



## طراحی، سنتز و شناسایی نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی کامپوزیتی بر پایه پلی اتیلن اکسید و بررسی عملکرد آنها در واکنشهای شیمیایی

دکتر مجتبی عزیزی\*<sup>1</sup>، مهدی پیراسته خمایی<sup>2</sup>، عباس عبدالملکی<sup>3</sup>

1- دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی 16765-3454

2- کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

3- دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

\* ایمیل نویسنده مسئول: [azizi.m\\_58@yahoo.com](mailto:azizi.m_58@yahoo.com)

### خلاصه

در این پروژه نانو کامپوزیتهای هسته/پوسته نوین مغناطیسی سولفونه شده فریت و مس فریت بر پایه پلی اتیلن اکسید با وزنهای مولکولی متفاوت با موفقیت و تحت شرایط ملایم سنتز شدند و به وسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر الکترونی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، جذب و واجذب نیتروژن و ارتعاش مغناطیسی نمونه بطور کامل شناسایی شدند. سپس جهت بررسی های تکمیلی و تحقیقات بیشتر در خصوص کاربردی بودن این کاتالیزگرها در واکنشهای شیمیایی، مقایسه خواص آنها و نیز تاثیر وزن مولکولی پلیمر، این کاتالیزگرها در طیف وسیعی از واکنشهای شیمیایی تک ظرفی چند جزئی هانچ، بیجینلی و نیز واکنشهای اکسیداسیون (الکلها و سولفیدها) استفاده شدند. هر دو کاتالیزگر قادر به انجام واکنشهای مختلف با راندمان بالا و در مدت زمان کوتاه در دمای اتاق بودند و پس از اتمام واکنش به راحتی با استفاده از یک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا شده و پس از شستشو بدون کاهش محسوس خاصیت کاتالیزگری، در واکنشهای بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. از مزایای این پژوهش می توان به استفاده از نانوکاتالیزورهای با قابلیت بازیافت، سازگار با محیط زیست، فاقد فلزات واسطه سمی، ساده بودن روش آزمایش، زمان کوتاه واکنش، بهره بالا، کم هزینه بودن، استفاده از حلال های سبز اشاره نمود که در مجموع از نظر اقتصادی، زیست محیطی و صنعتی در انطباق با اصول شیمی سبز می باشد.

**کلمات کلیدی:** نانو کامپوزیت، پلی اتیلن اکسید، واکنشهای تک ظرفی چند جزئی، واکنشهای اکسیداسیون.



## 1. مقدمه

دانشمندان شیمی همواره به دنبال توسعه و کشف واکنش‌های جدید هستند. در این مسیر، اصول شیمی سبز به عنوان یک راهنمای کلیدی برای کاهش اثرات زیست‌محیطی و افزایش کارایی در فرآیندهای شیمیایی مطرح شده است. شیمی سبز بر طراحی واکنش‌هایی تأکید دارد که از مواد ایمن‌تر و تجدیدپذیر استفاده می‌کنند، پسماندهای مضر را به حداقل می‌رسانند، و نیاز به انرژی کمتر دارند. یکی از اهداف مهم آن، توسعه مسیرهای سنتزی است که کوتاه‌تر، کارآمدتر و اقتصادی‌تر باشند و در عین حال کمترین تأثیر منفی بر محیط زیست را داشته باشند. واکنش‌های تک‌ظرفی چند مرحله‌ای نمونه‌ای بارز از روش‌های سازگار با اصول شیمی سبز هستند، چرا که با کاهش تعداد مراحل واکنش و استفاده بهینه از مواد، هم مصرف انرژی و هم تولید پسماندهای خطرناک را کاهش می‌دهند. از جمله این واکنش‌ها، می‌توان به واکنش‌های آبشاری (تاندوم)، واکنش‌های متوالی و واکنش‌های چند جزئی اشاره کرد که تقریباً تمامی اهداف شیمی سبز را پوشش می‌دهند. این روش‌ها با کاهش مصرف مواد اولیه و حلال‌های سمی، و همچنین ساده‌سازی فرآیندهای سنتزی، به تحقق پایداری بیشتر در علم شیمی کمک می‌کنند [1].

پژوهش در زمینه تهیه و به‌کارگیری کاتالیزورها و نانوکاتالیزورها همواره یکی از موضوعات جذاب و مهم در شیمی سبز بوده است. کاتالیزورها نقش اساسی در تسریع واکنش‌های شیمیایی بدون مصرف شدن در فرآیند دارند و به کاهش استفاده از مواد شیمیایی مضر و صرفه‌جویی در انرژی کمک می‌کنند. نانوکاتالیزورها، به دلیل سطح تماس بالا و خواص منحصر به فرد خود، تأثیر بیشتری در افزایش بازده واکنش‌ها و کاهش پسماندهای شیمیایی دارند. این عوامل با کاهش تولید آلودگی‌های زیست‌محیطی و بهینه‌سازی فرآیندهای سنتزی، دقیقاً با اهداف شیمی سبز هم‌سو هستند. به طور خاص، این نوع کاتالیزورها امکان انجام واکنش‌های کارآمدتر و ایمن‌تر را فراهم می‌کنند، که به توسعه مواد و محصولات شیمیایی بی‌خطر و پایدار منجر می‌شود [2].

پلی‌اتیلن گلیکول‌های با وزن مولکولی بالا که به عنوان پلی‌اتیلن اکسید شناخته می‌شوند، پلیمرهایی بلورین، گرم‌نرم و محلول در آب با فرمول کلی هستند. در وزن‌های مولکولی پایین، گروه‌های انتهایی عمدتاً هیدروکسیل‌اند. پلی‌اتیلن اکسید در طیفی گسترده از وزن‌های مولکولی، از چند کیلو تا چند میلیون دالتون، به صورت تجاری موجود است. به طور قراردادی، پلیمرهای با وزن مولکولی کمتر به عنوان پلی‌اتیلن گلیکول و انواع با وزن‌های بالاتر به نام‌های پلی‌اتیلن اکسید، پلی‌اکسی‌اتیلن و پلی‌اکسیران شناخته می‌شوند. خواص این مواد با تغییر وزن مولکولی متنوع است و از مایعی گرانش در وزن‌های مولکولی پایین تا جامدی مومی شکل در وزن‌های بالاتر متغیر است. در وزن‌های کم (مانند 200، 400 و 600 دالتون)، پلی‌اتیلن گلیکول به صورت مایع شفاف و گرانش است، در حالی که در وزن‌های بیشتر، به صورت پودر سفید (1500 و 4000 دالتون) و گاهی به شکل فلس‌های سفید مایل به کرم (4000 یا 6000 دالتون) ظاهر می‌شود. ساختار زنجیره‌ای این پلیمرها و گروه‌های هیدروکسیل انتهایی، امکان اتصال آنها به نانوذرات مغناطیسی مانند نانوذرات اکسید آهن (II, III) و گروه‌های عاملی دیگر را فراهم می‌کند. این ترکیبات، به دلیل شباهت با اثرهای تاجی، می‌توانند ترکیباتی را در واکنش‌ها احاطه کرده و سرعت واکنش را افزایش دهند. پلی‌اتیلن اکسید با محیط زیست سازگار بوده و از دیگر ویژگی‌های مهم آن می‌توان به غیرسمی بودن، قیمت مناسب، غیر فرار بودن، قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری، بازیافت، استفاده مجدد و توانایی حلال‌پوشی بالا که منجر به افزایش بازده می‌شود، اشاره کرد [3].



