

کمپلکس مس تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی به عنوان نانوکاتالیزگر قابل بازیافت و مؤثر برای اکسایش سولفیدها و تیولها

آرش قربانی چقامارانی* | مریم حجامی | معصومه نوروزی | زهره صفری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام

چکیده

مخلوط واکنش نیازمند تکنیک‌های خاصی مانند سانتریفیوژ یا کروماتوگرافی است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. بنابراین، با استفاده از نانوذرات مغناطیسی کارآمد می‌توان بر این مشکلات غلبه کرد، چون نانوذرات مغناطیسی از طریق جداسازی مغناطیسی قابل بازیابی می‌باشند که این روش نسبت به فیلتراسیون و سانتریفیوژ مؤثرتر است [۳]. نانوذرات اکسید آهن دارای ویژگی‌هایی از قبیل: سنتز ساده، دسترسی آسان، سطح بالا، سمیت پایین، تثبیت کاتالیزگرهای همگن روی بستر خود و تبدیل آن‌ها به کاتالیزگرهای ناهمگن با خواص سوپراپارامغناطیس می‌باشند [۴-۶]. برای افزایش پایداری و ایجاد بستری مناسب برای تثبیت انواع مختلفی از کاتالیزگرهای همگن، روش‌های متنوعی برای تغییر سطح نانوذرات به کار گرفته شده است. پوشش سطح نانوذرات اکسید آهن با لایه‌های آلی و یا معدنی یک استراتژی مناسب برای ایجاد افزایش پایداری حرارتی و شیمیایی، مقاومت مکانیکی بالا آن‌ها و سهولت عامل دار شدن آن‌ها است، همچنین از تجمع ذرات آن‌ها جلوگیری می‌کند [۷، ۸]. عامل دار کردن نانوذرات، تکنیکی مناسبی برای اصلاح کردن سطح نانوذرات است که به طور گسترده‌ای در زیست‌فناوری و مطالعات کاتالیزگری استفاده می‌شود [۹، ۱۰]. علاوه بر این، سطح نانوذرات مغناطیسی اکسیدهای آهن پوشیده از گروه‌های هیدروکسیل است که عامل مناسبی برای تغییر سطح نانوذرات است. نانوذرات مغناطیسی با استفاده از گروه‌های هیدروکسیل روی سطحی خود توسط مولکول‌های سیلان پوشش داده می‌شوند. ترکیبات سیلان شامل گروه‌های عاملی آمینی، تیولی و کلیدی به صورت تجاری در دسترس هستند. این ترکیبات با داشتن سایت‌های فعال مناسب برای اتصال گونه‌های کاتالیزگری مختلف، مولکول‌های مناسبی برای تغییر سطح نانوذرات مغناطیسی هستند [۱۱].

در این پژوهش کمپلکس مس (II) تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به عنوان کاتالیزگر مؤثر و قابل بازیافت در واکنش اکسایش سولفید به سولفوکسید و واکنش جفت‌کردن اکسایشی تیول به دی‌سولفید در حضور هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسنده، استفاده شد. گستره وسیعی از سولفیدها و تیول‌های آروماتیک و آلیفاتیک شامل گروه‌های عاملی متفاوت به طور موفقیت‌آمیزی به محصولات مورد نظر تبدیل شدند. همه محصولات با بازده عالی تا خوب به دست آمدند. نانوکاتالیزگر مغناطیسی با تکنیک‌های مختلفی شامل: TGA, IR, XRD, SEM, TEM تعیین مشخصات شده‌اند. بازیافت کاتالیزگر به راحتی توسط میدان مغناطیسی خارجی امکان‌پذیر هست و برای چندین بار بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزگری خود مورد استفاده قرار گرفته شد.

واژگان کلیدی: اکسایش، تیول، سولفید، کمپلکس مس، نانوذرات مغناطیسی.

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از کاتالیزگرهای تثبیت شده روی نانوذرات در واکنش‌های آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. وقتی اندازه‌ی ذرات در مقیاس نانو کاهش پیدا می‌کند، سطح تماس آن به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و این نانوذرات به طور مساوی در محلول پراکنده (تشکیل یک امولسیون همگن) می‌شوند [۱]. ایراد اصلی این کاتالیزگرها جداسازی آن‌ها از مخلوط واکنش است؛ زیرا نانوذرات رانمی‌توان با روش‌های مرسوم مانند فیلتراسیون و غیره جدا کرد [۲] جداسازی آن‌ها از

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

طیف‌های IR با دستگاه VRTEX 70 model BRUKER در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شده‌اند، همچنین الگوهای پراش اشعه X با دستگاه Holland Philips X-ray powder diffractometer (XRD) ثبت شده است. تصاویر SEM با استفاده از دستگاه مدل FESEM-TESCAN MIRA3 و تصاویر TEM با دستگاه مدل Zeiss-EM10C به دست آمده‌اند. جهت آنالیز کمی مس در کاتالیزگر از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای مدل Nova 400p ساخت شرکت Jera-Germany استفاده شد. جهت رسم منحنی استاندارد توسط دستگاه، ابتدا از آب مقطر دو بار تقطیر به عنوان بلانک استفاده شد و سپس جذب محلول‌های استاندارد مس توسط دستگاه ثبت شد (جذب هر نمونه اعم از بلانک، استاندارد و نمونه در تمام آزمایش‌ها حداقل ۳ بار توسط دستگاه ثبت شده‌اند). منحنی استاندارد برحسب میزان جذب در برابر غلظت (برحسب ppm) توسط دستگاه رسم شد. بعد از رسم منحنی استاندارد، نمونه کاتالیزگر آماده و به دستگاه تزریق شد.

