

# تهیه و شناسایی کاتالیست جدید $VO_3^-/NH_3^+/SiO_2/Fe_3O_4$ و کاربرد آن در اکسایش سولفیدها

محمدجواد تقی‌زاده\*<sup>+</sup>، عبدالله جاویدان

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

امید حسینیچی

تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده شیمی

**چکیده:** به‌طور معمول برای اکسایش گروه سولفید تیواستامید و تبدیل آن به داروی هدف (مودافینیل) از عامل اکسنده هیدروژن پراکسید ۳٪ در حضور گلاسیال استیک اسید استفاده می‌شود که در مدت ۴ ساعت انجام می‌گیرد. در این کار پژوهشی نانو کاتالیست جدید  $VO_3^-/NH_3^+/SiO_2/Fe_3O_4$  تهیه و شناسایی شد و از این کاتالیست برای اکسایش سولفید به سولفوکسید در حضور مقادیرهای مولی  $H_2O_2$  استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان دهنده افزایش راندمان فرآورده‌ی پایانی و کاهش زمان واکنش به حدود ۴۵ دقیقه می‌باشد. کاتالیست جدید تهیه شده به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مغناطیسی پس از انجام مرحله سولفوکسایش، توسط میدان مغناطیسی خارجی (آهن ربا) از ظرف واکنش به راحتی خارج شده و پس از شستشو، دوباره در واکنش استفاده شد. کاتالیست ارائه شده توسط فناوری‌های  $dR$ ،  $BET$ ،  $SEM$ ،  $VSM$  و  $XRD$  شناسایی شد.

**واژه‌های کلیدی:** اکسایش؛ سولفید؛ مودافینیل؛ دی فنیل متیل سولفونیل استامید؛ نانو کاتالیست؛  $VO_3^-/NH_3^+/SiO_2/Fe_3O_4$ .

**KEYWORDS:** Oxidation; Sulfide; Modafinil; Diphenyl methyl sulfonyl acetamide; Nano-catalysts;  $VO_3^- / NH_3^+ - SiO_2 / Fe_3O_4$ .

## مقدمه

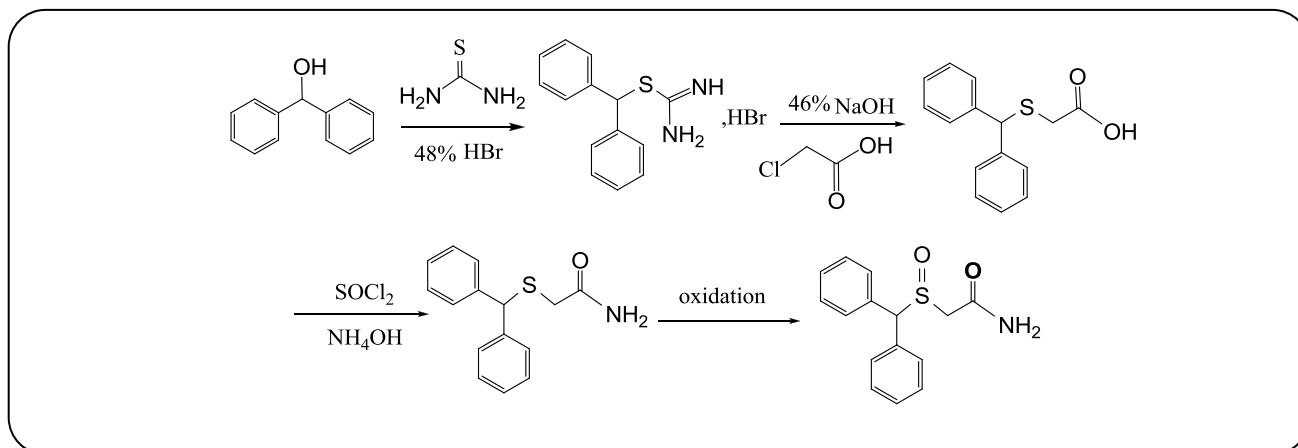
قابل استفاده عمومی نمی‌باشد. مودافینیل در اواخر دوره ۱۹۷۰ میلادی توسط دانشمندان شرکت داروسازی کاربا لافون فرانسه تهیه شد. این دارو در فرانسه از سال ۱۹۹۴ میلادی با نام مودافینیل تجویز می‌شد و در آمریکا از سال ۱۹۹۸ میلادی به عنوان پروویگیل مورد استفاده قرار گرفت. مودافینیل برای استفاده در انگلستان در دسامبر ۲۰۰۲ میلادی به تصویب رسید [۱-۲]. در روش لافون، تهیه مودافینیل به این ترتیب

مودافینیل که با نام تجاری پروویگیل<sup>(۱)</sup> معروف است جزء مواد مخدر خوراکی است که برای بهبود بیداری در بیماران مبتلا به خواب بیش از حد استفاده می‌شود. اثر مودافینیل شبیه به کافئین است و اثر آن در بیداری با تحریک مغز همراه می‌باشد، به این ترتیب داروی محرک مغز محسوب می‌شود. مودافینیل توسط FDA در ماه دسامبر ۱۹۹۸ میلادی تأیید شده است. این دارو تجویزی است و به هیچ وجه

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: mohammadjavadtaghizadeh31@yahoo.com

(۱) Provigil



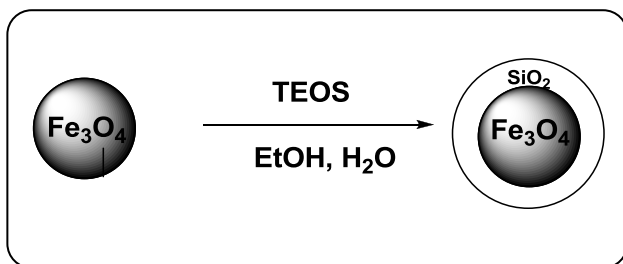
شکل ۱- شمای تهیه مودافینیل با استفاده از روش لافون.

