



Semnan University



Research Article

## Iron (III) Schiff Base Complex Immobilized on Porous Silica and Magnetic Silica: A Comparative Study for the Oxidation of Benzylic Alcohols and Sulfides

Mona Rajaei, Reihaneh Malakooti<sup>\*</sup>, Somayeh Hadizadeh, Aliyeh Feghhi

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, University of Birjand, Birjand, Iran

### PAPER INFO

*Article history:*

Received: 25/Sep/2022

Revised: 03/Feb/2023

Accepted: 13/Feb/2023

### Keywords:

Alcohol Oxidation, Iron Oxide, Iron (III) Schiff Base, Mesoporous Silica, Sulfide Oxidation.

### ABSTRACT

The iron (III) Schiff base complex was immobilized on magnetic silica as well as mesoporous silica substrates and characterized by XRD, TEM, FT-IR, AAS, VSM techniques, and in the case of mesoporous silica, it was also identified with N<sub>2</sub> adsorption/desorption and TGA methods. These materials were applied for oxidation of benzyl alcohols and sulfides with hydrogen peroxide as a green oxidant. The effect of catalyst structures was studied in the mentioned reactions. The results showed that using of mesoporous silica in the oxidation of sulfides and benzyl alcohols with hydrogen peroxide in the optimal reaction conditions provided a higher catalytic yield in the same or even less reaction time. The higher catalytic performance of the mesoporous substrate based on the identifications (carried out by N<sub>2</sub> adsorption/desorption technique) can be attributed to the higher surface area of this substrate and the stronger connection of the Schiff base complex of iron (III) to the mesoporous silica (according to leaching test).

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28324.2102>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

<sup>\*</sup> .Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: [rmalakooti@birjand.ac.ir](mailto:rmalakooti@birjand.ac.ir)

**How to cite this article:** Rajaei, M., Malakooti, R., Hadizade, S., & Feghhi, A. (2023). Iron (III)-schiff base immobilized on porous silica and magnetite: a comparison study for oxidation of benzylic alcohols and sulfides. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 59-74. (in Persian)

## کمپلکس باز شیف آهن (III) تثبیت شده بر سیلیکای متخلخل و سیلیکای مغناطیسی:

## یک مطالعه مقایسه‌ای برای اکسایش الکل‌ها و سولفیدهای بنزلی

منا رجائی، ریحانه ملکوتی\*، سمیه هادی زاده، عالیه فقهی

گروه شیمی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۷/۰۳ بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۱۴ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۲۴	کمپلکس باز شیف آهن (III) در بسترهای مغناطیسی سیلیکا و نیز مزوحفره‌ی سیلیکا، تثبیت شد و با تکنیک‌های <i>VSM</i> , <i>AAS</i> , <i>FT-IR</i> , <i>TEM</i> , <i>XRD</i> و در مورد مزوحفره‌ی سیلیکا با تکنیک جذب و واجذب نیتروژن و <i>TGA</i> نیز مورد شناسایی قرار گرفت و جهت اکسایش الکل‌های بنزلی و سولفیدها با آب اکسیژنه به عنوان یک اکسیدکننده‌ی سبز مورد استفاده قرار گرفت. مطالعه‌ی تاثیر ساختار بستر در واکنش‌های ذکر شده نشان داد که استفاده از مزوحفره در اکسایش سولفیدها و الکل‌های بنزلی با آب اکسیژنه در شرایط بهینه، بهره‌ی کاتالیزوری بالاتری در مدت زمان مشابه و یا حتی کمتر ارائه می‌دهد. بهره‌ی کاتالیزوری بیشتر بستر مزوحفره را بر اساس شناسایی‌های انجام شده (تکنیک جذب-واجذب نیتروژن) می‌توان به مساحت سطح بالای این بستر و نیز اتصال قوی‌تر کمپلکس باز شیف آهن (III) به مزوحفره (تست حلال شویی) نسبت داد.
<b>کلمات کلیدی:</b> اکسایش الکل، اکسایش سولفید، اکسید آهن، باز شیف آهن (III)، مزوحفره سیلیکا.	
DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28324.2102">https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28324.2102</a>	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

اکسایش انتخابی الکل‌ها در شیمی آلی سنتزی اهمیت بسیاری دارد زیرا ترکیبات آلدهید و کتون بدست آمده به عنوان مواد اولیه یا حد واسط‌های با ارزش در شیمی، داروسازی و صنایع شیمی کشاورزی کاربرد دارند [۱-۳]. از طرفی بسیاری از مولکول‌های فعال بیولوژیکی و شیمیایی از سولفوکسیدها و سولفون‌ها ساخته شده‌اند. اکسیداسیون سولفیدها یک واکنش اساسی به عنوان یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای تهیه سولفوکسیدها و سولفون‌ها است [۴ و ۵].

بطور معمول اکسایش این ترکیبات بوسیله‌ی اکسیدکننده‌های فلزی گران و خطرناکی مثل معرف‌های کروم (VI)، منگنز (VII)، پراسیدها و مشتقات هالوژن انجام شده است، که مقادیر زیادی آلودگی‌های فلزات سنگین و زیست محیطی بر جای می‌گذارد. لذا اکسایش کاتالیزوری الکل‌ها و سولفیدها با اکسیدان‌های دوست‌دار محیط زیست مثل  $O_2$  و  $H_2O_2$  به علت فواید اقتصادی و زیست محیطی آن‌ها، دارای ارجحیت می‌باشد [۶ و ۷].

تاکنون موارد زیادی از عناصر فلزات واسطه به عنوان کاتالیزور جهت اکسایش الکل‌ها/سولفیدها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱-۱۱] [۸] در این میان، استفاده از ترکیبات آهن بصورت کمپلکس به عنوان کاتالیزور همگن جهت اکسایش این ترکیبات با درصد

تبدیل بالا مرسوم می‌باشد [۱۲-۱۵]، هرچند در بیشتر موارد جداسازی کاتالیزور و استفاده‌ی مجدد از آن یک چالش مهم خواهد بود. با تثبیت کاتالیزورهای همگن بر روی بسترهایی با مساحت سطح بالا مثل سیلیکاهای حفره‌دار (به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن) می‌توان واکنش اکسایش را نه تنها با بهره‌ی بالا، بلکه با قابلیت جداسازی بسیار آسان کاتالیزور نیز انجام داد. از طرفی تثبیت کمپلکس‌ها بر روی بسترهای مغناطیسی به علت قابلیت جداسازی ساده با آهن‌ربا نیز بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۶-۲۴].

