ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مخلوط فوق اضافه گردید و مخلوط به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال گردید. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش به وسیله قیف پرزدار صاف و روی صافی (کاتالیست) در یک واکنش دیگر با همان شرایط بالا مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از این کاتالیست تا ۶ مرتبه دیگر ادامه یافت. نتایج در جدول (۳) آمده است.

## ۳- نتایج

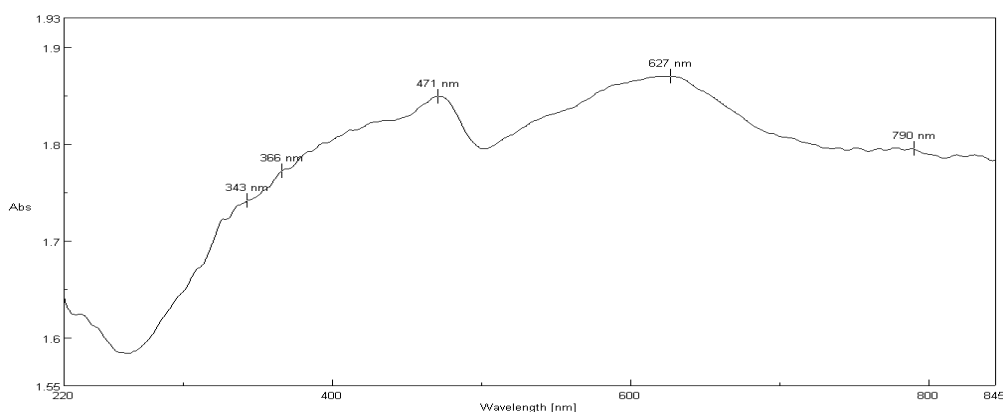
متالوپورفیرین‌های سنتزی می‌توانند مانند سیتوکروم p-۴۵۰ بعنوان کاتالیست‌های مناسبی برای انجام واکنش‌های مختلف اکسایش-کاهش عمل کنند. بازده بالای این سیستم‌های کاتالیستی، آن‌ها را برای استفاده در واکنش‌های اکسایش در مقیاس بزرگ مناسب می‌سازد. قراردادن کاتالیست‌های گران‌قیمت بر روی نگهدارنده‌های آلی و معدنی نامحلول، یک راه مناسب برای استفاده عملی از آن‌ها و بهبود پایداری و انتخاب‌گری آن‌ها می‌باشد. معمولاً فعالیت این کاتالیست‌های ناهمگن از انواع محلول، بدلیل محدودیت در نزدیک شدن سوبسترا و محدودیت‌های شیمیایی کمتر است. در کار حاضر از کاتالیست مزو-تتراکیس (پارا-آمینو فنیل) پورفیریناتو منگنز(III) کلرید قرار گرفته بر روی نانو لوله کربنی چند دیواره [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT] برای اکسایش سولفیدها تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی استفاده شده است.

کمپلکس [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl] با پیوند کوالانسی به نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار طبق روش ۲-۳-۵ متصل گردید. در این تحقیق از نانولوله‌های کربنی چند دیواره دارای گروه‌های عاملی -COOH به عنوان نگهدارنده استفاده گردید. سپس گروه اسیدی به وسیله تیونیل کلرید به گروه اسید کلرید (-COCl) تبدیل شد. در این اتصال گروه‌های آمین موجود در موقعیت پارای فنیل قرار گرفته در موقعیت مزو متالو پورفیرین از طریق اتصال آمیدی به -COCl موجود روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره متصل گردید. شکل (۱) طرز قرار گرفتن منگنزپورفیرین بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طرز قرار گرفتن منگنزپورفیرین بر روی نانو لوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار

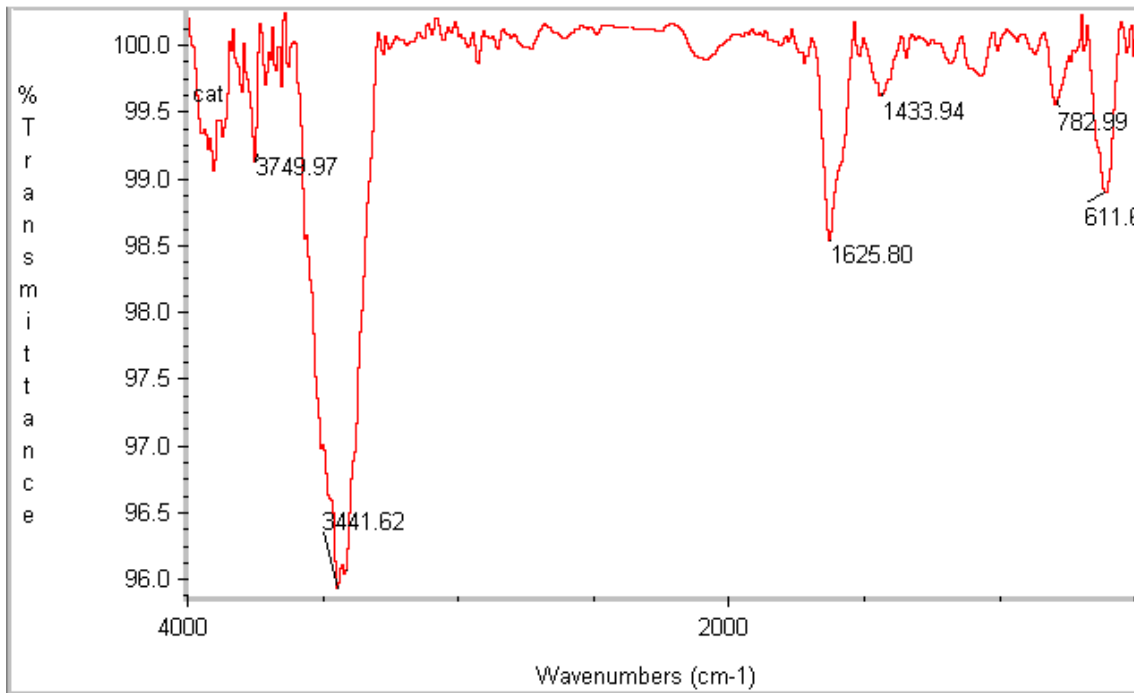
پس از سنتز و قرار دادن منگنز تتراکیس (پارا-آمینو فنیل) پورفیریناتو کلرید بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره، میزان پورفیرین پیوند شده بر روی آن به وسیله اسپکتروسکوپی جذب اتمی تعیین شد که میزان آن ۱۱/۹ درصد می‌باشد. طیف فرا بنفش مرئی آن در شکل (۲) آمده است که سورت این کمپلکس را به خوبی نشان می‌دهد. این کاتالیست در سیستم اکسایشی سولفیدها کارایی بالایی را از خود نشان می‌دهد و کاملاً پایدار می‌باشد. هم‌چنین می‌توان در واکنش‌های متوالی از آن استفاده نمود. اتصال نگه‌دارنده به متالوپورفیرین یک اتصال کووالانی قوی است به طوری که پورفیرین در آب و حلال‌های آلی از سطح نگهدارنده جدا نمی‌شود. کاتالیست  $[Mn(TNH_2PP)Cl@MWCNT]$  به وسیله روش‌های IR، آنالیز عنصری، SEM و UV جامد مورد شناسایی قرار گرفت. میزان نیتروژن موجود در کاتالیست با روش آنالیز عنصری تعیین گردید که مقدار آن ۱/۶ درصد بدست آمد. این میزان نیتروژن نشانگر وجود ۰/۰۰۱۴ میلی‌مول پورفیرین بر گرم کاتالیست می‌باشد. که در تطابق کامل با داده‌های حاصل از روش جذب اتمی می‌باشد.



