



سنتز، شناسایی و کاربرد کمپلکس نیکل تثبیت شده بر روی نانو حفرات MCM-41

41 بعنوان نانوکاتالیزگر قابل بازیافت و موثر برای اکسایش سولفیدها و تیولها

محسن نیکورزم* | آرش قربانی - چقامارانی | مریم خانمرادی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام

چکیده: در این پژوهش، کمپلکس باز-شیف نیکل نشانده شده بر روی نانو حفرات MCM-41 حاوی ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید (وانیلین) تهیه و با استفاده از روش های طیف سنجی XRD، TGA، SEM، ICP-OES، EDX و FT-IR شناسایی شد. وانیلین که به صورت طبیعی در ترکیبات غذایی و در گیاه وجود دارد، به عنوان لیگاند باز شیف قابل دسترس، ارزان، غیر سمی که می تواند بر روی NH₂-MCM-41 متصل شود، مورد استفاده قرار گرفت. تمام داده های آنالیزی نشان از تشکیل کمپلکس باز-شیف وانیلین-نیکل را دارد. اکسایش انتخابی سولفیدها تحت شرایط بدون حلال و جفت شدن اکسایشی تیولها در اتانول با استفاده از هیدروژن پراکسید (H₂O₂) به عنوان اکسید کننده سبز در حضور Ni-Vanillin-MCM-41 به عنوان کاتالیزگر کارآمد در دمای اتاق به طور موفقیت آمیزی انجام گرفت. سیستم کاتالیزگری طراحی شده به طور موثری از اکسیداسیون بیش از حد سولفیدها و تیولها به سولفون و تیوسولفونات جلوگیری نموده و ویژگی های مفیدی را مانند جداسازی آسان، شرایط ملایم انجام واکنش، بازده بالا و کاتالیزگر ارزان قیمت و غیر سمی را شامل می شود. همچنین، این کاتالیزگر ناهمگن بسیار فعال بوده و می تواند حداقل برای ۵ بار به سرعت بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیزگری آن یا شسته شدن فلز، بازیافت شود.

واژگان کلیدی: نانو حفرات MCM-41، سولفید، دی سولفید، هیدروژن پراکسید، ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید.

e_nikoorazm@yahoo.com

۱- مقدمه

MCM-41 عامل دار شده آمینی که که در تهیه یک کمپلکس باز-شیف ناهمگن استفاده می شود، مورد استفاده قرار داد. کاتالیزگرهای همگن مشکل جداسازی و استفاده مجدد را در واکنش های متوالی دارد، همچنین مشکل استفاده از کاتالیزگر-های ناهمگن به دلیل سطح تماس کمی که بین واکنشگرها و کاتالیزگر وجود دارد همچنان لاینحل باقی مانده است. لذا استراتژی عمده پژوهشگران برای حل مشکلات ارائه شده در بالا تهیه کاتالیزگرهایی است که فعالیت و گزینش پذیری مثل گونه های همگن را داشته باشند و همچنین جداسازی و بازیافت آنها به آسانی گونه های ناهمگن باشد [۱]. در این راستا مواد نانو حفره دارای حفره هایی در ابعاد نانو که حجم زیادی از ساختار آنها

کمپلکس های عناصر واسطه حاوی باز-شیف به عنوان لیگاند به طور وسیعی در ترکیبات کئوردیناسیون مورد مطالعه قرار گرفته اند. کمپلکس های باز-شیف کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف به عنوان ضدباکتری، ضدقارچ و کاتالیزگر در بسیاری از واکنش های شیمیایی دارند. ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید (وانیلین) یک ترکیب آلی آلدیدی است که در مقایسه با بیشتر آلدیدها از پایداری بیشتری برخوردار است و از طرف دیگر از مزایایی مانند دسترسی آسان، غیرسمی بودن و همچنین ارزان بودن برخوردار می باشد. این ترکیب را می توان به عنوان یک لیگاند باز-شیف با تشکیل پیوند شیمیایی با سطح نانو ساختار

را فضای خالی تشکیل می دهد و نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا، نفوذ پذیری یا تراوای زیاد، گزینش پذیری خوب و مقاومت گرمایی و صوتی از ویژگی های مهم آن ها می باشد، مورد استفاده شیمیدانان قرار گرفته است که می تواند خواص کاتالیزگر همگن و ناهمگن را همزمان داشته باشد. با توجه به این ویژگی های ساختاری، این مواد به عنوان کاتالیزگر، تبادل گر یونی، جدا کننده، حسگر، تولیدکننده و ذخیره کننده انرژی، در تصفیه آب و پساب، غشا و مواد عایق کارآمد می باشند. مواد نانو حفره بر اساس اندازه ی حفره ها به سه گروه تقسیم بندی می شوند: الف) مواد میکرو حفره (دارای حفره هایی با قطر کمتر از ۲ نانومتر (ژئولیت ها)، ب) مزو حفره (دارای حفره هایی با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر) (ترکیبات MCM که معروف ترین سیلیکای مزو حفره هستند، اکسید فلزات و سایر ترکیبات مزو حفره) [۲ و ۳] و پ) مواد ماکرو حفره دارای حفره هایی با قطر بیشتر از ۵۰ نانومتر (بلورهای کلوییدی) [۴]. در سال های اخیر در بین انواع مختلف بسترهای مورد استفاده در زمینه کاتالیزگرهای ناهمگن، مواد مزو حفره MCM-41 به دلیل خصوصیات ویژه ای که دارند از جمله سنتز ساده، دسترسی آسان، مساحت سطح بالا، سمیت پایین، ساختار حفره یکنواخت، تثبیت کاتالیزگرهای همگن روی بستر خود و تبدیل آنها به کاتالیزگرهای ناهمگن مورد توجه محققان قرار گرفته است [۷-۵]. اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها از جمله مباحث جالب توجه در شیمی است که هر روزه علاقه مندان بسیاری را به خود جذب می کند و از اهمیت صنعتی فراوانی برخوردار است. سولفوکسیدها در بخش شیمی آلی برای تشکیل پیوند C-C و نوآرایی مولکولی به کار گرفته می شوند. ترکیبات گوگردار آلی از جمله نفت سفید و گازوئیل که جزء سولفیدها محسوب می شوند با هیدروکربن ها به یک میزان در نفت خام وجود دارند. جداسازی سولفیدها از نفت خام به دلیل قطبیت نزدیک به ترکیبات گوگردار و هیدروکربن ها با مشکل روبرو است. برای حل این مشکل در بخش صنعت، تبدیل سولفید به سولفوکسید انجام می گردد چون سولفوکسیدها با داشتن قطبیت متفاوت نسبت به هیدروکربن ها به صورت گزینش پذیر استخراج می شوند. سولفوکسیدها در بخش داروسازی و پزشکی به عنوان عوامل درمان کننده مانند داروی ضد زخم معده (پمپ پروتون مهارکننده)، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد فشار خون و بازکننده