طی چند دهه گذشته، اصلاح سطوح انواع پلیمرها به منظور استفاده در حوزه‌های گوناگون از مهندسی مواد تا علوم زیستی به طور گسترده مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است. با وجود گوناگونی پلیمرها، پژوهش‌های محدودتری روی ذراتی با ساختار برس‌مانند، موسوم به "برس پلیمری"<sup>1</sup>، انجام شده است. این ذرات شامل یک هسته مرکزی و زنجیره‌های پلیمری متراکم هستند که مانند برس، هسته را در بر گرفته‌اند و به وسیله پیوندهای کووالانسی به آن متصل می‌شوند. هسته این ساختارها از مواد آلی، معدنی یا فلزی مختلف با اندازه‌های متنوع از نانومتری تا میکرومتری تشکیل می‌شود و از قابلیت طراحی برای کاربردهای خاص برخوردار است که به ترکیب خواص هسته و پوسته برس‌مانند اجازه عملکرد ویژه‌ای می‌دهد. در این پژوهش، برای تولید این نوع ذرات، ابتدا گروه‌های عاملی الفینی بر سطح هسته ایجاد و سپس زنجیره‌های پلیمری برس‌مانند از طریق فرآیند پلیمریزاسیون به‌طور کنترل‌شده رشد داده می‌شوند.

استفاده از روش‌های جدید پلیمریزاسیون کنترل‌شده مانند ATRP، NMRP و RAFT امکان ساخت برس‌های پلیمری متراکم بر سطوح متنوعی از جمله نقاط کوانتومی، نانولوله‌های کربنی، نانوذرات سیلیکا و طلا را فراهم کرده است. اخیراً، پلیمرهای برس‌دار با گروه‌های فعال اسید سولفونیک به‌ویژه در کاتالیز واکنش‌های سبز توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند. این پلیمرها به دلیل ساختار برس‌مانند و پراکندگی بالا در محیط واکنش، دارای فعالیت کاتالیزگری قابل توجهی هستند و در بسیاری از واکنش‌های آلی نقش مؤثری ایفا می‌کنند. به دلیل بازده بالا، پایداری و قابلیت بازیافت عالی، این کاتالیزورها انتخابی مطلوب برای سنتزهای سبز به‌شمار می‌آیند. به طور خاص، طراحی این کاتالیزگرهای اسیدی با مقاومت در برابر آب، امکان انجام واکنش‌ها در شرایط آبی را نیز فراهم می‌کند که با اصول شیمی سبز همخوانی دارد و می‌تواند در بهبود کارایی سنتزهای دارویی و زیستی نقش مهمی داشته باشد [4].

واکنش‌های چندجزئی (MCRs)<sup>2</sup> نوعی واکنش‌های همگرا هستند که در آن‌ها سه یا چند ماده اولیه با یکدیگر واکنش داده و محصولی واحد تشکیل می‌دهند. در این واکنش‌ها، به‌طور کلی تمامی یا بیشتر اتم‌ها به محصول نهایی منتقل می‌شوند. محصول نهایی این واکنش‌ها از طریق زنجیره‌ای از واکنش‌های اولیه و به‌دنبال آن تعادل‌های مختلفی که در نهایت به یک مرحله برگشت‌ناپذیر ختم می‌شود، حاصل می‌شود. از ویژگی‌های کلیدی این واکنش‌ها آن است که باید به‌گونه‌ای تنظیم شوند که تمام واکنش‌های متعادل‌شده به سمت محصول اصلی پیش بروند و محصولات جانبی ایجاد نشود. نتیجه نهایی به شرایط واکنش مانند حلال، دما، کاتالیزگر، غلظت، نوع مواد اولیه و گروه‌های عاملی وابسته است. چنین ملاحظاتی برای طراحی و کشف واکنش‌های چندجزئی جدید اهمیت بسیاری دارند. به‌کارگیری واکنش‌های چندجزئی یکی از روش‌های مهم و در حال توسعه برای سنتز ترکیبات هتروسیکل به‌شمار می‌رود.

یکی از مزیت‌های واکنش‌های چندجزئی، انجام آن‌ها در یک ظرف واحد است که سبب کاهش مصرف مواد شیمیایی و حلال‌ها، کاهش هزینه‌ها، کاهش تولید مواد زائد و آلودگی‌های زیست‌محیطی و نیز صرف انرژی و نیروی کار کمتر در مقایسه با واکنش‌های چند مرحله‌ای می‌شود. از آنجا که در هر مرحله ترکیبات حد واسط جدا نمی‌شوند، کار با مواد سمی، حساس و ناپایدار آسان‌تر است، زیرا این واسطه‌ها در محیط واکنش تشکیل شده و بلافاصله مصرف می‌شوند. این موضوع به کاهش مراحل خالص‌سازی و افزایش بازده واکنش کمک می‌کند. از دیگر مزایای این واکنش‌ها، قابلیت تولید ساختارهای پیچیده طی فرآیند واکنش است. به عبارت دیگر، واکنش‌های چندجزئی از نظر ساختاری بهره‌وری بالایی دارند و سنتز ترکیبات پیچیده را از مولکول‌های ساده ممکن می‌سازند. همچنین، در مقایسه با واکنش‌های چندمرحله‌ای، افزایش تعداد پیوندهای

<sup>1</sup> Brush Polymer

<sup>2</sup> Multicomponent Reactions



تشکیل شده و بهبود اقتصاد اتمی (نسبت جرم مولکولی محصول به مجموع جرم‌های مولکولی مواد اولیه) از دیگر ویژگی‌های این نوع واکنش‌ها به شمار می‌رود [5].

