

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درخشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

صمیمانه ترین سپاس ها نثار:

استاد با کمالات و شایسته، جناب آقای دکتر امین رستمی که با حسن خلق و فروتنی از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند. و همچنین اساتید فرهیخته و دلسوز، جناب آقای دکتر عباس امینی منش، آقای دکتر خزایی و آقای دکتر رضا آزادبخت که سخاوتمندانه سرمایه علم و معرفتشان را در اختیارم قرار داده اند.

این پایان نامه را تقدیم می کنم به:

الهی مهرم: مادر، که خانه ی عروجم با دعای او بنا شد.

اسطوره ی جاودانه ایثار و فداکاری: پدر، که از او آموختم چگونه سبکبال زندگی کنم تا هجرتم نیز سبکبال باشد.

امید بودن و پناه خستگی ام: همسر، که با وجود پر مهرش در لحظات پر تلاطم زندگی همواره مونس و همراهم بوده است.

و بهانه ی آرامشم، دختر عزیزم

با تشکر از همه دوستان عزیز و مهربانم که در همه حال بر شادمانی و دانشم افزودند و آرزومند آرزوهایشان هستم. فردایتان سپید

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و مروری بر پژوهش های پیشین

۲	۱-۱- کاتالیزگر.....
۲	۱-۱-۱- کاتالیزگرهای همگن.....
۳	۱-۲- کاتالیزگرهای ناهمگن.....
۴	۱-۲-۱- نانو کاتالیزگر و نانو کاتالیزگر مغناطیسی.....
۵	۲-۱- برخی از کاربردهای نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی در شیمی آلی.....
۹	۳-۱- اکسایش سولفیدها.....
۱۴	۴-۱- محافظت گروه های کربونیلی.....
۱۴	۱-۴-۱- تشکیل دی استات ژمینال (آسیلال) از گروه های آلدئیدی.....
۲۱	۵-۱- اهداف پایان نامه.....

فصل دوم: کارهای تجربی

۲۳	۱-۲- اطلاعات عمومی دستگاه ها.....
	۲-۲- سنتز نانوکاتالیزگر مغناطیسی N -پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4
۲۳	۱-۲-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4
۲۴	۲-۲-۲- پوشش سطح نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از (۳-آمینوپروپیل)-تری اتوکسی سیلان.....
	۳-۲-۲- سنتز نانوکاتالیزگر مغناطیسی N -پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی MNP-PSA.....
۲۵

۲۶	۴-۲-۲- تعیین مقدار میلی مول از یونهای H^+ تثبیت شده بر روی هر میلی گرم از کاتالیزگر.....
	۳-۲- روش عمومی اکسایش سولفید به سولفوکسیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت
۲۶ کاتالیزگر MNPs-PSA
	۱-۳-۲- روش اختصاصی اکسایش متیل فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید توسط هیدروژن
۲۷ پراکسید در مجاورت کاتالیزگر MNPs-PSA
	۴-۲- روش عمومی محافظت گروه های کربونیلی به صورت تشکیل آسیلال در مجاورت
۲۷ کاتالیزگر MNPs-PSA
	۱-۴-۲- روش اختصاصی محافظت بنزآلدئید به صورت تشکیل آسیلال در مجاورت
۲۸ کاتالیزگر MNP-PSA

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

	۱-۳- کاربرد کاتالیزگر MNPs-PSA در واکنش اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها توسط
۳۱ هیدروژن پراکسید
۳۲ ۱-۱-۳- بهینه سازی شرایط واکنش
۳۲ ۱-۱-۳- بهینه سازی مقدار هیدروژن پراکسید
۳۳ ۲-۱-۳- بهینه سازی حلال و دمای واکنش
	۲-۱-۳- مقایسه واکنش اکسایش سولفیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت
۳۵ کاتالیزگر MNPs-PSA برخی روش های گزارش شده در منابع
	۳-۱-۳- مکانیسم پیشنهادی اکسایش سولفیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگر
۳۶ MNPs-PSA در منابع
	۴-۱-۳- بازیافت کاتالیزگر MNPs-PSA توسط واکنش متیل فنیل سولفید در حضور
۳۸ هیدروژن پراکسید

۳۹	۳-۱-۵- بررسی طیفی محصولات حاصل از اکسایش سولفیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگر MNPs-PSA در دمای اتاق
۳۹	۳-۱-۵-۱- اطلاعات طیفی محصولات حاصل از اکسایش سولفیدها
		۳-۲- محافظت مشتقات آلدئیدی به وسیله ی انیدریداستیک در مجاورت نانوکاتالیزگر MNPs-PSA در دمای محیط و بدون حلال
۴۱	۳-۲-۱- بهینه سازی شرایط واکنش محافظت آلدئیدها
۴۱	۳-۲-۱-۱- بهینه سازی مقدار کاتالیزگر MNPs-PSA و انیدرید استیک
۴۲	۳-۲-۱-۲- بهینه سازی حلال واکنش
		۳-۲-۲- مقایسه واکنش محافظت آلدئیدها توسط انیدرید استیک در مجاورت کاتالیزگر MNPs-PSA با برخی روش های گزارش شده در منابع
۴۵	۳-۲-۳- مکانیسم پیشنهادی در منابع
۴۷	۳-۲-۴- بازیافت کاتالیزگر MNPs-PSA توسط واکنش بنزآلدئید با انیدرید استیک
۴۸	۳-۲-۵- بررسی طیفی محصولات حاصل از محافظت آلدئیدها توسط انیدرید استیک
		در مجاورت کاتالیزگر MNPs-PSA در دمای اتاق
۵۱	۳-۳- نتیجه گیری
۵۲	منابع
۶۰	پیوست