سولفونیک آلی، هیدرو پراکسی فسفونیک اسید، تری فلورو استیک اسید، دی‌اکسیران‌ها و ... با مولکول‌های آلی گوناگون در شرایط ملایم یک چالش سخت در زمینه کاتالیست‌های زیستی و شیمیایی است. در سامانه‌های کاتالیستی جدید که از نظر زیست محیطی مناسب هستند اکسنده‌های تمیز مانند هیدروژن پراکسید و اکسیژن مولکولی برتری دارند [۴]. یکی از راهکارهای مؤثر، استفاده از کمپلکس‌های عنصرهای واسطه به همراه اکسیدکننده‌های دوست‌دار محیط زیست چون اکسیژن مولکولی و هیدروژن پراکسید می‌باشد. هیدروژن پراکسید، افزون بر در دسترس بودن، دارای توانایی بالایی برای انتقال اکسیژن می‌باشد، در ضمن فرآورده‌ی فرعی آن آب می‌باشد. واکنش‌های اکسایشی با هیدروژن پراکسید مانند اکسایش آلکن‌ها و الکل‌ها، به عنوان یک روش سبز در تهیه آلی، مورد مطالعه بسیاری از گروه‌های پژوهشی قرار گرفته است. کشف روش‌های مؤثر و عملی اکسایش با استفاده از (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) آبی به عنوان اکسنده نهایی، هنوز هم هدف مهمی در شیمی تهیه می‌باشد. هیدروژن پراکسید یک اکسنده متداول است که به عنوان سفید کننده استفاده می‌شود. هیدروژن پراکسید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ساده‌ترین پراکسید است (پراکسیدها ترکیب‌های هستند که دارای یک پیوند یگانه اکسیژن - اکسیژن هستند). تجزیه این ماده باعث ایجاد رادیکال‌های (OH) می‌شود که بیش از چند ثانیه در دسترس نمی‌باشند و در این مدت با خاصیت شدید اکسیدکنندگی خود، مواد آلی و معدنی را اکسید می‌کند [۵]. حال با توجه به کارهای پژوهشی انجام شده در زمینه تهیه کاتالیست‌های گوناگون در فرایند اکسایش سولفیدها [۶-۸]، در این پژوهش تهیه یک کاتالیست جدید مزوپروس سیلیکاتی اصلاح شده با وانادات

انجام می‌گیرد که ابتدا دی فنیل متیل ایزو تیو اورونیوم از دی فنیل متانول با استفاده از تیو اوره و هیدروژن برمید تهیه می‌شود، سپس دی فنیل متیل تیواستیک اسید از دی فنیل متیل ایزو تیو اورونیوم با استفاده از کلرو استیک اسید تولید می‌شود، در ادامه دی فنیل متیل تیواستامید از دی فنیل متیل تیواستیک اسید با استفاده از تیونیل کلرید تهیه می‌شود، سرانجام با استفاده از یک اکسیدکننده مانند هیدروژن پراکسید، دی فنیل متیل تیواستامید اکسید شده و داروی مودافینیل تولید می‌شود (شکل ۱) [۲].

از جمله کاربردهای این دارو در افزایش هوشیاری دانشجویان، نظامیان و خلبانان می‌باشد. به عنوان نمونه سربازان آمریکایی در جنگ عراق از این دارو استفاده کرده و توانستند تا ۴۸ ساعت بدون خواب و حتی با افزایش میزان هوشیاری به ماموریت‌های خود بپردازند. بیش‌تر در گروه مودافینیل عوارض جانبی شامل سردرد، تهوع، خشکی دهان، از دست دادن اشتها، عصبی بودن، بی‌خوابی، اضطراب، فشار خون بالا و التهاب حلق در بیماران مصرف کننده رخ نمی‌دهد [۳].

اکسایش انتخابی ترکیب‌های آلی، یکی از زمینه‌های گسترده پژوهش در شیمی می‌باشد. از هدف‌های مهم در این زمینه، جایگزینی فرایند استوکیومتری اکسایش با واکنش‌های کاتالیستی انتقال اکسیژن می‌باشد. به دلایل اقتصادی و زیست محیطی، تهیه کاتالیست‌های مؤثر، پایدار و انتخاب‌گر برای تشکیل فرآورده مورد توجه قرار گرفته است. البته یافتن کاتالیستی مناسب برای واکنش انتخابی یک اتم اکسیژن از یک اکسنده، شبیه هیدروژن پراکسید، الکیل هیدروژن پراکسید، اکسیژن مولکولی، دومیل بنزن، اوزون، سدیم هیپوکلریت، متا کلرو پر بنزوتیک اسید، پراسیدهای

شکل ۲- شمای تهیه  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

۲ ساعت هم خورد تا به طور کامل حل شود. سپس در جو نیتروژن محلول آبی آمونیاک قطره قطره به ظرف واکنش افزوده می‌شود تا pH محیط در عدد ۱۲ ثابت شود. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه رفلاکس شده و به مدت ۲ ساعت کنار گذاشته می‌شود. سرانجام رسوب به دست آمده صاف شده و با استفاده از آب دیونیزه چندین بار شستشو داده می‌شود تا pH به حدود ۷ برسد. سرانجام رسوب به دست آمده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۹].

#### تهیه $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

برای تهیه  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  مقدار (۲ گرم) از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تهیه شده در داخل محلول اتانول (۱۶۰ میلی لیتر) آب دیونیزه (۴۰ میلی لیتر) و آمونیاک (۲۵٪ حدود ۵ میلی لیتر) ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد تا پراکندگی به خوبی صورت گیرد. سپس (۵ میلی لیتر) تترا اتیل اورتو سیلیکات به آهستگی و قطره قطره داخل ظرف افزوده شد و محتویات ظرف واکنش به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. سپس ذره‌ها توسط صاف کردن جمع آوری شده و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد (شکل ۲) [۱۰].