در سالهای اخیر، استفاده از نانوکاتالیزگرهای کامپوزیتی هتروژن بعلاوه خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد در سنتز ترکیبات آلی کاربردهای فراوانی پیدا کرده است و اهمیت آنها در شیمی سبز به علت سازگاری زیست محیطی و قابلیت بازیابی کاتالیزگر و نیز سهولت عمل و جداسازی محصولات واکنش مورد توجه محققان می‌باشد. در این پروژه، از پلی اتیلن اکسید در سیستم کامپوزیتی مغناطیسی فریت و مس فریت استفاده شد که تحت این شرایط به کاتالیزگری هتروژن و نامحلول در آب تبدیل شده و در عین حال خصوصیات قطبی و عملکردهای مناسب خود را نیز دارد و باعث افزایش راندمان واکنش و کاهش مدت زمان انجام واکنش می‌شود. بعلاوه این سیستم کاتالیزگری دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی می‌باشد. در مرحله بعد از این سیستم کامپوزیتی جهت انجام واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. تاکنون گزارشات زیادی در رابطه با نانوکاتالیزگرهای هتروژن جهت بهبود بیشتر خواص و نیز بهینه سازی و اصلاح روشهای قبلی ارائه شده است که بیانگر اهمیت فراوان این کاتالیزگرها و لزوم تحقیقات بیشتر می‌باشد. در این راستا، علی‌رغم ارائه روشهای گوناگون، هنوز ارائه روشهای نوین، کم هزینه، سازگار با محیط زیست و نیز کارآمدتر از نظر راندمان واکنش و زمان از اهمیت خاصی می‌باشد. در نتیجه به یک سیستم کاتالیزگری نیاز است که نه تنها گزینش پذیری بالایی داشته باشد، بلکه جداسازی و بازیابی آن نیز ساده باشد. این اهداف بوسیله نانوکاتالیزگرهای هیبریدی، کامپوزیتی و مغناطیسی محقق می‌گردد.

## 2. واکنش‌های انجام شده با نانوکاتالیزگرهای سنتز شده

1) واکنش هانچ برای نخستین بار در سال 1882 کشف شد و به عنوان یک واکنش چهار جزئی شامل دو  $\beta$ -کتواستر، یک آلدهید و یک منبع آمونیاک معرفی شد که منجر به سنتز 1,4-دی‌هیدروپیریدین‌ها (DHPs-1,4) می‌شود. این واکنش با هر دو نوع آلدهیدهای آروماتیک و آلیفاتیک به خوبی انجام می‌شود. منابع آمونیاک متنوعی نظیر استات آمونیوم، بی‌کربنات آمونیوم و هیدروکسید آمونیوم می‌توانند در این واکنش به کار روند. همچنین  $\beta$ -کتواسترها و مشتقات مختلفی همچون دی‌استون، اتیل استواستات و دیمدون به عنوان اجزای اولیه قابل استفاده هستند. بسته به نوع واکنش، دو  $\beta$ -کتواستر ممکن است یکسان یا متفاوت باشند. خواص دارویی برجسته 1,4-DHPها منجر به استفاده گسترده از واکنش هانچ در سنتز داروها شده است، به طوری که برخی از مشتقات آن نظیر نیتروندیپین، آملودیپین و فلودیپین به عنوان آنتاگونیست‌های کلسیم در درمان بیماری‌های قلبی و فشار خون بالا به کار رفته‌اند. افزون بر این، برخی از مشتقات 1,4-DHP دارای ویژگی‌های ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدانی و ضد التهابی هستند که موفقیت و کارایی این واکنش را در حوزه تحقیقات و کاربردهای دارویی برجسته کرده است [5].

2) واکنش بیجینلی یک واکنش سه‌جزئی است که برای نخستین بار در سال ۱۸۹۳ معرفی شد و به عنوان یک روش مهم برای سنتز 2,4-دی‌هیدروپیریمیدین-اون‌ها (یا تیون‌ها) شناخته می‌شود. این ترکیبات دارای ویژگی‌های دارویی متنوعی



هستند. در این واکنش، تراکم یک آلدهید، یک بتا-کتو استر، و یک اوره یا تیوره صورت می‌گیرد که اغلب به کمک کاتالیزورهای اسیدی قوی انجام می‌شود. با وجود چالش‌های اولیه از جمله بازده پایین با آلدهیدهای جایگزین و آلیفاتیک، شرایط سخت واکنش و زمان‌های طولانی، پیشرفت‌های اخیر به‌کارگیری کاتالیزورهای ناهمگن و استفاده از مایعات یونی را برای بهبود کارایی واکنش امکان‌پذیر ساخته است. محصولات حاصل از واکنش بیجینیلی، 4، 3-دی‌هیدروپیریمیدین-2-اون‌ها (یا تیون‌ها)، در حوزه‌های گوناگون دارویی نظیر درمان‌های ضد تومور، ضد فشار خون، ضد تیروئید، ضد HIV و ضد سرطان کاربرد دارند [6].

3) واکنش سه جزئی سنتز 2-آمینو-4-پیران بوسیله نانوکاتالیزگر  $Fe_3O_4/PEO-OSO_3H$  انجام گرفت. این واکنش واکنش سه جزئی بین مالونونیتریل (1 میلی مول)، مشتقات بنزآلدهید (1 میلی مول) و اتیل استوات (1 میلی مول) به عنوان واکنش انجام شد و آزمایشات به منظور دستیابی به شرایط بهینه روی آن انجام گرفت. برای بررسی قابلیت کاتالیزگری و همچنین تعیین مقدار بهینه کاتالیزگر، واکنش مدل در دمای اتاق و در حلال اتانول در حضور مقادیر متفاوت کاتالیزگر انجام شد. ابتدا واکنش در غیاب کاتالیزگر صورت پذیرفت و بهره واکنش محاسبه گردید. سپس مقادیر 5 میلی‌گرم، 7 میلی‌گرم، 8 میلی‌گرم و 8 میلی‌گرم در واکنش اعمال شد و بهره واکنش محاسبه گردید (جدول 3-17). همان‌طور که مشاهده گردید با اعمال کاتالیزگر واکنش در زمان کوتاه‌تر بهره بالاتر می‌دهد. بهترین بازده و کوتاه‌ترین زمان مربوط به مقادیر 8 میلی‌گرم از کاتالیزگر می‌باشد. با افزایش مقدار کاتالیزگر تغییری در بهره و زمان واکنش مشاهده نشد [7].