تمام نقطه ذوب‌هایی که اندازه‌گیری شده‌اند به صورت تصحیح نشده و برحسب درجه سانتی‌گراد می‌باشند. نقطه ذوب‌ها با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب ۹۱۰۰ Electrorhmal تعیین شده‌اند. پراکنده کردن ذرات نامحلول در حلال‌ها با حمام فراصوت 2200 EPs3 SONICA[®] ultrasonic cleaners انجام شد.

روش آزمایش

سنتز نانوذرات مغناطیس اکسید آهن

برای سنتز نانوذرات مغناطیس آهن به روش هم‌رسوبی از پیش ماده‌های کلریدهای آهن Fe^{2+} و Fe^{3+} با نسبت مولی (۲:۱) استفاده شدند. در یک بالن ته گرد سه دهانه، به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یونیزه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد که توسط گاز نیتروژن هوازداپی شده مقدار ۰/۰۱۰۸ مول $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و ۰/۰۲۱۶ مول $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ اضافه شد. سپس توسط همزن مکانیکی و به صورت قطره قطره مقدار ۱۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک (۲۵٪) تحت گاز نیتروژن به مخلوط اضافه شد. و مخلوط را به مدت ۳۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد. سپس، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و رسوب سیاه‌رنگ

واکنش‌های مهم در شیمی آلی، اکسایش سولفیدها و جفت شدن اکسایشی تیول‌ها هستند [۱۲]، بطوریکه به عنوان واسطه‌های سنتزی با ارزشی در تولید گستره وسیعی از مواد شیمیایی، مولکول‌های فعال زیستی و داروسازی کاربرد دارند [۱۳، ۱۴]. برخی از سولفوکسیدهای زیستی در داروهای ضد قارچ، ضد باکتری، ضد فشارخون و بازکننده عروق نقش بسیار مهمی دارند [۱۵، ۱۶]. علاوه بر این، آفت‌کش امپرازول و فیپرونیل دو نمونه‌های معمولی از کاربرد گسترده‌ای از این واسطه در صنایع داروسازی و شیمیایی می‌باشند [۱۷، ۱۸]. همچنین، سولفوکسیدها در تشکیل پیوند کربن-کربن و نوآرایی‌های مولکولی با ارزش هستند [۱۹].

از طرف دیگر، تشکیل پیوند دی سولفید در پپتیدها و مولکول فعال زیستی و همچنین فرآیندهای نفت شیرین‌کننده اهمیت هستند. پیوند ضعیف گوگرد-گوگرد در دی سولفیدها منجر به واکنش‌پذیری بالای این ترکیبات می‌شود. از این رو، در شیمی آلی، دی سولفیدها برای انجام واکنش‌های اکسایش، آلکیل‌دار شدن، آسیل‌دار شدن و سولفونیل‌دار کردن انولات‌ها و دیگر آنیون‌ها کاربرد دارند. علاوه بر این، در بخش شیمی و صنعت، دی سولفیدها به عنوان عامل ولکانیزه‌کننده برای لاستیک‌ها و الاستومرها و همچنین به عنوان اصلاح‌کننده سطح فلزات گران‌بها مانند طلا، نقره، پلاتین، پالادیوم و برخی نیمه‌هادی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۰-۲۱].

روش‌های مختلفی برای سنتز سولفوکسیدها و دی سولفیدها وجود دارند؛ اما اغلب این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی از قبیل: سمیت مواد اکسند، ناسازگاری با محیط‌زیست، زمان‌های طولانی واکنش، صرف هزینه‌ی زیاد، تولید محصولات جانبی، خالص‌سازی مشکل، گزینش و بازده کم محصولات است. در نتیجه ارائه روش‌هایی که بتواند این مشکلات را رفع کند همواره حائز اهمیت خواهد بود. از این رو، در این رو در این تحقیق، سیستم جدیدی با توجه به مزایای ذاتی بازیابی در زمینه شیمی سبز برای اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدها، مس تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و همچنین جفت شدن اکسایشی تیول‌ها به دی سولفیدها تحت شرایط واکنش ملایم ارائه و بررسی شده است.

میلی لیتر) و ۵ میلی گرم از Fe_3O_4 -TEDETA-Cu در دمای اتاق و بدون حلال همزده شد و پیشرفت واکنش توسط TLC مورد بررسی قرارگرفت. پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر با آهنربایی خارجی از مخلوط واکنش جدا و توسط حلال دی کلرومتان شسته شد. محصول واکنش با حلال دی کلرومتان و آب شستشو داده شد و با استفاده از حمام آب گرم حلال های آلی، تبخیر و محصولات با بازده کیفی خوب تا عالی به دست آمد.

روش عمومی برای جفت شدن اکسایشی از گروه های

تیول به دی سولفیدها

۱۰ میلی گرم از کاتالیزگر Fe_3O_4 -TEDETA-Cu به مخلوطی از تیول (۱ میلی مول) و پراکسید هیدروژن (۰/۴ میلی لیتر) و ۳ میلی لیتر از حلال اتانول اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای اتاق به مدت مناسب با همزن مغناطیسی همزده شد و پیشرفت واکنش با TLC و با استفاده از حلال نرمال هگزان و استون به نسبت ۸۰ به ۲۰ (به عنوان حلال TLC) دنبال شد. پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر با آهنربایی مغناطیسی از مخلوط واکنش جدا شد و با دی کلرومتان (۵ × ۲ میلی لیتر) شسته شد. بعد از ۵ میلی لیتر آب به مخلوط واکنش اضافه شد، سپس برای جدا کردن محصول از آب، با استفاده از قیف دکانتور فاز آلی ۴ بار و هر بار با ۵ میلی لیتر دی کلرو متان استخراج گردید. فاز آلی حاوی محصول با استفاده از سدیم سولفات خشک شد در نهایت دی کلرو متان با یک تقطیر ساده جدا شد.

