

سلام علیکم



تعهدنامه

اینجانب محبوه سادات مشهوری دانشجوی دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی مشهد نویسنده پایان‌نامه اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدها توسط هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور نانوذره اسپینل Co_2CrO_4 تحت راهنمایی جناب آقای دکتر رحیمی‌زاده و جناب آقای دکتر بکاولی متعهد می‌شوم:

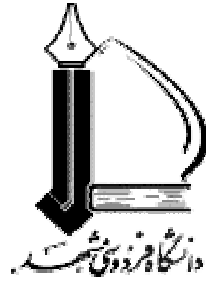
- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه فردوسی مشهد» و یا «**Ferdowsi University of Mashhad**» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم-افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.



دانشکده علوم

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

(گرایش شیمی آلی)

عنوان:

اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدها توسط هیدروژن پراکسید در حضور

کاتالیزور نانو ذره اسپینل Co_2CrO_4

اساتید راهنما:

آقای دکتر محمد رحیمی زاده

آقای دکتر مهدی بکاولی

نگارش:

محبوبه سادات مشهوری

شهریور ۱۳۹۰

سپاس بیکران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش
رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و
معرفت را روزیمان ساخت.

تقدیم به :

اسوه‌های زندگی، پناه خستگیم و امید بودیم

پدر و مادر عزیزم

و خواهر و برادر مهربانم

که بودن در کنارشان زیباترین لحظه‌های عمرم را رقم می‌زند.

و حدیث نازنینم

که وجودش شادای بخش و صفایش مایه آرامش من است.

تشکر و قدردانی

اکنون که به لطف و عنایت حق تعالی توفیق یافتیم تا این مجموعه را به عنوان پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد ارائه نمایم، بر خود لازم می‌دانم تا به رسم ادب و حق‌شناسی کمال امتنان و نهایت ارادت قلبی‌ام را نسبت به تمامی عزیزانی که در طول این مدت صمیمانه مرا یاری رسانده‌اند ابراز نمایم.

خدای مهربان را حمد و سپاس می‌گویم که فرصتی را برای کسب علوم و تجارب جدید در اختیارم قرار داد و شکری مضاعف به جای می‌آورم که مهلت و توان داد و یاریم کرد تا راهی را که با امید و توکل به او شروع کرده بودم با استعانت از درگاه ربوبیتش به پایان برسانم.

از استادان راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر رحیمی‌زاده، که رهنمودهای ارزنده‌ی ایشان همواره رهگشا و نقطه‌امیدی بود در لحظه‌های دشوار تلاشم و جناب آقای دکتر بکاولی، که در تمامی مراحل مرا مرهون لطف، محبت و راهنمایی‌های ارزنده خویش ساخته‌اند، صمیمانه سپاسگذار هستم. از اساتید بزرگوار، سرکار خانم دکتر اخلاقی‌نیا و جناب آقای دکتر عشقی، که داوری این پروژه را بر عهده داشتند کمال تشکر و قدردانی را دارم. همچنین از آقای دکتر شیری، بخاطر راهنمایی‌های ارزنده ایشان تشکر می‌کنم. صمیمانه‌ترین و صادقانه‌ترین سپاسگذاری‌ها را نثار خانواده‌ی بسیار عزیز و مهربانم می‌کنم که همواره در کنار من و حامی و پشتیبانی دلسوز برای من بوده‌اند.

از همکاری و محبت تمامی مسئولین و همکاران محترم دانشکده‌ی شیمی و دوستان بسیار عزیزم که در طول این مدت مرا مورد لطف و محبت خالصانه‌ی خویش قرار داده‌اند، از صمیم قلب تشکر می‌کنم. از دوستان خوبم خانم‌ها محمدی، اسدی‌پور، قصاب‌زاده، راشدی، بیابانی و طاهریان به خاطر لحظات شاد زیستن در کنارشان کمال تشکر را دارم.