#### تهیه $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ اصلاح شده توسط آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان

مقدار (۲ گرم) از ماده  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  تهیه شده در داخل (۱۰ میلی لیتر) تولوئن خشک ریخته شده و مقدار ۰/۲۸ میلی مول از آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) داخل ظرف ریخته شد. ظرف واکنش به مدت ۱۸ ساعت در شرایط بازچرخانی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش با صاف کردن فرآورده‌ی حاصل به دست آمده و چندین بار با آب و اتانول و اتر شستشو داده شده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (شکل ۳) [۱۱].

و نقش کاتالیستی آن در تهیه یکی از مهم‌ترین داروهای هوشیارکننده (مودافینیل) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## بخش تجربی

### مواد اولیه

مواد مصرفی مورد استفاده در این کار، سدیم بوروهیدرید، بنزوفنون، تیوگلیکولیک اسید، هیدروژن پراکسید، نانو ذرات نمک آهن (III) کلرید. ۶ آبه به همراه نمک آهن (II) کلرید. ۴ آبه، آمونیاک، تری فلورو استیک اسید، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) و آمونیوم وانادات ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) بودند.

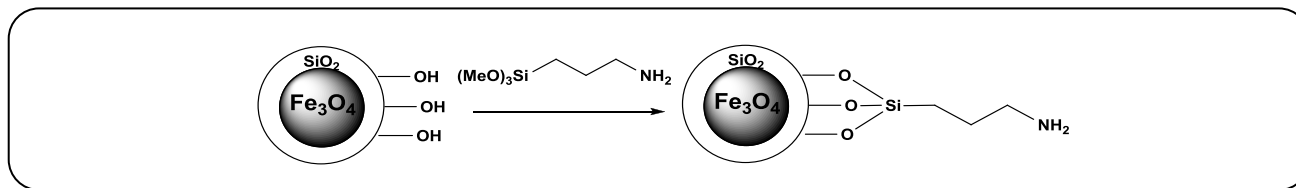
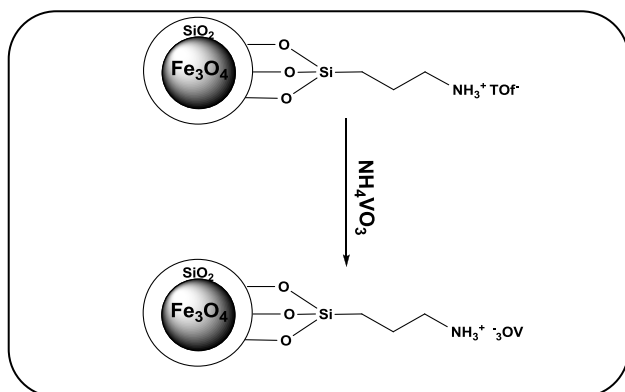
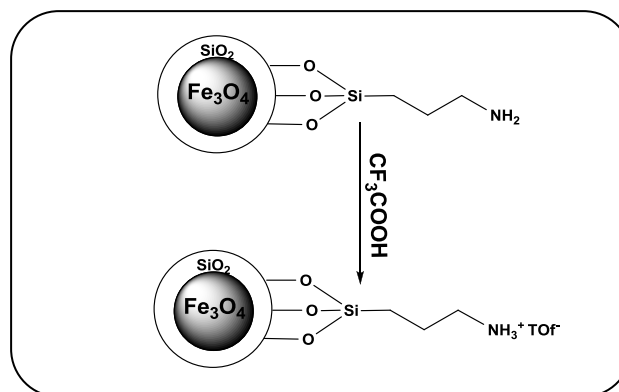
### دستگاه‌ها

پرتوهای FT-IR فرآورده‌ها به وسیله دستگاه پرتوهای Bomen FT-IR-MB-Series ثبت شده است. تعیین ساختار بلوری با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Single Crystal Diffractometer Stoe IPDS II انجام گرفت. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه TESCAN مدل WEGAM ثبت شده‌اند.

برای تهیه نانو کاتالیست طراحی شده، ابتدا نانو ذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  طبق روش‌های موجود در منابع علمی تهیه شد. سپس با استفاده از تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) گروه‌های سیلیکاتی بر روی نانو ذره‌های مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه با استفاده از آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) گروه‌های آمینی بر روی واحدهای سیلیکاتی قرار گرفت. برای تبدیل گروه‌های  $\text{NH}_2$  به گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  از تری فلورو استیک اسید  $\text{CF}_3\text{COOH}$  استفاده شد. در ادامه با استفاده از آمونیوم وانادات ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) گروه‌های  $\text{VO}_3^-$  به صورت جفت یون و با پیوندهای الکترواستاتیک کنار گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  بر روی کاتالیست قرار می‌گیرند. همچنین برای بررسی کاتالیست مذکور آنالوگ‌هایی از داروی مودافینیل تهیه شدند که هر یک به ترتیب توضیح داده خواهد شد.

### روش تهیه نانو ذره‌های مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4$

در این بررسی نانو ذره‌های آهن به عنوان هسته مغناطیسی کاتالیست مورد نظر انتخاب شد. برای تهیه این نانو ذره‌های نمک آهن (III) کلرید. ۶ آبه به همراه نمک آهن (II) کلرید. ۴ آبه (به نسبت‌های مولی ۱:۲) در داخل آب دیونیزه به مدت

شکل ۳- اصلاح سطح  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  با استفاده از (APTS).شکل ۵- کاتالیست پایانی  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ شکل ۴- تهیه  $\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 

به مدت یک ساعت در دمای حدود (۲۵ درجه سلسیوس) رها کرده تا مخلوط به طور کامل حل شود. سپس در یک ظرف جداگانه مقدار (۰/۴ گرم) سدیم بورو هیدرید را در (۲ میلی لیتر) آب مقطر حل کرده و محلول به آرامی و در دمای اتاق به بالن افزوده می‌شود، پس از دو ساعت رسوب‌های تشکیل شده صاف شد و خشک شد (شکل ۶) [۲].