4) در این پژوهش، اکسیداسیون انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها به عنوان یک واکنش مهم در سنتز آلی مورد بررسی قرار گرفت. سولفوکسیدها به دلیل کاربردهای گسترده در شیمی دارویی و متابولیسم داروها از اهمیت بالایی برخوردارند و روش‌های نوین برای اکسیداسیون سولفیدها به این ترکیبات مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه، به جای استفاده از معرف‌های سمی و شرایط واکنش سخت، از کمپلکس اوره-هیدروژن پراکسید<sup>1</sup> (UHP) به عنوان یک اکسیدکننده سبز و سازگار با محیط زیست استفاده شده است. این اکسنده به دلیل دارا بودن حالت جامد و راحتی کار کردن، جایگزین مناسبی برای پراکسید هیدروژن در واکنش‌های اکسیداسیونی به شمار می‌آید. این روش جدید که با شرایط واکنش ملایم انجام می‌شود، زمان واکنش را کوتاه کرده و بازده خوبی از سولفوکسیدها ارائه می‌دهد [3].

## 2.1 کاربرد محصولات سنتز شده تحت سیستم کاتالیزگری فریت و مس-فریت

1- محصولات واکنش هانچ مانند پلی‌هیدروکینولین‌ها نیز به دلیل خواص بیولوژیکی و دارویی متنوع، اهمیت ویژه‌ای دارند. این ترکیبات به عنوان ترکیبات فعال در داروهای کاهش‌دهنده فشار خون به کار می‌روند و نقش مؤثری در بهبود عملکرد قلبی-عروقی دارند. علاوه بر این، دی‌هیدروپیریدین‌ها به‌عنوان عوامل ضدافسردگی، ضدالتهاب و محافظت‌کننده عصبی شناخته شده‌اند و در مواردی نیز خواص آنتی‌اکسیدانی از خود نشان داده‌اند که می‌تواند در جلوگیری از آسیب‌های

<sup>1</sup> Urea hydrogen peroxide



سلولی نقش مؤثری داشته باشد. این ترکیبات به دلیل قابلیت تولید ساده و بازدهی بالا، به‌عنوان یکی از بهترین گزینه‌ها برای ساخت داروهای درمانی شناخته می‌شوند. بنابراین، محصولات واکنش هانچ با ارائه اثرات چندگانه زیستی و امکان به‌کارگیری در درمان‌های مختلف، جایگاه برجسته‌ای در شیمی دارویی و توسعه داروهای جدید دارند [5].

2- محصولات واکنش بیجینلی، به‌ویژه دی‌هیدروپیپریمیدینون‌ها، به دلیل خواص دارویی قابل توجهشان در شیمی دارویی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات دارای اثرات بیولوژیکی گسترده‌ای از جمله فعالیت‌های ضدباکتری، ضدویروس، ضدسرطان، و ضدالتهاب هستند و همچنین توانایی بالایی در مهار رشد سلول‌های سرطانی از خود نشان داده‌اند. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که برخی از مشتقات بیجینلی دارای اثرات ضدقارچ و محافظت‌کننده عصبی نیز می‌باشند. از دیگر مزایای این محصولات، پایداری بالا و تنوع ساختاری قابل دستیابی است که امکان اصلاح و بهینه‌سازی ویژگی‌های درمانی را فراهم می‌سازد. به‌علاوه، این ترکیبات به دلیل توانایی‌شان در برهم‌کنش با آنزیم‌ها و پروتئین‌های کلیدی، نقش مهمی در طراحی داروهای جدید ایفا می‌کنند. به همین دلایل، دی‌هیدروپیپریمیدینون‌ها یکی از پایه‌های اصلی سنتز داروهای با کارایی بالا و سمیت پایین محسوب می‌شوند [6].

3- ۲-آمینو-۴-پیران‌ها به دلیل خواص بیولوژیکی و تنوع اثرات دارویی خود، به یکی از ترکیبات ارزشمند در شیمی دارویی تبدیل شده‌اند. این ترکیبات به واسطه ساختار شیمیایی منحصربه‌فردشان، فعالیت‌های مهمی از جمله خاصیت ضدباکتری، ضدویروس، ضدسرطان و ضدالتهاب دارند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که برخی از مشتقات ۲-آمینو-۴-پیران می‌توانند به‌عنوان مهارکننده آنزیم‌های کلیدی در رشد سلولی مورد استفاده قرار گیرند، به‌ویژه در درمان سرطان و کاهش عوارض ناشی از آن. همچنین، اثرات حفاظتی این ترکیبات بر روی سیستم عصبی و خاصیت ضدتشنجی آن‌ها، پتانسیل کاربرد آن‌ها را در درمان اختلالات عصبی افزایش داده است. تولید ساده، پایداری بالا و امکان تولید مشتقات متنوع از این ترکیبات، موجب شده است که ۲-آمینو-۴-پیران‌ها به گزینه‌ای مناسب برای طراحی داروهای جدید و چندکاره تبدیل شوند و در توسعه درمان‌های جدید کاربرد فراوانی داشته باشند [7].

4- ترکیبات آلی گوگرد دار دارای اهمیت تجاری بوده و به دلیل داشتن اتم گوگرد در ساختار خود خواص بیولوژیکی بسیاری دارند و در دارو سازی اهمیت فراوانی دارند. به علت کاربرد فراوان این دسته از ترکیبات، روش‌های سنتزی و مصرف این گروه‌ها در حال گسترش و پیشرفت می‌باشد. شیمی غنی سولفوکسیدها، از آنها معرف‌های بسیاری مفیدی در سنتزهای آلی ساخته است. کاربرد فراوان این دسته از ترکیبات در سنتزهای آلی باعث تحقیقات فراوان جهت روش‌های جدید در زمینه سنتز آنها شده است. سولفوکسیدهای آلی حد واسطه‌های سنتزی مفیدی در ساختار مولکول‌های شیمیایی مختلف و مواد بیولوژیکی فعال هستند. آنها همچنین نقش مهمی را به عنوان عوامل درمانی مانند داروهای زخم معده، ضد باکتری و ضد قارچ و، ضد سرطان و آنتی بیوتیک‌ها ایفا می‌کنند [3].

### 3. شناسایی کاتالیزورها و محصولات واکنش‌های شیمیایی

#### 3.1 بررسی ساختار نانو کاتالیزگر مغناطیسی $Fe_3O_4@PEO-SO_3H$

3.1.1 در این پژوهش، یک نانو کاتالیزگر مغناطیسی جدید با قابلیت بازیافت طراحی، سنتز و بررسی شد. این نانوکامپوزیت



به منظور شناسایی و تأیید ساختار، با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، تجزیه و تحلیل اشعه ایکس پراکنده انرژی (EDX)، مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [5].

### 3.2 بررسی ساختار نانو کاتالیزگر مغناطیسی $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEO-OSO}_3\text{H}$

3.2.1 نانو کاتالیزگر تهیه شده با استفاده از روش‌های متداول مورد شناسایی قرار گرفت. این روش‌ها شامل طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX)، نقشه‌برداری عنصری، و داده‌های مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بودند. همچنین، مطالعاتی با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) بر روی این نانو کاتالیزگر انجام شد [6].