در این کار تحقیقاتی، کمپلکس باز شیف آهن (III) تهیه شده و بر روی بستر مزوحفره سیلیکای SBA-15 و سپس بستر مغناطیسی  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  تثبیت گردید و به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن جهت اکسایش الکل‌های بنزلی و سولفیدها با اکسیدان سبز  $\text{H}_2\text{O}_2$  مورد مقایسه قرار گرفت.

## ۲-بخش تجربی (مواد و روش‌ها)

### ۲-۱-مواد

آمونیاک (۲۵٪)، اتانول، متانول، تترائیل اورتوسیلیکات، سالیسیل آلدهید، آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان، آهن (III) نترات-۹، آهن (II) کلرید-۴، آهن (III) کلرید-۶، آب، اولئیک اسید، از شرکت مرک خریداری شده‌اند. در تمام مراحل سنتز از آب دیونیزه استفاده شده است. تمام مواد ذکر شده بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۲-۲-روش سنتز کمپلکس باز شیف آهن (III) و تثبیت آن بر روی بستر $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

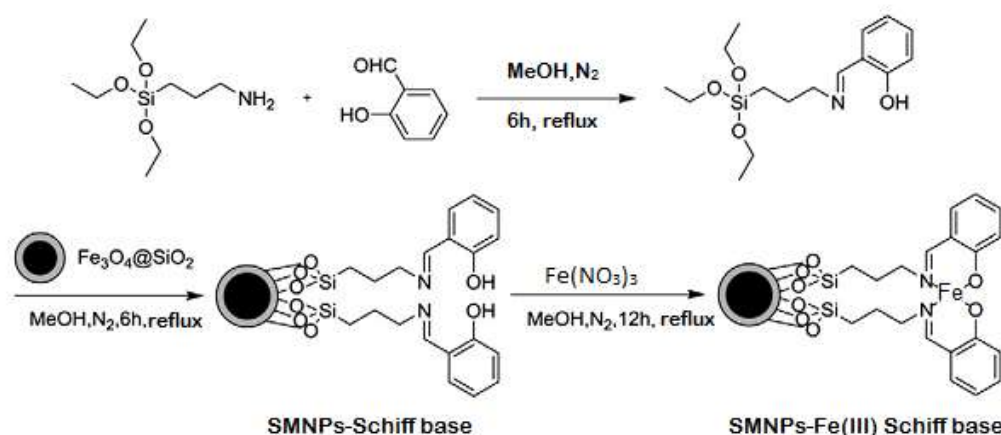
#### ۲-۲-۱-سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4$

ابتدا ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه را داخل یک بالن دو دهانه ریخته، سپس ۴/۸ گرم از آهن (III) کلرید-۶ و ۲ گرم آهن (II) کلرید-۴ آب تحت گاز نیتروژن، به بالن اضافه شد، بعد از حل شدن این دو ماده، مقدار ۰/۸۵ میلی لیتر اولئیک اسید افزوده شد و مخلوط به دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد رسید، سپس ۱۱/۲ میلی لیتر آمونیاک ۲۵٪ به مخلوط واکنش اضافه شده، تحت همین شرایط در مدت ۲/۵ ساعت هم زده شد. آنگاه رسوب توسط آهن‌ربا جدا و چندین دفعه با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو داده شد، در نهایت نانو ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  حاصل گردید [۲۵].

#### ۲-۲-۲-سنتز پوسته سیلیکایی بر روی هسته $\text{Fe}_3\text{O}_4$

۱/۴ گرم از نانو ذرات مغناطیسی بدست آمده از مرحله قبل را در یک بالن دو دهانه ریخته، ۲۸۰ میلی لیتر اتانول مرک و ۷۰ میلی لیتر آب دیونیزه همراه با ۵/۶ میلی لیتر آمونیاک ۲۵٪ درصد به بالن اضافه کرده، پس از هم خوردن جزئی، ۴ میلی لیتر تترائیل اورتو سیلیکات را قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه کرده، سپس مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت یک ساعت هم خورده، آنگاه توسط آهن‌ربا جدا شد و با آب دوبار تقطیر و اتانول، چندین مرتبه شستشو داده شد، نانو ذرات  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  حاصل خشک شد [۲۶].

۲-۲-۳- تثبیت کمپلکس باز شیف آهن(III) بر روی نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا  
 ۵ میلی مول سالیسیل آلدهید و ۵ میلی مول تری آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان را به ۳۰ میلی لیتر متانول خشک اضافه کرده و ۶ ساعت در دمای رفلاکس تحت گاز نیتروژن هم زده شد. سپس ۰/۴ گرم  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده در مرحله قبل را به مخلوط واکنش اضافه کرده، ۶ ساعت در شرایط رفلاکس هم زده شد. ۰/۵ میلی مول  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  را در ۳۰ میلی لیتر متانول خشک حل کرده و به بالن اضافه شده آنگاه ۲۴ ساعت در دمای رفلاکس هم زده شد، و  $\text{Fe}(\text{III})\text{-Schiff base}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  حاصل شد (شمای ۱) [۲۷].



شمای ۱: روش تهیه کمپلکس  $\text{Fe}(\text{III})\text{-Schiff base}$  و تثبیت کمپلکس بر بستر مغناطیسی

### ۲-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف آهن (III) و تثبیت آن بر بستر SBA-15: $\text{Fe}(\text{III})\text{-Schiff base}/\text{SBA-15}$