عروق کاربرد دارند. همچنین این ترکیبات نقش کلیدی در فعال شدن آنزیم ها دارند [۸ و ۹]. معرف های متنوعی برای اکسایش سولفید به سولفوکسید وجود دارد. اما متأسفانه اغلب این معرف ها به دلایل مختلف از جمله گزینش پذیری کم، تشکیل محصولات مضر برای محیط زیست، اکسایش بیش از حد به سولفون ها، بازدهی پایین محصولات، سمیت و غیره رضایت بخش نیستند [۱۸-۱۰]. هیدروژن پراکسید نسبت به سایر اکسید کننده ها مانند نیتریک اسید و پراکسیدهای آلی، مناسب تر است. چون هیدروژن پراکسید یک اکسید کننده ارزان، در دسترس، انحلال پذیر در آب و بسیاری از حلال های آلی و سازگار با محیط زیست است [۱۰ و ۱۱]. اکسایش تیول ها به دی سولفیدها به دلیل خصوصیات متعدد پیوندهای S-S، نقش مهمی در فرآیندهای زیستی و صنایع شیمیایی دارا می باشد. به عنوان مثال در سنتزهای آلی به عنوان حد واسط [۲۱-۱۹]، در فرآیندهای بیولوژیکی، برای تثبیت پروتئین ها و پپتیدها، تعیین ویژگی های ساختاری پروتئین ها، خصوصیات تقسیمی DNA و کنترل عامل های کاهنده سلول استفاده می شود [۲۳-۲۲]. تیول ها جزء آن دسته از گروه های عاملی هستند که به راحتی در اثر اکسایش اضافی به سولفونیک-اسید تبدیل می شود. به همین دلیل مطالعات گسترده ای برای اکسایش کنترل شده ی تیول به دی سولفید انجام گرفته است. اکسایش تیول مرحله به مرحله صورت می گیرد که در ابتدا دی-سولفید تشکیل می شود و ادامه اکسایش در نهایت منجر به تولید سولفونیک اسید خواهد شد [۲۴]. اکسایش گزینشی سولفوکسید و دی سولفید، به نوع واکنشگر، اکسیدکننده و ماهیت حلال بستگی دارد. روش های بسیاری برای تبدیل سولفید به سولفوکسید و تیول به دی سولفید گزارش شده است، اما بسیاری از آنها معایبی مانند: زمان واکنش طولانی، در دسترس نبودن یا سمیت واکنشگرها و مشکل جداسازی محصولات را دارند. بنابراین ارائه روش های آسان، ایمن و معرفی واکنشگرهای پایدار برای اکسایش سولفید به سولفوکسید و تیول به دی سولفید ضروری می باشد [۲۵]. از اینرو با توجه به مزایای ذاتی بازیابی کاتالیزگر در زمینه شیمی سبز، در این مطالعه، نیکل تثبیت شده بر روی نانوحفرات MCM-41 شامل ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید (وانیلین) برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و

۲-۲-۱- سنتز مزوحفرات MCM-41

برای تهیه ی نانو ذرات MCM-41 ابتدا ۳/۵ میلی لیتر از محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) به یک بالن حاوی ۴۸۰ میلی لیتر آب مقطر دی یونیزه اضافه شد. سپس یک گرم ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) به محلول بالا تحت اختلاط شدید در دمای °C ۸۰ افزوده شد. پس از شفاف و همگن شدن محلول ۵ میلی لیتر از تترا اتیل اورتو سلیکات (TEOS) به صورت قطره قطره به محلول اضافه و با همزن مغناطیسی، به هم زده شد. سپس محلول نهایی به مدت ۲ ساعت در همان دما و تحت اختلاط شدید رفلاکس شد. محلول حاصل را فیلتر کرده و پودر جامد تولید شده در آن خشک شد. جهت کلسینه کردن، ماده حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد در داخل کوره قرار داده شد. میزان افزایش دمای کوره بر روی ۲ درجه سانتی گراد در دقیقه تنظیم شد.

۲-۲-۲- آمین دار کردن کردن سطح مزوحفرات MCM-41

در ادامه این کار مخلوطی از ۴/۸ گرم MCM-41 سنتز شده با ۴/۸ گرم ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در ۹۸ میلی لیتر نرمال-هگزان در دمای °C ۷۰ به مدت ۲۴ ساعت تحت گاز نیتروژن رفلاکس شد. رسوب سفید رنگ (NH₂-MCM-41) به دست آمده با نرمال-هگزان شستشو و تحت خلا خشک شد.

۲-۲-۳- سنتز نانو کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41

مخلوطی از ۱ میلی مول NH₂-MCM-41 (۰/۵ گرم) و ۱/۲ میلی مول ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید (وانیلین) (۰/۱۸۲ گرم) در اتانول تحت گاز نیتروژن به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد و رسوب زرد رنگی به دست آمد. این رسوب حاصل صاف، چندین بار با اتانول شستشو داده شد و در نهایت تحت خلا خشک شد. سرانجام ۰/۲۵ گرم از رسوب زرد رنگ حاصل (Vanillin-MCM-41) و ۰/۵ میلی مول نیکل نیترات (۲) شش آبه (۰/۱۴۵ گرم) در حلال اتانول در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ ساعت رفلاکس شد. کاتالیزگر به دست آمده به

همچنین جفت شدن اکسایشی تیولها به دی سولفیدها تحت شرایط واکنش ملایم گزارش شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB)، تترا اتیل اورتو سلیکات (TEOS)، ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید (وانیلین)، نیکل نیترات (۲) شش آبه، حلال ها و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت های آلدریج، مرک یا فولکا خریداری و بدون هیچگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

طیف های FT-IR، توسط دستگاه VRTEX 70 FT-IR spectrophotometer مدل Bruker با استفاده از قرص KBr تهیه شده است. به منظور شناسایی کاتالیزگر ناهمگن سنتز شده الگوی پراش پرتوایکس (XRD) نمونه ها توسط دستگاه Holland Philips x-pert x-ray powder diffractometer با استفاده از منبع Cu با خط ka با طول موج ۰/۱۵۴۰ نانومتر از زاویه ۱° تا ۱۰۰° اسکن گردید. به منظور تهیه ی منحنی تجزیه گرمایی نمونه ها از دستگاه آنالیز گرمایی مدل PL-Thermal Sciences PL-STA 1500, U.K. استفاده شد. فرآیند گرمادهی در محیط گاز نیتروژن انجام گرفت. از دستگاه SEM مدل FESEM-TESCAN MIRA3 جهت تعیین مورفولوژی، ویژگی های سطح و همچنین تهیه تصاویری از سطح کاتالیزگر استفاده گردید. با استفاده از دستگاه طیف سنج پلاسمای جفت شده القائی ICP-OES مدل VISTA-PRO میزان فلز موجود در ساختار کاتالیزگر مشخص گردید. نقطه ذوب فرآورده ها برحسب درجه سانتیگراد می باشند که با استفاده از دستگاه اندازه گیری نقطه ذوب Elecrtorhrmal.9100 تعیین شده اند. به منظور اندازه گیری های سطح ویژه نمونه ها از روش (BET) به وسیله جذب سطحی گاز نیتروژن در دمای نیتروژن مایع از دستگاه مدل NOVA 1000 استفاده شد.