۳ نتایج و بحث

سنتز کمپلکس (II) تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی در طرح ۱ نشان داده شده است. ابتدا، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش همرسوبی یون های نمک آهن (II) و آهن (III) در محیط بازی قوی سنتز شدند. سپس سطوح نانوذرات مغناطیسی با گروه آمینی ۳-آمینو پروپیل (تری اتوکسی سیلان عامل دار) واکنش افزایشی گروه های آمین در APTES-MNPs با اکریلویل کلراید منجر به تشکیل اکریلوکسیل عامل دار شده بر نانوذرات MNPs شدند. در ادامه لیگاند سه دندانه تترا اتیل دی اتیلن تری آمین (TEDETA) با انجام واکنش مایکل با گروه اکریلوکسیل بر نانوذرات آهن تثبیت شدند. در پایان، کمپلکس Cu-TEDETA-MNPs با استفاده از واکنش نمک مس (II) کلرید با لیگند تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی سنتز شد.

حاصل (نانوذرات Fe_3O_4) با استفاده از آهنربای خارجی جداسازی شد و دو بار با آب و محلول ۰/۰۲ مولار سدیم کلرید (NaCl) شستشو داده شد، و در پایان نانوذرات Fe_3O_4 به دست آمده تحت خلأ خشک شد.

آمین دار کردن سطح نانوذرات مغناطیسی

۱/۵ گرم از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در محلولی از آب و اتانول به نسبت ۱:۱ در حمام التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده تا پراکنش آن کامل شد. سپس گروه آمینی ۳-آمینو پروپیل (تری اتوکسی سیلان) ۲ (۹۹٪ و ۳ میلی لیتر) به مخلوط افزوده و با همزن مکانیکی تحت گاز نیتروژن در دمای اتاق به مدت ۸ ساعت همزده شد. در پایان رسوب را با مقدار زیادی از محلول آب و اتانول شستشو داده شد، رسوب با آهنربایی مغناطیسی جدا شد و تحت خلأ خشک شد.

سنتز نانوکاتالیزگر مغناطیسی

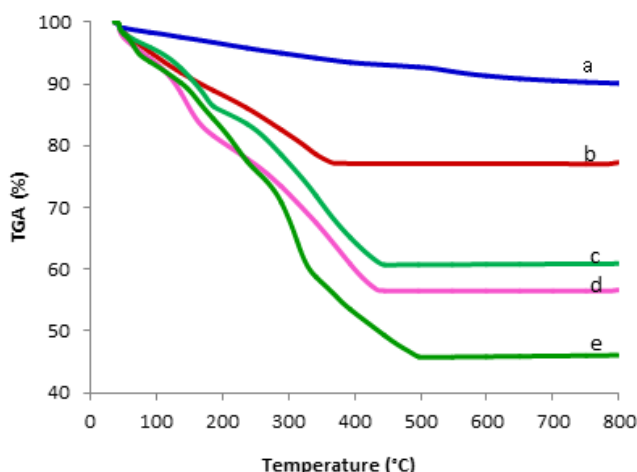
یک گرم نانوذره مغناطیسی عامل دار شده Fe_3O_4 -($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) با اکریلویل کلراید ۲ (۰/۸ میلی لیتر، ۹/۴۸ میلی مول) در حضور تری اتیل آمین (۳/۲ میلی لیتر) در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. بعد از اتمام واکنش، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل دار شده به وسیله آهنربای خارجی جداسازی شد و در مرحله بعد ۳/۸ میلی مول از لیگاند سه دندانه تترا اتیل دی اتیلن تری آمین ۴ در حلال متانول در دمای اتاق به رسوب حاصل اضافه شد و به مدت هفت شبانه روز همزده شد. در نهایت نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با لیگند به وسیله آهنربای خارجی جداسازی شد و برای ۵ مرتبه با اتانول شستشو داده شد و هر بار با استفاده از آهنربای خارجی دکانته شد و تحت خلأ خشک شد. سپس در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 عامل دار با لیگند، در پنج میلی لیتر اتانول در حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه پراکنده و پخش شد. سپس مقدار ۰/۱۳۴ گرم (۱ میلی مول) نمک فلزی کلرید مس تحت همزن مغناطیسی در دمای اتاق به آن اضافه شد. و مخلوط حاصل به مدت چند ساعت همزده شد. در نهایت رسوب Fe_3O_4 -TEDETA-Cu شسته و با استفاده از آهنربای خارجی دکانته و در خلأ خشک شد.

روش کلی برای اکسایش سولفید به سولفوکسیدها

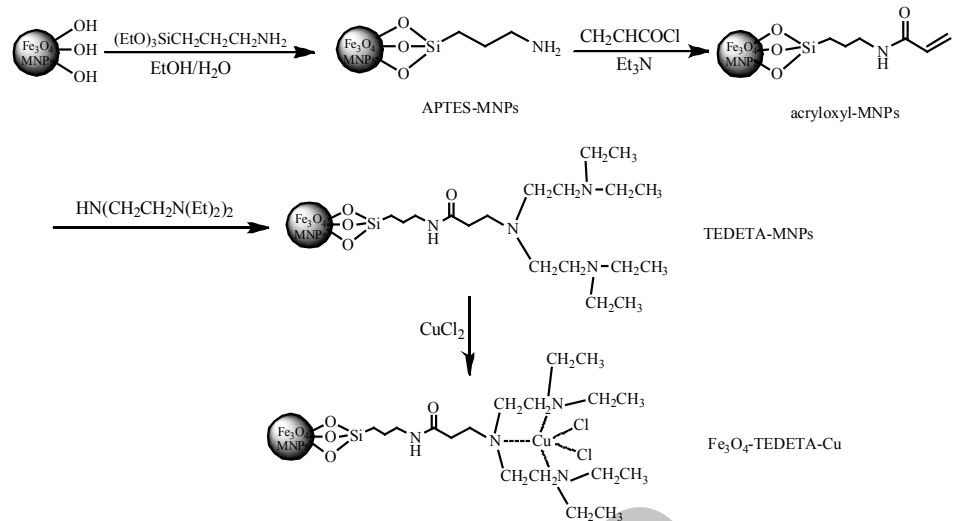
مخلوطی از سولفید (۱ میلی مول)، پراکسید هیدروژن (۰/۴