محبوبه سادات مشهوری

شهریور ۱۳۹۰



اطلاعات مربوط به چکیده پایان نامه

نام و نام خانوادگی: محبوبه سادات مشهوری

شماره دانشجو: ۸۷۱۳۳۱۵۰۴۱

رشته: شیمی - شیمی آلی

دانشکده: علوم پایه

دوره: روزانه

مقطع: کارشناسی ارشد

عنوان پایان نامه: اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدها توسط هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور نانو ذره اسپینل Co_2CrO_4

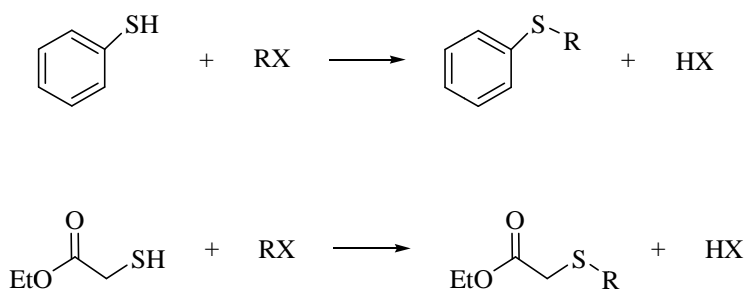
تاریخ دفاع: ۱۳۹۰/۰۶/۲۶

تعداد صفحات: ۱۱۹

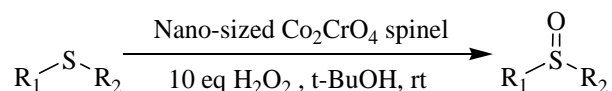
کلمات کلیدی: نانو اسپینل Co_2CrO_4 ، اکسایش، سولفید، سولفوکسید، هیدروژن پراکسید

اساتید راهنما: آقای دکتر محمد رحیمی زاده، آقای دکتر مهدی بکاوی

چکیده: در این کار تحقیقاتی با توجه به اهمیت و کاربرد سولفوکسیدها و سولفونها در زمینه‌های گوناگون به ویژه در شیمی دارویی و آفت‌کش‌ها، روش جدیدی جهت اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدها ابداع شده است. به منظور بررسی دامنه‌ی کارایی واکنش و امکان کاربرد این روش در مورد سایر مواد اولیه، تعدادی سولفید آلیفاتیک و آروماتیک استخلافی، از اتیل مرکاپتو استات و تایو فنول با آلکیل هالیدهای مختلف سنتز شد.



در این کار تحقیقاتی از نانوذرات اسپینل Co_2CrO_4 با اندازه‌ی ۹ نانومتر به عنوان کاتالیزور هتروژن در حضور هیدروژن پراکسید و در حلال ترشیو بوتانول و دمای اتاق جهت اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه‌شان استفاده شد.



تمام سولفیدهای آروماتیک و آلیفاتیک سنتز شده به سادگی و با بهره‌ی بالا توسط روش فوق به سولفوکسید تبدیل شدند.

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول - مقدمه

۱-۱ اهمیت و کاربردهای سولفوکسیدها و سولفون‌ها.....	۲
۲-۱ روش‌های سنتز سولفوکسیدها.....	۵
۱-۲-۱ اکسایش سولفیدها.....	۵
۱-۲-۱-۱ اکسایش با هیدروژن پراکسید.....	۵
۲-۱-۲-۱ اکسایش با ترکیبات حاوی هالوژن الکتروپوزیو.....	۱۵
۳-۱-۲-۱ اکسایش با پراکسیدهای آلی.....	۱۶
۴-۱-۲-۱ اکسایش با اکسیژن مولکولی.....	۱۷
۵-۱-۲-۱ اکسایش با اسیدهای جامد.....	۱۹
۳-۱ روش‌های سنتز سولفون‌ها.....	۲۰
۱-۳-۱ روش یک ترکیبی.....	۲۱
۱-۳-۱-۱ نوآرایی سولفون-سولفون.....	۲۲
۲-۳-۱ روش دو ترکیبی.....	۲۳
۱-۲-۳-۱ استخلاف شدن گوگرد در گروه نوکلئوفیل سولفینات با کربن الکتروفیل.....	۲۳
۲-۲-۳-۱ تهیه‌ی سولفون‌ها توسط اکسایش گوگرد.....	۲۶
۳-۲-۳-۱ واکنش‌های حلقه‌زایی با SO_2	۲۶
۳-۳-۱ روش سه ترکیبی.....	۲۷
۴-۱ فناوری نانو.....	۲۸
۵-۱ نانوذرات.....	۲۸
۱-۵-۱ نانوذرات نیمه رسانا (نقاط کوانتومی).....	۲۸