### 4 روش سنتز نانو کاتالیزگرها

#### 4.1 سنتز نانو کاتالیزگر ناهمگن مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEO}$ عامل دار شده با گروه سولفونیک اسید ( $\text{SO}_3\text{H}$ )

##### 4.1.1 روش سنتز نانو ذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEO}$

نانو کاتالیزگر مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEO}$  با استفاده از روش هم رسوبی درجا، طبق روش زیر سنتز شد. ابتدا مقدار 2/4 گرم آهن (III) کلراید و 3 گرم آهن (II) کلراید پنج آبه را در 100 میلی لیتر آب دی یونیزه شده حل می‌کنیم. سپس 0/8 گرم پلی اتیلن اکسید با وزن مولکولی 900000 را در 10 میلی لیتر آمونیاک آبی در دمای 30 درجه سانتی گراد در بالن ته گرد سه دهانه حل می‌کنیم. سپس به صورت قطره قطره مخلوط آهن (III) کلراید و آهن (II) کلراید پنج آبه را به محلول آمونیاکی حاوی پلی اتیلن اکسید 900000 را در دمای 30 درجه سانتی گراد به مدت 150 دقیقه اضافه می‌کنیم. سپس بعد از گذشت مدت زمان ذکر شده رسوب سیاه رنگ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEO}$  بدست می‌آید. ماده بدست آمده را چندین بار با آب دیونیزه شده شستشو می‌دهیم تا pH ترکیب به 7 برسد. در انتها ترکیب را در آون تحت دمای 80 درجه سانتی گراد قرار می‌دهیم تا خشک شود [5].

##### 4.1.2 عامل دار کردن نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEO}$ با گروه سولفونیک اسید ( $\text{SO}_3\text{H}$ )

در یک بالن 500 میلی لیتری 2 دهانه از یک دهانه به قیف چکاننده و از دهانه دیگر به گازشور جهت خارج کردن گاز هیدروژن کلراید مجهز می‌باشد. ابتدا مقدار 2 گرم  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEO}$  را در 75 میلی لیتر دی کلرومتان می‌ریزیم و به مدت 10 دقیقه در حمام فراصوت قرار می‌دهیم. سپس در قیف چکاننده مقدار 1 میلی لیتر کلروسولفونیک اسید و 20 میلی لیتر دی کلرومتان می‌ریزیم و دمای واکنش را به صفر درجه سانتی گراد می‌رسانیم. سپس قطره قطره محلول کلروسولفونیک اسید را در طی مدت زمان 30 دقیقه به داخل بالن ریخته و گاز هیدروژن کلراید را از مخلوط واکنش جدا می‌کنیم. بعد از کامل شدن فرایند، حلال دی کلرومتان در دمای اتاق به کمک دستگاه خلاء چرخان خارج شده و نانو کاتالیزگر مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEO-OSO}_3\text{H}$  را با استفاده از آهنربا از مخلوط واکنش خارج می‌کنیم و در نهایت در آون تحت دمای 60 درجه سانتی گراد خشک می‌کنیم [5].



4.2 روش سنتز نانو کاتالیزگرهای ناهمگن مغناطیسی  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEG}$  و  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEO}$  عامل‌دار شده با گروه سولفونیک اسید ( $\text{SO}_3\text{H}$ )

#### 4.2.1 سنتز نانوذرات مغناطیسی $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

در یک بشر 50 میلی لیتر آب مقطر را با  $3/34$  گرم  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  مخلوط کرده و در یک بشر دیگر 25 میلی لیتر آب مقطر را با 1 گرم  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  مخلوط کرده و سپس دو بشر را باهم ترکیب کرده مخلوط سبز قهوه‌ای رنگ ایجاد می‌گردد. در یک ظرف 2 گرم از  $\text{NaOH}$  را با 50 میلی لیتر آب مقطر حل کرده و مخلوط های تولید شده را در داخل یک بالن ریخته و توسط مگنت به هم‌زده شد و هم‌زمان طی 30 دقیقه محلول سود قطره قطره اضافه شد تا pH محلول به 11 برسد سپس به مدت 2 ساعت در اولتراسونیک قرار داده شد. سپس مخلوط در دمای اتاق سرد شد و ذرات مغناطیسی ای که تشکیل شده بودند به وسیله آهنربا جدا شدند. سپس ذرات را چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد و کاتالیزگر به مدت 12 ساعت در آن در دمای 80 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس کاتالیزگر در هاون ساییده شد و کوره در دمای 700 درجه سانتی‌گراد با شیب  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  به مدت 5 ساعت قرار داده شد و سپس تا دمای محیط سرد شد [6].

#### 4.2.2 سنتز نانو ذرات مغناطیسی $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEO}$

مقدار 0/8 گرم از  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  را در 10 میلی لیتر آب مقطر مخلوط کرده و مجدداً در اولتراسونیک طی چند مرحله آب مقطر اضافه شده تا به مجموع 100 میلی لیتر برسد، سپس 1 گرم پلی اتیلن اکساید اضافه شد و طی 2 ساعت در دمای 80 درجه سانتی‌گراد به شدت هم زده شد. ماده بدست آمده را چندین بار با آب دیونیزه شده شستشو می‌دهیم تا pH ترکیب به 7 برسد. در انتها ترکیب را در آن تحت دمای 80 درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم تا خشک شود [6].

#### 4.2.3 سنتز نانوذرات مغناطیسی $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEG}$

مقدار 0/8 گرم از  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  را با 40 میلی لیتر از پلی اتیلن گلیکول در 60 میلی لیتر آب مقطر به مدت 1 ساعت در اولتراسونیک قرار داده شد. ماده بدست آمده را چندین بار با آب دیونیزه شده شستشو می‌دهیم تا pH ترکیب به 7 برسد. در انتها ترکیب را در آن تحت دمای 80 درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم تا خشک شود [6].