۲-۲- روش آزمایش

۲-۲-۵- روش عمومی برای جفت شدن اکسایشی گروه های تیول به دی سولفیدها

به مخلوطی از تیول (۱ میلی مول) و هیدروژن پراکسید (۵ میلی مول) در ۳ میلی لیتر حلال اتانول ۵ میلی گرم Ni-Vanillin-MCM-41 اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای اتاق برای مدت زمانی مناسب با همزن مغناطیسی بهم زده شد و پیشرفت واکنش با TLC و با استفاده از حلال نرمال-هگزان و استون با نسبت ۸ به ۲ مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، با استفاده از سانتریفیوژ کاتالیزگر از مخلوط واکنش جدا شد سپس مخلوط واکنش را در دی کلرومتان حل کرده و داخل قیف جداکننده با حلال های دی کلرومتان و آب می ریزیم. پس از عمل جدا کردن دو فاز آبی و آلی، محصول دی سولفید مورد نظر وارد فاز آلی شده و سایر مواد باقیمانده وارد فاز آبی می شود. سپس از مقدار کمی سدیم سولفات جهت خشک کردن آب موجود در فاز آلی استفاده می کنیم. پس از تبخیر حلال، محصولات با بازده خوب تا عالی به دست آمد.

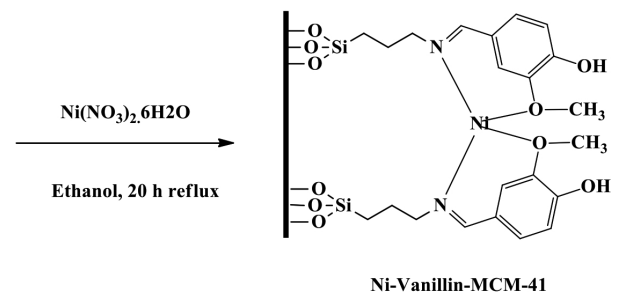
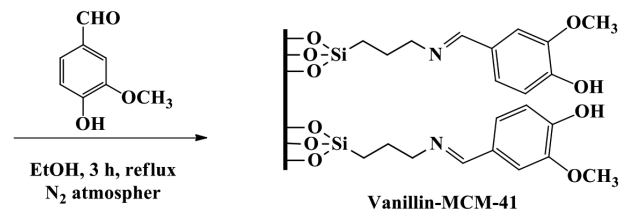
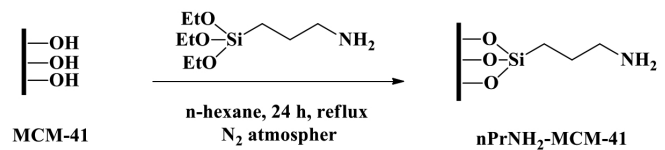
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی کاتالیزگر

کمپلکس باز-شیف نیکل تثبیت شده بر روی MCM-41 توسط طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، تجزیه وزن سنجی حرارتی (TGA)، پراش اشعه ایکس (XRD)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی اشعه X (EDS)، دیگرام جذب و واجذب نیتروژن (BET) و پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) شناسایی شده است.

در شکل ۲، الگوی FT-IR برای تشخیص گروه های عاملی مربوط به: (الف): MCM-41، (ب) NH₂-MCM-41، (پ): باز-شیف Vanillin-MCM-41 و (ت): کاتالیزگر Ni-41 Vanillin-MCM آورده شده است که در هنگام مقایسه با یکدیگر تفاوت های واضحی را نشان می دهد. پیک موجود در ناحیه ۴۵۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O-Si می باشد. پیک های موجود در ناحیه ۷۹۰ و ۱۰۵۹ cm⁻¹ به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si نسبت داده می شوند و

وسیله فیلتراسیون از مخلوط واکنش جدا شد سپس با اتانول شستشو و در دمای اتاق خشک شد (شکل ۱).

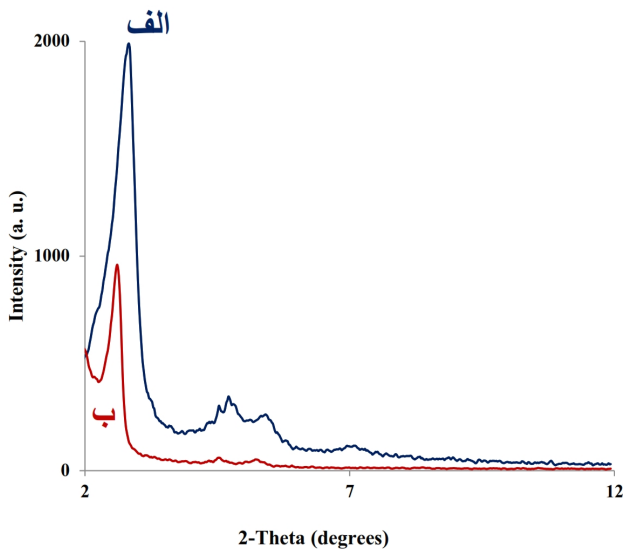


شکل ۱: سنتز کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41

۲-۲-۴- روش کلی برای اکسایش سولفو کسیدها

در یک بالون ۱۰ mL حاوی ۱ میلی مول سولفید و ۱ میلی مول هیدروژن پراکسید، ۶ میلی گرم نانو کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41 اضافه شد و در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی بهم زده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از ورقه های TLC در حلال نرمال-هگزان و استون با نسبت ۸ به ۲ مورد بررسی قرار گرفت. بعد از اتمام واکنش، کاتالیزگر توسط سانتریفیوژ جدا شد. پس از جدا کردن کاتالیزگر، مخلوط واکنش داخل قیف جدا کننده با حلال های دی کلرومتان و آب میریزیم. پس از عمل جداسازی محصول سولفو کسید وارد فاز آلی شده و سایر مواد باقیمانده وارد فاز آبی می شود. سپس از مقدار کمی سدیم سولفات جهت خشک کردن آب موجود در فاز آلی استفاده می کنیم. پس از تبخیر حلال با استفاده از حمام آب گرم، محصولات با بازده خوب تا عالی به دست آمد.

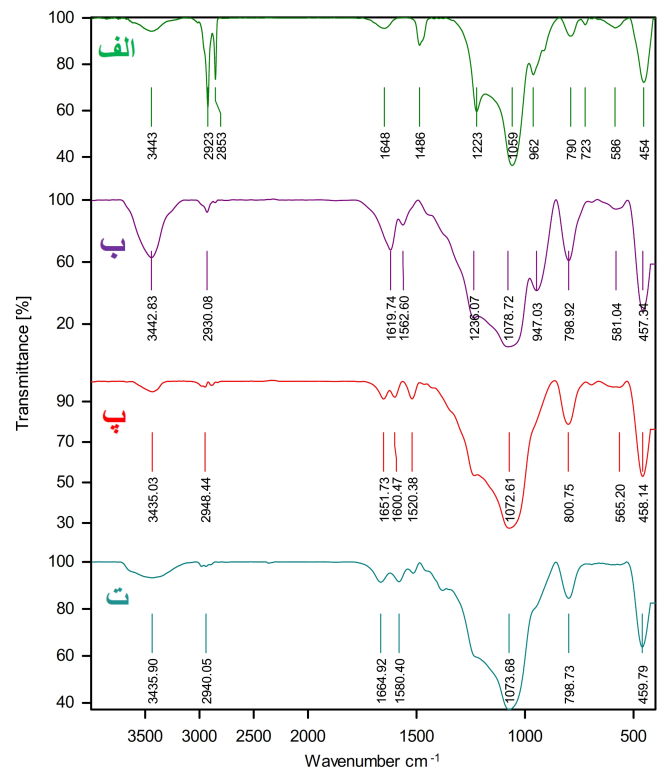
الگوی XRD نمونه‌های MCM-41 سنتز شده و Ni-Vanillin-MCM-41 سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو X وابسته به نمونه MCM-41 یک پیک قوی (۱۰۰) در 2θ برابر با 27.7° و دو پیک ضعیف تر (۱۱۰) و (۲۰۰) از خود نشان می‌دهد که نشان دهنده وجود ساختار مزوحفری شش گوشه ایی است. همانطور که مشخص است پیک‌های مربوط به صفحات بلوری MCM-41 بعد از سنتز کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41، با شدت کمتر همچنان قابل تشخیص می‌باشند و نشان می‌دهد که نظم ساختاری مواد حفظ شده است. از طرفی کاهش شدت پیک‌ها، بیانگر تثبیت کمپلکس‌های باز-شیف بر سطح نانوذرات MCM-41 و پر شدن فضای داخل حفرات و کانال‌های آن می‌باشد.