۲۹ ۲-۵-۱ نانوذرات سرامیکی
۳۰ ۳-۵-۱ نانوذرات فلزی
۳۱ ۶-۱ روش‌های سنتز نانوذرات
۳۱ ۱-۶-۱ روش سل-ژل
۳۲ ۱-۱-۶-۱ انواع فرایند سل-ژل
۳۲ ۱-۱-۶-۱ استفاده از پیش‌ماده‌های آلوکسیدی
۳۳ ۲-۱-۶-۱ استفاده از پیش‌ماده‌های معدنی
۳۳ ۲-۱-۶-۱ مرحله‌های فرایند سل-ژل
۳۴ ۳-۱-۶-۱ مزایای تهیه‌ی کاتالیزورها به روش سل-ژل
۳۴ ۷-۱ انواع کاتالیزورها
۳۴ ۸-۱ کاربرد کاتالیزورها در سنتز ترکیبات آلی
۳۵ ۹-۱ کاربرد نانوذرات به عنوان کاتالیزور

فصل دوم- بحث و بررسی

۳۷ ۱-۲ بررسی خصوصیات نانوذرات اسپینل Co_2CrO_4
۳۷ ۱-۱-۲ آنالیز گرمایی
۳۸ ۲-۱-۲ پراش X-ray
۴۰ ۳-۱-۲ طیف‌سنجی FTIR
۴۲ ۲-۲ اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدها
۴۲ ۱-۲-۲ حلال
۴۳ ۲-۲-۲ مقدار کاتالیزور
۴۴ ۳-۲-۲ مقدار اکسنده
۴۴ ۴-۲-۲ دما
۴۵ ۵-۲-۲ بررسی زمان و بازدهی واکنش روی سولفیدهای مختلف

۵۶ ۶-۲-۲ بازیافت کاتالیزور
۵۷ ۷-۲-۲ مکانیسم
۵۷ ۸-۲-۲ نتیجه‌گیری

فصل سوم- بخش تجربی

۶۰ ۱-۳ مواد و دستگاه‌ها
۶۰ ۲-۳ روش عمومی سنتز کاتالیزور نانو اسپینل Co_2CrO_4
۶۰ ۳-۳ روش عمومی سنتز سولفیدهای آروماتیک
۶۱ ۴-۳ روش عمومی سنتز سولفیدهای آلیفاتیک
۶۶ ۵-۳ روش عمومی اکسایش گزینشی سولفیدها به سولفوکسیدها
۷۲ ۵-۳ بازیافت کاتالیزور

فصل چهارم: ضمائم و مراجع

۷۳ ضمائم و مراجع
----	---------------------

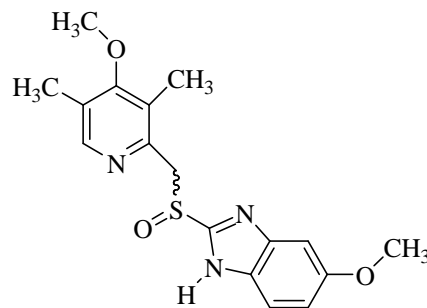
فصل اول

مقدمه



۱-۱ اهمیت و کاربردهای سولفوکسیدها و سولفون‌ها

همواره اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و سولفون‌ها به علت این که حدواسط‌های مهمی در سنتز مولکول‌های فعال شیمیایی، بیولوژیکی [۱] و دارویی [۲] هستند مورد توجه بوده است. اغلب آن‌ها به عنوان عوامل ضد باکتری، ضد قارچ، ضد تصلب شریان [۳] و مهارکننده‌ی انتقال پروتون [۴] به کار می‌روند. گروه‌های عاملی سولفوکسیدی و سولفونی از جمله مهم‌ترین گروه‌های فارماکوفور در شیمی دارویی می‌باشند. مثال‌های زیادی از وجود این گروه عاملی در داروها و سم‌های مختلف وجود دارد. برای مثال یکی از پر فروش‌ترین داروهای جهان، امپرازول^۱ [۱] است که دارای گروه عاملی سولفوکسیدی به عنوان گروه اصلی دارو می‌باشد (شکل ۱-۱).



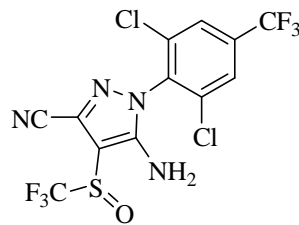
شکل ۱-۱ ساختار مولکولی داروی امپرازول؛ ۵-متوکسی-۲-(۴-متوکسی-۵،۳-دی متیل پیریدین-۲-یل) متیل سولفینیل)-H^۱-بنزو [d] ایمیدازول

این دارو مشتق استخلاف شده‌ی بنزیمیدازول به فرم راسمیک می‌باشد و به عنوان مهارکننده‌ی انتقال پروتون عمل می‌کند.