آنالیز TGA به منظور بررسی وجود مواد آلی تثبیت شده بر روی اکسید آهن و مقایسه آن‌ها در هر مرحله سنتز، انجام شد. نتیجه آنالیز TGA نانوذرات آهن (شکل ۲a) یک کاهش وزن در دمای زیر ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد؛ که مربوط به حذف حلال و گروه‌های هیدروکسیل سطح اکسید آهن است [۲۲]. در منحنی TGA نانوکاتالیزگر Fe_3O_4 -TEDETA-Cu دو مرحله

کاهش وزنی دیده می‌شود؛ که اولین کاهش وزنی در محدوده ۱۰۰ تا ۲۷۵ ناشی از خروج حلال است و کاهش وزن دوم که در بالاتر از ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود، حدود ۳۱٪ درصد وزنی است و مربوط به ترکیبات آلی و کمپلکس مس است. در همین حال، برای APTES-MNPs، Acryloxy-MNP و TEDETA-MNPs کاهش وزن در حدود ۱۱٪، ۲۴٪ و ۲۹٪ از ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است به ترتیب ۲b، ۲c، ۲d رخ داده است. با استفاده محاسبات انجام شده مقدار لیگاند تثبیت شده بروی نانوذره آهن ۰/۶۴ میلی مول بر گرم است. میزان مس اندازه‌گیری شده در کاتالیزگر با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی ۰/۵ میلی مول بر گرم تعیین شد.

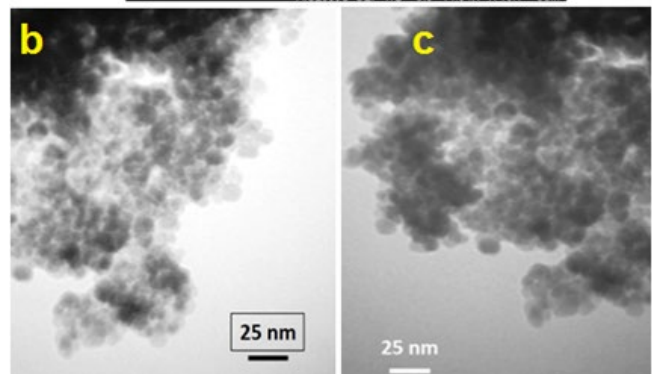
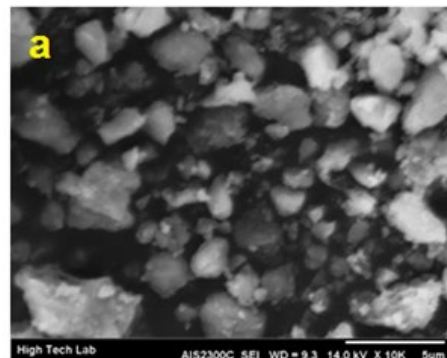


شکل ۲ | نمودار TGA نانوذرات مغناطیسی (a) APTES-MNPs (b) Acryloxy-MNPs (c) TEDETA-MNPs (d) Fe_3O_4 -TEDETA-Cu (e).



طرح ۱ | سنتز Fe_3O_4 -TEDETA-Cu

برای شناسایی نانوذرات از روش‌های شناسایی مختلفی شامل: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶، الگوی پراش پرتو ایکس^۷، آنالیز وزن سنجی حرارتی^۸ و طیف مادون قرمز^۹ استفاده شدند. برای مورفولوژی سطح و میانگین اندازه ذرات توسط آنالیز تصاویر SEM و TEM در شکل ۱ مورد بررسی قرار گرفته شد. تصاویر SEM و TEM نشان می‌دهند که بسیاری از ذرات، دارای شکل کروی با قطر متوسط حدود ۲۵ نانومتر هستند و نیز نانوذرات کاملاً همگن و بوده و توده نشده‌اند.