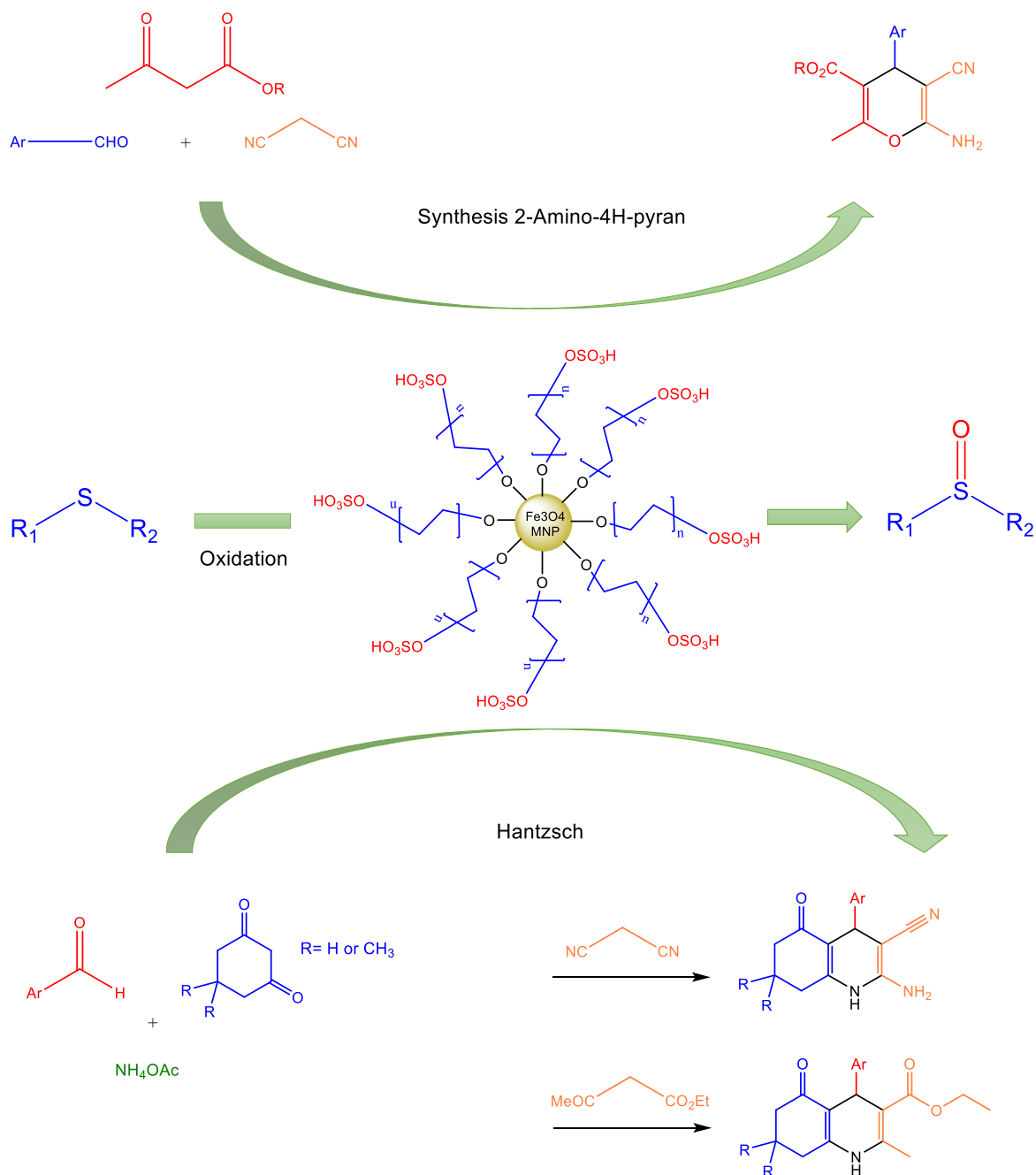
#### 4.2.4 عامل‌دار کردن $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEO}$ و $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEG}$ با گروه سولفونیک اسید ( $\text{SO}_3\text{H}$ )

در یک بالن 500 میلی لیتری 2 دهانه، که یک دهانه آن به قیف چکاننده و دهانه دیگر به گازشور جهت خارج کردن گاز هیدروژن کلراید مجهز می‌باشد. ابتدا مقدار 2 گرم  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEG}$  و یا  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEO}$  را در 75 میلی لیتر دی کلرومتان می‌ریزیم و به مدت 10 دقیقه در حمام فراصوت قرار می‌دهیم. سپس در قیف چکاننده مقدار 1 میلی لیتر کلروسولفونیک اسید و 20 میلی لیتر دی کلرومتان می‌ریزیم و دمای واکنش را به صفر درجه سانتی‌گراد می‌رسانیم. سپس قطره قطره محلول کلروسولفونیک اسید را در طی مدت زمان 30 دقیقه به داخل بالن ریخته و گاز هیدروژن کلراید را از مخلوط واکنش جدا می‌کنیم. بعد از کامل شدن فرایند، حلال دی کلرومتان در دمای اتاق به کمک دستگاه خلاء چرخان





خارج شده و نانو کاتالیزگر مغناطیسی  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEO-SO}_3\text{H}$  را با استفاده از آهنربا از مخلوط واکنش خارج می‌کنیم و در نهایت در آون تحت دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک می‌کنیم. همچنین بررسی ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از تکنیک  $\text{FT-IR}$ ,  $\text{SEM}$ ,  $\text{EDX}$  و  $\text{XRD}$  مورد بررسی قرار گرفت [6].



شکل 1-1. شمای کلی واکنش‌های انجام شده با نانو کاتالیزگر  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEO-OSO}_3\text{H}$