#### SBA-15 سنتز ۲-۳-۱

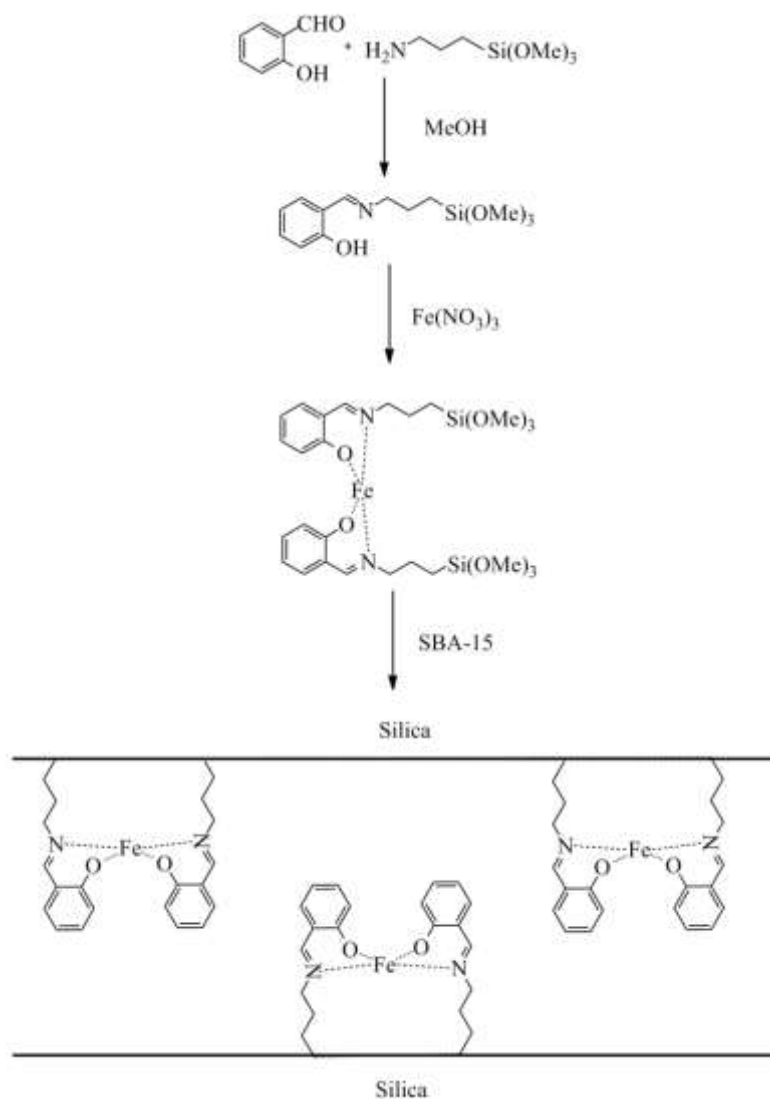
۲ گرم P123، ۱۵ گرم آب، ۶۰ گرم اسید کلریدریک ۲M و ۴/۲۵ گرم TEOS با هم مخلوط شده و در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. سپس در آون برای ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد. رسوب بدست آمده با ۱ لیتر آب دو بار تقطیر شسته شد، پس از خشک شدن در معرض هوا، عملیات تابکاری در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت انجام شد [۲۸].

#### ۲-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف آهن (III) و تثبیت آن بر بستر SBA-15

۱ میلی مول (۰/۱۲ گرم) سالیسیل آلدهید و ۱ میلی مول (۰/۱۸ گرم)  $\text{APTMS}^a$  به مقداری متانول اضافه شد. این محلول به رنگ زرد ظاهر شد که ناشی از تشکیل ایمین حاصل از لیگاند باز شیف می باشد، به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۰/۵ میلی مول (۰/۱۲ گرم) آهن (III) نیترات را به این محلول اضافه کرده و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد، محلول به قرمز تیره تغییر رنگ داد. ۱/۵ گرم SBA-15 فعال شده (در هیدروکلریک اسید ۶ مولار به مدت ۶ ساعت رفلاکس

<sup>a</sup> (3-Aminopropyl)trimethoxysilane

شد، سپس صاف و با مقداری آب مقطر شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در آون خلاء خشک شد) به محلول کمپلکس اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. حلال با استفاده از روتاری در خلاء تبخیر شد، سپس جامد حاصل درون آون در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. محصول بدست آمده با متانول و آب مقطر بطور متوالی شسته شده تا وقتی که زیر صافی کاملاً بیرنگ شد. در نهایت محصول درون آون در ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت خشک شد (شمای ۲).



شمای ۲: روش تهیه کمپلکس Fe(III)-Schiff base و تثبیت کمپلکس در SBA-15

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- شناسایی نانو کاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

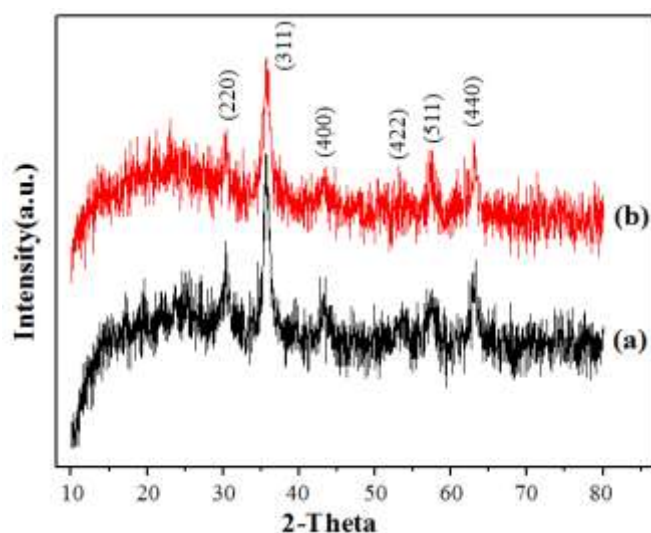
##### ۳-۱-۱- شناسایی بوسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)

به منظور شناسایی فاز کریستالی، الگوی XRD با اشعه‌ای با طول موج (λ=۱/۵۴ °Å) در محدوده ۲θ (۱۰-۸۰°) بر روی ۱-

(a) نانو بستر مغناطیسی (SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و ۱- (b) کاتالیزور نهایی (Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) انجام شده است. الگوی پراش اشعه ایکس به ترتیب از چپ به راست صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) را نشان می‌دهد که مطابق با ساختار مکعبی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> می‌باشد (شماره کارت XRD: ۰۱-۱۱۱۱). پهن بودن پیک‌های XRD در این نمونه، مشخصه بارز اندازه ذرات کوچک نمونه می‌باشد. با توجه به میزان  $2\theta$  می‌توان اندازه تقریبی ذرات را از الگوی پراش اشعه ایکس با استفاده از فرمول شرر معادله محاسبه نمود:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