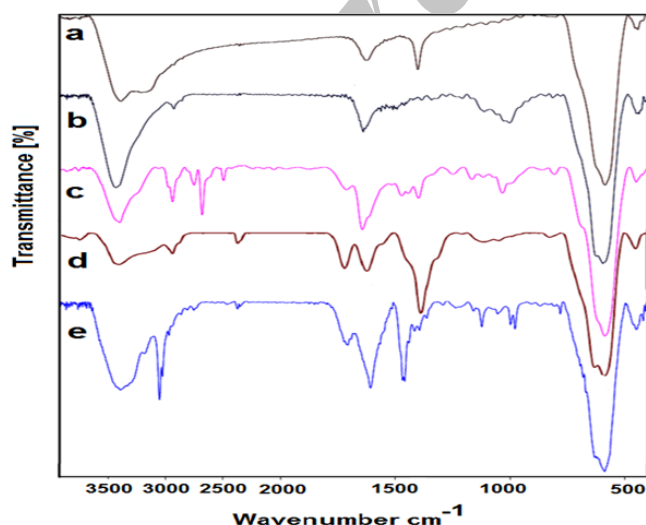


شکل ۱ | تصویر (a) SEM، (b-c) TEM کاتالیزگر Fe_3O_4 -TEDETA-Cu

آهن متصل شده است را نشان می‌دهد. همچنین قله قوی در حدود 572 cm^{-1} مربوط به پیوند Fe-O در Fe_3O_4 است. حضور گروه ۳-آمینوپروپیل (تری اتوکسی) سیلان روی نانوذرات Fe_3O_4 توسط ارتعاشات کششی پیوند C-H که در ناحیه 2922 cm^{-1} و 2854 cm^{-1} ارتعاش کشش NH پیک پهن در 3394 cm^{-1} تایید می‌شود. جذب حدود 1111 cm^{-1} و 1001 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کشش Si-O در طیف APTES-MNPs نشان داده شده است.

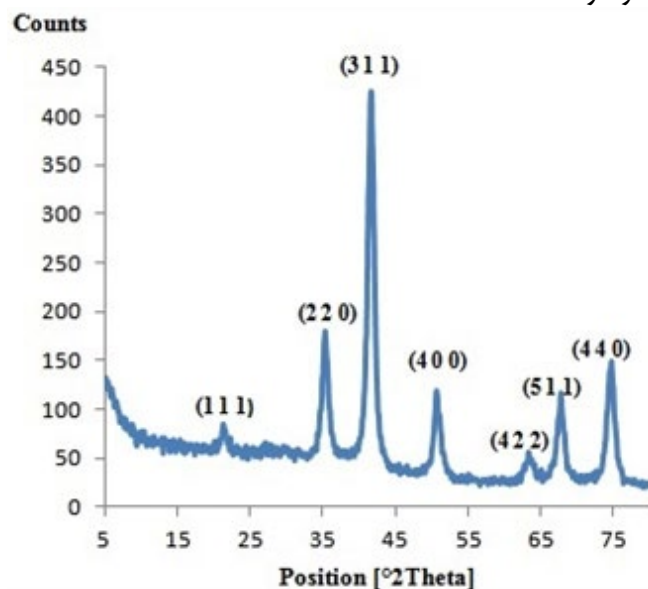
طیف c4، قله در ناحیه 1710 cm^{-1} حضور پیوند دوگانه C=O را در این ترکیب تایید می‌کند. ارتعاش کششی در حدود 1642 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C که با پیوند C=O مزدوج شده است. همچنین، ارتعاش در 3020 cm^{-1} مربوط به گروه امید نوع دوم (NH) می‌باشد. در این طیف پیک ارتعاشی کششی C-N و C-O به ترتیب در 1245 cm^{-1} و 1164 cm^{-1} ظاهر شده است.

نوارهای مشاهده شده در طیف 4d، در ناحیه 1701 cm^{-1} و 1155 cm^{-1} ، مربوط به C=O و گروه C-C- است. در شکل c4 یک سیستم α - β غیراشباع باعث افزایش فرکانس گروه کربونیل در 1701 cm^{-1} امید (1701 cm^{-1}) نسبت به مقدار پایه شده است. در مقایسه شکل 4d با افزایش مایکل لیگند TEDETA به Acryloxy-MNPs با حذف پیوند α - β غیراشباع در نتیجه فرکانس جذب کربونیل (1701 cm^{-1}) کاهش می‌یابد. این گروه عاملی تأییدی بر تثبیت لیگاند روی نانوذرات مغناطیسی است. شکل 4e طیف FT-IR پس از جذب مس (II) جذب بر روی TEDETA-MNPs را نشان می‌دهد.



شکل 4 | طیف مادون قرمز - Acryloxy-MNPs (b) APTES-MNPs (a) MNPs (c) TEDETA-MNPs (d) Fe_3O_4 -TEDETA-Cu (e).

برای بررسی ویژگی بلورینگی نمونه‌ها، الگوی پراش XRD، Fe_3O_4 -TEDETA-Cu در شکل 3 نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ساختار ذرات، کاملاً بلوری و قله‌ها به‌طور واضح ظاهر شده‌اند و پهنای زیاد این قله‌ها کوچک بودن اندازه ذرات، در حد نانومتر را تایید می‌کند. مقایسه الگوی پراش به دست آمده برای نانوذرات مغناطیسی حاکی از آن است که فاز نمونه بلوری بود و ساختار مکعبی مراکز وجوه پر اسپینل^{۱۰} را دارد. قله پهن و ضعیف در ناحیه $2\theta = 21/2^\circ$ به بازتاب ((111)) در الگوی XRD نسبت داده می‌شود که مربوط به پوشش سیلان اطراف نانوذرات آهن بی‌شکل بوده است. با توجه به این تصاویر، زاویای $(2\theta = 35/2^\circ, 41/5^\circ, 50/6^\circ, 63/1^\circ, 74/4^\circ, 76/5^\circ)$ مربوط به صفحات کریستالی ((220)), ((311)), ((400)), ((422)), ((511)) می‌باشد؛ که دلالت بر تغییر فاز؛ بدون اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 می‌کند. اندازه ذرات از طریق پهنای بلندترین پیک FWHM در زاویه $41/5^\circ$ با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد ($D = k\lambda / \beta \cos\theta$) در این فرمول، D قطر ذرات برحسب نانومتر، طول موج λ اشعه ایکس که برحسب آنگستروم برابر با $1/54^\circ$ و برحسب نانومتر 0.184° و θ زاویه پراکندگی است. طبق الگوی پراش اشعه ایکس اندازه متوسط نانوذرات زیر 20 نانومتر هستند.