مثال دیگر از کاربرد گروه عاملی سولفوکسیدی، سم فیپرونیل^۲ [۵] می‌باشد که از طبقه‌ی پیرازول‌ها بوده و از آن به عنوان آفت‌کش استفاده می‌شود (شکل ۲-۱).

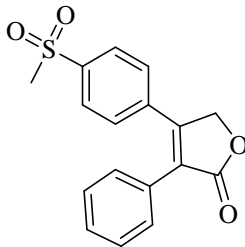
¹ Omeprazole

² Pesticide Fipronil



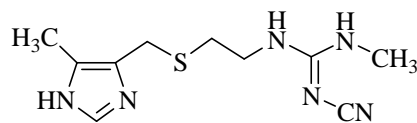
شکل ۱-۲ ساختار مولکولی آفت کش فیپرونیل؛ ۵- آمینو-۱- [۲و ۶- دی کلرو-۴- (تری لورومتیل) فنیل]-۴- (تری فلورو متیل سولفینیل)-H۱- پیرازول-۳- کربونیتریل

گروه عاملی سولفونی، در ساختار داروی ویوکس (روفه کوسیب)^۱ که دارویی پرکاربرد در درمان دردهای مفصلی می باشد به کار رفته است (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳ ساختار مولکولی داروی ویوکس (روفه کوسیب)؛ ۴- [۴- (متیل سولفونیل) فنیل]-۳- فنیل-۲- (H۵)-فورانون

تاگامت (سایمتدین)^۲ یک دارو جهت درمان زخم های دستگاه گوارش است که حاوی سولفید می باشد (شکل ۱-۴).



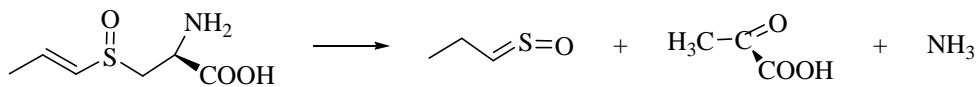
شکل ۱-۴: ساختار مولکولی داروی تاگامت (سایمتدین)؛ N-سیانو-N-متیل-N'-[۲- [(۵- متیل-۱- H ایمیدازول-۴- ایل) متیل] تیو] - اتیل] - گوانیدین

علاوه بر این سولفوکسیدها، سولفون ها و دی سولفیدها در ترکیبات طبیعی نیز وجود دارند.

^۱ Vioxx (Rofecoxib)

^۲ Tagamet (Cimetidine)

مثلاً در پیاز ترکیبی بی بو به نام ترانس (+)-S-(۱- پروپنیل)-L-سیستئین سولفوکسید وجود دارد که با پوست کندن پیاز به دلیل ترکیب شدن آنزیم آلیناز^۱ با این ترکیب، ترکیب اشک‌آور سین- پروپان تیال-S-اکسید ایجاد می‌شود (شماي ۱-۱).

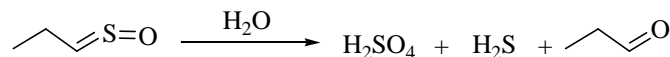


سین- پروپان تیال-S-اکسید ترانس (+)-S-(۱- پروپنیل)

(اشک‌آور) L-سیستئین سولفوکسید

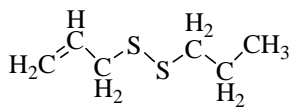
شماي ۱-۱

البته این ترکیب بسیار ناپایدار بوده و در آب، آب‌کافت می‌شود و سولفوریک‌اسید، هیدروژن سولفید و پروپانال را تولید می‌کند (شماي ۲-۱).

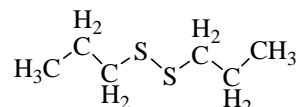


شماي ۲-۱

اگر پیاز را زیر شیر آب یا پس از خروج از یخچال پوست بکنیم دیگر اشک‌آور نیست، به این دلیل که سولفوکسید در آب محلول است، بنابراین زیر شیر در آب حل می‌شود یا آب باعث آب‌کافت آن می‌شود. اگر پیاز سرد باشد سرعت واکنش آنزیمی ایجاد سولفوکسید کاهش می‌یابد و بدین ترتیب کمتر تشکیل می‌شود. در ضمن فشار بخار سولفوکسید به شدت کاهش می‌یابد و در نتیجه غلظت آن در هوا کم می‌شود. بوی پیاز به ترکیبات زیادی مربوط می‌شود. در این میان می‌توان به ترکیبات دی سولفید اشاره نمود (شکل ۱-۵).