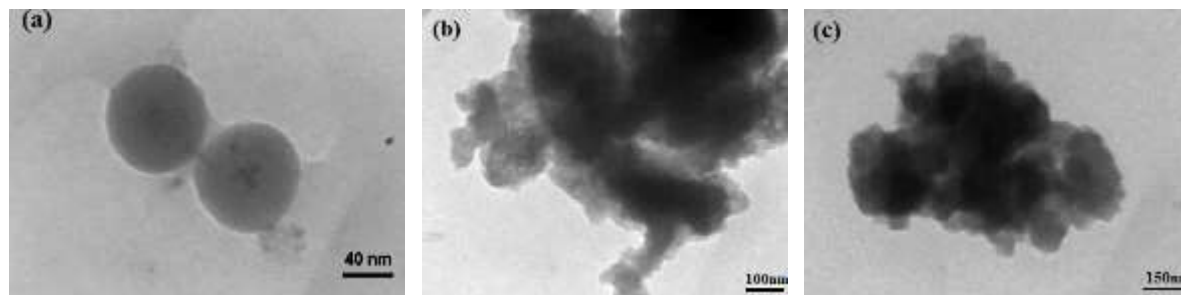
که در فرمول فوق،  $D$  قطر ذرات،  $K$  ثابت شرر،  $\beta$  پهنای پیک در نیمه ارتفاع،  $\theta$  زاویه پراش در محل پیک و  $\lambda$  طول موج پرتو X دستگانه است. با استفاده از پهنای پیک در نیمه ارتفاع شدیدترین انعکاس (۳۱۱)  $2\theta = 35.715^\circ$ ، اندازه ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> حدود ۹/۵ تخمین زده شد. همانطور که در شکل زیر مشاهده می‌شود، با تثبیت کمپلکس آهن (III) بر روی بستر مغناطیسی ساختار کریستالی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> تغییر نکرده است.



شکل ۱: الگوی XRD (a) نانو بستر مغناطیسی (SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و (b) کاتالیزور نهایی (Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

### ۳-۱-۲- شناسایی بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

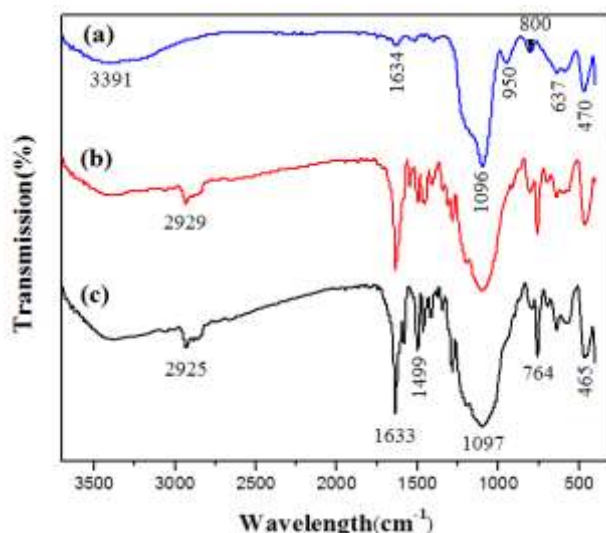
تصاویر TEM نشان دهنده ریخت‌شناسی و اندازه ذرات می‌باشد، همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود شکل ذرات کروی است (شکل ۲)، نانو ذرات مغناطیسی توسط قشر یکنواخت و منظم سیلیکا احاطه شده‌اند و اندازه ذرات برای SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> حدود ۶۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۲: تصاویر TEM (a) نانو بستر مغناطیسی (SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و (b) کاتالیزور نهایی (Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و (c) کاتالیزور بعد از ۵ مرتبه استفاده مجدد

### ۳-۱-۳- شناسایی بوسیله طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)

روش دیگر شناسایی این کمپلکس و بررسی تثبیت آن بر سطح بستر، از طریق بررسی گروه‌های عاملی بوسیله طیف سنجی مادون قرمز می‌باشد. شکل ۳- (a) مربوط به طیف سنجی مادون قرمز بستر SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، ۳- (b) کاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و ۳ (c)، Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> می‌باشد. در طیف مشاهده شده در هر سه نمونه، پیک قوی در محدوده  $cm^{-1}$  (۴۶۰-۴۶۹) به ارتعاش Fe-O در Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نسبت داده می‌شود، همچنین پیک در  $cm^{-1}$  ۶۳۷ می‌تواند ناشی از ارتعاش Fe-N باشد. نوار پهن در طیف SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در ناحیه  $cm^{-1}$  ۳۳۹۱ که مطابق با ارتعاش کششی گروه‌های سیلانول مشاهده می‌شود که در دو نمونه دیگر به علت اتصال کمپلکس باز شیف به سطح بستر، شدت این پیک بسیار کم می‌شود. نوار قوی در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۰۹۶-۱۰۹۸ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si می‌باشد. نوار مربوط به ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si در  $cm^{-1}$  ۷۶۴-۸۰۰ ظاهر می‌شود. همچنین ارتعاش خمشی Si-O در ناحیه  $cm^{-1}$  ۶۴۵-۶۳۷ مشاهده می‌شود. نوار موجود در  $cm^{-1}$  ۹۵۰ مربوط به ارتعاش خمشی Si-OH می‌باشد، که این نوار در طیف بستر به خوبی دیده می‌شود اما در طیف‌های Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بسیار خفیف دیده می‌شود، دلیل آن اتصال باز شیف بر سطح سیلیکا می‌باشد که این اتصال باعث کم شدن OH های آزاد بر روی بستر می‌شود. کاهش در شدت این نوار دلیل بر امکان اتصال باز شیف بر سطح بستر می‌باشد. در طیف بستر در منطقه  $cm^{-1}$  ۱۶۳۴ ارتعاش خمشی حاصل از H-O-H دیده می‌شود که این نوار در طیف‌های کاتالیزور توسط نوار C=N پوشیده می‌شود، نوار C=N نشان دهنده اتصال سیلان به سالیسیل آلدهید و تشکیل لیگاند مورد نظر می‌باشد که در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۶۳۳-۱۶۳۱ دیده می‌شود. در طیف‌های Schiff و Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مورد نظر می‌باشد که در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۴۹۹ ارتعاش کششی C-O می‌باشد، و در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۴۲۱-۱۲۸۱ مربوط به C-H خمشی می‌باشد.

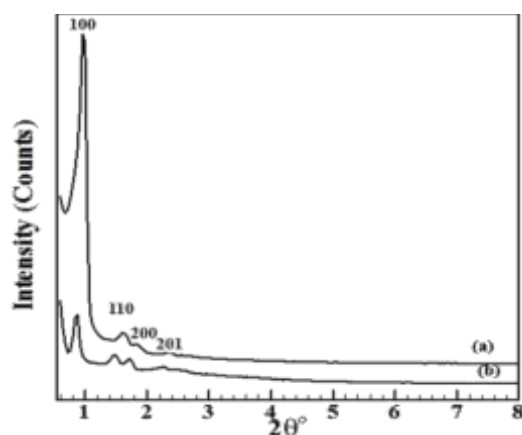


شکل ۳: طیف FT-IR (a)  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (b) Schiff base/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (c) Fe(III)-Schiff base/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

### ۲-۳- شناسایی نانوکاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SBA-15

#### ۱-۲-۳- شناسایی بوسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۴ مربوط به الگوی XRD SBA-15 و Fe(III)-Schiff base/SBA-15 می‌باشد. الگوی XRD مزوحفرات SBA-15 و Fe(III)-Schiff base/SBA-15 که به ترتیب در شکل‌های ۴- (a) و ۴- (b) نمایش داده شده است. در این الگوها، یک پیک شدید و سه پیک ضعیف مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۰۱) می‌باشند که منطبق با نوعی تقارن هگزاگونال هستند. این پیک‌ها در کاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SBA-15 به ترتیب مطابق با مقادیر  $2\theta$  برابر با  $0.96^\circ$ ،  $1.56^\circ$  و  $1.76^\circ$  می‌باشد. بعد از تثبیت کمپلکس باز شیف بر روی سطح SBA-15، هنوز تقارن هگزاگونال باقی مانده است (شکل ۴- (b)). کاهش در شدت پیک (۱۰۰) در این نمونه نسبت به مزوپور اولیه نیز نشان دهنده تثبیت کمپلکس درون حفرات مزوپور است. جابجایی الگوی XRD به سمت  $2\theta$  پایین‌تر در کاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SBA-15، ناشی از انبساط سلول واحد می‌باشد که همچنین مؤید تثبیت شدن کمپلکس Fe(III)-Schiff base در داخل حفرات بستر نیز می‌باشد [۲۹].

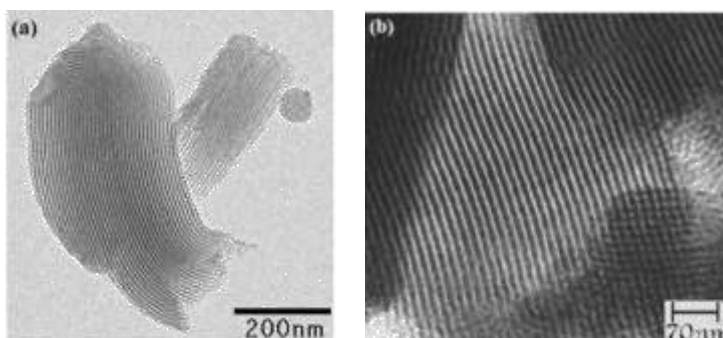


شکل ۴: الگوی XRD (a) SBA-15، (b) Fe(III)-Schiff base/SBA-15



## ۳-۲-۳-۲-۳-۲-۳ شناسایی بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

شکل ۵-۵(a)، تصویر بستر SBA-15 و نیز شکل ۵-۵(b) مربوط به تصویر گرفته شده از نمونه Fe(III)-Schiff base/SBA-15 بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌باشد. تصویر ۵-۵(a) کانال‌های یک بعدی و منظم بستر و تصویر ۵-۵(b) ابقا این کانال‌ها بعد از تثبیت کمپلکس درون حفره‌های SBA-15 را نشان می‌دهد.



شکل ۵: تصویر TEM نمونه (a) SBA-15، (b) Fe(III)-Schiff base/SBA-15

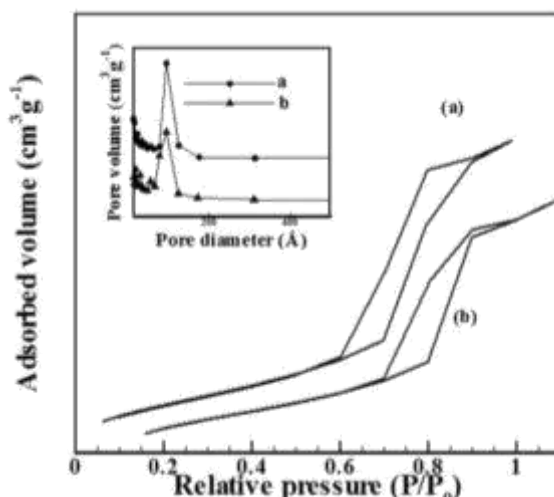
## ۳-۲-۳-۳-۲-۳-۳ شناسایی بوسیله جذب-وا جذب نیتروژن

مساحت سطح تجربی، اغلب با روش آنالیز ایزوترم‌های جذب-وا جذب نیتروژن یا گازهای دیگر و با استفاده از معادله BET به دست می‌آید. شکل ۶ ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن مربوط به SBA-15 و Fe(III)-Schiff base/SBA-15 را نشان می‌دهد. برای هر دو نمونه، بر اساس دسته بندی آیوپاک برای مواد مزوپور، ایزوترم نوع (IV) با حلقه پسماند H1 گزارش شده است. از آنجائی که  $p/p_0$  حدود  $0/6-0/7$  می‌باشد می‌توان نتیجه گرفت هر دو نمونه، مزوپور می‌باشند. همچنین خط قائم منحنی نشان دهنده حفرات هم اندازه می‌باشد [۳۰]. داده‌های مربوطه، در جدول ۱ آورده شده است. مساحت سطح حفره از  $539/5 \text{ m}^2/\text{g}$  در SBA-15 به  $472/4$  در Fe(III)-Schiff base/SBA-15 کاهش یافته است. به علاوه کاهش در حجم حفره بعد از تثبیت کمپلکس نیز مشاهده شده است. این نتایج، تثبیت کمپلکس را درون کانال‌های SBA-15 تصدیق می‌کنند.

جدول ۱: داده‌های حاصل از آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن

Materials	C(M)	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{BJH}}$
SBA-15	-	539.5	1.01
Fe(III)-Schiff-base/SBA-15	0.14	472.4	0.85

خواص مزوپوری کاتالیزور: C(M)، غلظت اولیه گونه فلزی (mmol/g) محاسبه شده از داده‌های ICP;  $S_{\text{BET}}$ ، مساحت سطح ویژه  $(\text{m}^2/\text{g})$ ;  $V_{\text{BJH}}$  (حجم حفره  $(\text{cm}^3/\text{g})$  محاسبه شده از شاخه وا جذب

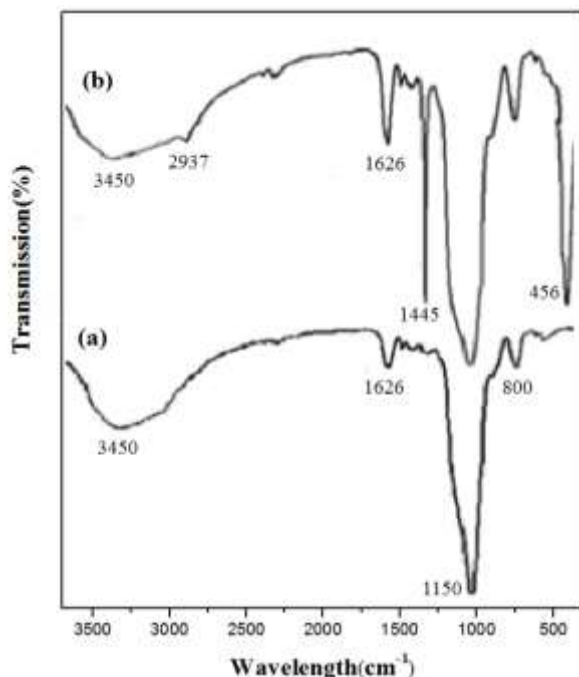


شکل ۶: ایزوترم جذب-واحد نیتروژن (a) SBA-15، (b) Fe(III)-Schiff base/SBA-15

### ۳-۲-۴- شناسایی بوسیله طیف سنجی مادون قرمز (IR)

طیف IR SBA-15 شکل ۷، به خوبی با طیف در مرجع [۳۱] مطابقت می‌کند. طیف مشاهده شده در این دو نمونه، یک نوار پهن در محدوده  $3450 \text{ cm}^{-1}$  که مطابق با ارتعاش کششی گروه‌های سیلانول است مشاهده می‌شود. نوار قوی در محدوده  $1200 - 800 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش متقارن گروه Si-O-Si می‌باشد. نوار مربوط به نوار کششی متقارن گروه Si-O-Si در محدوده  $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. نوار ارتعاشی Si-O در Fe(III)-Schiff base/SBA-15 نسبت به SBA-15 دارای یک جابجایی می‌باشد که مربوط به تثبیت لیگاند باز شیف بر روی بستر می‌باشد، پیک‌های ناشی از ارتعاش کششی N-C و Si-CH<sub>2</sub>-R معمولاً به ترتیب در محدوده  $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  و  $1250 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. اما این پیک‌ها در کاتالیزور مشاهده نمی‌شوند زیرا بوسیله نوار کششی Si-O-Si پوشانده می‌شود. ارتعاش کششی پیوند C=N ایمنی در محدوده  $1626 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده تشکیل لیگاند مورد نظر و حضور ترکیب باز شیف در این کاتالیزور می‌باشد. اما در طیف SBA-15، مربوط به ارتعاش خمشی آب جذب شده است البته نوار ضعیف و نسبتاً پهنی در  $2937 \text{ cm}^{-1}$  نیز قابل تشخیص است که مربوط به ارتعاش کششی گروه CH<sub>2</sub> می‌باشد. سایر اطلاعات حاصل از طیف IR عبارتند از:

IR (KBr pellets,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $1626$  (C=N),  $1597$ ,  $1468$ ,  $1445$  (Ph),  $583$  (Fe-N),  $456$  (Fe-O)



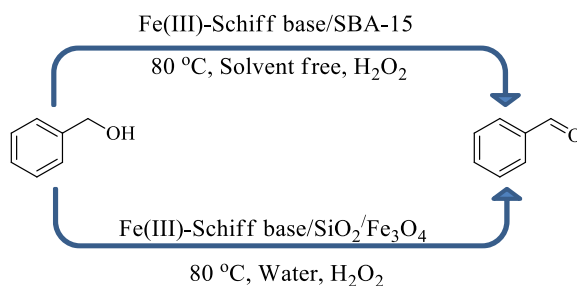
شکل ۷: طیف IR: (a) SBA-15، (b) Fe(III)-Schiff base/SBA-15

### ۳-۳- مقایسه فعالیت کاتالیزوری دو کاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و Fe(III)-Schiff base/SBA-15 در

#### حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در واکنش های اکسایش الکل

فعالیت کاتالیزوری دو کاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و Fe(III)-Schiff base/SBA-15 در واکنش اکسایش انواع الکل های بنزیلیک و در حضور هیدروژن پراکسید انجام شد. لازم به ذکر است که واکنش اکسایش برای هر کدام از کاتالیزورها در شرایط بهینه ذکر شده خودشان انجام و مورد مقایسه قرار گرفت (فایل جانبی). همانطور که می دانیم ترکیبات پروس اگرچه مساحت ویژه بالایی دارند اما گاهی طویل بودن کانال ها از خروج آسان محصولات ممانعت می کند و کاتالیزورهای مغناطیسی نیز با وجودیکه گاهی به هم چسبیدن ذرات آن ها سبب بروز مشکلاتی می گردد، اما بازیابی آسان از مزیت های آن ها محسوب می شود. در واکنش انجام شده، کمپلکس آهن (III) تثبیت شده بر روی بستر SBA-15 فعالیت کاتالیزوری بیشتری از خود نشان می دهد، با در نظر گرفتن مقدار کمتر آهن تثبیت شده بر روی بستر SBA-15 (۰/۴۲ mmol/g) نسبت به بستر مغناطیسی (۰/۵ mmol/g)، این نتیجه حاصل می شود که در این شرایط بستر SBA-15 فعالتر از بستر مغناطیسی عمل کرده است. برای هر دو کاتالیزور، اکسایش الکل ها با استخلاف های الکترون دهنده و کشنده به خوبی انجام شده است (جدول ۲).

جدول ۲: اکسایش الکل‌های مختلف با  $H_2O_2$  در حضور کاتالیزورهای Fe(III)-Schiff و Fe(III)-Schiff base/SBA-15  
base/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>



مورد	ماده اولیه	درصد تبدیل(زمان (h))	
		Fe(III) Schiff base ...	
		... /SBA-15 <sup>a</sup>	... / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
۱		۹۵(۳) <sup>c</sup>	۸۰(۳)
۲		۹۵(۱)	۹۰(۱:۱۵)
۳		۲۰(۶)	۱۰(۱:۲۰)
۴		۷۵(۱) <sup>c</sup>	۲۰(۳)
۵		۹۵(۴)	۹۰(۱۰)
۶		۱۰۰(۱)	۱۰۰(۸)
۷		۷۰(۱)	۵۰(۱:۱۵)
۸		۹۵(۲)	۹۰(۴)
۹		۹۰(۲)	۸۰(۴)
۱۰		۹۰(۴)	۹۵(۱۰) <sup>c</sup>
۱۱		۸۰(۲)	۸۵(۴)
۱۲		۹۰(۳)	۸۰(۱:۲۰)
۱۳		۷۰(۳)	۴۵(۸)

(a) (الف) بازده محصولات با استفاده از TLC در دمای ۸۰ °C و در شرایط بدون حلال تعیین شده است. انتخاب‌پذیری واکنش‌ها ۱۰۰٪ می‌باشد. (ب) واکنش‌ها با نسبت مولی ۱:۲۰۰:۱ برای کاتالیزور:  $H_2O_2$ : ماده اولیه انجام شده‌اند. غلظت آهن موجود در کاتالیزور ۰/۰۱ میلی مول می‌باشد.

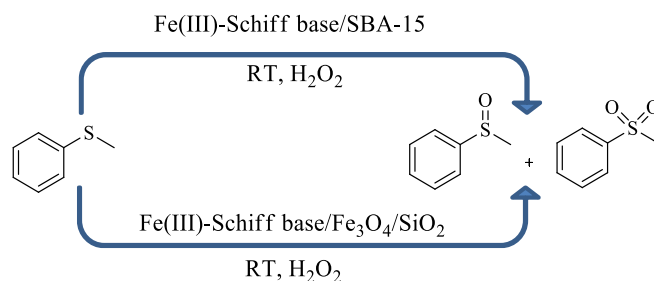
(b) (الف) بازده محصولات با استفاده از TLC در دمای ۸۰ °C تعیین شده و واکنش بصورت هوازی با ۱ میلی لیتر آب انجام شده است. انتخاب‌پذیری واکنش‌ها ۱۰۰٪ می‌باشد. (ب) واکنش‌ها با نسبت مولی ۱:۲۰۰:۱ برای کاتالیزور:  $H_2O_2$ : ماده اولیه انجام شده‌اند. غلظت آهن موجود در کاتالیزور ۰/۰۱ میلی مول می‌باشد. (c) بازده با استفاده از GC تعیین شد.

۳-۴- مقایسه دو کاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SBA-15 و Fe(III)-Schiff base/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> در واکنش اکسایشسولفیدها با حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

فعالیت کاتالیزوری دو کاتالیزور Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و Fe(III)-Schiff base/SBA-15 در واکنش اکسایش انواع سولفیدهای بنزیلیک و در حضور هیدروژن پراکسید انجام شد. لازم به ذکر است که واکنش اکسایش برای هر کدام از کاتالیزورها در شرایط بهینه ذکر شده خودشان انجام و مورد مقایسه قرار گرفت (فایل جانبی).

در اکسایش سولفیدها کاتالیزور با بستر مزوحفره سیلیکا بهتر از کاتالیزور با بستر مغناطیسی عمل کرده است و راندمان‌های بالاتری را در زمان‌های کمتری ارائه داده است (جدول ۳).

جدول ۳: اکسایش سولفیدهای مختلف با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> توسط کاتالیزورهای Fe(III)-Schiff و Fe(III)-Schiff base/SBA-15 و Fe(III)-Schiff base/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>



مورد	سولفید	انتخاب‌پذیری سولفوکسید (%)			
		درصد تبدیل (زمان (h))			
		Fe(III) Schiff base...			
		.../SBA-15 <sup>a</sup>	.../Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	.../SBA-15 <sup>a</sup>	.../Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
۱		۱۰۰(۱:۳۰)	۱۰۰(۴:۱۵)	۹۵	۹۰
۲		۶۰(۲:۳۰)	۳۰(۳:۳۰)	۹۵	۱۰۰
۳		۶۰(۵)	۶۰(۶)	۱۰۰	۹۰
۴		۶۰(۵)	۹۵(۸) <sup>c</sup>	۱۰۰	۹۰
۵		۹۸(۲:۳۰) <sup>c</sup>	۱۰۰(۱:۳۰)	۱۰۰	۹۰
۶		۸۰(۴)	۱۰۰(۶)	۹۰	۹۵

(a) (الف) بازده محصولات با استفاده از TLC در دمای محیط تعیین شده، واکنش در شرایط بدون حلال انجام شده است. مقدار آهن موجود در کاتالیزور، ۰/۰۱ میلی مول می‌باشد. (ب) واکنش‌ها با نسبت مولی ۱:۲۰۰:۱ برای کاتالیزور: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ماده اولیه انجام شده‌اند. (b) (الف) بازده محصولات با استفاده از TLC در دمای محیط تعیین شده، واکنش در شرایط بدون حلال انجام شده است. مقدار آهن موجود در کاتالیزور، ۰/۰۱ میلی مول می‌باشد. (ب) واکنش‌ها با نسبت مولی ۱:۲۰۰:۱ برای کاتالیزور: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ماده اولیه انجام شده‌اند. (c) بازده با استفاده از GC تعیین شد.

#### ۴- نتیجه گیری

کاتالیزورهای ناهمگن Fe(III)-Schiff base/SBA-15 و Fe(III)-Schiff base/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> تهیه شدند و با تکنیک‌های مختلف از جمله XRD، TEM، FT-IR، JCP، TGA و VSM شناسایی شدند. این کاتالیزورها جهت اکسایش الکل‌های بنزیلی و سولفیدها در شرایط بهینه‌ی خودشان مورد مقایسه قرار گرفتند. کاتالیزور مزوحفره به دلیل مساحت سطح بسیار بالاتر و پیوند محکم‌تر کمپلکس آهن (III) با بستر سیلیکا، اکسایش سولفیدها و الکل‌ها و بنزیلی را با بهره‌ی بالاتر و در مدت زمان کمتری کاتالیز کرد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که بستر مزوحفره نسبت به بستر مغناطیسی می‌تواند بهتر عمل کند.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه بیرجند به خاطر حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی خود را ابراز می‌دارند.

#### ۶- مراجع

- [1] Mallat, T., & Baiker, A. (2004). Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts. *Chemical reviews*, 104(6), 3037-3058.
- [2] Najafshirtari, S., Friedel Ortega, K., Douthwaite, M., Pattison, S., Hutchings, G. J., Bondue, C. J., ... & Behrens, M. (2021). A perspective on heterogeneous catalysts for the selective oxidation of alcohols. *Chemistry—A European Journal*, 27(68), 16809-16833.
- [3] Targhan, H., Evans, P., & Bahrami, K. (2021). A review of the role of hydrogen peroxide in organic transformations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 104, 295-332.
- [4] Kupwade, R. V. (2019). A concise review on synthesis of sulfoxides and sulfones with special reference to oxidation of sulfides. *J. Chem. Rev*, 1, 99-113.
- [5] Tong, Q. L., Fan, Z. F., Yang, J. W., Li, Q., Chen, Y. X., Cheng, M. S., & Liu, Y. (2019). The selective oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones with hydrogen peroxide catalyzed by a dendritic phosphomolybdate hybrid. *Catalysts*, 9(10), 791.
- [6] M Heravi, M., Ghalavand, N., & Hashemi, E. (2020). Hydrogen peroxide as a green oxidant for the selective catalytic oxidation of benzylic and heterocyclic alcohols in different media: an overview. *Chemistry*, 2(1), 101-178.
- [7] Noyori, R., Aoki, M., & Sato, K. (2003). Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Chemical Communications*, (16), 1977-1986.
- [8] Védrine, J. C. (2019). Metal oxides in heterogeneous oxidation catalysis: State of the art and challenges for a more sustainable world. *ChemSusChem*, 12(3), 577-588.
- [9] Valange, S., & Védrine, J. C. (2018). General and prospective views on oxidation reactions in heterogeneous catalysis. *Catalysts*, 8(10), 483.