شکل 3 | الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزگر Fe_3O_4 -TEDETA-Cu

برای مطالعه دقیق‌تر سطح نانوذرات Fe_3O_4 از تکنیک شناسایی FT-IR، استفاده شد. طیف FT-IR مربوط به Fe_3O_4 ارتعاش کششی در $2800-3500 \text{ cm}^{-1}$ و همچنین ارتعاش خمشی در ناحیه 1621 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H که به سطح اتم‌های

ادامه جدول ۱ | بهینه‌سازی شرایط واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید

ردیف	حلال	زمان (دقیقه)	کاتالیزگر (میلی‌گرم)	بازده ^{a11}
۷	بدون حلال	۹۰	۴	۶۵
۸	بدون حلال	۹۰	۵	۹۵
۹	بدون حلال	۹۰	۸	۹۵
۱۰	بدون حلال	۱۴۴۰	-	۶۶

بنابراین، پس از به دست آوردن شرایط بهینه، مشتقات متنوعی از سولفید در حضور پراکسید هیدروژن به‌عنوان اکسنده مورد بررسی قرار گرفت نتایج حاصل از (جدول ۲) سولفوکسیدهایی با بازده بالا به دست آمده‌اند.

جدول ۲ | اکسایش سولفید به سولفوکسید^a

ردیف	سولفید	زمان (دقیقه)	بازده ^{b12}
۱	متیل فنیل سولفید	۹۰	۹۵
۲	تتراهدروتیوفن	۱۵	۹۰
۳	اتیل فنیل سولفید	۴۵	۹۵
۴	دی پروپیل سولفید	۱۷	۹۷
۵	دی بوتیل سولفید	۴۰	۹۵
۶	متیل پارا-تولیل سولفید	۲۰۰	۹۸
۷	۲-متیل تایو(اتانول)	۱۰	۸۹
۸	۲-فنیل تایو(اتانول)	۱۵	۹۷
۹	متیل ۳-متیل تیوپروپیونات	۱۸	۹۲

a شرایط واکنش سولفید/کاتالیزگر/پراکسید هیدروژن (۱ میلی مول / ۵ میلی گرم / ۰/۴ میلی لیتر)

یکی از مهم ترین ویژگی هایی که هر سیستم کاتالیزوری می‌تواند داشته باشد، گزینش پذیری آن سیستم است. واکنش اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها با شرایط بهینه شده‌ای که در بالا ذکر شد، کاملاً به صورت گزینشی عمل می‌کنند بطوریکه در این واکنش‌ها سولفون به‌عنوان محصول جانبی مشاهده نشد. گزینش پذیری به علت ملایم بودن سیستم کاتالیزوری استفاده شده است. همچنین فعالیت نانوکاتالیزگر سنتز شده $Fe_3O_4-TEDETA-Cu$ در واکنش اکسایش تیول به دی سولفید بررسی شد. در ابتدا به بررسی حلال مناسب برای واکنش اکسایش تیول پرداختیم. به‌عنوان واکنش مدل، واکنش ۴-متیل تیو-

برای بررسی فعالیت نانوکاتالیزگر سنتز شده در این تحقیق، اکسایش سولفید به سولفوکسید در حضور عامل اکسنده هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار گرفت. به منظور به دست آوردن شرایط بهینه و مناسب جهت انجام واکنش اکسایش سولفید به سولفوکسید، پارامترهایی از جمله حلال و مقدار کاتالیزگر بررسی شد. لازم است ابتدا حلال مناسب برای واکنش اکسایش انتخاب گردد. به‌عنوان واکنش مدل، واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید در حلال‌های مختلف مانند استون، دی کلرومتان، اتانول، استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت؛ اما باگذشت زمان واکنش کامل نشد بنابراین واکنش در شرایط بدون حلال انجام شد.



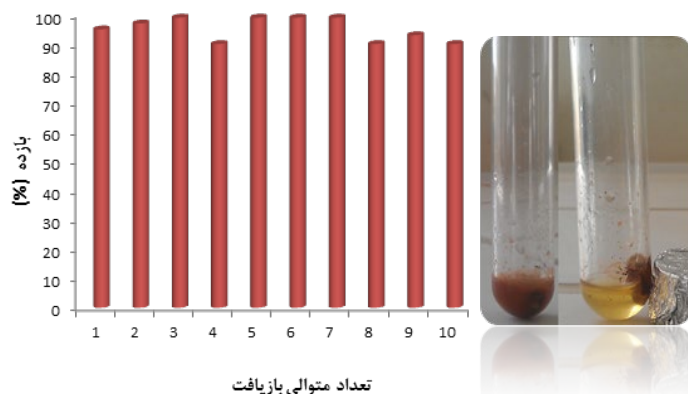
طرح ۲ | اکسایش سولفید به سولفوکسید

نتایج (جدول ۱) نشان می‌دهد واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید در شرایط بدون حلال سریع‌تر از واکنش در حضور حلال انجام گرفت. بنابراین، واکنش در شرایط بدون حلال به دلیل زمان کوتاه واکنش و بازده بالاتر محصول انتخاب شد. برای بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، واکنش انتخاب پذیری اکسایش سولفید در حضور مقادیر مختلفی از کاتالیزگر در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت و بهترین نتیجه برای واکنش‌ها مقدار ۵ میلی‌گرم به دست آمد. با اضافه کردن مقدار کاتالیزگر بازده واکنش در همان زمان پیشرفت چندانی نداشته است. واکنش اکسایش در عدم حضور کاتالیزگر به مدت ۲۴ ساعت با بازده ۶۶ درصد به دست آمده است.