#### روش تهیه دی فنیل متیل تیواستیک اسید

در یک بالن دو دهانه ۵۰ میلی لیتری مقدار (۵ گرم) دی فنیل متانول خشک و (۱/۲ میلی لیتر) تیوگلیکولیک اسید و (۳۰ میلی لیتر) تری فلورواستیک اسید به ترتیب وارد نموده و به مدت سه ساعت در دمای محیط رها کرده سپس محلول مورد نظر در تبخیر کننده دوار قرار گرفت تا حلال جداسازی شود، در ادامه به رسوب به دست آمده است (۱۰۰ میلی لیتر) آب مقطر افزودن، سپس توسط کاغذ صافی و قیف بوختر رسوب‌های فرآورده جداسازی شد (شکل ۷) [۲].

#### روش تهیه دی فنیل متیل تیواستامید

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار (۵ گرم) دی فنیل متیل تیواستیک اسید خشک و (۳۰ میلی لیتر) حلال بنزن و (۸/۵ گرم)

#### تبدیل گروه‌های آمینی به گروه‌های $\text{NH}_3^+$

برای تبدیل گروه‌های  $\text{NH}_2$  به  $\text{NH}_3^+$  مقدار (۲ گرم) از ماده  $\text{NH}_2-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  در داخل (۵ میلی لیتر) دی کلرومتان ریخته شده و حدود (۱ میلی لیتر)  $\text{CF}_3\text{COOH}$  به آن افزوده شد و در دمای اتاق به مدت یک شب به هم زده شد. سپس، ترکیب به دست آمده صاف شد چندین بار با آب دیونیزه و دی کلرومتان و کلروفرم شستشو داده شده و سپس در دمای ۶۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (شکل ۴).

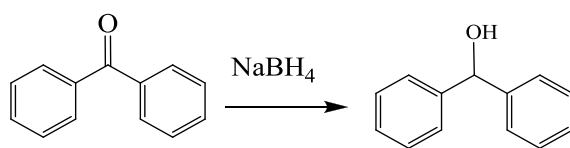
#### تهیه کاتالیست پایانی $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

مقدار (۲ گرم) از  $\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  با مقدار اضافی  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  در داخل (۳۵ میلی لیتر) آب دیونیزه ریخته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. فرآورده‌ی پایانی صاف شده و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول و کلروفرم شستشو داده شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد (شکل ۵).

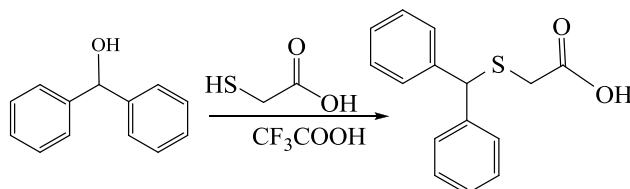
#### روش تهیه مودافینیل

##### روش تهیه دی فنیل متانول

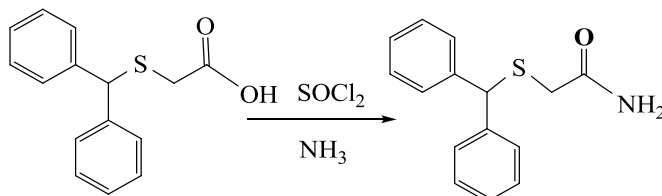
در یک بالن شیشه‌ای ۵۰ میلی لیتری مقدار (۲/۲ گرم) بنزوفنون خشک و (۱۰ میلی لیتر) اتانول را به ترتیب وارد نموده و



شکل ۶ - شمای تهیه دی فنیل متانول.



شکل ۷ - شمای تهیه دی فنیل متیل تیو استیک اسید.



شکل ۸ - شمای تهیه دی فنیل متیل تیواستامید.

در مرحله پایانی به ۷ میلی لیتر حلال استونیتریل مقدار یک میلی مول از پودر سفید دی فنیل متیل سولفینیل استامید افزوده شده و ۵ مول درصد کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  و حدود ۱ میلی مول  $\text{H}_2\text{O}_2$  به محلول افزوده شده و در دمای محیط هم زده شد. پیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک پیگیری شده و پس از تکمیل شدن واکنش که در مدت زمان ۴۵ دقیقه انجام گرفت، فراورده‌ها توسط فناوری نوبلورسازی (حلال های اتانول/آب) خالص سازی شدند (شکل ۹).