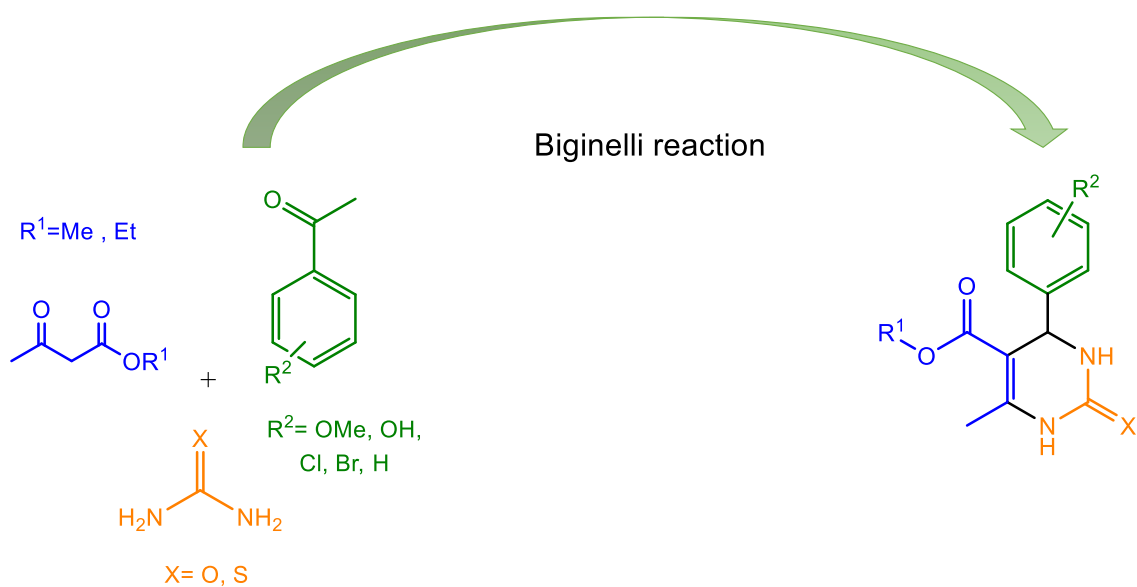
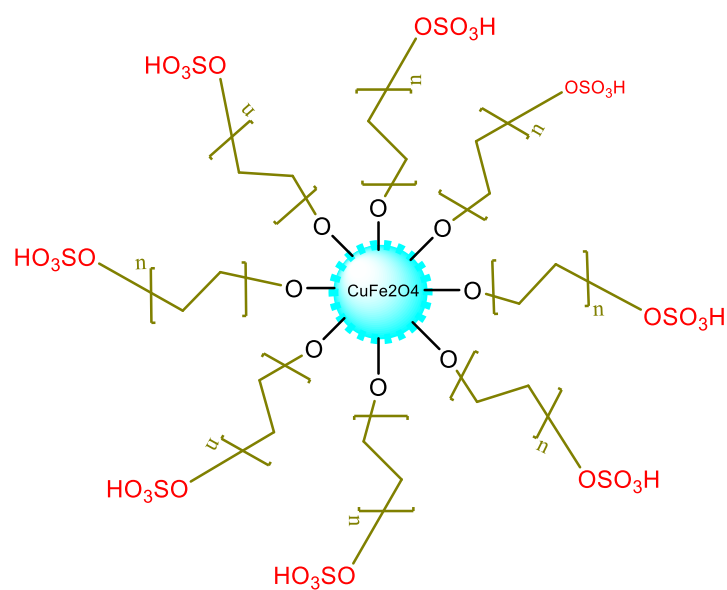


3rd International Congress for  
**Chemical Engineering and  
Petroleum Industry students**

[www.cco.cdsts.ir](http://www.cco.cdsts.ir)



سومین کنگره بین‌المللی  
**دانشجویان مهندسی  
شیمی و صنعت نفت**



شکل 1-2. شمای کلی واکنش‌های انجام شده با نانوکاتالیزگر  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PEO-OSO}_3\text{H}$



## 5. نتیجه گیری

1- طی آزمایشهای کنترلی و بهینه سازی مشخص شد که بهبود سطح نانوذرات بوسیله پلی اتیلن اکسید (PEO) با وزن ملکولی بیشتر، موثرتر و کارآمدتر از پلی اتیلن گلیکول (PEG) می باشد و در واکنشها زودتر منجر به تولید محصولات می شود. همچنین بعلت جامد بودن کارکردن با آن آسانتر بوده و طی بازیابی، واکنشهای بیشتری را نیز کاتالیزگری میکند. لذا در انجام واکنش ها از این نانوکاتالیزگر استفاده شد..

2- در مقایسه ی دو نانوکاتالیزگر  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  هر کدام دارای مزایای ویژه ای هستند که آنها را برای کاربردهای متفاوتی مناسب می سازد:

الف) فعالیت کاتالیزوری و انتخاب پذیری

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  به دلیل وجود مس در ترکیب ساختاری خود، معمولاً در واکنشهای اکسیداسیون فعالیت بیشتری نسبت به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نشان می دهد. این افزایش فعالیت به دلیل توانایی یونهای مس در ایجاد گونه های رادیکالی موثرتر در انتقال اکسیژن است که در بهبود سرعت و راندمان واکنش موثر است.

ب) پایداری حرارتی و شیمیایی:

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  در مقایسه با  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بالاتری است که امکان کاربرد آن را در شرایط دما و فشار بالا فراهم می آورد.

ج) بازیابی و قابلیت استفاده مجدد:

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  به دلیل ساختار خاص و ترکیب دو فلزی، در برخی سیستم های کاتالیزوری با حفظ فعالیت اولیه، قابلیت استفاده مجدد بالاتری را نشان می دهد.

د) قیمت و دسترسی:

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  به دلیل سادگی ترکیب و ارزان بودن مواد اولیه، هزینه تولید پایین تری دارد و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است،  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  معمولاً گران تر است اما در کاربردهایی که نیاز به فعالیت کاتالیزوری بالاتر و شرایط خاص دما و فشار دارند، انتخاب بهتری خواهد بود.

به طور خلاصه،  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  به دلیل فعالیت بالاتر در اکسیداسیون و پایداری حرارتی بیشتر، برای واکنش های نیازمند به دماهای بالا و راندمان بالا مناسب تر است، در حالی که  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به دلیل قیمت پایین تر و بازیابی مغناطیسی قوی تر، گزینه ی اقتصادی تری به شمار می آید و در واکنش های با نیاز به طول عمر و پایداری بیشتر ترجیح داده می شود.

3- نقش UHP در واکنش اکسایشی



اوره-پراکسید هیدروژن<sup>1</sup> با پیوند هیدروژنی (UHP) یک جامد کریستالی سفید، ارزان و در دسترس تجاری است که در دمای 84-86 درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود. این ترکیب از تبلور مجدد اوره با پراکسید هیدروژن 33 درصد به دست می‌آید. پایداری آن در دمای اتاق، درصد بالای پراکسید هیدروژن و توانایی رهاسازی کنترل‌شده (اکسید کننده کنترل شده)، همراه با حلالیت خوب در حلال‌های آلی مانند الکل‌ها و دی‌کلرومتان، این ترکیب را به جایگزینی مناسب برای پراکسید هیدروژن بی‌آب تبدیل کرده است که دیگر به‌آسانی در دسترس نیست. UHP در واکنش‌های اکسیداسیون مختلف، از جمله اپوکسیداسیون طیف وسیعی از آلکن‌ها و تبدیل آلدهیدها به اسیدها کاربرد دارد. همچنین برای اکسیداسیون هترواتم‌ها و واکنش‌های Baeyer-Villiger و مشابه آن‌ها مفید است. در سال‌های اخیر، UHP به‌ویژه در واکنش‌های حالت جامد، هم در حرارت‌دهی و هم با تابش مایکروویو، مؤثر واقع شده و به عنوان یک معرف دوست‌دار محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. اوره-پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسیدان سبز و مؤثر در بسیاری از واکنش‌های کاتالیزوری، به دلیل خواص منحصر به فرد خود جایگاه مهمی در شیمی سبز و صنایع شیمیایی یافته است. ساختار ساده UHP، امکان تولید گونه‌های فعال اکسیژن را فراهم می‌کند. این ویژگی باعث شده UHP در کنار کاتالیزگرهای فلزی، به‌ویژه  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، به‌عنوان یک عامل اکسیدکننده مؤثر مورد استفاده قرار گیرد [8و9].