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات (الف) MCM-41 و (ب) Ni-Vanillin-MCM-41

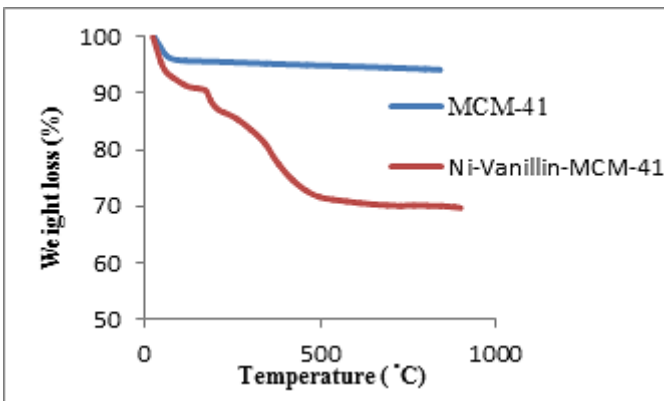
تصاویر SEM مربوط به MCM-41 و نانوکاتالیزگر کمپلکس باز-شیف Ni در شکل ۴ آورده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که نانوکاتالیزگرهای سنتز شده دارای ساختاری یکپارچه و کروی شکل می‌باشند. به منظور بررسی میزان درصد نیکل تثبیت شده بر روی کاتالیزگر، آنالیز EDS آن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، طیف EDS از کاتالیزگر حضور گونه‌های C، N، O، Si و Ni را نشان می‌دهد. همچنین با استفاده از آنالیز ICP-OES مشخص گردید

همچنین ارتعاش کششی در ناحیه 3443 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل آب جذب سطحی شده می‌باشد که این مشاهدات تاییدکننده‌ی تشکیل MCM-41 می‌باشد (شکل ۲ الف). در الگوی FT-IR مربوط به MCM-41 -NH₂ ارتعاشات خمشی متقارن در حدود 1600 cm^{-1} مربوط به NH₂ است که نشان می‌دهد عامل دار کردن MCM-41 با موفقیت انجام شده است (شکل ۲ ب). در کمپلکس باز-شیف نیز دو قله در ناحیه 1520 cm^{-1} و 1651 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب به ارتعاشات گروه C=C و تشکیل باند ایمینی C=N مربوط می‌شود که نشان می‌دهد ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید با موفقیت با گروه آمینی در MCM-41-NH₂ وارد واکنش شده و لیگاند باز-شیف تشکیل شده است (شکل ۲ پ). جابجایی پیک ایمینی از 1651 cm^{-1} به 1664 cm^{-1} در الگوی FT-IR مربوط به Ni-Vanillin-MCM-41 نمایانگر اتصال فلز نیکل به لیگاند باز-شیف تثبیت شده بر سطح نانوذرات MCM-41 می‌باشد (شکل ۲ ت) [۲۶].



شکل ۲: الگوی مادون قرمز (الف): MCM-41، (ب): MCM-41 -NH₂، (پ): باز شیف Vanillin-MCM-41 (ت): کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41

آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و از دست دادن لیگاندهای باز-شیف متصل به MCM-41 می‌باشد.



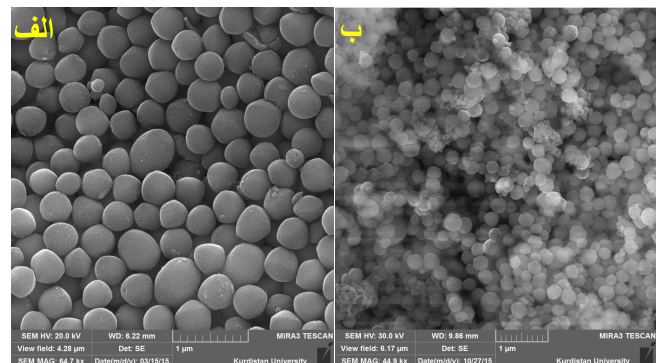
شکل ۶: نمودار TGA مربوط به نانو کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41 و MCM-41

جذب و واجذب نیتروژن مربوط به (الف): MCM-41، (ب): Ni-Vanillin-MCM-41 در شکل ۷ نشان داده شده است. آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن بر روی ماده نانوحفره سنتز شده MCM-41 در شرایط استاندارد دما و فشار انجام شد. این ایزوترم منطبق بر ایزوترم نوع IV می‌باشد که بر اساس طبقه بندی IUPAC مربوط به مواد متخلخل نانو حفره است. مساحت سطح حفرات برای MCM-41، $1372 \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$ و برای کاتالیزگر $265 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ می‌باشد. همچنین حجم منافذ آنها به ترتیب $1/521 \text{ cm}^3\text{/g}$ و $0/744$ می‌باشد (جدول ۱). پس از استقرار کاتالیزگر تثبیت شده بر روی MCM-41، در مقایسه با MCM-41 از میزان مساحت سطح، قطر حفرات و حجم حفرات کاهش و ضخامت دیواره حفرات افزایش یافته است که بیانگر استقرار گروه‌های عاملی و اتم نیکل در درون حفرات نانو حفره MCM-41 می‌باشد. ضخامت دیواره Ni-Vanillin-MCM-41 $1/813$ نانومتر است که توسط معادله (۱) تعیین گردید:

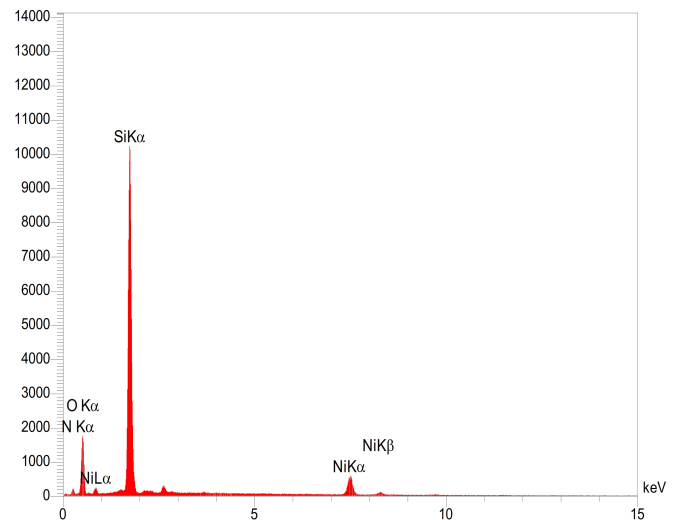
$$\text{Wall thickness: } \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} - D_{\text{BJH}} \quad (1)$$

که در معادله ذکر شده D_{BJH} : قطر حفره به دست آمده از آنالیز BET است که در جدول ۱ مقادیر آن ذکر شده است. و d_{100} : صفحات کریستالی (۱۰۰) که برای Ni-Vanillin-MCM-41 در 2θ برابر با $57/2^\circ$ ظاهر شده است و برای MCM-41 در 2θ برابر با $57/2^\circ$ ظاهر شده است (بدست آمده از طیف XRD).