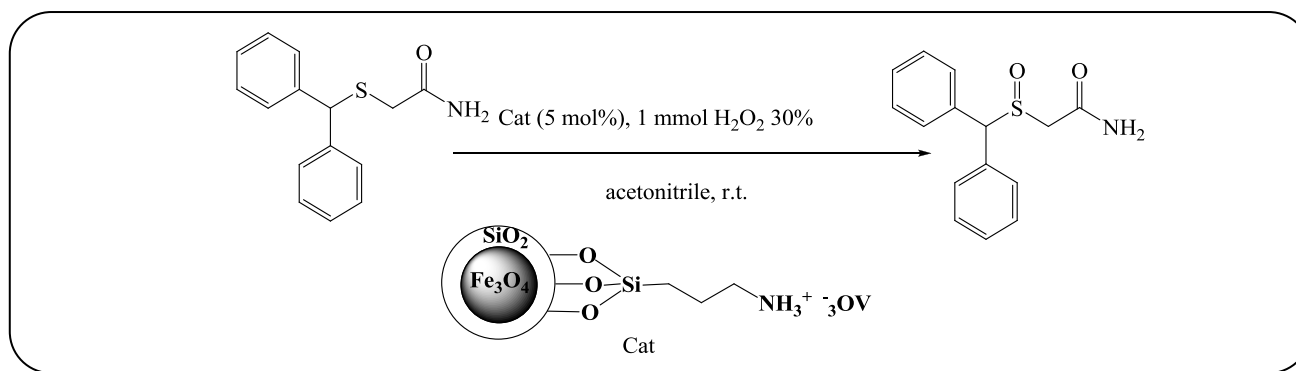
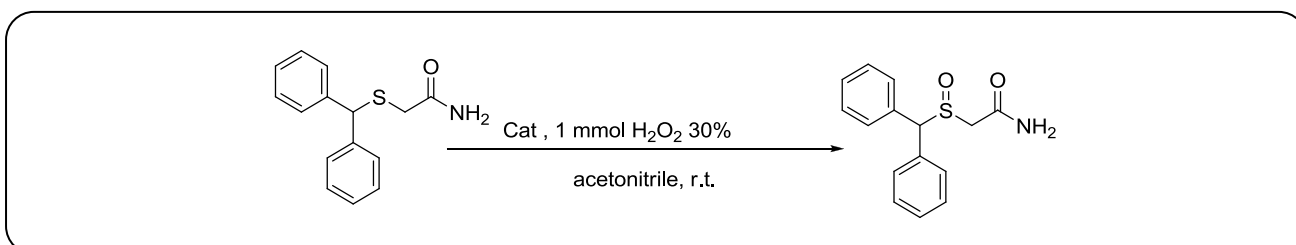
#### بررسی مقدار بهینه کاتالیست

در واکنش نمونه انتخابی مقدارهای گوناگون کاتالیست بررسی شده و با توجه به جدول زیر مقدار بهینه کاتالیست ۵ مول درصد انتخاب شد (شکل ۱۰).

تیونیل کلرید را به ترتیب وارد نموده و به مدت یک و نیم ساعت، تحت بازروانی در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، در حمام روغن و درحالی که با مگنت هم زده می‌شد، رها شد تا یک روغن نارنجی رنگ تولید شد. روغن به دست آمده را با روتاری حلال پرانی نموده و سپس (۴۰ میلی لیتر) حلال دی کلرومتان به روغن نارنجی افزوده و طی چند مرحله، مقدار (۷۰ میلی لیتر) آمونیاک به آن افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم خورد. سپس مخلوط به دست آمده در قیف جداکننده ریخته شده و به ترتیب مقدار ۴۰ میلی لیتر آب مقطر و مقدار ۴۰ میلی لیتر دی کلرومتان به آن افزوده و به شدت به هم زده شد و اجازه داده شد تا دو فاز آلی و آبی از هم جدا شوند. در مرحله بعد مقداری منیزیم سولفات در بشر دارای فراورده ریخته و هم زده شد و سپس به آرامی با کاغذ صافی صاف شد. در مرحله آخر، حلال دی کلرومتان موجود در فراورده پرانده شد و فراورده‌ی دی فنیل متیل تیواستامید به دست آمد (شکل ۸) [۲-۳].

جدول ۱- مقایسه مقدار بهینه کاتالیست.

واکنش	کاتالیست (mol%)	زمان (min)	راندمان (%)
۱	۰	۲۴۰	۲۰
۲	۲	۲۴۰	۶۰
۳	۳	۲۴۰	۸۵
۴	۴	۹۰	۸۹
۵	۵	۴۵	۹۱
۶	۵	۹۰	۹۱
۷	۱۰	۴۵	۹۲

شکل ۹- شمای تهیه مودافینیل با کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .شکل ۱۰- استفاده از مقادیرهای گوناگون کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

تهیه مودافینیل کاسته نشده است.

#### تهیه مشتق‌های مودافینیل

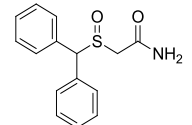
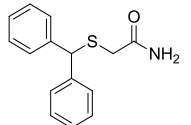
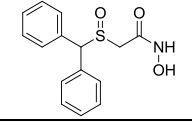
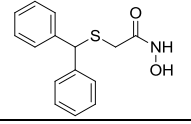
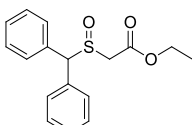
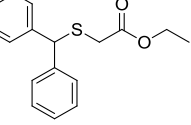
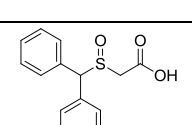
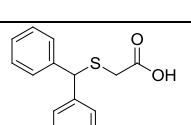
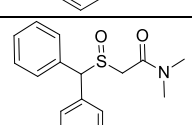
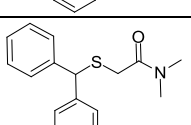
جهت بررسی کارایی کاتالیست مورد نظر، چند مشتق مودافینیل با استفاده از کاتالیست معرفی شده تهیه شد که نتیجه‌های آن در جدول زیر نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، زمان انجام واکنش‌ها بهینه شده و واکنش‌ها در زمان‌های بسیار پایین انجام شدند (جدول ۲).