شکل ۲- طیف UV جامد کاتالیست  $[Mn(TNH_2PP)Cl@MWCNT]$

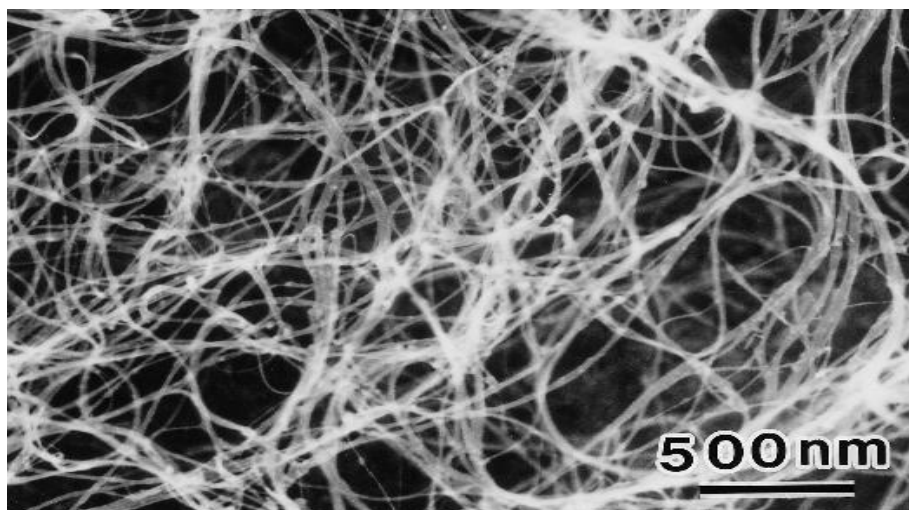
شکل (۳) طیف IR کاتالیست  $[Mn(TNH_2PP)Cl@MWCNT]$  را نشان می‌دهد. ظهور ارتعاشات مربوط به پورفیرین در طیف IR دلیلی بر قرارگیری متالوپورفیرین بر روی نانولوله کربنی چند دیواره است.



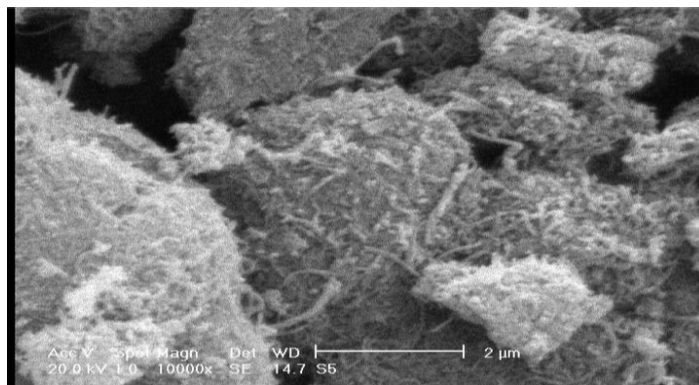


شکل ۳- طیف IR کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]

شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب تصاویر SEM مربوط به نانولوله‌های کربنی چند دیواره و کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT] را نشان می‌دهند. تغییر در مورفولوژی سطح کاتالیست تأییدی بر فرارگرفتن منگنزپورفیرین بر روی نگه‌دارنده نانولوله‌های کربنی چند دیواره است.



شکل ۴- تصویر SEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره



شکل ۵- تصویر SEM کاتالیست  $[Mn(TNH_2PP)Cl-MWCNT]$

### ۳-۱- بررسی نوع حلال در اکسایش سولفیدها در حضور کاتالیست $[Mn(TNH_2PP)Cl@MWCNT]$

برای بهینه نمودن نوع حلال در این سیستم کاتالیستی از واکنش اکسایش دی فنیل سولفید استفاده گردید. طبق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۴-۳ پنج حلال استونیتریل، استون، متانول، اتانول و دی کلرومتان به کار برده شد. نتایج در جدول (۱) آمده است. این نتایج حاکی از آن است که بهترین حلال مخلوط استونیتریل و آب به نسبت ۱:۱ می باشد چون استونیتریل با آب تشکیل یک فاز را داده و یک محیط قطبی مناسب ایجاد می شود که مواد اولیه و اکسید کننده به خوبی در آن حل می شوند. در مورد مخلوط حلال آب-دی کلرو متان از کاتالیست انتقال فاز تترابوتیل آمونیوم برمید استفاده شد.