جدول ۱ | بهینه‌سازی شرایط واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید

ردیف	حلال	زمان (دقیقه)	کاتالیزگر (میلی‌گرم)	بازده ^{a11}
۱	اتانول	۱۲۰	۵	واکنش تمام نشد
۲	استون	۱۲۰	۵	واکنش تمام نشد
۳	دی کلرو متان	۱۲۰	۵	واکنش تمام نشد
۴	استونیتریل	۱۲۰	۵	واکنش تمام نشد
۵	بدون حلال	۹۰	۲	۴۲
۶	بدون حلال	۹۰	۳	۵۲

به منظور بررسی بازیافت کاتالیزگر و استفاده مجدد از آن، واکنش اکسایش ۴-متیل تیوفنول به عنوان واکنش نمونه در شرایط بدون حلال انتخاب شد. بعد از اتمام واکنش در هر دوره، کاتالیزگر به سادگی توسط یک آهنربا خارجی از محصولات جدا شد و با حلال اتانول شسته شد و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. بازیافت کاتالیزگر برای ده بار متوالی بدون کاهش چشمگیری در مقدار و فعالیت کاتالیزگر انجام شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

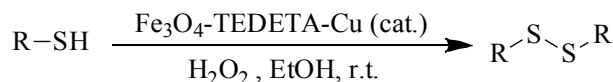


شکل ۵ بازیافت کاتالیزگر برای واکنش اکسایش جفت شدن ۴-متیل تیوفنول، در شرایط بدون حلال

۴ نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که نانو کاتالیزگر مغناطیسی Fe_3O_4 -TEDETA-Cu می تواند به عنوان کاتالیزگر موثر و کارآمد در واکنش های اکسایشی سولفید و تیول استفاده شود. از مزایای این روش ها می توان به پایدار بودن در برابر اکسیدان، سهولت کار و ارزان بودن آن اشاره کرد. علاوه بر آن جداسازی ساده کاتالیزگر با استفاده از یک آهنربای خارج از مخلوط واکنش و همچنین بدون کاهش فعالیت آن مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

فنول در حضور ۰/۴ میلی لیتر پراکسید هیدروژن در دمای اتاق در حلال های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که نتایج جدول (۳) نشان می دهد استفاده از حلال سبز اتانول و مقدار ۱۰ میلی گرم از نانوکاتالیزگر بهترین شرایط برای انجام واکنش است.



طرح ۳ واکنش اکسایش تیول به دی سولفید

جدول ۳ بهینه سازی حلال برای اکسایش ۴-متیل تیوفنول

ردیف	حلال	زمان (دقیقه)	بازده ^a
۱	آب	۳۰	۹۲
۲	اتانول	۱۴	۹۸
۳	استون	۱۰	۹۱
۴	دی کلرومتان	۲۰	۹۴
۵	ان-هگزان	۱۷	۹۲
۶	اتیل استات	۱۷	۹۵

پس از به دست آوردن شرایط بهینه، به منظور گسترش کاربرد این روش، واکنش اکسایشی بعضی از تیول های آروماتیک و آلیفاتیک مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل در جدول ۴ آورده شده است. یکی از مهم ترین ویژگی هایی که هر سیستم واکنش دهنده می تواند وجود داشته باشد، گزینش پذیری آن سیستم است. واکنش اکسایش تیول ها به دی سولفید ها با شرایط بهینه شده ای که بدست آمد، کاملاً به صورت گزینشی انجام شد.

جدول ۴ بهینه سازی شرایط واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید

ردیف	حلال	زمان (دقیقه)	بازده ^b	نقطه ذوب (°C)
۱	۴-متیل تیوفنول	۱۴	۹۸	[۷]۳۷-۳۸
۲	تیوفنول	۶۰	۹۸	[۲۱]۵۲-۵۴
۳	۲-مرکاپتوبنزنوتیازول	۱۰۰	۶۲	[۷]۱۷۶-۱۷۷
۴	۲-مرکاپتوبنزنواکسازول	۹۰	۹۵	[۷]۸۹-۹۳
۵	۴-برمو تیوفنول	۱۲۰	۹۵	[۷]۸۳-۸۴
۶	۲-نفتالن تیول	۲۵	۹۹	[۷]۱۳۷-۱۳۸
۷	۴ و ۶-دی متیل-۲	۳۰	۹۲	[۷]۱۵۸-۱۶۰
۸	-مرکاپتوپیریدین	۱۲۰	۹۹	[۷]۲۷۸-۲۸۳
۹	تیوسالسیلیک اسید	۱۵	۹۷	روغنی [۷]
۱۰	تیوگایکولیک اسید	۶	۹۹	روغنی [۷]