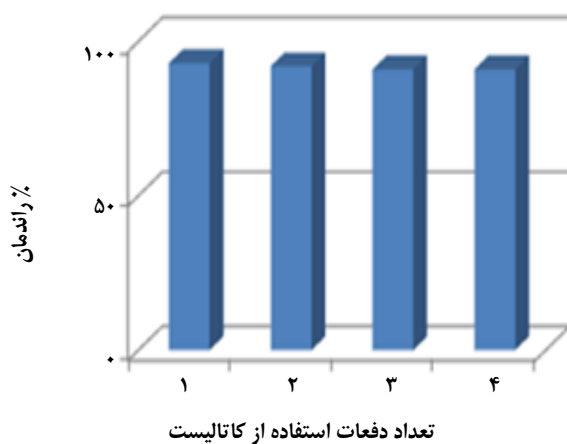
#### آزمایش قابلیت استفاده دوباره کاتالیست

با توجه به (شکل ۱۱) به دلیل خاصیت مغناطیسی چشمگیر کاتالیست معرفی شده، پس از اتمام واکنش، با استفاده از آهن ربا کاتالیست از محیط واکنش خارج شده و پس از چندین بار شستشو با اتیل استات و متانول، خشک شده و دوباره در واکنش همانند مورد استفاده قرار گرفت.

همان‌گونه که در نمودار زیر (شکل ۱۲) نشان داده شده است از خاصیت کاتالیستی، کاتالیست مورد نظر در واکنش اکسایش

جدول ۲- تهیه مشتقات مودافینیل با استفاده از کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

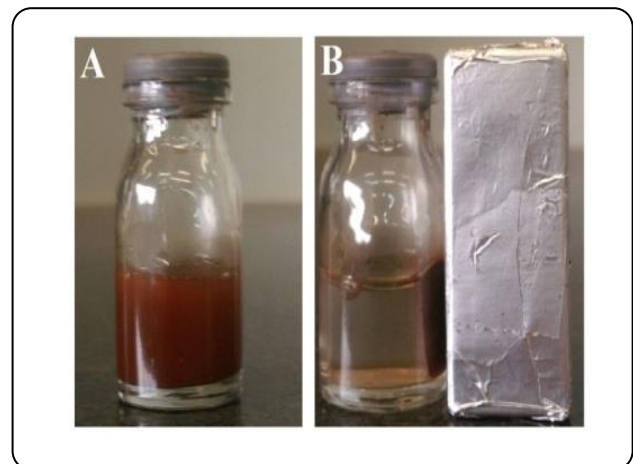
مرجع	نقطه ذوب (°C)	راندمان (%) <sup>a</sup>	زمان (min)	محصول	سولفید	آزمایش
۱۵۹-۱۵۸ <sup>[۱۲]</sup>	۱۶۲-۱۶۱	۹۳	۴۵			۱
۱۶۰-۱۵۹ <sup>[۱۲]</sup>	۱۶۱-۱۶۰	۹۲	۵۰			۲
۸۵-۸۴ <sup>[۱۲]</sup>	۸۵-۸۴	۹۱	۴۵			۳
۱۴۹-۱۴۸ <sup>[۱۲]</sup>	۱۵۰-۱۴۹	۹۴	۴۰			۴
۱۳۰-۱۲۹ <sup>[۱۳]</sup>	۱۲۹-۱۲۸	۹۱	۴۵			۵



شکل ۱۲- نمودار استفاده دوباره از کاتالیست در بهره واکنش تهیه مودافینیل.

JCPDS= 01-079-416 یکسان هست. همچنین یک پیک پهن در حدود زاویه ۲۰-۳۰ درجه، نشان دهنده  $\text{SiO}_2$  بی شکل می باشد (شکل ۱۳).

فناوری اسپکتروسکوپی زیر قرمز تبدیل فوریه، برای شناسایی گروه‌های سطحی به کار رفت. هر نوع گروه سطحی خاص،



شکل ۱۱- استفاده از میدان مغناطیسی خارجی برای خارج کردن کاتالیست از ظرف واکنش.

### نتیجه ها و بحث

برای تأیید ساختار کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، آنالیز پراش پرتو ایکس انجام گرفت. فاصله شبکه محاسبه شده از پیک‌های پراش یافته در ۳۰/۰۰، ۳۵/۴۸، ۴۳/۱۴، ۵۳/۴۴، ۵۷/۰۴ و  $62/58^\circ$  با الگوی ساختار اسپینل مکعبی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با کد

طول موج خاصی از تابش زیر قرمز را جذب می‌کند. در پرتو FT-IR ترکیب  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، فرکانس کششی گروه Fe-O در  $\bar{\nu} = 650-400 \text{ cm}^{-1}$ ، فرکانس کششی نامتقارن گروه Si-O-Si در  $\bar{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$  و فرکانس کششی متقارن آن در  $\bar{\nu} = 800 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. در  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  پیام گروه OH آب در  $\bar{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$  (br) ظاهر می‌شود. فرکانس کششی NH در ترکیب  $\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  در ناحیه  $\bar{\nu} = 2918$  و  $\bar{\nu} = 2846 \text{ cm}^{-1}$  و پیام خمشی آن در ناحیه  $\bar{\nu} = 1450 \text{ cm}^{-1}$  نشانگر تهیه این ترکیب می‌باشد (شکل ۱۴).

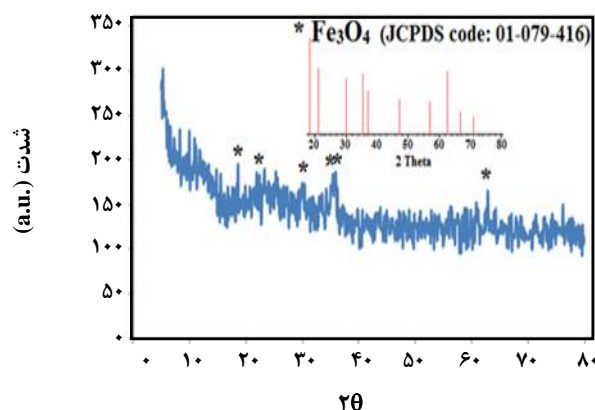
ریخت شناسی و اندازه نانو ذره‌ها توسط SEM بررسی شد که در شکل ۱۵ نشان داده شده است.