جدول ۱- بررسی نوع حلال در اکسایش دی فنیل سولفید در حضور کاتالیست  $[Mn(TNH_2PP)Cl-MWCNT]$

درصد تبدیل *	زمان (دقیقه)	نوع حلال
۱۰۰	۶۰	استونیتریل : آب (۱:۱)
۸۰	۶۰	استونیتریل : آب (۲:۱)
۵۰	۶۰	استونیتریل : آب (۱:۲)
۷۰	۶۰	استون : آب
۵۵	۶۰	متانول : آب
۴۵	۶۰	اتانول : آب
۱۵	۶۰	دی کلرومتان : آب

\* بازدهها بر اساس سولفید اولیه می باشد.

### ۳-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش سولفیدها در حضور کاتالیست $[Mn(TNH_2PP)Cl@MWCNT]$

به منظور بهینه نمودن مقدار کاتالیست در این سیستم کاتالیستی از واکنش اکسایش دی فنیل سولفید استفاده گردید. طبق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۴-۴ چهار سیستم طراحی گردیدند. نتایج در جدول (۲) آمده است. این نتایج حاکی از آن است که مقدار بهینه کاتالیست ۳۵۰ میلی گرم به ازای ۱ میلی مول سولفید می باشد و با توجه به اینکه میزان پورفیرین بر روی تکیه گاه ۱۱/۹ درصد است. مقدار بهینه کاتالیست ۰/۰۵ میلی مول است. نکته این که در غیاب کاتالیست واکنش بازده قابل قبولی نشان نداد.

جدول ۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش دی فنیل سولفید در حضور کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]

مقدار کاتالیست (میلی مول)	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل *
بدون کاتالیست	۶۰	۱۵
۰/۰۲۹	۶۰	۴۰
۰/۰۴۳	۶۰	۸۵
۰/۰۵۰	۶۰	۱۰۰
۰/۰۵۷	۶۰	۱۰۰

\* بازدهها بر اساس سولفید اولیه می باشد.

۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT] در اکسایش دی فنیل سولفید

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT] در بخش ۲-۴-۵ شرح داده شده است. نتایج در جدول (۳) آمده است. این نتایج حاکی از آن است که این کاتالیست تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی پس از شش بار استفاده متوالی هنوز خاصیت کاتالیستی خود را حفظ می کند و از این نظر کاتالیست پایداری محسوب می گردد.

جدول ۳- بررسی بازیابی کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT] در اکسایش دی فنیل سولفید

شماره واکنش	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل *
۱	۶۰	۱۰۰
۲	۶۰	۹۷
۳	۶۰	۹۵
۴	۶۰	۹۵
۵	۶۰	۹۳
۶	۶۰	۹۳

\* بازدهها بر اساس سولفید اولیه می باشد.

۳-۴- اکسایش سولفیدها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]

در این سیستم کاتالیستی از سدیم پریدات به عنوان اکسیدکننده استفاده گردید. حلال های مختلفی از جمله استونیتریل، استون، متانول، اتانول، دی کلرومتان در این سیستم بررسی گردیدند، که از بین آنها استونیتریل به عنوان بهترین حلال انتخاب شد. زیرا استونیتریل با آب تشکیل یک فاز داده و مشکلی از نظر حلالیت اکسیدکننده و ماده اولیه ایجاد نخواهد کرد. این سیستم تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی قرار گرفت. در این سیستم اثر مقادیر مختلف کاتالیست و همچنین بازیابی و پایداری آن مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۶) شرایط واکنش را نشان می دهد. نتایج کلی در جدول (۴) آمده است.