مراجع

- [1] Y. Zhu, L. P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C. P. Ship, J. A. Maguire, and N. S. Hosmane, "Magnetic Nanocomposites: A New Perspective in Catalysis," *ChemCatChem.*, vol. 2, pp. 365-374, 2010.
- [2] C. W. Lim, and I. S. Lee, "Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions," *Nano Today.*, vol. 5, pp. 412-434, 2010.
- [3] A. Ghorbani-Choghamarani, B. Ghasemi, Z. Safari, and G. Azadi, "Schiff base complex coated Fe₃O₄ nanoparticles: A highly reusable nanocatalyst for the selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols," *Catal. Commun.*, vol. 60, pp. 70-75, 2015.
- [4] A. Ghorbani-Choghamarani, Z. Darvishnejad, and M. Norouzi, "Synthesis of copper (II)-supported magnetic nanoparticle and study of its catalytic activity for the synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones," *Appl. Organometal. Chem.*, vol. 29, pp. 172-179, 2015.
- [5] A. Ghorbani-Choghamarani, and G. Azadi, "Synthesis, characterization, and application of Fe₃O₄-SA-PPCA as a novel nanomagnetic reusable catalyst for the efficient synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones and polyhydroquinolines," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 9752-9758, 2015.
- [6] A. Rostami, B. Tahmasbi, H. Gholami, and H. Taymorian, "Supported N-propylsulfamic acid on magnetic nanoparticles used as recoverable and recyclable catalyst for the synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones in water," *Chin. Chem. Lett.*, vol. 24, pp. 211-214, 2013.
- [7] R. K. Sharma, Y. Monga, and A. Puri, "Magnetically separable silica@Fe₃O₄ core-shell supported nano-structured copper(II) composites as a versatile catalyst for the reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 393, pp. 84-95, 2014.
- [8] M. Sheykhan, L. Ma'mani, A. Ebrahimi, and A. Heydari, "Mechanistic Insights into the Interface-Directed Transformation of Thiols into Disulfides and Molecular Hydrogen by Visible-Light Irradiation of Quantum Dots," *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. 335, pp. 2085-2089, 2011.
- [9] A. Ghorbani-Choghamarani, and M. Norouzi, "Synthesis of copper (II)-supported magnetic nanoparticle and study of its catalytic activity for the synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 395, pp. 172-179, 2014.
- [10] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, and F. Conrad, "Oxide Nanomaterials: Synthetic Developments, Mechanistic Studies, and Technological Innovation," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, pp. 826-859, 2011.
- [11] M. Z. Kassaee, H. Masrouri, and F. Movahedi, "Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α -amino nitriles in water," *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 395, pp. 28-33, 2011.
- [12] X. B. Li, Z. J. Li, Y. J. Gao, Q. Y. Meng, S. Yu, R. G. Weiss, G. H. Tung, and L. Z. Wu, "Mechanistic Insights into the Interface-Directed Transformation of Thiols into Disulfides and Molecular Hydrogen by Visible-Light Irradiation of Quantum Dots," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, pp. 2085-2089, 2014.
- [13] E. Rattanangkool, W. Krailat, T. Vilaivan, P. Phuwapraisirisan, M. Sukwattanasinitt, and S. Wacharasindhu, "Hypervalent Iodine(I-II)-Promoted Metal-Free S-H Activation: An Approach for the Construction of S-S, S-N, and S-C Bonds," *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 22, pp. 4795-4804, 2014.
- [14] H. B. Jeon, K. T. Kim, and S. H. Kim, "Selective oxidation of sulfides to sulfoxides with cyanuric chloride and urea-hydrogen peroxide adduct," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, pp. 3905-3908, 2014.

- [15] A. Shaabani, and A. H. Rezayan, "Silica sulfuric acid promoted selective oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones in the presence of aqueous H₂O₂," *Catal. Commun.*, vol. 8, pp. 1112-1116, 2007.
- [16] A. Sreedhar, P. Radhika, B. Neelima, N. Hebalkar, and A. K. Mishra, "Selective oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by silica-tungstate core-shell nanoparticles," *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 39-44, 2008.
- [17] G. P. Romanelli, P. I. Villabrille, C. V. Cáceres, P. G. Vázquez, and P. Tundo, "Keggin heteropolycompounds as catalysts for liquid-phase oxidation of sulfides to sulfoxides/sulfones by hydrogen peroxide," *Catal. Commun.*, vol. 12, pp. 726-730, 2011.
- [18] L. Villalobos, and T. Ren, "Oxygenation of organic sulfides catalyzed by simple Fe(III) salts," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 28, pp. 52-54, 2013.
- [19] D. Habibi, M. A. Zolfigol, M. Safaiee, A. Shamsian, and A. Ghorbani-Choghamarani, "Catalytic oxidation of sulfides to sulfoxides using sodium perborate and/or sodium percarbonate and silica sulfuric acid in the presence of KBr," *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 1257-1260, 2009.
- [20] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, and M. Abbasi, "A one-pot, efficient, and odorless synthesis of symmetrical disulfides using organic halides and thiourea in the presence of manganese dioxide and wet polyethylene glycol (PEG-200)," *Tetrahedron Lett.*, vol. 51, pp. 508-509, 2010.
- [21] Y. Liu, H. Wang, C. Wang, J.P. Wan, and C. Wen, "Anchoring of Pd(II) complex in functionalized MCM-41 as an efficient and recoverable novel nano catalyst in C-C, C-O and C-N coupling reactions using Ph₃SnCl," *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 21369-33220, 2013.
- [22] B. Atashkar, A. Rostami, and B. Tahmasbi, "Magnetic nanoparticle-supported guanidine as a highly recyclable and efficient nanocat-

alyst for the cyanosilylation of carbonyl compounds," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 2140-2146, 2013.

Immobilized Copper (II) Complex on Magnetic Nanoparticles as Efficient and Recyclable Nanocatalyst for the Oxidation of Sulfides and Thiols

A. Ghorbani-Choghamarani | M. Hajjami | M. Norouzi | Z. Safari

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam, Iran

Abstract

In this work, Supported copper (II) on functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles was used as high efficient and magnetically recoverable catalyst for the oxidation of sulfides to sulfoxides and oxidative coupling of thiols into corresponding disulfides using hydrogen peroxide (H_2O_2) as oxidant. An aliphatic and aromatic series of sulfides and thiols including various functional groups was successfully converted into corresponding products. All of products were obtained in good to excellent yields. The magnetic nanocatalyst was characterized by FT-IR spectroscopy, TEM, XRD, SEM, and TGA techniques. Recovery of the catalyst is easily performed *via* magnetic decantation and reused for several consecutive runs without significant loss of its catalytic efficiency and activity.

Keywords

Magnetic Nanoparticle, Copper (II), Oxidation, Sulfide, Thiol.