خاصیت مغناطیسی ذره‌های نانوکاتالیست در ۳۰۰ درجه کلونین اندازه گیری شد. منحنی مغناطیس اندازه گیری شده برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  خالص و کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  در شکل ۱۶ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود مقدار مغناطیس اشباع برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  خالص و کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  به ترتیب ۵۹ و ۲۴ emu/g می‌باشد. کاهش نزدیک به ۳۵ واحدی مربوط به حضور بخش‌های  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2$  بر روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشد که بر روی آن پوشیده شده‌اند. با این حال هنوز هم با پایین آمدن مغناطیس، نانو ذره‌ها می‌توانند به راحتی و با اعمال میدان مغناطیسی خارجی از محلول واکنش جدا شوند.

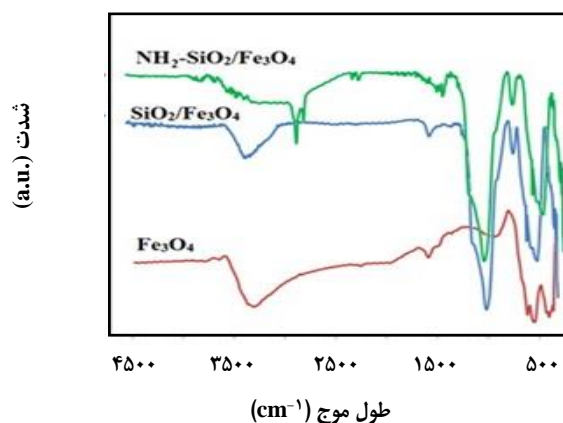
با توجه به آنالیز BET، سطح ویژه از نمونه  $7.876 \text{ m}^2/\text{g}$  تعیین می‌شود و همچنین جذب BJH، حجم تجمعی از منافذ بین ۱۷-۳۰۰ نانومتر را  $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$  نشان می‌دهد (شکل ۱۷). با این حال، به طور متوسط منافذ جذب نمونه  $78.1$  نانومتر می‌باشد، که شاید به دلیل خلل و فرج در ذره‌های نفوذ ناپذیر، نیتروژن نمی‌تواند در تماس با دیوار داخلی از روزنه‌ها عبور کند [۱۴]. از سوی دیگر، تجمع نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌تواند منجر به بزرگ‌تر شدن اندازه روزنه‌ها شود [۱۵]. چگالی نمونه بر اساس نتیجه BET جاری  $2.16 \text{ g cm}^{-3}$  گرم محاسبه می‌شود.

### نتیجه‌گیری

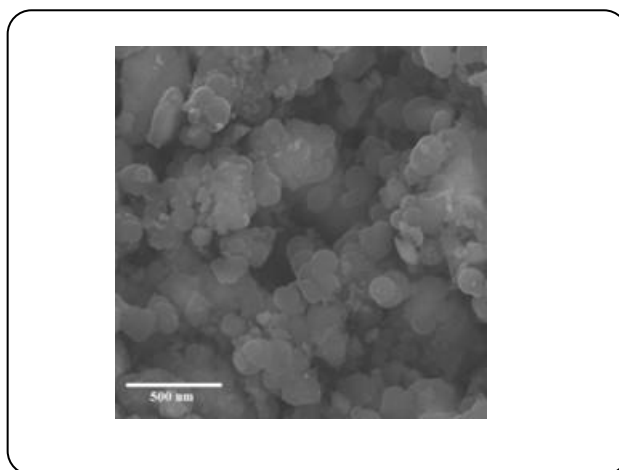
در این کار پژوهشی نانو کاتالیزگر جدید مغناطیسی  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  با روش شیمیایی و طی چهار مرحله با استفاده از نانو ذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) و اضافی  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  در حضور تری فلورو استیک اسید  $\text{CH}_2\text{COOH}$  تهیه



شکل ۱۳- پرتو X کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

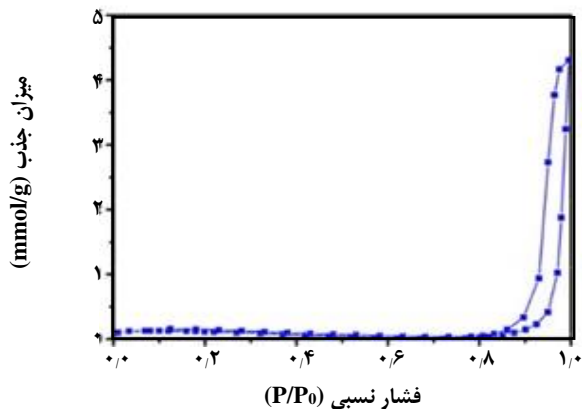


شکل ۱۴- مقایسه پرتو فرسرخ کاتالیست در مرحله‌های گوناگون ساخت.



شکل ۱۵- تصویر SEM کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .





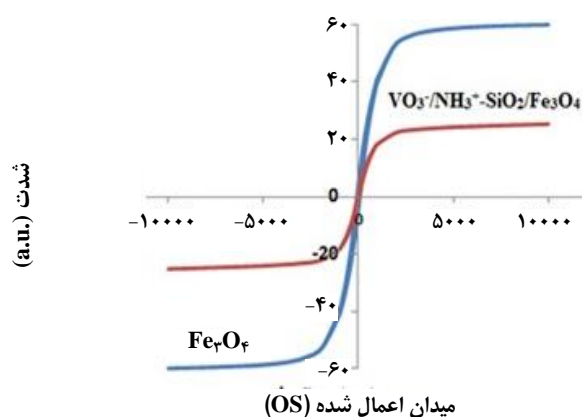
شکل ۱۷- نمودار جذب و دفع همدمای نیتروژن.