شکل ۶- طرح کلی واکنش اکسایش سولفیدها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]

جدول ۴- اکسایش سولفیدها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT]

ردیف	سولفید	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل ***	سولفو کسید (%)	سولفون (%)
۱		۵۰	۱۰۰	۹۰	۱۰
۲		۸۰	۱۰۰	۹۲	۸
۳		۱۰۰	۱۰۰	۸۵	۱۵
۴		۵۰	۱۰۰	۹۵	۵
۵		۶۰	۱۰۰	۸۰	۲۰
۶		۱۲۰	۹۵	۷۸	۱۷
۷		۱۰۰	۹۵	۸۲	۱۳
۸		۱۵۰	۹۲	۸۰	۱۲
۹		۱۵۰	۹۰	۷۰	۲۰

\* بازدهها بر اساس سولفید اولیه می باشد.

\*\* بازده ردیفهای ۵-۱ از کروماتوگرافی گازی و ردیفهای ۹-۶ از محصول جداسازی شده بدست آمده است.

### تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می نمایند.

## ۴- نتیجه گیری

قراردادن متالوپورفیرین‌ها بر روی تکیه‌گاه‌های مختلف، کاتالیست‌های ناهمگن پایداری ایجاد می‌کنند که توانایی بسیار خوبی در اکسایش ترکیبات مختلف دارا می‌باشند. در این پژوهش اکسایش سولفیدها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست منگنز(III) تترافنیل‌پورفیرین قرار گرفته بر روی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار، از طریق پیوند آمیدی، [Mn(TNH<sub>2</sub>PP)Cl@MWCNT] در شرایط بهم زدن مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت. محصولات واکنش سولفوکسید و سولفون بودند که بعد از جداسازی، شناسایی شدند. نتایج نشان داد که این سیستم فعالیت بسیار خوبی در اکسایش سولفیدها دارا می‌باشد. در هر دو مورد سولفیدهای خطی و آروماتیک، دو محصول سولفوکسید و سولفون مشاهده شد که در اکثر موارد میزان درصد تبدیل برای تولید محصول سولفوکسید بیشتر از سولفون بود. از مزایای روش حاضر می‌توان به سادگی و راحتی شرایط واکنش، جداسازی راحت محصولات، قابلیت بازیابی کاتالیست و بازده بالای محصولات اشاره نمود.

## ۵- مراجع

- [1] D. Mansoy, *Pure. Apple. Chem.* **59** (1987) 759.
- [2] A. Rochangonsolves, R.A.W. Johnstone, M.M. Pereira, J. Shaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1991) 645.
- [3] D. Mansuy, P. Battioni, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **95** (1986) 959.
- [4] D. Mansuy, P. Battioni, "Frontiers of Biotransformation" Academie-Verlag, Berlin, (1989)
- [5] C.L. Hill, J.A. Smegal, T.J. Henly, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3277.
- [6] B.A. Arndtsen, R.G. Bergman, T.A. Mobley, T.H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 154.
- [7] C.L. Hill, J.A. Smegal, J. Nouy, *J. Chim.* **6** (1982) 267.
- [8] V. Ullrich, *Top. Curr. Chem.* **83** (1979) 67.
- [9] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, H. Kargar, H. Komeili-Isfahani, *Catal. Commun.* **6** (2005) 688.
- [۱۰] م. دهقانی سلطانی، م. ع. طاهر، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، سال یازدهم، شماره ۳۹، تابستان ۱۳۹۵.
- [11] E.N Prilezhaeva, *Russ. Chem. Rev.* **48** (2000) 7857.
- [۱۲] م. صادقی، م. ر. شهدادی، ح. طولابی، م. ح. حسینی، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، سال هفتم، شماره ۲۲، بهار ۱۳۹۱.
- [13] A. Kumar, Akanksha, *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 7857.
- [14] M.C. Carrano, *Chem. Rev.* **95** (1995) 1717.
- [15] D. Xing, B. Guan, G. Cai, Z. Fang, L. Yang, Z. Shi, *Org. Lett.* **8** (2006) 693.