مقدار فلز نیکل در کمپلکس باز-شیف سنتز شده بر روی سطح نانوذرات حدود $0/26$ میلی‌مول بر گرم می‌باشد.



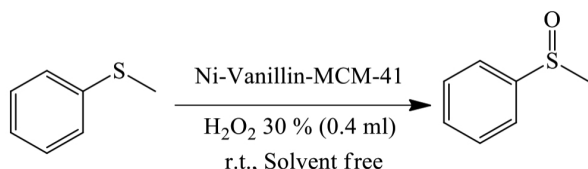
شکل ۴: تصویر SEM مربوط به MCM-41 (الف) نانو کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41 (ب)



شکل ۵: طیف EDS نانو کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41

منحنی‌های تجزیه گرمایی (TGA) کمپلکس باز-شیف نیکل تثبیت شده بر روی MCM-41 و Ni-Vanillin-MCM-41 در شکل ۶ نشان داده شده است. منحنی TGA مربوط به MCM-41 به ۴٪ کاهش وزن نشان می‌دهد که مربوط به واجذب آب از سیستم می‌باشد. در منحنی TGA نانو کاتالیزگر Ni-Vanillin-MCM-41 سه مرحله کاهش وزنی دیده می‌شود. که اولین کاهش وزنی (۱۰٪) در محدوده دمای اتاق تا 170°C درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که ناشی از خروج آب از سیستم است. دومین کاهش وزن در محدوده دمایی $250-300^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه و حذف بخشی از مواد آلی می‌باشد. سومین کاهش وزن (۱۷٪) در محدوده دمایی $350-450^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه ۳-

شرایط بهینه انجام واکنش اکسایش سولفید به سولفوکسید متیل فنیل سولفید به عنوان ماده اولیه انتخاب شد و بررسی‌هایی در مورد انتخاب حلال مناسب، نسبت واکنشگر / اکسید کننده و مقدار کاتالیزگر مورد نیاز انجام گردید (شکل ۸).



شکل ۸: اکسایش متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید توسط هیدروژن پراکسید

در ابتدای کار برای انتخاب حلال مناسب، واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید در حلال‌های گوناگون مانند: آب، دی کلرومتان، اتانول، استونیتریل و بدون حلال، در حضور ۱۰ میلی گرم Ni-Vanillin-MCM-41 با استفاده از هیدروژن پراکسید در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. بهینه‌سازی حلال در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید در حضور Ni-Vanillin-MCM-41^{الف}

ردیف	حلال	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%) ^ب
۱	بدون حلال	۱۲۰	۹۴
۲	دی کلرو متان	۱۲۰	۱۵
۳	استونیتریل	۱۲۰	۵۰
۴	آب	۱۲۰	۱۵
۵	اتانول	۱۲۰	۸۰
۶	اتیل استات	۱۲۰	۲۵

الف) شرایط واکنش: متیل فنیل سولفید (۱ میلی‌مول)، هیدروژن پراکسید (۰/۴ میلی‌لیتر)، حلال (۳ میلی‌لیتر) در حضور ۱۰ میلی گرم کاتالیزگر و در دمای اتاق، ب) بازده خالص

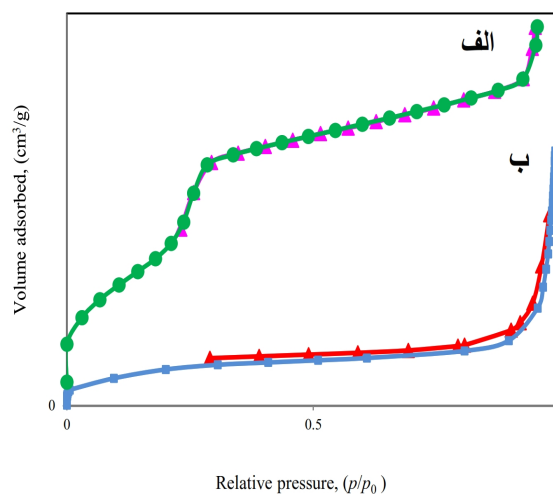
بررسی داده‌های موجود در جدول نشان می‌دهد در شرایط بدون حلال برخورد بین واکنش دهنده‌ها و کاتالیزگر بیشتر بوده و محصول بدست آمده از بازده بالایی برخوردار است. برای بهینه سازی مقدار کاتالیزگر، واکنش متیل فنیل سولفید با استفاده از هیدروژن پراکسید در غیاب کاتالیزگر، در حضور کمپلکس باز-

نحوه محاسبه ضخامت دیواره برای Ni-Vanillin-MCM-41:

$$\text{Wall thickness} = \frac{2 \times 2.57}{\sqrt{3}} - 1.21 = 1.81$$

نحوه محاسبه ضخامت دیواره برای ای MCM-41:

$$\text{Wall thickness} = \frac{2 \times 2.77}{\sqrt{3}} - 2.45 = 0.80$$



شکل ۷: نمودار جذب و واجذب نیتروژن مربوط به (الف): MCM-41، (ب): Ni-Vanillin-MCM-41

جدول ۱: خصوصیات سطح MCM-41 و Ni-Vanillin-MCM-41

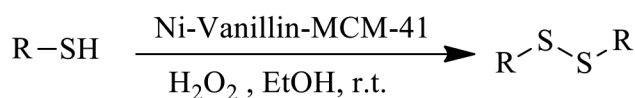
Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore diam.	Pore vol. (cm ³ /g)	Wall diam (nm)
		By BJH method (nm)		
MCM-41	۱۳۷۲/۲۷۵	۲/۴۵	۱/۵۲۱	۰/۸۰۸
Ni (II)-Vanillin-MCM-41	۲۶۵/۱۷	۱/۲۱	۰/۷۴۴	۱/۸۱۳

۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزگر در اکسایش سولفید و تیول:

برای بررسی فعالیت کاتالیزگر سنتز شده در این پژوهش، ابتدا اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها در حضور عامل اکسید کننده هیدروژن پراکسید در حضور مقدار کاتالیزگری Ni-Vanillin-MCM-41 مورد مطالعه قرار گرفته شد. به منظور فراهم نمودن

اکسایش قرار گرفته و محصول جانبی تولید می‌کنند، اما در سیستم اکسایشی یاد شده گروه هیدروکسیل در پایان واکنش دست نخورده باقی ماند.