زمان فرایند اکسایش (نسبت به پژوهش‌های انجام شده پیشین [۱۲-۱۳]، [۳-۲])، می‌توان به این نتیجه اشاره کرد که این روش در مقایسه با روش‌های گزارش شده در مراجع دارای راندمان و زمان بسیار بهتری می‌باشد.

### قدردانی

نویسندگان از همکاری گروه شیمی و دانشکده علوم پایه دانشگاه امام حسین (ع) در این کار پژوهشی تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹



شکل ۱۶- مقایسه خاصیت مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  خالص و کاتالیست  $\text{VO}_3^-/\text{NH}_3^+-\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

و توسط فناوری‌های BET، SEM، IR، VSM و XRD شناسایی شد. این کاتالیست برای اکسایش سولفید به سولفوکسید در ترکیب‌های دارویی مودافینیل و همانندهای آن در حضور مقدارهای مولی  $\text{H}_2\text{O}_2$  استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که استفاده از مقدار بهینه کاتالیزگر یعنی ۵ مول درصد منجر به افزایش راندمان فرآورده‌ی نهایی تا ۹۱ درصد و همچنین کاهش زمان واکنش از ۴ ساعت به حدود ۴۵ دقیقه می‌باشد. کاتالیزگر جدید ارائه شده به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مغناطیسی پس از انجام مرحله اکسایش سولفید، توسط میدان مغناطیسی خارجی (آهن ربا) از ظرف واکنش به راحتی خارج شده و پس از شستشو، دوباره در واکنش‌های بعدی تا چهار بار به طور مفید قابل استفاده می‌باشد. با توجه به راندمان بالای واکنش و همچنین کوتاه‌تر شدن

### مراجع

- [1] Baldwin E.A., Schmelz E. A., Ohnmeiss T. E., [Wound-Induced Changes in Root and Shoot Jasmonic Acid Pools Correlate with Induced Nicotine Synthesis in \*Nicotiana glauca\*](#), *Journal of Chemical Ecology*, **20**: 2139-2175 (1994).
- [2] Risi C., Ferraro L., Pollini G., Tanganelli S., Valente F., Augusto C., [Efficient Synthesis and Biological Evaluation of Two Modafinil Analogues](#), *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **16**: 9904- 9910 (2008).
- [3] Gao F., Wang L., Liu Y., Wang S., Jiang Y., Hu M., Li S., Zhai Q., [Enzymatic Synthesis of \(R\)-Modafinil by Chloroperoxidase-Catalyzed Enantioselective Sulfoxidation of 2-\(diphenylmethylthio\) acetamide](#), *Biochemical Engineering Journal*, **93**: 243- 249 (2015).

- [4] Charles A., Kevin G., Elmer Yu., Frederick F., Samaha K., Kampman M., James W., Cornish A., Sabrina P., Lenae W., [Violence Among Individuals in Substance Abuse Treatment: The Role of Alcohol and Cocaine Consumption](#), *Drug and Alcohol Dependence*, **70**: 29-55 (2003).
- [5] Ligtenbarg A.G., Hage R., Feringa B. L., [Catalytic Oxidations by Vanadium Complexes](#), *Coord. Chem. Rev.*, **237**: 89-101 (2003).
- [6] Karimi B., Ghoreishi N.M., Clark J.H., [Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Using 30% Hydrogen Peroxide Catalyzed with a Recoverable Silica-Based Tungstate Interphase Catalyst](#), *Org. Lett.*, **7**: 625-628 (2005).
- [7] Smith T.S., Pecoraro V.L., [Oxidation of Organic Sulfides by Vanadium](#), *Inorg. Chem.*, **41**: 6754-6760 (2002).
- [8] Lang X., Hao W., Leow W. R., Li S., Zhao J., Chen X., [Tertiary Amine Mediated Aerobic Oxidation of Sulfides into Sulfoxides by Visible-Light Photoredox Catalysis on TiO<sub>2</sub>](#), *Chem. Sci.*, **6**: 5000-5005 (2015).
- [9] Bryliakov K., Karpyshev N., Fominsky S., Tolstikov A., Talsi E., [<sup>13</sup>C-NMR Spectroscopic Study of the Peroxovanadium Intermediates in Vanadium Catalyzed Enantioselective Oxidation of Sulfides](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **171**: 73- 80 (2001).
- [10] Maleki A., [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanoparticles: An Efficient and Magnetically Recoverable Nanocatalyst for The One-Pot Multicomponent Synthesis of Diazepines](#), *Tetrahedron*, **68**: 7827-7833 (2012).
- [11] Chi Y., Yuan Q., Li Y., Tu J., Zhao L., [A Facile Method to Fabricate Polystyrene/Silver Composite Particles and Their Catalytic Properties](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **383**: 96-110 (2012).
- [12] Osorio L., Prisinzano A., Olivo H.F., [Convenient Synthesis and Biological Evaluation of Modafinil Derivatives: Benzhydrylsulfanyl and Benzhydrylsulfinyl \[1,2,3\]triazol-4-yl-methyl Esters](#), *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**: 3811- 3815 (2004).
- [13] Cao J., Prisinzano T. E., Okunola, O. M., Kopajtic T. M., Shook J. L., Katz A. H., [R-Modafinil \(Armodafinil\): A Unique Dopamine Uptake Inhibitor and Potential Medication for Psychostimulant Abuse](#), *Med. Chem. Lett.*, **2**: 48-52 (2010).
- [14] Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniowska T., [Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity](#), *Pure. Appl. Chem.*, **57**: 603-619 (1985).
- [15] Wang Q, Chen YF, Yang M, Wu XF, Tian YJ., [Synthesis of Low Agglomerating Spherical  \$\alpha\$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowders](#), *Key. Eng. Mater.*, **1568**: 368- 372(2008).