آلیل پروپیل دی سولفید



دی پروپیل دی سولفید

شکل ۱-۵

¹ Alliinase Enzyme

برخی از این ترکیبات قارچ کش بوده و برخی خاصیت آنتی بیوتیکی دارند و باعث می شوند که پیاز به مدت طولانی سالم بماند. مواد اشک آور موجود در پیاز نیز آن را از گزند حیوانات در امان نگه می دارد. در سیر نیز ترکیبات مشابهی یافت می شود.

۲-۱ روش های سنتز سولفوکسیدها

در این قسمت به مهم ترین روش های تهیه ی سولفوکسیدها اشاره می شود.

۱-۲-۱ اکسایش سولفیدها: قدیمی ترین و رایج ترین روش تهیه ی سولفوکسیدها اکسایش سولفیدها

می باشد. این واکنش اولین بار توسط مرکر^۱ در سال ۱۸۶۵ گزارش شد [۶].

۱-۲-۱-۱ اکسایش با هیدروژن پراکسید: ساده ترین روش اکسایش سولفیدها تا به امروز استفاده از هیدروژن

پراکسید به تنهایی و یا در حضور کاتالیزورهای مختلف است. هیدروژن پراکسید نسبت به سایر اکسندها مانند نیتریک اسید و سدیم هیپو کلریت کارآمدتر است. زمانی که هیدروژن پراکسید به نحو صحیح به کار گرفته شود پایدار و بی خطر است و از سوی دیگر مزیت انحلال پذیری در آب و بسیاری از حلال های آلی را از خود نشان می دهد. همچنین یک اکسنده ی سبز است، چون فقط آب را که بی خطر است به عنوان محصول جانبی تولید می کند [۷]. بزرگترین ایراد این معرف، توانایی آن در اکسایش مجدد سولفوکسید به سولفون می باشد (جدول ۱-۱).

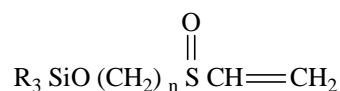
جدول ۱-۱ مشخصات اکسندهای مختلف در مقایسه با H_2O_2

اکسنده	% اکسیژن فعال (w / w)	محصول جانبی
H_2O_2	۴۷/۱	H_2O
t-BuOOH	۱۷/۸	t-BuOH
N_2O	۳۶/۴	N_2
NaClO	۲۱/۶	NaCl
NaClO ₂	۳۵/۶	NaCl
NaBrO	۱۳/۴	NaBr
NaIO ₄	۲۹/۹	NaI
PhIO	۷/۳	PhI

^۱ M?rcker

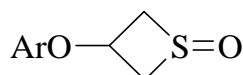
الف) اکسایش با هیدروژن پراکسید بدون حضور کاتالیست

از سال ۱۹۰۸ زمانی که گازار^۱ و اسمیلز^۲ اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها را توسط این معرف در حلال استون گزارش کرده‌اند [۸]، این حلال به طور گسترده‌ای به عنوان محیط واکنش انتخاب شده است [۹-۱۱]. تنها ایراد این واکنش طولانی بودن زمان واکنش است. این محدودیت تا حدی با استفاده از متانول به عنوان حلال برطرف شد [۱۲]. استفاده از متانول فرایند اکسایش را نسبتاً ساده کرد. زیرا جداسازی و خالص‌سازی محصول واکنش تنها شامل اضافه کردن آب به محیط و استخراج با کلروفرم بود. از آنجا که اکسایش با هیدروژن پراکسید فرایندی ملایم بود به طور موفقیت‌آمیزی برای تهیه‌ی سولفوکسیدهای حساس به محیط اسیدی مانند آلایل سولفوکسید و یا وینیل سولفوکسیدها با استخلاف سایلیل (شکل ۱-۶)، مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳].



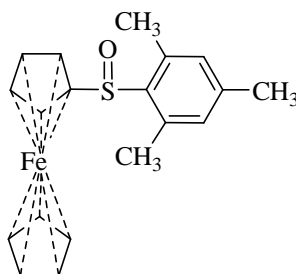
شکل ۱-۶

تایتان سولفوکسید (شکل ۱-۷)، نیز توسط این روش با بهره‌ی ۶۵٪ حاصل شد [۱۴].



شکل ۱-۷

مزیتیلن فروسنیل سولفوکسید (شکل ۱-۸) و سولفون آن توسط این روش با نسبت اکی‌والانی برابر به دست آمدند [۱۵].

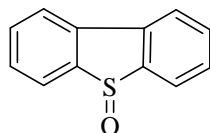


شکل ۱-۸

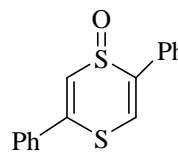
¹ Gazdar² Smiles

ب) اکسایش توسط هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور

تاکنون کاتالیزورهای زیادی برای این واکنش معرفی شده‌اند. در سال ۱۹۰۸، هاینسبری^۱ از استیک اسید به عنوان حلال و کاتالیزور استفاده کرد [۱۶]. او دریافت که بازدهی فرایند اکسایش سولفیدها در حلال استون/ استیک اسید و یا استیک اسید به تنهایی خیلی بیشتر است. بعد از آن دریافتند که سولفوریک اسید و پرکلریک اسید نیز همان کارایی را دارند. تنها عیب استفاده از اسید به عنوان کاتالیزور زمان بالای واکنش و اکسایش سریع و آسان سولفوکسید حاصل به سولفون می‌باشد. با این وجود توسط همین روش سولفوکسیدهای زیادی سنتز شدند. برای مثال دی بنزو تیوفن S-اکسید (شکل ۹-۱)، و ۵،۲-دی فنیل -۴،۱-دی تیا سیکلو هگزا دی ان-۱-اکسید (شکل ۱۰-۱)، از واکنش سولفید مربوطه با هیدروژن پراکسید در حضور استیک اسید تهیه شدند [۱۷، ۱۸].



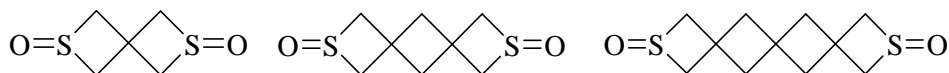
شکل ۹-۱



شکل ۱۰-۱

مثال جالب دیگر سنتز دی سولفوکسیدهای ۱۱، ۱۲ و ۱۳ توسط دو اکی‌والان هیدروژن پراکسید در

حلال استیک اسید و در دمای اتاق است [۱۹].



شکل ۱۱-۱

شکل ۱۲-۱

شکل ۱۳-۱

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، به دلیل اکسایش آسان سولفوکسید به سولفون و افزایش زمان واکنش

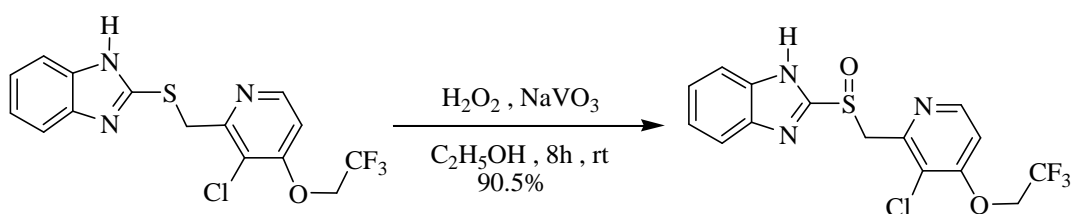
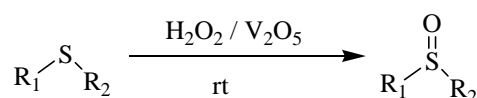
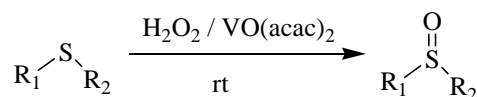
اکسیداسیون به هنگام استفاده از کاتالیزورهای اسیدی، از کاتالیزورهای فلزی استفاده شده است که در

این‌جا به نمونه‌هایی از این کاتالیزورها اشاره خواهیم کرد.

¹ Hinsbery

وانادیوم

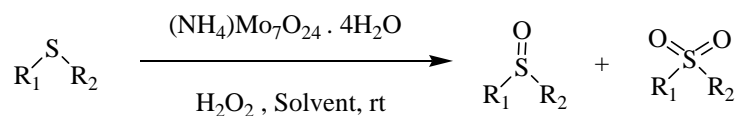
سولفیدهای مختلف به طور انتخاب‌پذیر با هیدروژن پراکسید در حضور نمک‌های وانادیوم مثل وانادیل دی استیل استون [VO(acac)₂] [۲۰]، وانادیوم پنتواکسید (V₂O₅) [۲۱-۲۴] و سدیم وانادات (NaVO₃) [۲۵] به سولفوکسید تبدیل می‌شوند (شماي ۳-۱).



شماي ۳-۱

مولیبیدن

در کار تحقیقاتی که توسط کومار^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ انجام شد، اکسایش سولفیدها در دمای اتاق با استفاده از آمونیوم هپتا مولیبدات و هیدروژن پراکسید بوده است [۲۶] (شماي ۴-۱).



شماي ۴-۱

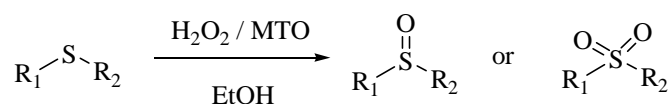
در سال‌های اخیر نقش کاتالیزورهای مولیبیدن در تعدادی از واکنش‌های آلی مورد توجه قرار گرفته است [۲۷-۲۹]. اخیراً اکسایش سولفیدها به وسیله سیستم MoO₂Cl/H₂O₂ گزارش شده است [۳۰]. همچنین از دیگر سیستم‌های مولیبیدن مانند MoO₃/H₂O₂ [۳۱] و CPMo(CO)₃Cl/H₂O₂ [۳۲] نیز

¹ Kumar

استفاده شده است. آمونیوم هپتا مولیبدات به دلیل این که ارزان، پایدار در هوا و این که به طور تجاری موجود است بسیار مناسب است. همچنین تعدادی از واکنش‌ها مانند گسستن اکسایشی اپوکسیدها [۳۳]، هیدرولیز تیوگلیکوساید [۳۴]، اکسایش آمین‌ها [۳۵] و اکسیم‌زدایی [۳۶] به وسیله آمونیوم هپتا مولیبدات و در حضور هیدروژن پراکسید انجام شده است.

رنیوم

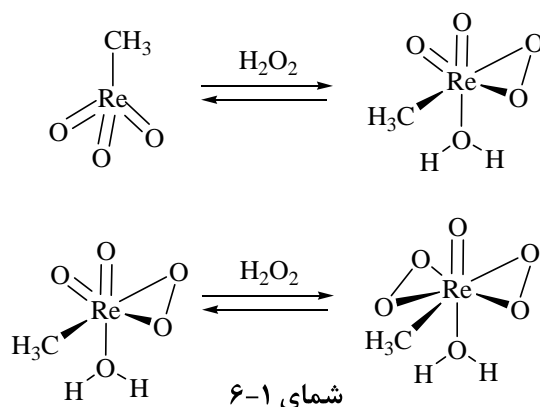
ترکیبات رنیوم به دلیل غیر سمی بودن، تهیه و بازیافت آسان، حلالیت در حلال‌های مختلف از جمله آب و این که در هوا پایدارند از نقطه نظر صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در سال ۱۹۹۱، هرمان^۱ و همکارانش از متیل تری اکسو رنیوم (MTO) (CH_3ReO_3) در حضور هیدروژن پراکسید برای اپوکسیددار کردن الفین‌ها استفاده کردند [۳۷-۳۹]. پس از آن سیستم کاتالیزوری اکسایشی $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2$ برای سایر اکسیداسیون‌ها مانند اکسایش سولفیدها [۴۰-۴۲] (شمای ۱-۵)، اکسایش بایر-ویلیگر [۴۳، ۴۴]، اکسایش آمین‌ها [۴۵] و... مورد استفاده قرار گرفت.



شمای ۱-۵

MTO فعال‌کننده‌ی کاتالیزوری هموزن هیدروژن پراکسید است. هر یک یا هر دو کمپلکس یک

اکسیژن پراکسو را به سابستریت منتقل می‌کند (شمای ۱-۶).

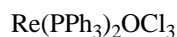


¹ Herman

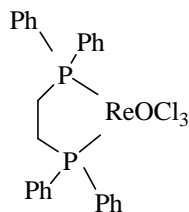
همچنین گوناراتن^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۸، تعدادی کاتالیزور رنیوم [C-۱ تا C-۴] برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها بوسیله‌ی اوره هیدروژن پراکسید (UHP) (۱:۱) گزارش کردند [۴۶، ۴۷] (شما‌ی ۷-۱).



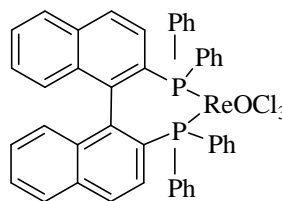
C-۱



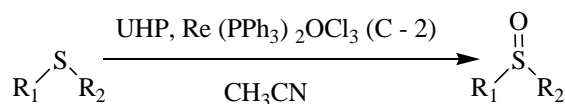
C-۲



C-۳



C-۴



شما‌ی ۷-۱

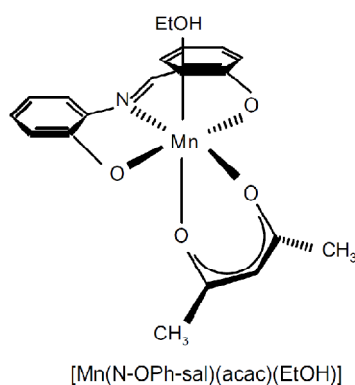
منگنز

لیگاندهای شیف باز از کاربردی‌ترین لیگاندها در شیمی کئوردیناسیون فلز هستند [۴۹، ۴۸]. آن‌ها لیگاندهای متنوع و انعطاف‌پذیرند که قادر به پیوند با یون‌های فلزی مختلف برای تشکیل کمپلکس‌هایی با خواص مناسب برای کاربردهای تئوری و عملی‌اند. لیگاندهای شیف باز لیگاندهایی چند دندانده‌اند، برای این‌که چندین سایت پیوندی برای فلزها فراهم کنند و سایت‌های خالی را برای فعالیت کاتالیزوری آزاد کنند [۵۱، ۵۰]. جایگزینی روی حلقه‌ی آروماتیک خواص فضایی و الکترونی این کمپلکس‌ها را اصلاح می‌کند و منجر به انعطاف‌پذیری خواص آن‌ها می‌شود.

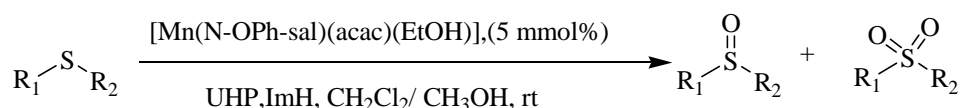
در کار تحقیقاتی که توسط آقای باقرزاده و همکارانش در سال ۲۰۰۸ گزارش‌گردید، اکسایش سولفیدها و الفین‌های کاتالیز شده با کمپلکس شیف باز سه دندانده‌ی Mn(III) (شکل ۱-۱۴) در حضور

^۱ Gunaraten

اوره هیدروژن پراکسید (*UHP*) به عنوان اکسنده بوده است [۵۲]. ابتدا اکسایش سولفیدها با کمپلکس‌های Mn(III)-salen در حضور اکسنده‌ی آیودوزیل بنزن (*iodosylbenzen*) به عنوان منبع انتقال اتم اکسیژن انجام شد [۵۳]. هرچند در استفاده از آیودوزیل بنزن، اکسایش بیشتر مشاهده نشد، ولی به دلیل حلالیت کم، قیمت بالا و محتوی اتم اکسیژن پایین کاربرد آن محدود شد. از اینرو از *UHP* به عنوان مشتقی از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده استفاده شد (شمای ۸-۱).



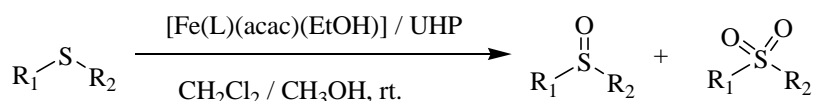
شکل ۱- ۱۴



شمای ۸-۱

آهن

در کار تحقیقاتی که توسط آقای باقرزاده و همکارانش در سال ۲۰۰۸ گزارش گردید، اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و سولفون‌های مربوطه‌شان در حضور اوره هیدروژن پراکسید (*UHP*) و با استفاده از کمپلکس شیف باز آهن (III) هیدرازون به عنوان کاتالیزور در سیستم حلالی $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ تحت هوا و در دمای اتاق بوده است [۵۴] (شمای ۹-۱).



شمای ۹-۱