همچنین بررسی فعالیت کاتالیزگر سنتز شده در واکنش اکسایش تیول به دی سولفید در حلال‌های متفاوت و در حضور مقادیر مختلفی از کاتالیزگر انجام شد (شکل ۹).



شکل ۹: واکنش اکسایش تیول به دی سولفید

در ابتدا به بررسی انتخاب حلال مناسب برای واکنش اکسایش تیول پرداختیم. واکنش ۴-متیل تیوفنول در حضور ۰/۴ میلی لیتر هیدروژن پراکسید در دمای اتاق بعنوان واکنش نمونه در حلال‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی‌ها در جدول‌های ۵ و ۶ آورده شده است. همانگونه که نتایج جدول‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهد استفاده از حلال سبز اتانول و مقدار ۵ میلی گرم از کاتالیزگر بهترین شرایط برای انجام واکنش است. پس از بهینه کردن شرایط انجام واکنش، انواع مختلفی از تیول‌ها با استفاده از هیدروژن پراکسید، در حضور کاتالیزگر در دمای اتاق، تحت واکنش اکسایش قرار گرفتند (شکل ۹). نتایج حاصل از این واکنش‌ها در جدول ۷ خلاصه شده‌اند.

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های منحصر به فرد هر سیستم کاتالیزگری، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگر می‌باشد. به منظور بررسی بازیابی کاتالیزگر و استفاده مجدد آن، واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید در حضور کاتالیزگر با استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسید کننده تحت شرایط بهینه به دست آمده به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. بعد از اتمام هر واکنش در هر دوره، کاتالیزگر موجود در محیط واکنش توسط سانتریفیوژ از فرآورده‌ها جدا شد و پس از شستشو با اتانول و خشک کردن، استفاده مجدد شد. این کار برای ۵ بار متوالی بدون کاهش چشم‌گیری در فعالیت کاتالیزگر انجام شد که نتایج این کار به صورت نمودار در شکل ۱۰ ارائه شده است.

شیف و همچنین مقادیر مختلفی از کاتالیزگر، در دمای اتاق و در شرایط بدون حلال انجام شد. همانطور که در جدول ۳ نشان داده می‌شود مقدار بهینه برای کاتالیزگر ۶ میلی گرم بوده و واکنش در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و با بازده ۹۴٪ انجام گرفت. لازم به ذکر است که واکنش در غیاب کاتالیزگر پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه هیچ پیشرفتی نداشت.

جدول ۳: بهینه‌سازی مقدار کاتالیزگر در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید^{الف}

ردیف	مقدار کاتالیزگر (میلی‌گرم)	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۰	۱۲۰	۰
۲	۴	۱۲۰	۷۵
۳	۶	۱۲۰	۹۴
۴	۸	۱۲۰	۹۴
۵	۱۰	۱۲۰	۹۴

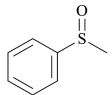
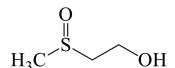
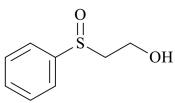

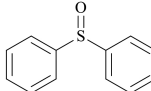
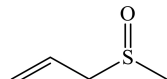
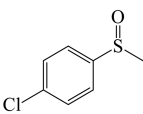
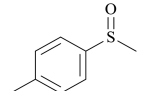
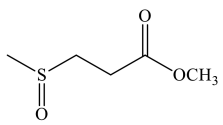
الف) شرایط واکنش: متیل فنیل سولفید (۱ میلی‌مول)، هیدروژن پراکسید (۰/۴ میلی‌لیتر)، بدون حلال و دمای اتاق، (ب) بازده خالص

بنابراین بررسی جدول‌های ۲ و ۳ مشخص می‌کند که بهترین شرایط برای انجام واکنش اکسایش سولفید به سولفوکسید، دمای اتاق، بدون حلال و مقدار ۶ میلی‌گرم از کاتالیزگر می‌باشد.

پس از بهینه کردن شرایط واکنش، انواع مختلفی از سولفیدهای آروماتیک و آلیفاتیک با استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسید کننده، به سولفوکسید تبدیل شدند. نتایج حاصل از این واکنش‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌هایی این سیستم اکسایشی، گزینش‌پذیری آن است. واکنش اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها با استفاده از Ni-Vanillin-MCM-41 کاملاً بصورت گزینشی انجام شد و در این واکنش‌ها سولفون به عنوان محصول جانبی تولید نشد. برای بررسی شیمی‌گزینی کاتالیزگر استفاده شده در این تحقیق، اکسایش فنیل تیو اتانول به سولفوکسید مربوطه مطابق شرایط ذکر شده انجام شد (جدول ۴، ردیف ۳). با توجه به اینکه در ساختار این ترکیب گروه هیدروکسیل وجود دارد که این گروه نسبت به سیستم‌های اکسایشی حساس بوده و در بسیاری از این سیستم‌ها مورد

جدول ۴: اکسایش سولفید به سولفوکسید الف

مرجع	نقطه ذوب به دست آمده (°C)	بازده ب (%)	زمان (دقیقه)	محصول	ردیف
۲۷	۳۰-۳۲	۹۴	۱۲۰		۱
۲۷	روغنی	۹۳	۸۰		۲
۲۷	۱۵۰-۱۵۱	۹۶	۶۵		۳
۲۷	روغنی	۹۴	۷		۴
۲۸	۶۶-۶۸	۶۰	۴۸ (h)		۵
۲۹	روغنی	۹۰	۷۰		۶
۲۸	روغنی	۹۲	۶۰		۷
۲۷	۴۳-۴۵	۹۴	۵۰		۸
۳۰	مایع	۹۰	۸۰		۹

الف) شرایط واکنش: متیل فنیل سولفید (۱ میلی مول)، هیدروژن پراکسید (۰/۴ میلی لیتر)، کاتالیزگر (۶ میلی گرم) بدون حلال و دمای اتاق، ب) بازده خالص

شکل ۱۰: نتایج حاصل از بازیابی مجدد کاتالیزگر باز-شیف نیکل در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید

۴- نتیجه گیری

سولفوکسیدها و دی‌سولفیدها به دلیل خواص شیمیایی و زیستی و با توجه به اهمیت آنها در سنتز ترکیبات آلی، از ترکیبات مهم در شیمی آلی می‌باشند. کارهای انجام گرفته در این پژوهش شامل روش‌های جدید برای سنتز مشتقات سولفوکسید و دی‌سولفید است. در این واکنشها از هیدروژن پر اکسید به عنوان اکسید کننده در حضور کاتالیزگر نانو حفره Ni-Vanillin-MCM-41 استفاده شده است. از مزایای این روش می‌توان به استفاده از آلدهید ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید (وانیلین) در ساخت کاتالیزگر اشاره کرد که یک ترکیب فنولی خوراکی است و نیز معرفی روش‌های سبز و سازگار با محیط زیست، در دسترس و ارزان بودن مواد اولیه، انجام واکنش در دمای اتاق، استفاده بهینه از مواد اولیه با حداقل سمیت، زمان انجام واکنش کوتاه و بازده بالا می‌باشد. این کاتالیزگر برای چندین بار بدون کاهش چشم-گیری در فعالیت آن با روش سانتریفیوژ از محصول جدا و مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