مزیت‌های UHP در واکنش‌های اکسیداسیون سولفیدها:

الف) سازگاری با کاتالیزگرهای فلزی:

UHP به خوبی با کاتالیزگرهای مغناطیسی مانند  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  هماهنگ است و امکان انجام واکنش در شرایط ملایم (دمای اتاق و بدون نیاز به حلال‌های پیچیده) را فراهم می‌کند.

ب) ایمنی و قابلیت کنترل واکنش:

این ترکیب به دلیل آزادسازی کنترل‌شده، ایمنی واکنش را افزایش می‌دهد و از بروز واکنش‌های جانبی ناخواسته جلوگیری می‌کند.

ج) حذف نیاز به حلال‌های مضر:

UHP در بسیاری از واکنش‌های کاتالیزوری، حتی در فاز جامد و بدون حلال، قابل استفاده است. این مزیت در راستای اصول شیمی سبز و توسعه روش‌های پایدار است.

د) جهت انجام واکنش‌های اکسیداسیون مقدار کمتری از اوره-هیدروژن پراکسید جامد به عنوان اکسید کننده ملایم، نسبت به هیدروژن پراکسید نیاز است. همچنین این عامل اکسند بصورت گزینش عمل کرده و اکسیداسیون سولفیدها را بطور خاص تا مرحله تشکیل سولفوکسیدها پیش می‌برد و منجر به اکسیداسیون بیشتر و تشکیل محصولات سولفونی نمی‌گردد. درحالی که هیدروژن پراکسید منجر به تولید محصولات سولفونی نیز می‌گردد.

<sup>1</sup> urea-hydrogen peroxide



3rd International Congress for  
**Chemical Engineering and  
Petroleum Industry students**

[www.cco.cdsts.ir](http://www.cco.cdsts.ir)



سومین کنگره بین المللی  
**دانشجویان مهندسی  
شیمی و صنعت نفت**

به طور خلاصه ساختار و خواص منحصر به فرد UHP همراه با پایداری و سهولت استفاده در کاتالیزگرهای فلزی مانند  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، این ماده را به گزینه‌ای ایده‌آل برای واکنش‌های اکسیداسیون تبدیل کرده است. قابلیت تولید آب به‌عنوان تنها محصول جانبی، ایجاد شرایط واکنش ایمن و سازگار با محیط زیست، و سازگاری با کاتالیزگرهای مغناطیسی، UHP را به یکی از موثرترین و سبزترین اکسیدان‌ها در شیمی آلی و کاتالیزورهای ناهمگن تبدیل کرده است.

کاتالیزگرهای آهنی مبتنی بر  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  به دلیل زیست‌سازگاری، پایداری در دماهای اتاق و قابلیت بازیافت مغناطیسی، مزایای قابل توجهی نسبت به دیگر کاتالیزگرها مانند  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  دارند. این کاتالیزگر با استفاده از پراکسید اوره-هیدروژن (UHP) به‌عنوان یک اکسیدان سبز، به طور مؤثری در اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها عمل می‌کند. UHP به عنوان یک منبع ارزان و پایدار از  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، ویژگی‌های مهمی مانند آزادسازی کنترل‌شده و تولید آب به‌عنوان تنها محصول جانبی را به ارمغان می‌آورد. در مجموع، ترکیب  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  و UHP در واکنش‌های اکسیداسیون، نه تنها کارایی و انتخاب‌پذیری بالایی را ارائه می‌دهد، بلکه نیازهای شیمی سبز را نیز به خوبی برآورده می‌کند. این ویژگی‌ها باعث شده است که  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  به عنوان یک گزینه برتر در توسعه روش‌های کاتالیزوری پایدار و دوستدار محیط زیست شناخته شود.



## 7. مراجع

- [1] Anastas, P., & Eghbali, N. (2009). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
- [2] Mobaraki, A., Movassagh, B., & Karimi, B. (2014b). Magnetic Solid Sulfonic Acid Decorated with Hydrophobic Regulators: A Combinatorial and Magnetically Separable Catalyst for the Synthesis of  $\alpha$ -Aminonitriles. *ACS Combinatorial Science*, 16(7), 352–358. <https://doi.org/10.1021/co500022g>
- [3] Rahimi, J., Azizi, M., Niksefat, M., Heidari, M., Naderi, M., & Maleki, A. (2022). An efficient superparamagnetic PEO-based nanocatalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *Inorganic Chemistry Communications*, 148, 110320. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110320>
- [4] Azzaroni, O. (2012). Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *Journal of Polymer Science Part a Polymer Chemistry*, 50(16), 3225–3258. <https://doi.org/10.1002/pola.26119>
- [5] Azizi, M., Maleki, A., Hakimpoor, F., Firouzi-Haji, R., Ghassemi, M., & Rahimi, J. (2018b). Green Approach for Highly Efficient Synthesis of Polyhydroquinolines Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEO-SO<sub>3</sub>H as a Novel and Recoverable Magnetic Nanocomposite Catalyst. *Letters in Organic Chemistry*, 15(9), 753–759. <https://doi.org/10.2174/1570178615666180126155204>
- [6] Azizi, M., Maleki, A., & Bodaghi, A. (2022). Green synthesis of Poly(ethylene oxide)-coated sulfonated copper ferrite nanoparticles and highly efficient application in the synthesis of dihydropyrimidine derivatives. *Nanochemistry Research*, 7(2), 68–78. doi: 10.22036/ncr.2022.02.002
- [7] Maleki, A., Azizi, M., & Emdadi, Z. (2018). A novel poly(ethyleneoxide)-based magnetic nanocomposite catalyst for highly efficient multicomponent synthesis of pyran derivatives. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(4), 573–582. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547795>
- [8] Azizi, M., Maleki, A., Hakimpoor, F., Ghalavand, R., & Garavand, A. (2017). A Mild, Efficient and Highly Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Lewis Acid–Urea–Hydrogen Peroxide Complex at Room Temperature. *Catalysis Letters*, 147(8), 2173–2177. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2126-1>



3rd International Congress for  
**Chemical Engineering and  
Petroleum Industry students**

[www.cco.cdsts.ir](http://www.cco.cdsts.ir)



سومین کنگره بین‌المللی  
**دانشجویان مهندسی  
شیمی و صنعت نفت**

[9] Azizi, M., Maleki, A., Hakimpoor, F. (2017). Solvent, metal and halogen-free synthesis of sulfoxides by using a recoverable heterogeneous urea-hydrogen peroxide silica-based oxidative catalytic system. *Catalysis Communications*, 100, 62-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.014>

catalytic system Mojtaba Azizia, b, Ali Malekia