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۶	جدول ۱-۱ - واکنش های انجام یافته در مجاورت نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی.....
	جدول ۱-۲- واکنش های اکسایش سولفیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگرهای
۱۱	مختلف.....
۱۷	جدول ۱-۳- واکنش های محافظت آلدئیدها توسط انیدرید استیک در مجاورت کاتالیزگرهای مختلف
	جدول ۱-۳-۱- اکسایش متیل فنیل سولفید توسط مقادیر مختلفی از هیدروژن پراکسید در مجاورت
۳۲	کاتالیزگر MNPs-PSA در دمای اتاق.....
	جدول ۲-۳- اکسایش متیل فنیل سولفید توسط هیدروژن پراکسید (۱/۲ اکی والان) در مجاورت
۳۳	کاتالیزگر MNPs-PSA (۰/۰۵ گرم).....
	جدول ۳-۳- اکسایش سولفیدها (۱ میلی مول) توسط هیدروژن پراکسید (۰/۵ گرم) در مجاورت
۳۴	کاتالیزگر MNPs-PSA (۰/۰۵ گرم) در دمای اتاق.....
	جدول ۳-۴- مقایسه واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت
۳۶	کاتالیزگر MNPs-PSA با برخی روش های گزارش شده در منابع.....
	جدول ۳-۵- بازیابی و استفاده مجدد از نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA برای اکسایش متیل
۳۸	فنیل سولفید به متیل فنیل سولفوکسید.....
	جدول ۳-۶- تهیه آسیلال از بنزآلدئید (۱ میلی مول) در حضور مقادیر مختلف انیدرید استیک و
۴۲	کاتالیزگر MNPs-PSA در دمای محیط و شرایط بدون حلال.....
	جدول ۳-۷- تهیه آسیلال از بنزآلدئید (۱ میلی مول) در حضور انیدرید استیک (۳ میلی مول) و
۴۳	کاتالیزگر MNPs-PSA (۰/۰۱ گرم) در حلال های مختلف.....
	جدول ۳-۸- نتایج محافظت آلدئیدهای مختلف به وسیله ی انیدرید استیک در مجاورت کاتالیزگر
۴۳	MNPs-PSA در دمای محیط و بدون حلال.....

جدول ۳-۹- مقایسه واکنش محافظت بنزآلدئیدها توسط انیدرید استیک در مجاورت کاتالیزگر

۴۶ MNPs-PSA با برخی روش های گزارش شده در منابع

جدول ۳-۱۰- بازیابی و استفاده مجدد از نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA برای محافظت

۴۸ بنزآلدئید به صورت آسیال

چکیده

عنوان: محافظت آلدئیدها به صورت آسیلال و اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها در مجاورت N -پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی $(MNP\text{s} - PSA) Fe_3O_4$ به عنوان نانو کاتالیزگر

هدف: هدف از این تحقیق استفاده از N -پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به عنوان نانو کاتالیزگر مغناطیسی، برای فراهم کردن شرایط ملایمی از قبیل: جداسازی آسان و قابلیت استفاده مجدد جهت انجام واکنش می باشد.

روش تحقیق و یافته ها: در این پروژه ابتدا، N -پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی $(MNP\text{s} - PSA) Fe_3O_4$ سنتز شد و ساختار آن با تکنیکهای XRD، FT-IR، SEM و TEM شناسایی شد. سپس در مجاورت $MNP\text{s} - PSA$ به عنوان نانو کاتالیزگر هتروژن مغناطیسی، سنتز او ۱ دی استات با استفاده از واکنش آلدئیدهای آروماتیک و انیدرید استیک و همچنین اکسیداسیون سولفید به سولفوکسید توسط هیدروژن پراکسید تحت شرایط ملایم و بدون حلال در دمای اتاق انجام شد. محصولات هر دو واکنش در زمان های کوتاه با راندمانهای خوب تا عالی به دست آمدند.

واژگان کلیدی: سولفیدها، آلدئیدها، آسیلال، سولفوکسیدها، محافظت کردن، اکسایش، پراکسید هیدروژن، N -پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی $(MNP\text{s} - PSA) Fe_3O_4$.

مقدمه

در چند دهه گذشته، کاتالیزگرها نقش عمده ای در علم و صنعت ایفا کرده اند. چون اکثر کاتالیزگرها علاوه بر کاهش انرژی فعالسازی و افزایش سرعت واکنش، بازیافت و استفاده مجدد میشوند. علاوه بر آن، کاتالیزگرها، واکنشها را به سمت شیمی سبز و سازگار با محیط زیست سوق می دهند. هرچند تا حال کاتالیزگرهای زیادی برای انجام واکنش های شیمیایی گزارش شده اما استفاده از کاتالیزگر قابل بازیافت برای واکنش های شیمیایی از اهمیت بسزایی برخوردار است. با استفاده از نانوکاتالیزگر مغناطیسی، شرایط ملایم جهت انجام واکنش را می توان فراهم کرد. واکنش هایی از قبیل اکسیداسیون، محافظت کردن، هیدروژناسیون، هیدراسیون و غیره توسط این نوع کاتالیزگرها گزارش شده است.

اکسیداسیون انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها یکی از واکنش های خیلی مهم در سنتزهای آلی به شمار می آید، زیرا سولفوکسیدها حد واسط سنتزی مفیدی در ساختار مولکول های شیمیایی و بیولوژیکی بخصوص داروها و محصولات طبیعی هستند. حفاظت گروه های کربونیلی در سنتزهای آلی، نقش مهمی در شیمی آلی مدرن را ایفا می کند. آسیلالها به عنوان یک گروه حفاظت کننده مهم و جایگزین مناسب برای استالها شناخته شده اند، که علت این امر پایداری آنها تحت شرایط مختلف و اینکه آنها به راحتی به آلدئیدهای مربوطه تبدیل می شوند.

هدف از این تحقیق استفاده از N -پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به عنوان نانوکاتالیزگر مغناطیسی، برای فراهم کردن شرایط ملایم جهت انجام واکنش اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و محافظت آلدئیدها به صورت آسیلال می باشد. شرایط ملایمی که نانو کاتالیزگر مغناطیسی ایجاد می کند عبارتند از: ساده کردن روش کار، سهولت جداسازی محصولات، قابل بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگر.

فصل اول

مقدمه و مروری بر پژوهش های پیشین

۱-۱- کاتالیزگرها

در پژوهش های شیمیایی مدرن، کاتالیزگر در واکنش های کاتالیستی در تحقیقات بنیادی و کاربردهای صنعتی اهمیت بسزایی دارد. استفاده از کاتالیزگر سازگار با محیط زیست همراه با فرایندهای کارآمد برای جداسازی کاتالیزگر و استفاده مجدد از آن، مزایای اقتصادی و زیست محیطی را فراهم می کند (۱). از مهمترین پارامتر های تعیین کننده کاربرد یک کاتالیزگر می توان به فعالیت بالا، گزینش پذیری، پایداری، بازیابی آسان، کم هزینه بودن و سازگاری با محیط زیست اشاره کرد. همچنین کمیت های TON^1 و TOF^2 دو پارامتر مهم جهت ارزش گذاری بر کاتالیزگرها در صنعت و شیمی سبز به شمار می آیند که هر چه این مقادیر بیشتر باشند، کاتالیزگر اهمیت و کارایی بیشتری دارد (۲).

به طور کلی کاتالیزگرها به دو دسته تقسیم می شوند:

۱. کاتالیزگر های همگن
۲. کاتالیزگر های ناهمگن

۱-۱-۱- کاتالیزگرهای همگن

کاتالیزگرهای همگن، در محیط واکنش حل می شوند، که با توجه به این موضوع همه سایت های کاتالیزگری در محلول در دسترس واکنش دهنده قرار می گیرند، بنابراین در این سیستم، برهمکنش بین مولکول ها و ذرات کاتالیزگر سریع و آسان می باشد که منجر به گزینش پذیری و فعالیت بیشتر کاتالیزگرهای همگن می شود. با این حال مشکلاتی از قبیل جداسازی کاتالیزگر و پرهزینه بودن بازیافت آن استفاده از این کاتالیزگر را دشوار کرده است، مخصوصاً زمانی که کمپلکس های فلزات سمی و نجیب استفاده شده باشد. برای بهبود روند جداسازی و بازیافت کاتالیزگر همگن، روش هایی از قبیل بازیافت حرارتی یا شیمیایی، فرایندهای غشایی و انتقال چند مرحله بکار گرفته شده است، ولی افزایش ضایعات تولید شده در این روش ها نیز کاربرد کاتالیزگر همگن را محدود می سازد (۳).

¹ Turnover Number

² Turnover Frequency

۱-۱-۲- کاتالیزگرهای ناهمگن

معمولاً کاتالیزگرهای ناهمگن به دلیل جداسازی آسان و بازیافت آن ها و تشکیل محصولات خالص تر بر کاتالیزگرهای همگن ارجحیت دارند. اما استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن به دلیل کاهش دسترسی سایت های فعال نسبت به کاتالیزگر همگن محدودیت هایی نیز دارند که در این صورت فعالیت کاتالیزگر های ناهمگن کمتر از فعالیت کاتالیزگر های همگن متناظر خواهد بود (۳)، لذا برای طراحی موفقیت آمیز یک سیستم کاتالیزگری ناهمگن باید سه معیار زیر مورد بررسی قرار گیرد.

۱. افزایش سایت های کاتالیزگری فعال

۲. مستحکم بودن ساپورت های هتروژنی برای جلوگیری از تخریب شدن به منظور استفاده مجدد و قابلیت بازیافت آن

۳. سازگاری ساپورت ها و سهولت در روند بازیافت (۴).

بنابراین، تلاش های زیادی در جهت ناهمگن کردن کاتالیزگر های همگن صورت گرفته است و با استفاده از روش های متفاوتی کاتالیزگر های همگن را بر سطح جامدات مختلف مانند: سیلیکا، آلومینا، کربن فعال، نانوذرات، مولکولارسیو (الک مولکولی)، پلیمرها، خاک رس، اکسید فلزات و غیره تثبیت کرده اند (۵) که این امر به دو صورت امکان پذیر است:

۱. اتصال کاتالیزگر بر روی سطح جامد از طریق ایجاد پیوند های کووالانسی

۲. جذب کاتالیزگر به صورت فیزیکی بر روی سطح جامدات

چون اتصال از طریق پیوند های کووالانسی شرایط سخت تری را تحمل می کنند و امکان چندین بار استفاده مجدد کاتالیزگر بدون کاهش فعالیت طی فرایندهای شستشو را فراهم می کنند، بر اتصال از طریق جذب سطحی ترجیح داده می شوند (۶).

۱-۱-۳- نانو کاتالیزگرها و نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی

کاتالیزگرهای همگن و کاتالیزگرهای ناهمگن هر کدام با وجود ویژگی های سودمند، معایب نامطلوبی هم دارند که سبب محدودیت کاربرد آن ها می شود. در نتیجه، ما به یک سیستم کاتالیزگری احتیاج داریم که نه تنها همانند کاتالیزگرهای همگن فعالیت و گزینش پذیری بالایی داشته باشد، بلکه همانند کاتالیزگرهای ناهمگن قابل جداسازی و استفاده مجدد باشد. این هدف با به کارگیری نانوکاتالیزگرها فراهم می شود. نانوکاتالیزگرها پل ارتباطی بین کاتالیزگرهای همگن و کاتالیزگرهای ناهمگن می باشند یعنی ویژگی های مطلوب هر دو سیستم را حفظ کرده اند (۷).

زمانی که حافظ های ماتریسی به مقیاس نانو کاهش می یابد، سطح به میزان قابل ملاحظه ای افزایش می یابد و حافظ ها به طور مساوی در محلول پراکنده شده و تشکیل امولسیون همگن می دهد (۳). چون نسبت سطح به حجم نانوذرات در مقایسه با ذرات حجیم متناظر بسیار زیاد است، سطح در دسترس بیشتری را تأمین می کنند و برهمکنش آن ها با مواد واکنش دهنده زیاد است، که باعث فعالیت بیشتر کاتالیزگری نانوکاتالیزگرها و افزایش سرعت واکنش می شود. بنابراین، نانوذرات نسبت به ماکرومولکول ها (مولکول های بزرگتر) کاتالیزگرهای مناسب تری هستند. پس نانوکاتالیزگرها، همانند کاتالیزگرهای همگن فعالیت و گزینش پذیری بالایی دارند. از طرف دیگر، چون نانوکاتالیزگرها به صورت نانوذرات جامد سنتز می شوند، بنابراین همانند کاتالیزگرهای ناهمگن قابل بازیافت و استفاده مجدد هستند و پایداری زیادی نیز دارند (۸).

نانوکاتالیزگرها به دلیل داشتن اندازه کوچک ذراتشان از کاغذ صافی عبور می کنند و مشکلاتی از قبیل نقل و انتقال واکنش دهنده یا محصولات از سایت های کاتالیزگری را دارا هستند. بنابراین یک روش برای حل این مشکل استفاده از نانو ذرات مغناطیسی است (۳). در صورت عدم وجود یک میدان مغناطیسی خارجی، نانو ذرات های تجمع یافته می توانند به خوبی در محلول پراکنده شده و سطح بزرگی را در دسترس مولکول ها قرار دهند. پس از اتمام واکنش نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی می توانند به راحتی توسط آهنربای خارجی از محصولات جدا شده و بازیافت شوند، که در این صورت عملکرد کاتالیزگری آن ها افزایش می یابد (۹). از آنجا که سهولت جداسازی مغناطیسی از مخلوط واکنش با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی معمولاً مؤثرتر از فیلتراسیون یا سانتریفوژ است

مانع از دست رفتن کاتالیزگر می شود. جداسازی مغناطیسی نانو ذرات، ساده و مقرون به صرفه و نویدی برای کاربردهای صنعتی است. در سال های اخیر، سنتز و کاربرد نانو ذرات مغناطیسی (MNPs) علاقه بسیاری را به خود جلب کرده است (۲).

استفاده از نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی در سنتزهای آلی دارای مزایای زیر می باشد:

۱. فعالیت بالای کاتالیزگر به دلیل افزایش سطح
۲. جداسازی آسان کاتالیزگر به خاطر مغناطیس بودن که به وسیله آهنربای خارجی انجام می شود.
۳. قابل بازیافت و استفاده مجدد کاتالیز گر به دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی و ناهمگن بودن آن
۴. پایداری، گزینش پذیری بالا
۵. کاهش آلودگی های زیست محیطی

۱-۲- برخی از کاربردهای نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی در شیمی آلی

در تحقیقات کاتالیزگری، نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی در واکنش های صنعتی مهمی از قبیل: هیدروژن دار کردن، هیدروفرمیل دار کردن، کوپلینگ سوزکی-میاورا^۱ و هک^۲، واکنش های الفین ها (مثل هیدروژن دارکردن الفین ها)، اترهای تاجی شکل، آسیلاسیون، واکنش های اتصال عرضی (۶)، هیدروژن دار کردن نا متقارن، واکنش های احیا (۱۰)، آمین دار کردن، هیدروژن دارکردن نیتریل ها، اکسیداسیون (۱۱)، واکنش های ریتز (۵ و ۱۰) استفاده شده است. تعدادی از واکنش هایی که در مجاورت نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی انجام شده در جدول ۱-۱ آمده است.

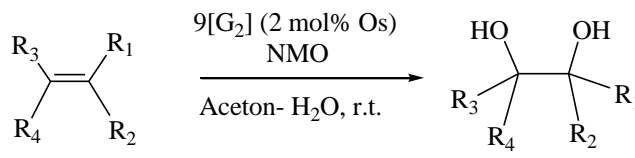
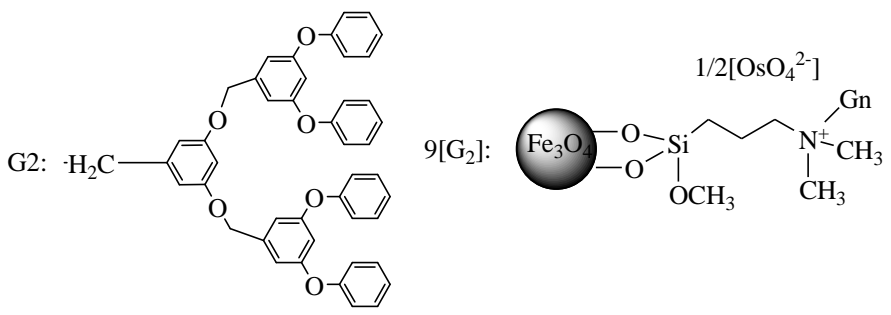
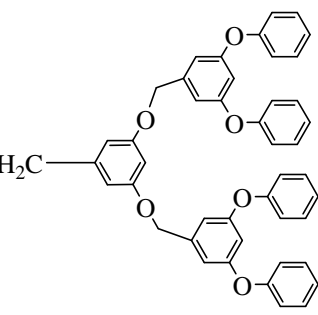
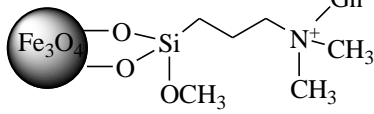
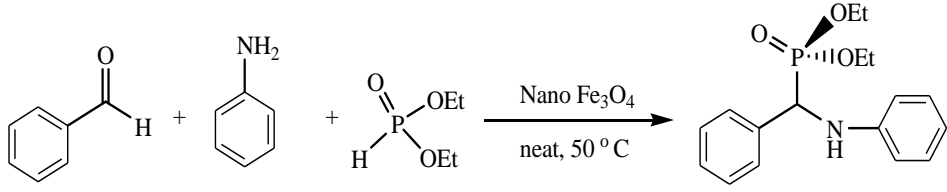
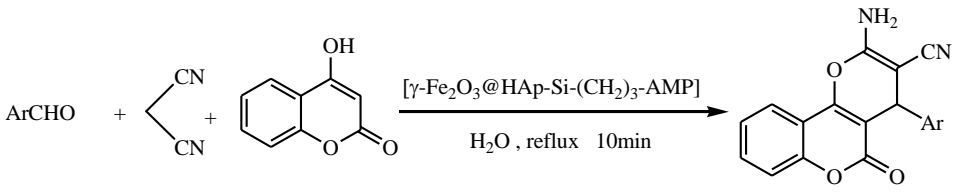
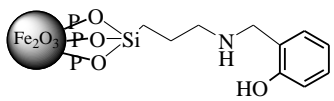
تعدادی از واکنش هایی که در مجاورت نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی انجام شده در جدول ۱-۱ آمده است.

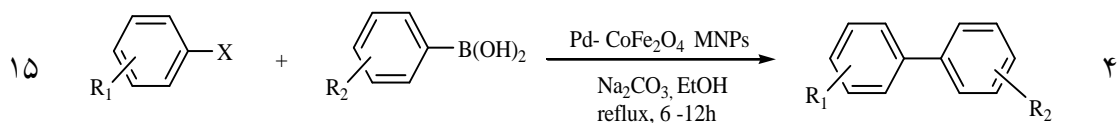
¹ Suzuki-Miyaura

² Heck

فصل اول : مقدمه و مروری بر پژوهش های پیشین

جدول ۱-۱ - واکنش های انجام یافته درمجاورت نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی

منابع	واکنش و شرایط آن	ردیف
۱۲	 <p> $9[G_2]$ (2 mol% Os) NMO Aceton- H₂O, r.t. </p>	۱
	 <p> G_2: H_2C-  </p> <p> $9[G_2]$:  </p> <p> $1/2[OsO_4^{2-}]$ Gn CH_3 CH_3 OCH_3 Fe_3O_4 O O Si </p> <p> $R_n = \text{alkyl, benzyl, Ph}$ $n = 1, 2, 3, 4$ </p> <p>NMO: <i>N</i>-methylmorpholine <i>N</i>-Oxide</p>	
۱۳	 <p> $Nano Fe_3O_4$ neat, 50 ° C </p>	۲
۱۴	 <p> $[\gamma - Fe_2O_3 @ HAp - Si - (CH_2)_3 - AMP]$ H₂O, reflux 10min </p> <p>dihydropyrano[c] chromenes</p> <p> $[\gamma - Fe_2O_3 @ HAp - Si - (CH_2)_3 - AMP] =$  </p>	۳

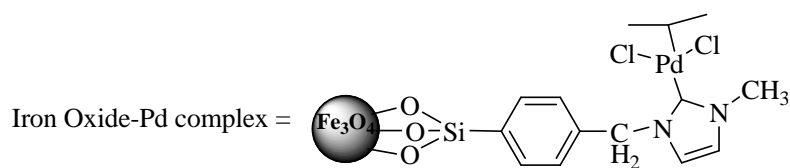
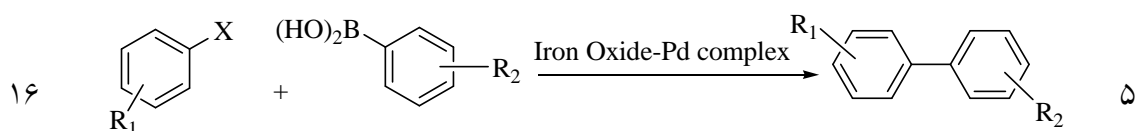


R₁: H, Ph, NO₂

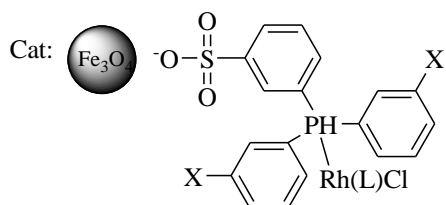
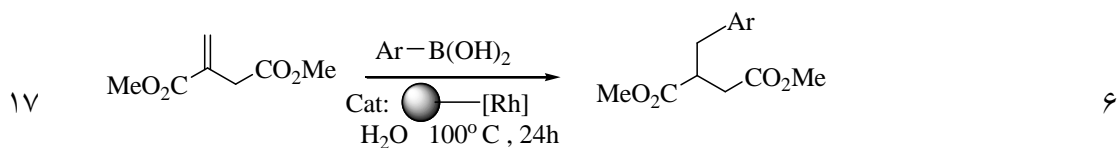
R₂: H, NO₂

MNPs = Nanoparticles

X: I, Br



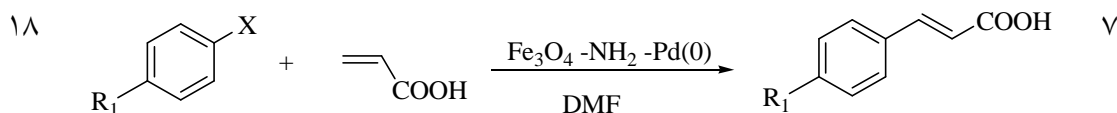
R₁, R₂= H, alkyl, alkoxy



X: SO₃⁻, H

L: (TPPTS)₂, cod(1,5cyclooctadien)

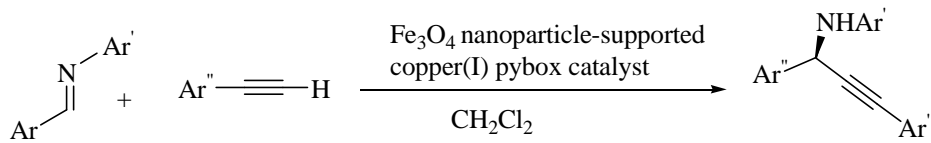
TPPTS=tris(trisodium triphenylphosphine-3,3',3''-trisulfonate)



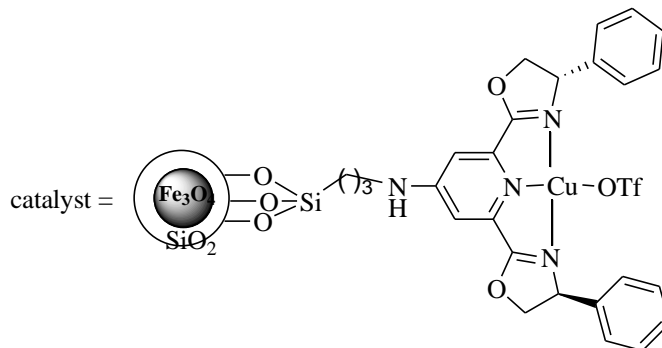
R₁=H, alkyl, NO₂, OMe

X= I, Br

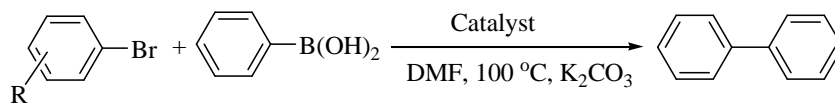
۱۹



۸

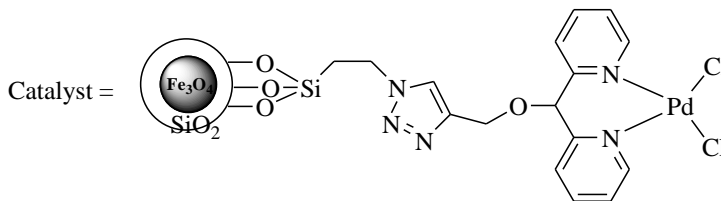


۲۰

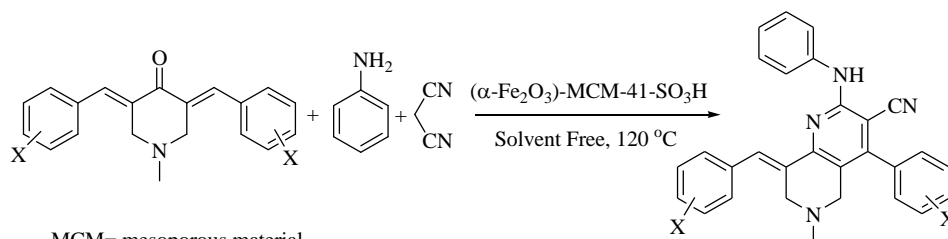


۹

R= H, alkyl, alkoxy



۲۱



۱۰

MCM= mesoporous material
X= F, Cl, Br, CH₃, NO₂

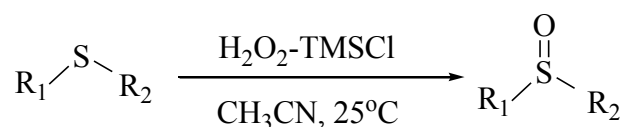
۱-۳- اکسایش سولفیدها

اکسایش انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها واکنشی بسیار مهم در سنتز آلی است و نقش کلیدی در فعال شدن آنزیم ها دارد. سولفوکسیدها حد واسط های مناسبی برای ساخت و ساز مولکول های شیمیایی و بیولوژیک هستند. سولفوکسیدهای کایرال برای تهیه محصولات پزشکی و زیستی بکار می روند. داروی امپرازول^۱ و آفت کش فیگپرونیل^۲ دو نمونه از کاربردهای وسیع در صنایع شیمیایی و دارویی محسوب می شوند (۲۲ و ۲۳).

همچنین سولفوکسیدها در مقیاس وسیع برای جداسازی مقدار کم فلزات رادیواکتیو بکار می روند. آن ها اغلب به عنوان ضد فشار خون و قلب، ضد زخم، ضد تشکیل لخته، ضد همولیزین^۳، محرک روانی و بازکننده عروق کاربرد دارند (۲۴).

روش های زیادی برای اکسایش انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها گزارش شده است، که به تعدادی از آنها اشاره می شود.

بهرامی^۴ و همکارانش سولفیدها را با استفاده از هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگر TMSCl اکسید و سولفوکسیدها را با بازدهی بالا تولید کردند (۲۵).



$R_1, R_2 = \text{alkyl, aryl, allyl}$

طرح ۱-۱

¹ Omeprazole

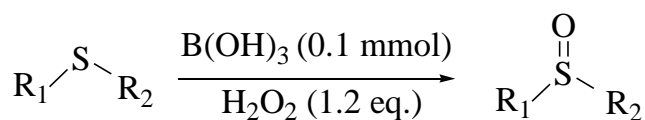
² Figpronile

³ Antihelmintic

⁴ bahrami

فصل اول : مقدمه و مروری بر پژوهش های پیشین

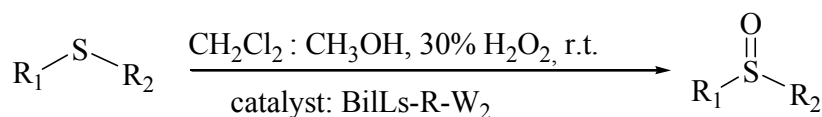
رستمی^۱ و همکارانش انواع مختلف سولفیدهای آروماتیک و آلیفاتیک را توسط معرف هیدروژن پراکسید در مجاورت مقادیر کاتالیستی از بوریک اسید در دمای محیط به سولفوکسید تبدیل کردند (۲۶).



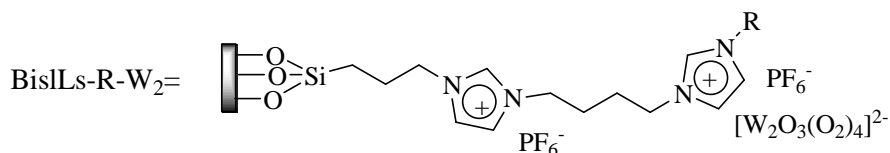
$R_1, R_2 = \text{alkyl, aryl, benzyl}$

طرح ۲-۱

در سال ۲۰۱۱ شی^۲ و همکارانش انواعی از سولفیدها را در مجاورت کاتالیزگر $C_8H_{12}-W_2$ BiSILs- در حضور هیدروژن پراکسید (۳۵٪) در دمای محیط به سولفوکسید تبدیل کردند (۲۷).



$R_1, R_2 = Ph, \text{ aryl, alkyl}$



طرح ۳-۱

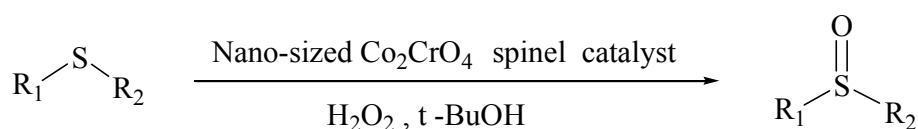
در سال ۲۰۱۲ یزدانبخش^۳ و همکارانش سولفیدها را در مجاورت نانو ذرات کاتالیزگر Co_2CrO_4 توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در دمای محیط به سولفوکسید تبدیل کردند (۲۸).

¹ Rostami

² Shi

³ Yazdanbakhsh

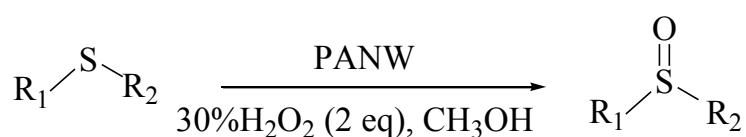
فصل اول : مقدمه و مروری بر پژوهش های پیشین



$R_1, R_2 = \text{alkyl, ph, benzyl, aryl}$

طرح ۴-۱

در همین سال داس^۱ و همکارانش انواعی از سولفیدها را با هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در مجاورت مقادری کاتالیستی [W(O)₂(O)₂(CN₂)]-PAN به مشتقات سولفوکسید تبدیل کردند (۲۹).



$R_1, R_2 = \text{alkyl, aryl, benzyl}$

PANW = [W(O)₂(O)₂(CN₂)]-PAN

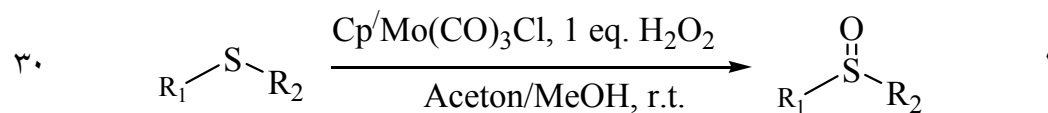
PAN = poly(acrilonitrile)

طرح ۵-۱

برخی از کاتالیزگرهای دیگری که جهت اکسیداسیون سولفیدها بکار برده شده است در جدول ۱-۲ آورده شده است.

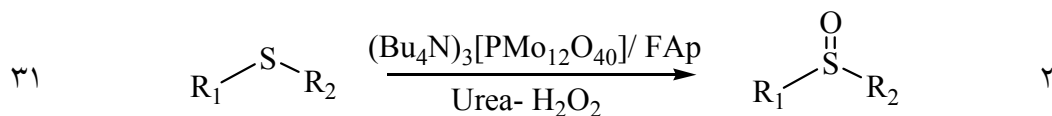
جدول ۱-۲- واکنش های اکسایش سولفیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگرهای مختلف

ردیف	واکنش و شرایط آن	منابع
------	------------------	-------



$R_1, R_2 = \text{alkyl, aryl, benzyl, allyl, vinyl}$

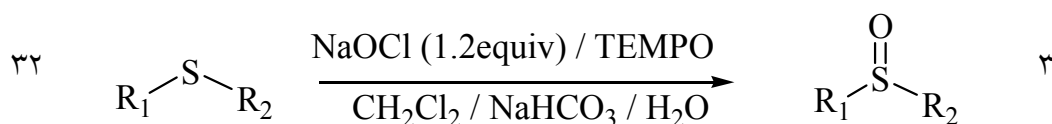
¹ Das



FAp = fluorapatite

R₁ = alkyl, aryl

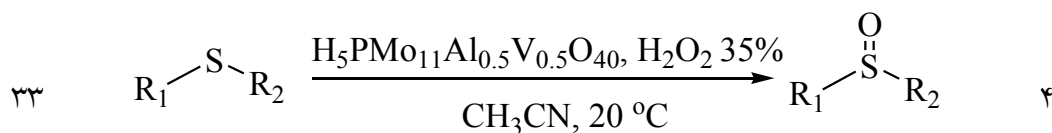
R₂ = alkyl



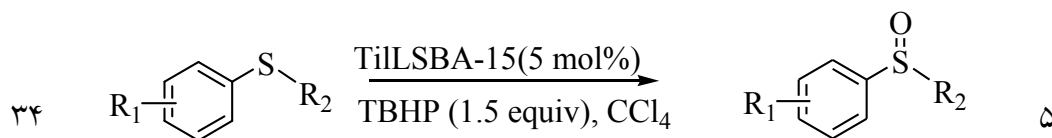
TEMPO=2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl-1-oxy

R₁= C₆H₅, R₂= (CH₂)₂CH(OH)CH₃

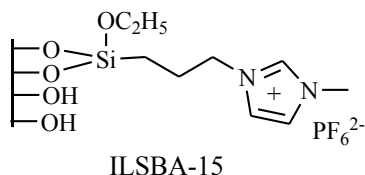
R₁= C₆H₁₃, R₂= (CH₂)₂OH



R₁, R₂ = alkyl, aryl, benzyl, allyl



R₁, R₂ = alkyl, H



TBHP= tert-butyl hydroperoxide