جدول ۵: بهینه سازی حلال برای اکسایش ۴-متیل تیوفنول الف

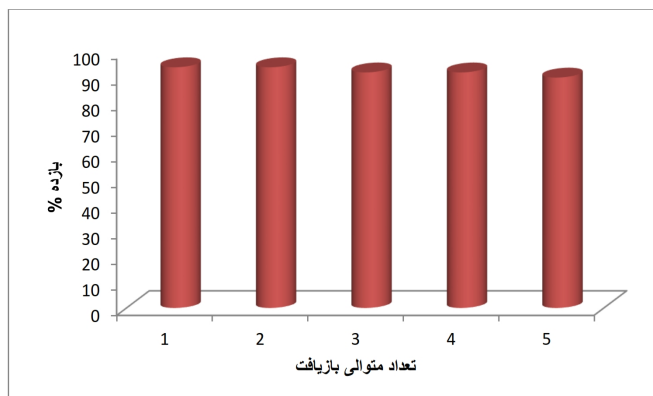
ردیف	حلال	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)
۱	اتانول	۳۵	۹۷
۲	دی کلرو متان	۳۵	۹۳
۳	نرمال-هگزان	۳۵	۹۳
۴	آب	۳۵	۹۰
۵	استون	۳۵	۹۲
۶	اتیل استات	۳۵	۹۴

الف) شرایط واکنش: ۴-متیل تیوفنول (۱ میلی مول)، هیدروژن پرکسید (۰/۴ میلی لیتر)، حلال اتانول (۳ میلی لیتر) و در دمای اتاق، ب) بازده خالص

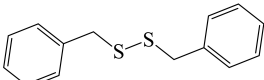
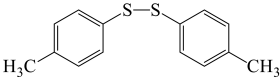
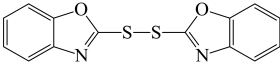
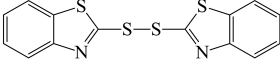
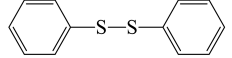
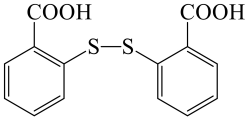
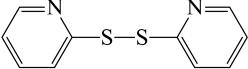
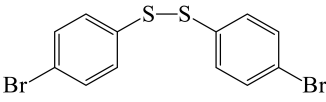
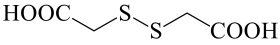
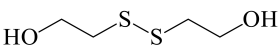
جدول ۶: بهینه سازی مقدار کاتالیزگر برای اکسایش ۴-متیل تیوفنول الف

ردیف	مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	زمان واکنش (دقیقه)	بازده (%)
۱	۳	۳۵	۹۳
۲	۵	۳۵	۹۷
۳	۷	۳۵	۹۷
۴	۱۰	۳۵	۹۷

الف) شرایط واکنش: ۴-متیل تیوفنول (۱ میلی مول)، هیدروژن پرکسید (۰/۴ میلی لیتر)، حلال اتانول (۳ میلی لیتر) و در دمای اتاق، ب) بازده خالص



جدول ۷: جفت شدن اکسایشی تیول به دی سولفید الف

ردیف	محصول	بازده (%)	زمان (دقیقه)	نقطه ذوب (درجه سانتی‌گراد)	مرجع
۱		۹۶	۷۵	۶۶-۶۵	۳۱
۲		۹۷	۳۵	۴۳-۴۱	۳۲
۳		۹۰	۵۵	۸۷-۸۵	۳۳
۴		۹۲	۴۰	۱۷۶-۱۷۴	۳۳
۵		۹۶	۳۵	۵۵-۵۶	۳۲
۶		۹۰	۱۱۰	۲۷۹-۲۷۷	۳۱
۷		۹۵	۶۵	۵۴-۵۲	۲۷
۸		۹۱	۴۰	۹۲-۹۰	۳۱
۹		۸۸	۱۲۰	روغنی	۳۱
۱۰		۹۰	۷۵	روغنی	۳۱

الف) شرایط واکنش: تیول (۱ میلی مول)، هیدروژن پراکسید (۰/۴ میلی لیتر)، کاتالیزگر (۵ میلی گرم)، حلال اتانول (۳ میلی لیتر) در دمای اتاق (ب) بازده جدا شده

- [7] A. Ghorbani-Choghamarani, F. Nikpour, F. Ghorbani, F. Havasi, "Pd-grafted functionalized mesoporous MCM-41: a novel, green and heterogeneous nanocatalyst for the selective synthesis of phenols and anilines from aryl halides in water," *New Journal of Chemistry*, 39, 6504-6512, 2015.
- [8] S. K. Chiou, N. Hoa, A. Hodges, "Sulindac sulfide induces autophagic death in gastric epithelial cells via Survivin down-regulation: A mechanism of NSAIDs-induced gastric injury," *Biochemical Pharmacology*, 81, 1317-1323, 2011.
- [9] A. A. Salama, M. Aboulaila, M. A. Terkawi, A. Mousa, A. El-Sify, M. Allaam, A. Zaghawa, N. Yokoyama, I. Igarashi, "Inhibitory effect of allicin on the growth of Babesia and Theileria equi parasites," *Parasitology Research*, 113, 275-283, 2014.
- [10] Y. Kon, T. Yokoi, M. Yoshioka, S. Tanaka, Y. Uesaka, T. Mochizuki, K. Sato, T. Tatsumi, "Selective hydrogen peroxide oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones with MWW-type titanosilicate zeolite catalyst under organic solvent-free conditions," *Tetrahedron*, 70, 7584-7592, 2014.
- [11] A. Rostami, J. Akradi, "A highly efficient, green, rapid, and chemoselective oxidation of sulfides using hydrogen peroxide and boric acid as the catalyst under solvent-free conditions," *Tetrahedron Letters*, 51, 3501-3503, 2010.
- [12] M. A. Zolfigol, A. Khazaei, M. Safaiee, M. Mokhlesi, R. Rostamian, M. Bagheri, M. Shiri. H. G. Kruger, "Application of silica vanadic acid as a heterogeneous, selective and highly reusable catalyst for oxidation of sulfides at room
- [1] U. Laska, C. G. Frost, G. J. Price, P. K. Plucinski, "Easy-separable magnetic nanoparticle-supported Pd catalysts: Kinetics, stability and catalyst re-use," *Journal of Catalysis*, 268, 318-328, 2009.
- [2] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, "Catalysis as a foundational pillar of green chemistry," *Applied Catalysis A: General*, 221, 3-13, 2001.
- [3] A. F. Littke, G. C. Fu, "Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides," *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 4176-4211, 2002.
- [4] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834-10843, 1992.
- [5] N. Marín-Astorga, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, P. Reyes, "A comparative study of Pd supported on MCM-41 and SiO₂ in the liquid phase hydrogenation of phenyl alkyl acetylenes mixtures," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 231, 67-74, 2005.
- [6] A. Ghorbani-Choghamarani, F. Nikpour, F. Ghorbani, F. Havasi, "Anchoring of Pd(II) complex in functionalized MCM-41 as an efficient and recoverable novel nanocatalyst in C-C, C-O and C-N coupling reactions using Ph₃SnCl," *Royal Society of Chemistry*, 5, 33212-33220, 2015.