- [10] Huang, A., He, Y., Zhou, Y., Zhou, Y., Yang, Y., Zhang, J., ... & Yang, J. (2019). A review of recent applications of porous metals and metal oxide in energy storage, sensing and catalysis. *Journal of Materials Science*, 54, 949-973.
- [11] Bezaatpour, A., Bozari, N., & Khatami, S. (2019). Green oxidation of sulfides by dioxide molybdenum (VI) schiff base anchored on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in solvent-free condition. *Applied Chemistry*, 14(50), 55-70.
- [12] Peterson, B. M., Herried, M. E., Neve, R. L., & McGaff, R. W. (2014). Oxidation of primary and secondary benzylic alcohols with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide catalyzed by a "helmet" phthalocyaninato iron complex in the absence of added organic solvent. *Dalton Transactions*, 43(48), 17899-17903.
- [13] Neve, R. L., Eidenschink, M. C., Guzei, I. A., Peterson, B. M., Vang, G. M., & McGaff, R. W. (2016). Homogeneous catalytic oxidation of unactivated primary and secondary alcohols employing a versatile "Helmet" phthalocyaninato iron complex catalyst without added organic solvent. *ChemistrySelect*, 1(16), 5182-5186.
- [14] Tan, P., Kwong, H. K., & Lau, T. C. (2015). Catalytic oxidation of water and alcohols by a robust iron (III) complex bearing a cross-bridged cyclam ligand. *Chemical Communications*, 51(61), 12189-12192.
- [15] Rana, J., Sahoo, S. T., & Daw, P. (2021). Homogeneous first-row transition metal catalyst for sustainable hydrogen production and organic transformation from methanol, formic acid, and bio-alcohols. *Tetrahedron*, 99, 132473.
- [16] Geng, L., Zhang, X., Zhang, W., Jia, M., & Liu, G. (2014). Highly dispersed iron oxides on mesoporous carbon for selective oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen. *Chemical Communications*, 50(22), 2965-2967.
- [17] Sahu, D., Silva, A. R., & Das, P. (2015). A novel iron (III)-based heterogeneous catalyst for aqueous oxidation of alcohols using molecular oxygen. *RSC advances*, 5(96), 78553-78560.
- [18] Parmeggiani, C., Matassini, C., & Cardona, F. (2017). A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: new and revised catalysts based on transition metals on solid supports. *Green Chemistry*, 19(9), 2030-2050.
- [19] Cheng, W., Jiang, Y., Li, X., Li, Y., Xu, X., Lin, K., & Wang, Y. (2016). Fabrication and application of magnetic nanoreactor with multiple ultrasmall cores and mesoporous shell in Fenton-like oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 10-18.
- [20] Geng, L., Zheng, B., Wang, X., Zhang, W., Wu, S., Jia, M., ... & Liu, G. (2016). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on carbon serve the dual role of catalyst and magnetically recoverable entity in the aerobic oxidation of alcohols. *ChemCatChem*, 8(4), 805-811.
- [21] Pal, N., & Bhaumik, A. (2015). Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Adv*, 5, 24363-24391.

- [22] Najafishirtari, S., Friedel Ortega, K., Douthwaite, M., Pattison, S., Hutchings, G. J., Bondue, C. J., ... & Behrens, M. (2021). A perspective on heterogeneous catalysts for the selective oxidation of alcohols. *Chemistry—A European Journal*, 27(68), 16809-16833.
- [23] Balali, M., Keypour, H., Bagherzadeh, M., & Alsatat Mousavi, N. (2019). Synthesis of schiff-base molybdenum complex supported on magnetic nanoparticles  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  and their application as recyclable catalyst in oxidation of sulfides to sulfoxides. *Applied Chemistry*, 14(50), 181-192.
- [24] Kargar, H., & Keshanizadeh, N. (2018). Biomimetic oxidation of sulfides with sodium periodate catalyzed by multi-wall carbon nanotubes supported Mn porphyrin. *Applied Chemistry*, 13(46), 281-294.
- [25] Lin, Y. S., & Haynes, C. L. (2009). Synthesis and characterization of biocompatible and size-tunable multifunctional porous silica nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 21(17), 3979-3986.
- [26] Deng, Y., Cai, Y., Sun, Z., Liu, J., Liu, C., Wei, J., ... & Zhao, D. (2010). Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: a highly integrated catalyst system. *Journal of the American Chemical Society*, 132(24), 8466-8473.
- [27] Jin, X., Zhang, K., Sun, J., Wang, J., Dong, Z., & Li, R. (2012). Magnetite nanoparticles immobilized Salen Pd (II) as a green catalyst for Suzuki reaction. *Catalysis Communications*, 26, 199-203.
- [28] Wang, Y. M., Wu, Z. Y., Shi, L. Y., & Zhu, J. H. (2005). Rapid functionalization of mesoporous materials: directly dispersing metal oxides into as-prepared SBA-15 occluded with template. *Advanced Materials*, 17(3), 323-327.
- [29] Bardajee, G. R., Malakooti, R., Jami, F., Parsaei, Z., & Atashin, H. (2012). Covalent anchoring of copper-Schiff base complex into SBA-15 as a heterogeneous catalyst for the synthesis of pyridopyrazine and quinoxaline derivatives. *Catalysis Communications*, 27, 49-53.
- [30] Bardajee, G. R., Malakooti, R., Abtin, I., & Atashin, H. (2013). Palladium Schiff-base complex loaded SBA-15 as a novel nanocatalyst for the synthesis of 2, 3-disubstituted quinoxalines and pyridopyrazine derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, 67-74.
- [31] Oliveira, P., Machado, A., Ramos, A. M., Fonseca, I. M., Braz Fernandes, F. M., Botelho do Rego, A. M., & Vital, J. (2007). A new and easy method for anchoring manganese salen on MCM-41. *Catalysis letters*, 114, 192-197.