- [19] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, "Aerobic oxidation of thiols to disulfides using iron metal-organic frameworks as solid redox catalysts," *Chemical Communications*, 46, 6476-6478, 2010.
- [20] R. Hajipour, S. E. Mallakpour, H. Adibi, "Selective and Efficient Oxidation of Sulfides and Thiols with Benzyltriphenylphosphonium Peroxymonosulfate in Aprotic Solvent," *The Journal of Organic Chemistry*, 67, 8666-8668, 2002.
- [21] M. Kirihara, Y. Asai, S. Ogawa, T. Noguchi, A. Hatano, Y. Hirai, "A Mild and Environmentally Benign Oxidation of Thiols to Disulfides," *Synthesis*, 21, 3286-3289, 2007.
- [22] A. Saxena, A. Kumar, S. Mozumdar, "Nanoparticles: An efficient green catalyst for chemo-selective oxidative coupling of thiols," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 269, 35-40, 2007.
- [23] A. C. Silveira, S. R. Mendes, "Catalytic oxidation of thiols to disulfides using iodine and $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in graphite," *Tetrahedron Letters*, 48, 7469-7471, 2007.
- [24] F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, "Selective and mild oxidation of thiols to sulfonic acids by hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium," *Tetrahedron Letters*, 49, 3291-3293, 2008.
- [25] B. Karami, M. Montazerzohori, "Urea-Hydrogen Peroxide (UHP) Oxidation of Thiols to the Corresponding Disulfides Promoted by Maleic Anhydride as Mediator," *Molecules*, 10, 1358-1363, 2005.
- temperature," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 370, 80-86, 2013.
- [13] A. Bayat, M. Shakourian-Fard, M. Mahmoodi Hashem, "Selective oxidation of sulfides to sulfoxides by a molybdate-based catalyst using 30% hydrogen peroxide," *Catalysis Communications*, 52, 16-21, 2014.
- [14] D. Habibi, M. A. Zolfigol, M. Safaiee, A. Shamsian, 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," *Catalysis Communications*, 10, 1257-1260, 2009.
- [15] B. R. Raju, S. Sarkar, U. C. Reddy, A. K. Saikia, "Cerium (IV) triflate-catalyzed selective oxidation of sulfides to sulfoxides with aqueous hydrogen peroxide," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308, 169-173, 2009.
- [16] P. G. Romanelli, P. I. Villabrille, C. V. Cáceres, P. G. Vázquez, P. Tundo, "Keggin heteropolycompounds as catalysts for liquid-phase oxidation of sulfides to sulfoxides/sulfones by hydrogen peroxide," *Catalysis Communications*, 12, 726-730, 2011.
- [17] M. A. Zolfigol, K. Amani, A. Ghorbani-Choghamarani, M. Hajjami, R. Ayazi-Nasrabadi, S. Jafari, "Chemo and homoselective catalytic oxidation of sulfides to sulfoxides with supported nitric acid on silica gel and poly vinyl pyrrolidone (PVP) catalyzed by KBr and/or NaBr," *Catalysis Communications*, 9, 1739-1744, 2008.
- [18] A. Ghorbani-Choghamarani, S. Sardari, "Catalytic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides by Poly(4-vinyl pyridinium nitrate), Silica Sulfuric Acid and Ammonium Bromide as a Catalyst," *Chinese Journal of Catalysis*, 31, 1347-1350, 2010.

coupling of thiols and oxidation of sulfides using UHP in the presence of Ni or Cd salen complexes immobilized on MCM-41 mesoporous as novel and recoverable nanocatalysts,” *Microporous and Mesoporous Materials*, 211, 174-181, 2015.

[33] M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, F. Ghorbani, H. Mahdavi, Z. Karamshahi, “Bidentate salen Cu(II) complex functionalized on mesoporous MCM-41 as novel nano catalyst for the oxidative coupling of thiols into disulfides using urea hydrogen peroxide (UHP),” *J Porous Material*, 22, 261-267, 2015.

[26] M. B. Fugu, N. P. Ndahi, B. B. Paul, A. N. Mustapha, “Synthesis, characterization, and antimicrobial studies of some vanillin Schiff base metal (II) complexes,” *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5, 22-28, 2013.

[27] A. Ghorbani-Choghamarani, Z. Darvishnejad, B. Tahmasbi, “Schiff base complexes of Ni, Co, Cr, Cd and Zn supported on magnetic nanoparticles: As efficient and recyclable catalysts for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols,” *Inorganica Chimica Acta*, 435, 223-231, 2015.

[28] G. W. Wagner, Y. C. Yang, “Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 1925-1928, 2009.

[29] A. Ghorbani-Choghamarani, G. Azadi, B. Tahmasbi, M. Hadizadeh-Hafshejani, Z. Abdi, Phosphorus, “Practical And Versatile Oxidation Of Sulfides Into Sulfoxides And Oxidative Coupling Of Thiols Using Polyvinylpolypyrrolidonium Tribromide,” *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 189, 433-439, 2014.

[30] A. Shaabani, A. H. Rezayan, “Silica sulfuric acid promoted selective oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones in the presence of aqueous H₂O₂,” *Catalysis Communications*, 8, 1112-1116, 2007.

[31] M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, N. Noori, “Oxo-vanadium(IV) Schiff base complex supported on modified MCM-41: a reusable and efficient catalyst for the oxidation of sulfides and oxidative S-S coupling of thiols,” *Applied Organometallic Chemistry*, 29, 328-333, 2015.

[32] M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, H. Mahdavi, S. M Esmaceli, “Efficient oxidative

Synthesis, Characterization and Catalytic application of Nickel Complex Functionalized on MCM-41 Nanostructure as an Efficient and Recoverable Nanocatalyst for Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Thiols to Disulfides

M. Nikoorazm*, A. Ghorbani-Choghamarani, M. Khanmoradi

Associate Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam

Abstract: In this study a nickel-vanillin Schiff base complex has been synthesized via immobilization of nickel metal ion on mesoporous silica MCM-41 containing 4-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde (vanillin) and characterized by XRD, TGA, SEM, ICP-OES, EDX and FT-IR spectroscopy. Vanillin which is naturally occurring food compounds found in plant was used as a Schiff base ligand is a readily available, inexpensive and non-toxic that can be anchored on NH₂-MCM-41 and all the analysis data evinced the formation nickel-vanillin Schiff base complex. Selective oxidation of sulfides under solvent free conditions and oxidative coupling of thiols in ethanol were successfully performed by employing hydrogen peroxide (H₂O₂) as a green oxidant in the presence of Ni-Vanillin-MCM-41 as the efficient catalyst at room temperature. The designed catalytic system prevent effectively the over oxidation of sulfides and thiols to sulfone and thiosulfonate other beneficial features include, the simple work- up, mild reaction conditions, excellent yields, inexpensive and non-toxicity. Also this heterogeneous catalyst was a very active and could be readily recovered and reused at least for 5 consecutive cycles without a significant loss of its catalytic activity or metal leaching.

Keywords: MCM-41, Sulfoxide, Disulfide, Hydrogen peroxide, 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde