

امکان سنجی تبدیل دی‌متیل دی‌سولفید صنایع پتروشیمی به متیل فنیل سولفید

بهمن طهماسبی

استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران.

چکیده

تبدیل H_2S به فراورده‌های نوین در صنایع پتروشیمی، نفت و گاز از دید اقتصادی و زیست‌محیطی اهمیت زیادی دارد. در این راستا، یکی از فراورده‌های به‌دست‌آمده از H_2S در صنعت پتروشیمی، دی‌متیل دی‌سولفید (DMDS) است که می‌تواند به‌عنوان واکنشگر برای سنتز ترکیب‌های آلی (مانند ترکیب‌های ناجورحلقه زیستی، مشتق‌های سولفیدی و مشتق‌های سولفوکسیدی) استفاده شود. H_2S یک گاز سمی است و واکنش‌های آن نیازمند واکنشگاه‌های شیمیایی پیشرفته و تجهیزات ویژه است، ولی DMDS به‌دست‌آمده از H_2S یک مایع غیرفرار است که تبدیل آن به فراورده‌های نوین در شرایط آزمایشگاه با تجهیزات عمومی امکان‌پذیر است. براین‌پایه، در این پژوهش، یک نانوکاتالیست مغناطیسی قابل‌باز یافت و استفاده دوباره شامل یک کمپلکس مس تثبیت‌شده بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 طراحی، سنتز و با نام $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ تعریف شد. این نانوکاتالیست با روش‌های دستگاهی شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS)، طیف‌شناسی تفکیک طول موج (WDS)، تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA)/تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) شناسایی شد. سپس، متیل فنیل سولفید (MPS) در حضور $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ و حلال PEG-400 با DMDS و یدوبنزن در مدت ۲ ساعت با بازده ۹۳ درصد سنتز شد. این نانوکاتالیست منجر به خلوص بالای فراورده‌ها شد. همچنین، با توجه به ماهیت مغناطیسی آن به‌آسانی و با هزینه بسیار ناچیز بازیافت و به‌کارگرفته شد که در هر دو صورت از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است و هزینه‌های فرایند را به‌صورت چشمگیری کاهش می‌دهد. این کاتالیست برای ۴ مرحله متوالی بازیافت و به‌کارگرفته شد.

واژه‌های کلیدی: H_2S ، دی‌متیل دی‌سولفید (DMDS)، متیل فنیل سولفید (MPS)، Fe_3O_4 .

امروزه تولید فراورده‌های ارزشمند از فراورده‌های پتروشیمی و منابع زیرزمینی نقش کلیدی در اقتصاد و فناوری‌های نوین ایفا می‌کند. ولی بهره‌برداری از صنایع پتروشیمی، گاز و نفت با آلودگی‌های زیست-محیطی از قبیل گازهای آلاینده، پساب‌ها و رسوبات متفاوت همراه است که از چالش‌های جدی این صنایع محسوب می‌شوند. هر چند که در بسیاری موارد، این آلودگی‌ها امحاء می‌شوند و خطرهای زیست-محیطی به‌دست آمده از آن‌ها برطرف می‌شوند، ولی امحاء آلاینده‌ها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست زیرا از یک طرف آلاینده‌ها که بخشی از منابع طبیعی هستند از دست می‌روند و از طرف دیگر، امحاء آلاینده‌ها مستلزم مصرف انرژی است. بنابراین، یکی از اولویت‌های صنایع متفاوت، تبدیل مواد شیمیایی آلاینده به فراورده‌های مفید است. یکی از این مواد آلاینده، گاز H_2S به‌دست آمده از پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمی است [۷ تا ۱۷]. گاز H_2S سمیت بالایی دارد و در بسیاری از موارد به دی‌متیل دی‌سولفید (DMDS) تبدیل می‌شود [۸]. در این کار، تبدیل DMDS به‌دست‌آمده از گاز H_2S به دی‌متیل فیل سولفید (MPS) در حضور یک نانوکاتالیست مغناطیسی ($Fe_3O_4@PDBOA-Cu$) توسعه یافته است. به‌کارگیری سامانه‌های کاتالیستی در صنایع متفاوت یکی از مهم‌ترین اصول شیمی سبز است [۹ تا ۱۴]. در سال‌های اخیر انواع متفاوتی از نانوکاتالیست‌ها توسعه یافته‌اند [۱۵ تا ۱۷]. برای این منظور، نانوذره‌ها به‌طورمستقیم به‌عنوان کاتالیست استفاده شده‌اند [۱۸]. ولی برای گسترش دامنه کاربرد نانوکاتالیست‌ها، انواع متفاوتی از گونه‌های کاتالیستی با روش‌های شیمیایی (با پیوندهای کووالانسی) یا فیزیکی (از راه بر جذب) بر نانوذره‌های متفاوت تثبیت شده‌اند. البته تثبیت گونه‌های کاتالیستی بر نانوذره‌ها با روش‌های شیمیایی مناسب‌تر است، زیرا به اندازه کافی در شرایط واکنش‌ها پایدار هستند و تحت تأثیر پدیده فروشویی قرار نمی‌گیرند. بنابراین، قابلیت بازیافت بهتری دارند. از مهم‌ترین نانوذره‌ها برای تثبیت گونه‌های کاتالیستی، می‌توان به اکسید فلزها، بیوجار^۲، بسپارها، بوهمیت، کربن فعال، آلومینا، ترکیب‌های سیلیکاتی، گرافن، پتیدها، نانوذره‌های مغناطیسی و غیره اشاره کرد [۱۹ تا ۳۰]. اگرچه نانوکاتالیست‌ها قابل بازیافت و استفاده دوباره هستند، ولی بازیافت آن‌ها به‌دلیل اندازه بسیار ریز آن‌ها همچنان یک چالش جدی بشمار می‌آید. با به‌کارگیری نانوکاتالیست‌های مغناطیسی می‌توان بر این مشکل‌ها چیره شد [۳۱ تا ۳۳]. نانوکاتالیست‌های مغناطیسی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، در مخلوط واکنش پراکنده می‌شوند و یک سطح تماس بالا برای مولکول‌های واکنش‌دهنده فراهم می‌کنند که منجر به افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شوند. در پایان واکنش، نانوکاتالیست‌های مغناطیسی با یک آهنربای خارجی به‌طور کامل جداسازی و بازیافت می‌شوند [۳۱ و ۳۲ تا ۳۹]. افزون‌بر آن، بازیابی کامل با آهنربا، تعداد دفعه‌های به‌کارگیری آن‌ها را افزایش می‌دهد که از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه است. بنابراین، می‌توان نانوکاتالیست‌های مغناطیسی را به‌عنوان پل ارتباطی بین کاتالیست‌های همگن و ناهمگن تعریف کرد.

در این پژوهش، یک نانوکاتالیست مغناطیسی شامل یک کمپلکس مس تثبیت شده بر نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 طراحی، سنتز و برای سنتز MPS از DMDS استفاده شد. نانوکاتالیست سنتز شده با روش های XRD، FTIR، SEM، EDS، WDS^۱، TGA/DTA و VSM^۲ شناسایی شد.

مواد مورد استفاده

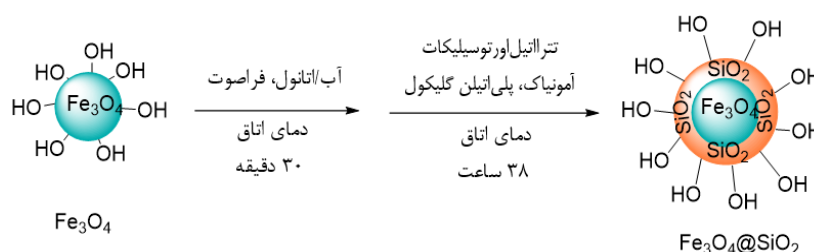
DMDS استفاده شده در این پژوهش، از شرکت پتروشیمی ایلام تهیه شد. نمک های فلزی و مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین، حلال های مورد استفاده در واکنش ها از شرکت مرک و حلال های مورد استفاده در مراحل خالص سازی و شستشوی فرآورده ها از شرکت ایرانی دکتر مجللی تهیه و بدون خالص سازی استفاده شدند.

سنتز نانوذره های Fe_3O_4

در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب یون زدوده و دمای ۸۰ درجه سلسیوس در اتمسفر نیتروژن، مقدار ۵/۸۴ گرم (۰/۰۲۱۶ مول) پودر $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۲/۱۷ گرم (۰/۰۱۰۸ مول) پودر $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ افزوده و با همزن مکانیکی هم زده شدند. سپس، درحالی که محلول همچنان در اتمسفر نیتروژن بود، مقدار ۱۰ میلی لیتر محلول آبی آمونیاک ۲۵ درصد به آن افزوده شد که بلافاصله، تعلیق سیاه رنگی تشکیل شد. این مخلوط سیاه رنگ، در اتمسفر نیتروژن به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مکانیکی هم زده شد. سپس، به مخلوط واکنش اجازه داده شد تا دمای اتاق سرد شود. رسوب سیاه رنگ به دست آمده با یک آهنربای خارجی جداسازی و چندین بار با آب مقطر شستشو و در دمای اتاق خشک شد.

پوشینه دار کردن نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 با سیلیکا ($Fe_3O_4@SiO_2$)

در یک بالن ته گرد، مقدار ۱/۵ گرم نانوذره های Fe_3O_4 در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر با امواج فراصوت به طور کامل پخش شد. سپس، ۵۰ میلی لیتر اتانول به آن افزوده شد و برای ۳۰ دقیقه با فراصوت پخش شد. تحت همزن مغناطیسی، به ترتیب ۵/۳۶ گرم پلی اتیلن گلیکول، ۲۰ میلی لیتر آب مقطر، ۱۰ میلی لیتر آمونیاک و ۲ میلی لیتر تترائیل اورتوسیلیکات به مخلوط افزوده شد و به مدت ۳۰ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم زده شد. پایان نانوذره های Fe_3O_4 پوشش دهی شده با سیلیکا ($Fe_3O_4@SiO_2$)، با اتانول و آب شسته و در محیط آزمایشگاه خشک شدند (شکل ۱).

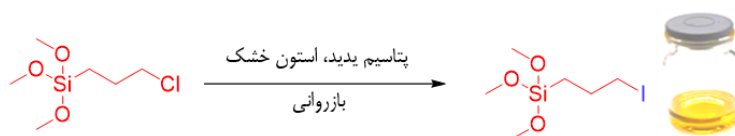


شکل ۱ طرحواره سنتز نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 پوشینه دار شده با سیلیکا

1. Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDXS or WDS)
2. Vibrating sample magnetometry (VSM)

سنتز ۳-یدوپروپیل تری متوکسی سیلان (IPTMS)

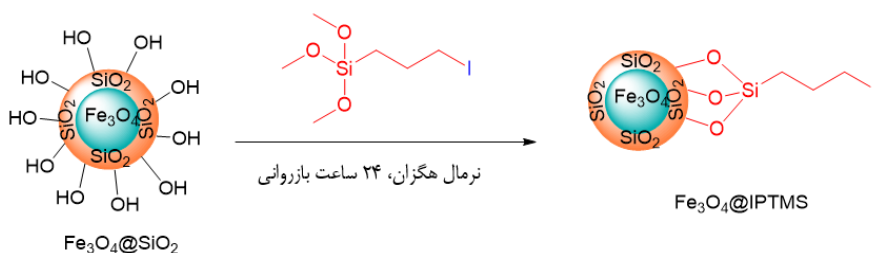
در یک بالن ته گرد، ۲۰ میلی مول پتاسیم یدید (KI) به ۳۰ میلی لیتر استون افزوده شد. سپس، ۲۰ میلی مول از ۳-کلروپروپیل تری متوکسی-سیلان (CPTMS) به صورت قطره قطره در حال هم زدن به آن افزوده شد. مخلوط به دست آمده برای ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در اتمسفر نیتروژن در شرایط بازروانی هم زده شد. فراورده ۳-یدوپروپیل تری متوکسی سیلان (IPTMS) که یک مایع زرد رنگ بود با صاف کردن جدا شد (شکل ۲).



شکل ۲ طرحواره سنتز ۳-یدوپروپیل تری متوکسی سیلان (IPTMS)

اصلاح سطح نانوذره های مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ با ۳-یدوپروپیل تری متوکسی سیلان ($Fe_3O_4@IPTMS$)

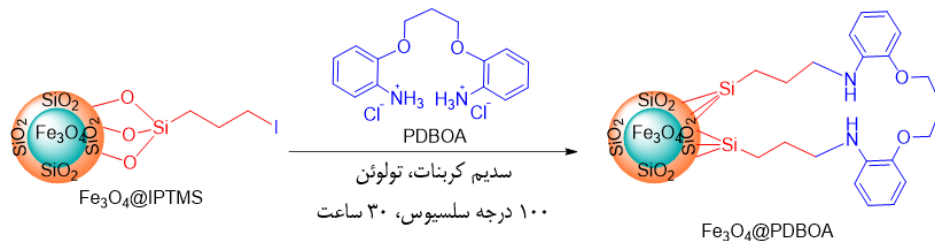
ابتدا ۱/۵ گرم از نانوذره های $Fe_3O_4@SiO_2$ در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۳۰ میلی لیتر n-هگزان با حمام فراصوت پخش شد. سپس، ۱/۵ میلی لیتر ۳-یدوپروپیل تری متوکسی سیلان به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در شرایط بازروانی هم زده شد. سپس، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و نانوذره های به دست آمده ($Fe_3O_4@IPTMS$) چندین بار با اتانول شسته شدند (شکل ۳).



شکل ۳ طرحواره سنتز نانوذره های مغناطیسی $Fe_3O_4@IPTMS$

عامل دار کردن نانوذره های $Fe_3O_4@IPTMS$ با لیگاند ۲'-(پروپان-۱-و۳-دی ایل بیس) (اکسی) دی آنیلین (PDBOA)

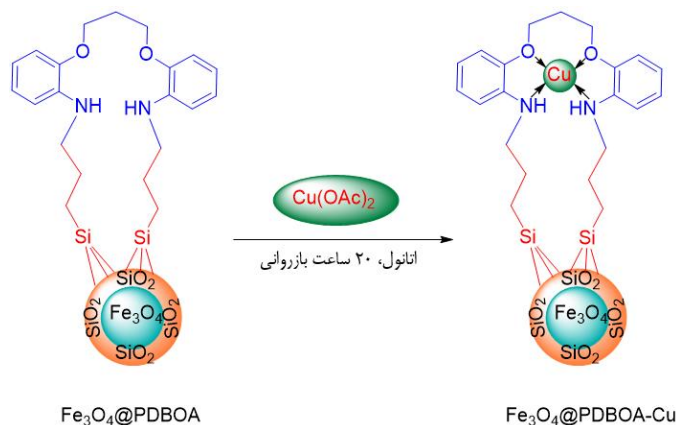
در یک بالن ته گرد، ۱ گرم از $Fe_3O_4@IPTMS$ به مدت ۳۰ دقیقه در حلال تولوئن پراکنده شد. سپس، ۱/۵ میلی مول از نمک ۲'-(پروپان-۱-و۳-دی ایل بیس) (اکسی) دی آنیلین (PDBOA) و ۶ میلی مول سدیم کربنات به آن افزوده شد. مخلوط واکنش در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ ساعت هم زده شد. سپس، در دمای اتاق سرد شد و نانوذره های به دست آمده ($Fe_3O_4@PDBOA$) با آهنربای خارجی جداسازی و برای چندین بار با اتانول و آب شسته شدند (شکل ۴).



شکل ۴ طرح‌واره عامل‌دار کردن نانوذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@IPTMS}$ با لیگاند ۲ و ۱- (پروپان-۳-دی‌ایل-بیس(اکسی))دی‌آنیلین (PDBOA) برای سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDBOA}$

سنتز نانوکاتالیست مس تثبیت‌شده بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مقدار ۱ گرم از نانوذره‌های مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDBOA}$ به مدت ۳۰ دقیقه با حمام فراصوت در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول پراکنده شد. سپس، ۲ میلی‌مول مس(II) استات به آن افزوده شد. مخلوط واکنش در شرایط بازروانی به مدت ۲۰ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده و در دمای اتاق سرد شد. نانوذره‌های به‌دست‌آمده ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDBOA-Cu}$) با آهنربای خارجی جداسازی و چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شدند (شکل ۵).

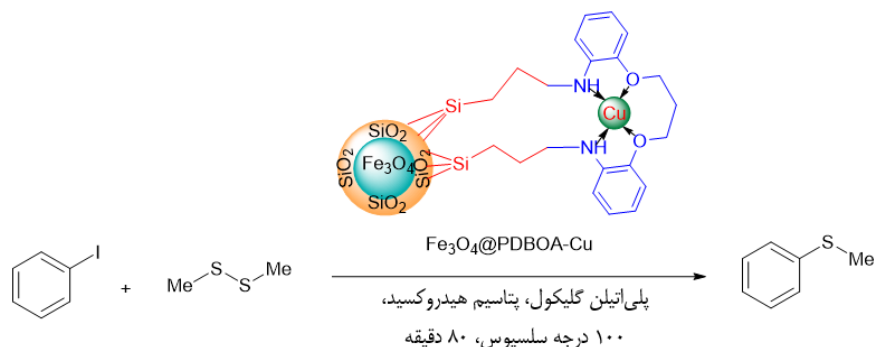


شکل ۵ طرح‌واره سنتز نانوکاتالیست مس تثبیت‌شده بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDBOA-Cu}$)

فرایند تبدیل DMDS به MPS با به‌کارگیری نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDBOA-Cu}$

در یک بالن ته‌گرد، مقدار ۱ میلی‌مول از یدوبنزن و ۱/۲ میلی‌مول از DMDS به ۲۰ میلی‌گرم از نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDBOA-Cu}$ ، ۲ میلی‌مول KOH و ۱ میلی‌لیتر PEG-400 افزوده شد. مخلوط واکنش در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۸۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در طول این مدت، پیشرفت واکنش با به‌کارگیری TLC پیگیری شد. تفاوت R_f یدوبنزن با MPS حدود ۰/۵ سانتی‌متر بود، که به‌روشنی قابل مشاهده بود.

مخلوط واکنش در دمای اتاق سرد و کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ با یک آهنربای خارجی بازیافت و با حلال اتیل استات و آب شسته شد. در پایان MPS سنتز و در حلال اتیل استات استخراج شد. حلال اتیل استات تبخیر و MPS باقی مانده با به کارگیری TLC خالص شد (شکل ۶).



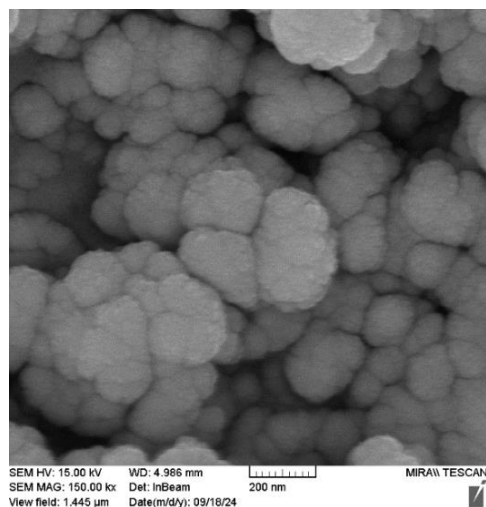
شکل ۶ طرحواره تبدیل DMS به MPS با نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$

نتیجه‌ها و بحث

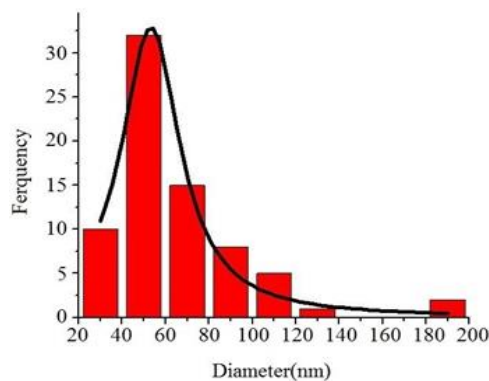
شناسایی کاتالیست

تصویر SEM نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ در شکل ۷ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ کروی شکل و اندازه ذره‌ها در گستره ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر با قطر میانگین ۵۰ نانومتر است. همچنین، این تصاویر نشان می دهند که ذره‌های کاتالیست با اندازه‌های همگن و یکنواخت تشکیل شده‌اند. با توجه به اینکه ابعاد کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ در مقیاس نانو است، مساحت سطح بسیار بالایی در دسترس مولکول‌های واکنش دهنده قرار می دهد که منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی آن می شود. زیرا با کاهش اندازه ذره‌ها، مساحت سطح و فعالیت کاتالیستی افزایش می یابد [۳۲].

برای تعیین دقیق تر اندازه ذره‌های نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ ، نمودار بافت نگاشت^۱ برای توزیع اندازه ذره‌ها بررسی شد که در شکل ۸ نشان داده شده است. نتیجه‌های این تجزیه همخوانی خوبی با نتیجه‌های مشاهده شده در تصویر SEM داشت. برپایه نمودار بافت نگاشت، توزیع اندازه ذره‌های نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ در گستره ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر با قطر میانگین ۵۰ نانومتر است.



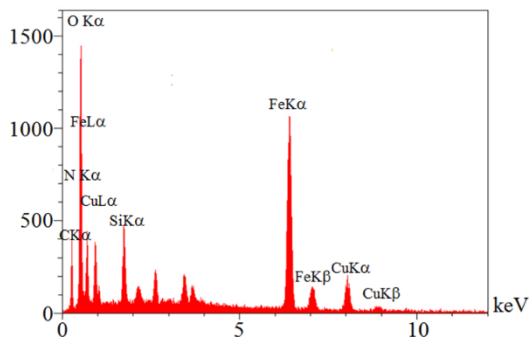
شکل ۷ تصویر SEM نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$



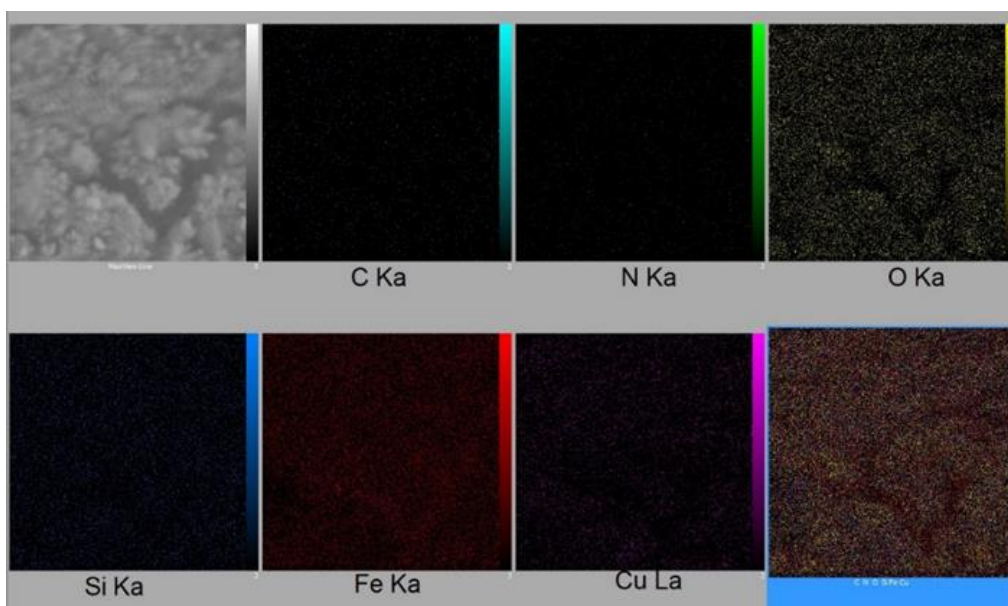
شکل ۸ نمودار بافت‌نگاشت برای تعیین توزیع اندازه ذره‌های نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$

برای تعیین کیفی عنصرهای موجود در ساختار نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ ، از روش‌های EDS و WDS استفاده شد. همان‌گونه که در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است، همه عنصرهای آهن، اکسیژن، سیلیکون، کربن، نیتروژن و مس در ساختار نانوکاتالیست مشاهده می‌شوند. افزون‌براین، عنصرهای یادشده به‌صورت یکنواخت در ساختار نانوکاتالیست توزیع شده‌اند که نشان می‌دهد نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ با موفقیت سنتز شده است و عنصرها به‌صورت فیزیکی تجمع ندارند. حضور عنصر سیلیکون، نشان‌دهنده اصلاح سطح نانوذره‌های Fe_3O_4 با سیلیکا و IPTMS است. همچنین، حضور عنصر نیتروژن نشان می‌دهد که سطح نانوذره‌ها با موفقیت با لیگاند ۲ و ۳- (پروپان-۱ و ۳-دی‌ایل‌بیس (اُکسی)) دی‌آنیلین (PDBOA) عامل‌دار شده است. در نهایت، حضور عنصر مس نشان می‌دهد که یون‌های مس با

موفقیت بر نانوذره‌ها تثبیت شده‌اند. با توجه به اینکه یون‌های مس قابلیت کاتالیستی در بسیاری از واکنش‌های آلی دارند، می‌توان از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های آلی استفاده کرد.



شکل ۹ طیف EDS نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$

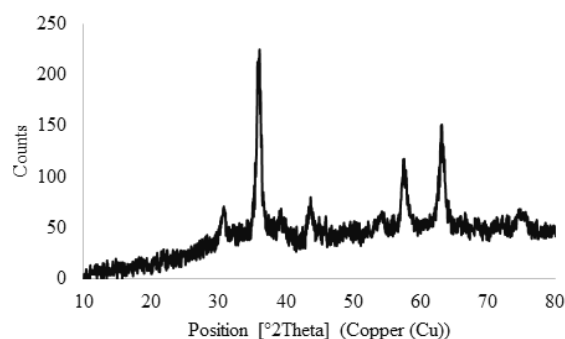


شکل ۱۰ توزیع عنصرهای تشکیل‌دهنده نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ به‌کارگیری WDS

برای تعیین الگوی ساختاری و بررسی فاز بلوری نانوذره‌های کاتالیست از روش پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. شکل ۱۱ الگوی XRD نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ را نشان می‌دهد. این الگو با الگوی استاندارد نانوذره‌های Fe_3O_4 با شماره JCPDS برابر با ۰۴۴۹-۰۷۵-۰۱ همخوانی دارد. همچنین، این الگو برای همه مراحل عامل‌دارشدن و سنتز نانوکاتالیست حفظ شده است. این روند نشان می‌دهد که نظم ساختاری مکعبی و فاز بلوری نانوذره‌های Fe_3O_4 پس از عامل‌دارشدن تغییری نکرده است.

میانگین اندازه ذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ با معادله شرر^۱ از الگوی XRD کمتر از ۲۵ نانومتر به‌دست آمد. برای این منظور سه پیک از الگوی XRD در نواحی 2θ (۳۵/۷۳۷، ۴۳/۵۵۸ و ۶۲/۹۸۸) بررسی شدند و اندازه بلور محاسبه‌شده در هر مورد با معادله شرر محاسبه شد که میانگین اندازه ذره‌های بلوری ۱۵٫۸ نانومتر به‌دست آمد.

اندازه ذره‌ها در تصویرهای SEM و نمودار بافت‌نگاشت به‌دلیل تجمع ذره‌های بلوری، اندکی بیشتر از اندازه ذره‌ها به‌دست آمده از معادله شرر است.

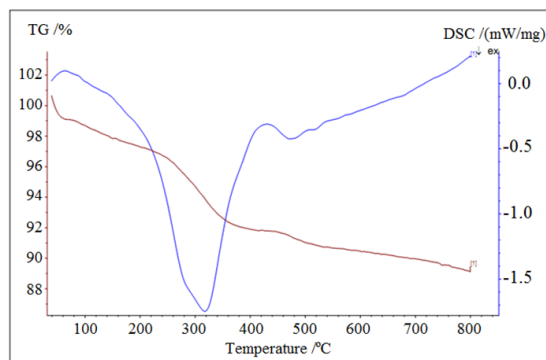


شکل ۱۱ الگوی XRD نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$

در این پژوهش، از روش TGA برای تعیین مقدار لیگاند آلی تثبیت‌شده بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 استفاده شد. نمودار TGA/DSC برای نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ در شکل ۱۲ نشان داده شده است. این تجزیه با استفاده از هوا در دمای ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس با مقدار افزایش $15^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ انجام گرفت. کاهش وزن پایین‌تر از دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس (حدود ۳ درصد) مربوط به حذف آب و سایر حلال‌های آلی است که به‌صورت فیزیکی بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 جذب‌شده‌اند. گروه‌های آلی تثبیت‌شده (حدود ۷ درصد) بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 در دمای بالاتر از 200°C تجزیه می‌شوند که به‌صورت یک کاهش وزن در نمودار TGA دیده شده‌اند.

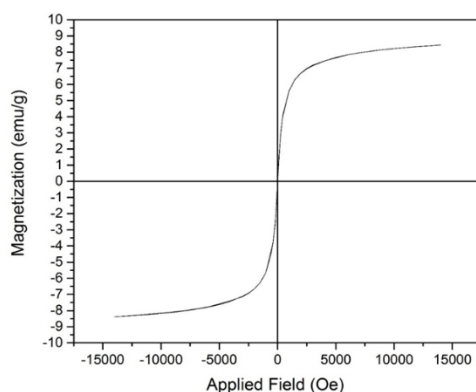
کاهش وزن اصلی که در دمای بین ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شده است، مربوط به تجزیه لیگاندهای آلی تثبیت‌شده بر نانوذره‌های مغناطیسی است که حدود ۷ درصد است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که لیگاند آلی با موفقیت بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 تثبیت‌شده است. آخرین کاهش وزن که در دماهای بالا دیده شده است که می‌تواند مربوط به تغییر فاز بلوری نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 باشد [۴۰] که کمتر از ۲ درصد کاهش وزن را نشان می‌دهد. بنابراین، می‌توان گفت که نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ تا دمای حدود ۲۲۰ درجه سلسیوس پایدار است. برپایه این نتیجه‌ها، می‌توان از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ به‌عنوان کاتالیست پایدار گرمایی در واکنش‌هایی که در دمای بالا انجام می‌شوند استفاده کرد.

1. Scherrer's equation



شکل ۱۲ نمودار TGA/DSC از نانوکاتالیست مغناطیسی
Fe₃O₄@PDBOA-Cu

ویژگی‌های مغناطیسی نانوکاتالیست Fe₃O₄@PDBOA-Cu با استفاده از روش VSM بررسی و با قدرت مغناطیسی نانوذره‌های Fe₃O₄ در منابع معتبر مقایسه شد. همان‌گونه که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، ویژگی مغناطیسی نانوکاتالیست حدود ۹ emu/g است که نسبت به ویژگی مغناطیسی نانوذره اولیه Fe₃O₄ (۷۴ emu/g) [۴۱] کاهش چشمگیری داشته است. این نتیجه نشان می‌دهد که سطح نانوذره‌های مغناطیسی Fe₃O₄ با سیلیکا، گروه‌های آلی و کمپلکس مس پوشیده شده است. ولی با این وجود، با اعمال میدان مغناطیسی خارجی به‌آسانی از محیط واکنش قابل‌جداسازی است. با توجه به اینکه بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیست‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد، ویژگی مغناطیسی نانوکاتالیست Fe₃O₄@PDBOA-Cu منجر به بازیافت کامل آن و سنتز فراورده‌های خالص‌تر خواهد شد. افزون‌براین، جداسازی کامل کاتالیست، می‌تواند تعداد مراحل بازیافت و به‌کارگیری دوباره آن را افزایش دهد.



شکل ۱۳ نمودار VSM از نانوکاتالیست Fe₃O₄@PDBOA-Cu

طیف‌های FTIR برای نانوذره‌های مغناطیسی Fe₃O₄@SiO₂، Fe₃O₄@IPTMS و همچنین Fe₃O₄@PDBOA-Cu در شکل ۱۴ نشان داده شده‌اند. در طیف FTIR نانوذره‌های مغناطیسی Fe₃O₄، نوار ۳۴۲۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش پیوندهای O-H سطحی است که با

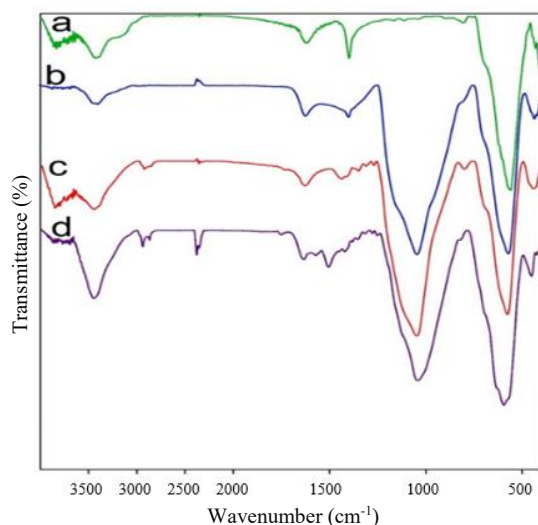
سطح نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 پیوند دارند. نوارهای نمایان شده در ناحیه‌های 559 cm^{-1} و 431 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Fe-O موجود در ساختار نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 هستند.

در طیف FTIR نانوذره‌های مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، نوار 3388 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندهای O-H سطحی سیلانول بر لایه سیلیکا است که سطح نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 را پوشش داده‌اند. همچنین، نوار پهن نمایان شده در ناحیه 1045 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های Si-O است که با نوار مربوط به پیوندهای Fe-Si-O در گستره 1000 تا 1100 cm^{-1} همپوشانی دارد. این شواهد به خوبی نشان دادند که سطح نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 با موفقیت با لایه سیلیکا پوشش داده شده است. افزون‌براین، نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند Fe-O موجود در ساختار نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 ، همچنان در ناحیه‌های 537 cm^{-1} و 440 cm^{-1} دیده می‌شوند.

در طیف FTIR نانوذره‌های مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IPTMS}$ ، نوارهای مشاهده شده در ناحیه‌های 2853 cm^{-1} و 2921 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای C-H هستند که در طیف‌های FTIR نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ وجود ندارند. این شواهد به خوبی نشان می‌دهند که سطح نانوذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با موفقیت با IPTMS عامل‌دار شده است. افزون‌براین، ارتعاش کششی پیوند C-I با ارتعاش کششی پیوند Fe-O در ناحیه 577 cm^{-1} همپوشانی کرده است و قابل مشاهده نیست. همچنین، ارتعاش‌های کششی پیوندهای Fe-O و Si-O به ترتیب در ناحیه‌های (445 cm^{-1}) و 1074 cm^{-1} دیده می‌شوند. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 و لایه سیلیکا بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 در مراحل عامل‌دارشدن پایدار هستند و دستخوش تغییر نشده‌اند.

در طیف FTIR نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ ، نوارهای مشاهده شده در گستره 1100 تا 1624 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای C=N، C-O و C=C است که در طیف‌های FTIR نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IPTMS}$ وجود ندارند. سایر نوارهای شرح داده شده برای طیف‌های FTIR نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IPTMS}$ نیز در طیف FTIR نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ مشاهده می‌شوند.

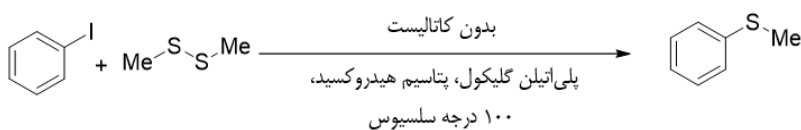
همه این شواهد نشان می‌دهند که کمپلکس مس به خوبی بر نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 تشکیل شده است.



شکل ۱۴ طیف‌های FTIR نانوذره‌های مغناطیسی (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{IPTMS}$ و (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$

کاربرد نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ در تبدیل DMDS به MPS

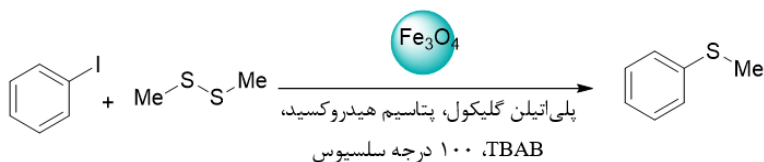
ابتدا برای بررسی ضرورت و نقش کاتالیست، فرایند تبدیل DMDS به MPS بدون حضور کاتالیست بررسی شد. برای این منظور، تبدیل DMDS به MPS در حلال PEG-400 در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس با ۲ میلی‌مول KOH در شرایط بدون کاتالیست بررسی شد (شکل ۱۵). در این شرایط، بازده تبدیل DMDS به MPS پس از ۳۰ ساعت کمتر از ۴۰ درصد بود. در این فرایند به ازای هر مول یدوبنزن از ۱/۲ مول DMDS استفاده شد. بنابراین، برای بیشتر شدن بازده تبدیل، حضور کاتالیست برای تبدیل DMDS به MPS ضروری است.



شکل ۱۵ طرح‌واره تبدیل دی‌متیل دی‌سولفید (DMDS) به متیل فنیل سولفید (MPS) در شرایط بدون کاتالیست

با توجه به ضرورت کاتالیست، تبدیل DMDS به MPS در حضور نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 بررسی شد. برای این منظور، تبدیل DMDS به MPS در حلال PEG-400 در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس با ۲ میلی‌مول KOH و ۱ mol% از تتراپوتیل‌آمونیم بروماید در حضور ۴۰ میلی‌گرم از نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 به‌عنوان کاتالیست انجام شد (شکل ۱۶). در این شرایط، تبدیل DMDS به MPS پس از ۱۵ ساعت

کمتر از ۴۰ درصد بود. در این فرایند به ازای هر مول یدوبنزن از ۱/۲ مول DMDS استفاده شد. بنابراین، نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 به‌تنهایی از فعالیت کاتالیستی مناسبی برای فرایند تبدیل DMDS به MPS برخوردار نبودند و باید با یک گونه کاتالیستی، عامل دار و اصلاح می‌شد.



شکل ۱۶ طرح‌واره تبدیل دی‌متیل دی‌سولفید (DMDS) به متیل فنیل سولفید (MPS) در حضور نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4

ویژگی‌های کاتالیستی مناسب نانوکاتالیست اصلاح‌شده $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ ، موجب شد تا کارایی آن در فرایند تبدیل DMDS به MPS بررسی شود. از این‌رو، ابتدا مقدار آن به‌عنوان کاتالیست، بهینه شد. برای این منظور مقدارهای متفاوت (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم) از $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ در فرایند تبدیل DMDS به MPS در حلال PEG-400 و دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس با ۲ میلی‌مول KOH بررسی شد. بهترین نتیجه با ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ به‌دست آمد (جدول ۱). در این فرایندها به ازای هر مول یدوبنزن از ۱/۲ مول DMDS استفاده شد.

جدول ۱ بهینه‌سازی مقدار کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ برای تبدیل DMDS به MPS در حلال PEG-400 و دمای ۱۰۰ °C با استفاده از KOH

ردیف	مقدار کاتالیست (میلی‌گرم)	حلال	باز	دما (°C)	زمان واکنش	بازده (%)
۱	۵	PEG-400	KOH	۱۰۰	۴ ساعت*	۷۶
۲	۱۰	PEG-400	KOH	۱۰۰	۴ ساعت*	۸۱
۳	۱۵	PEG-400	KOH	۱۰۰	۴ ساعت*	۸۹
۴	۲۰	PEG-400	KOH	۱۰۰	۸۰ دقیقه**	۹۳

* واکنش تا حدود زیادی پیشرفت داشت ولی کامل نشد.

** واکنش کامل شد.

برای به‌دست‌آوردن بهترین حلال موردنیاز برای تبدیل DMDS به MPS در حضور کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ ، انواع حلال‌ها بررسی شدند. در این مرحله، نقش حلال‌های DMSO، PEG-400، آب، تولوئن و شرایط بدون حلال در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس با ۲ میلی‌مول KOH در حضور ۲۰ میلی‌گرم از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ بررسی شد (جدول ۲). در این فرایندها به ازای هر مول یدوبنزن از ۱/۲

مول DMDS استفاده شد. بهترین نتیجه با حلال PEG-400 به دست آمد. بنابراین، حلال PEG-400 به عنوان بهترین حلال انتخاب شد. استفاده از این حلال سبز، سازگار با محیط زیست، ارزان و در دسترس، از مزایای این کار است.

جدول ۲ بهینه سازی نوع حلال برای تبدیل DMDS به MPS در حضور ۲۰ میلی گرم از کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ و دمای 100°C با KOH

ردیف	حلال	باز	دما ($^\circ\text{C}$)	زمان واکنش	بازده (%)
۱	PEG-400	KOH	۱۰۰	۸۰ دقیقه*	۹۳
۲	DMSO	KOH	۱۰۰	۷۰ دقیقه**	۸۵
۳	آب	KOH	۱۰۰	۲ ساعت***	جزئی
۴	تولون	KOH	۱۰۰	۲ ساعت***	جزئی
۵	بدون حلال	KOH	۱۰۰	۲ ساعت***	جزئی

* واکنش کامل شد.

** پس از ۷۰ دقیقه واکنش کامل شد، ولی مقدار بسیار جزئی ناخالصی متیل فنیل

سولفون تولید شد.

*** فرآورده قابل توجهی به دست نیامد.

برای به دست آوردن بهترین نوع باز برای تبدیل DMDS به MPS در حضور کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ ، انواع بازها بررسی شدند. در این مرحله، نقش ۲ میلی مول از بازهای تری اتیل آمین، سدیم کربنات، پتاسیم هیدروکسید، سدیم اتوکسید و پتاسیم تریت-بوتوکسید در حلال PEG-400 در دمای 100°C درجه سلسیوس در حضور ۲۰ میلی گرم از نانوکاتالیست بررسی شد (جدول ۳). در این فرایندها به ازای هر مول یدوبنزن از ۱/۲ مول DMDS استفاده شد. بهترین نتیجه با استفاده از باز KOH به دست آمد. زمانی که از باز تری اتیل آمین یا سدیم اتوکسید استفاده شد، واکنش به صورت جزئی انجام شد. زمانی که از باز سدیم کربنات استفاده شد، زمان واکنش طولانی شد و در عین حال واکنش به صورت 100°C درصد کامل نشد. زمانی که از باز پتاسیم تریت-بوتوکسید استفاده شد، پس از مدت کوتاهی ناخالصی متیل فنیل سولفون ایجاد شد. بنابراین، پتاسیم هیدروکسید به عنوان بهترین باز انتخاب شد. استفاده از این باز سازگار با محیط زیست، ارزان و در دسترس، از مزایای این کار است.

جدول ۳ بهینه سازی نوع باز برای تبدیل DMDS به MPS در حضور ۲۰ میلی گرم از کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA}-\text{Cu}$ و دمای 100°C در حلال PEG-400

ردیف	باز	حلال	دما ($^\circ\text{C}$)	زمان واکنش	بازده (%)
۱	تری اتیل آمین	PEG-400	۱۰۰	۲ ساعت*	جزئی
۲	سدیم کربنات	PEG-400	۱۰۰	۲ ساعت*	۲۰
۳	پتاسیم هیدروکسید	PEG-400	۱۰۰	۸۰ دقیقه**	۹۳
۴	سدیم اتوکسید	PEG-400	۱۰۰	۲ ساعت*	جزئی

۵	پتاسیم تری-بوتوکسید	PEG-400	۱۰۰	۴۵ دقیقه ***	۸۲
---	---------------------	---------	-----	--------------	----

* فرآورده قابل توجهی به دست نیامد.

** واکنش کامل شد.

*** پس از ۴۵ دقیقه واکنش کامل شد، ولی مقدار بسیار کمی ناخالصی متیل فنیل سولفون تولید شد.

با توجه به اینکه باز پتاسیم هیدروکسید به عنوان بهینه انتخاب شد، مقدار مورد نیاز پتاسیم هیدروکسید برای تبدیل DMDS به MPS در حضور کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ نیز بررسی شد (جدول ۴). وقتی که از ۲ میلی مول پتاسیم هیدروکسید به ازای ۱ میلی مول یدوبنزن استفاده شد، واکنش پس از ۸۰ دقیقه کامل شد. ولی وقتی که مقدار پتاسیم هیدروکسید از ۲ میلی مول به ۱ میلی مول کاهش یافت، نه تنها زمان واکنش به ۲ ساعت افزایش یافت، بلکه مقدار جزئی ناخالصی متیل فنیل سولفون نیز تولید شد. بنابراین، مقدار ۲ میلی مول پتاسیم هیدروکسید به ازای ۱ میلی مول یدوبنزن به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

مقدار DMDS نیز بهینه شد. وقتی که ۱/۲ میلی مول DMDS به ازای ۱ میلی مول یدوبنزن استفاده شد، واکنش در ۸۰ دقیقه کامل شد. ولی وقتی که مقدار DMDS به ۱ میلی مول کاهش یافت، نه تنها زمان واکنش به ۲ ساعت افزایش یافت بلکه مقدار جزئی ناخالصی متیل فنیل سولفون نیز تولید شد. بنابراین، مقدار ۱/۲ میلی مول DMDS به ازای ۱ میلی مول یدوبنزن به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (جدول ۴).

جدول ۴ بهینه سازی مقدار DMDS و مقدار KOH برای تبدیل DMDS به MPS در حضور ۲۰ میلی گرم از کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ و دمای $100^\circ C$ در حلال PEG-400

ردیف	مقدار KOH (میلی مول)	مقدار DMDS (میلی مول)	حلال	دما ($^\circ C$)	زمان واکنش	بازده (%)
۱	۲	۱.۲	PEG-400	۱۰۰	۸۰ دقیقه *	۹۳
۲	۱	۱.۲	PEG-400	۱۰۰	۲ ساعت **	۸۵
۳	۲	۱	PEG-400	۱۰۰	۲ ساعت **	۷۷

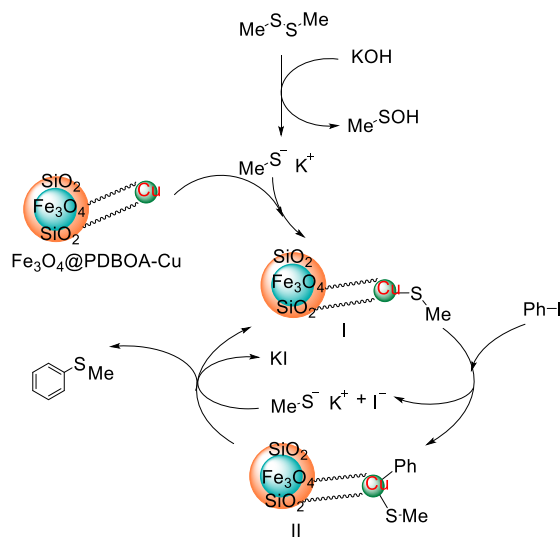
* واکنش کامل شد.

** پس از ۲ ساعت واکنش کامل نشده بود، درحالی که ناخالصی متیل فنیل سولفون تولید شد.

سازوکار تبدیل DMDS به MPS در حضور نانوکاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$

همان گونه که در شکل ۱۷ نشان داده شده است تبدیل DMDS به MPS در حضور نانوکاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ از یک چرخه کاتالیستی پیشرفت می کند که چند مرحله متوالی دارد. در این چرخه کاتالیستی، ابتدا DMDS (در اثر واکنش با پتاسیم هیدروکسید) به آنیون CH_3-S^- تبدیل می شود و سپس، طی یک واکنش افزایش اکسایشی، حد واسط I را تشکیل می شود که با افزایش یدوبنزن، منجر به تشکیل حد واسط II می شود. در پایان، دوباره حد واسط I باز تولید می شود و به چرخه کاتالیستی وارد و فرآورده MPS تولید می شود [۴۲]. با توجه به اینکه در این سازوکار، حد واسطها و حالت های گذار یونی هستند (مانند آنیون CH_3-S^-)، حلال های قطبی شرایط بهتری نسبت به حلال های غیرقطبی

فراهم می‌کنند. حلال‌های قطبی به آسانی حدواسط‌های یونی را حلال‌پوشی، و پایدار و تشکیل آن‌ها را تسهیل می‌کنند. همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، وقتی از حلال غیرقطبی تولوئن استفاده شده فراورده قابل‌توجهی به‌دست نیامده است. ولی وقتی از حلال‌های قطبی مانند PEG-400 یا DMSO استفاده شده، سرعت تشکیل فراورده به‌صورت قابل‌توجهی افزایش یافته و فراورده با بازده بالا تشکیل شده است. همچنین، یدوبنزن و DMDS در آب نامحلول هستند، بنابراین آب با وجود قطبیت بالا، حلال مناسبی برای این واکنش نیست. این نتیجه‌ها می‌توانند گواهی بر درستی سازوکار ارائه‌شده در شکل ۱۷ باشند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، می‌توان با آریل هالیدهای متفاوت، DMDS را به مشتق‌های متنوعی از متیل‌آریل سولفیدها تبدیل کرد.



شکل ۱۷ طرح‌واره سازوکار پیشنهادی تبدیل DMDS به MPS در حضور کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$

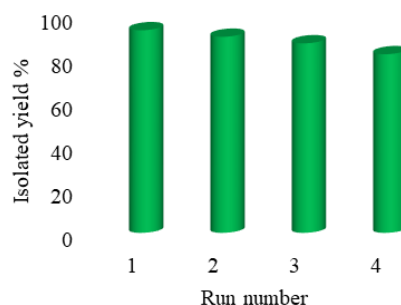
اطلاعات طیفی مربوط به MPS

فراورده MPS با طیف FTIR شناسایی شد. فراورده MPS به‌صورت مایع بی‌رنگ بود و R_f مشاهده‌شده در سوانگاری لایه نازک برای MPS سنتز شده با R_f مشاهده‌شده برای MPS شرکت مرک برابر بود. داده‌های طیفی مربوط در زیر آورده شده است:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3442, 3059, 2986, 2921, 1582, 1480, 1438, 1316, 1090, 1026, 963, 895, 738, 690, 476.

بازیابی و استفاده دوباره $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ در تبدیل DMDS به MPS

برای بررسی قابلیت بازیافت و استفاده دوباره از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ ، از واکنش یدوبنزن با DMDS در شرایط بهینه استفاده شد. پس از پایان واکنش در هر دوره، کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ با آهنربای خارجی به سادگی بازیافت و برای مرحله بعد به کار گرفته شد. بازیافت و استفاده دوباره کاتالیست برای ۴ بار متوالی با کاهش اندکی در فعالیت کاتالیست، انجام شد (شکل ۱۸).



شکل ۱۸ بازیافت و استفاده دوباره نانوکاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$

مقایسه نانوکاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ با کاتالیست‌های دیگر در تبدیل DMDS به MPS

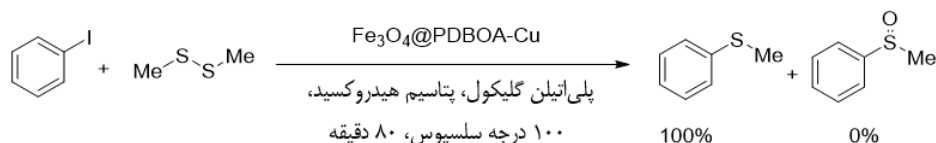
کارایی کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ در سنتز MPS با DMDS، با کاتالیست‌های دیگر مقایسه شد. هرچند که مطالعه‌های زیادی در این زمینه گزارش نشده است، ولی در سال ۲۰۲۰ یک روش برای تبدیل DMDS به MPS توسط ینگ-یو وانگ در حضور $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ به عنوان کاتالیست گزارش شد. در این روش نه تنها $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ یک کاتالیست همگن و غیرقابل بازیافت بود، بلکه تبدیل DMDS به MPS در حضور $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ مستلزم یک کاتالیست کمکی بود که از تری‌بوتیل آمونیم برمید استفاده شد. همچنین، بازده تولید MPS در حضور $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ پس از ۱۲ ساعت ۷۶ درصد گزارش شد [۴۲].

در سال ۲۰۰۶ یک روش برای تبدیل DMDS به MPS توسط اسکار بالدوینو پانتالئون^۱ در حضور کاتالیست‌های متفاوت از کمپلکس‌های نیکل مانند $NiCl_2 \cdot 2,6-(CH_3)_4N_2$ گزارش شد. زمان مورد نیاز برای تبدیل DMDS به MPS در این کار ۴ ساعت با بازده ۷۰ تا ۹۰ درصد گزارش شد. همچنین، دمای مورد نیاز برای تبدیل DMDS به MPS در این کار ۱۱۰ درجه سلسیوس در حلال DMF بود [۴۳]. در حالی که در این پژوهش، MPS در حضور کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ با DMDS در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در حلال PEG بدون نیاز به کاتالیست کمکی با بازده ۹۳ درصد سنتز شد. افزون بر این، کاتالیست $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ می‌تواند به آسانی با یک آهنربای خارجی بازیافت و دوباره استفاده شود در حالی که برخی از کاتالیست‌های گزارش شده قابلیت بازیافت ندارند.

1. Oscar Baldwin-Pantaleon

گزينش پذيری نانوکاتاليسٲ $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ در تبديل DMDS به MPS

MPS به صورت گزينشی در حضور کاتاليسٲ $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ در شرايط بهينه با DMDS سنتز شد. همان گونه که در شکل ۱۹ نشان داده شده است، در شرايط بهينه تنها فراورده MPS سنتز شده است درحالی که فراورده جانبی (متيل سولفونيل) بنزن تشکيل نشده است. اگر شرايط بهينه واکنش تغيير کند، افزون بر MPS، مقدار کمی فراورده جانبی (متيل سولفونيل) بنزن نیز به دست می آيد (جدول های ۳ و ۵).



شکل ۱۹ طرحواره گزينش پذيری کاتاليسٲ $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ در تبديل DMDS به MPS

نتيجه گيری

در اين کار نانوکاتاليسٲ $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ سنتز و با روش های TGA/DTA، XRD، SEM، FTIR، EDS، WDX و VSM شناسایی شد. سپس، کاربرد کاتاليسٲی آن در تبديل دی متيل دی سولفيد (DMDS) به متيل فيل سولفيد (MPS) مطالعه شد. DMDS از صنايع پتروشيمي به منظور کاهش آلايندگی گاز H_2S به دست می آيد که يک ماده اوليه برای توليد ساير فراورده ها است. بنابرین، پژوهش ها و فناوری های نوين برای تبديل DMDS به ساير ترکيب ها از اهميت زيادی برخوردار است. روش کار ساده، زمان واکنش کوتاه، بازده بالا فراورده، قابليت بازيفت کاتاليسٲ و سازگاری با محيط زيست از مزایای قابل توجه اين روش است. همچنين، کاتاليسٲ $Fe_3O_4@PDBOA-Cu$ را می توان به آسانی با يک آهنربای خارجی بازيفت و برای چندين بار متوالی استفاده کرد.

سپاسگزاری

مراتب تشکر و قدردانی از دانشگاه ایلام و شرکت پتروشيمي ایلام برای فراهم نمودن امکانات لازم، به عمل می آيد.

مراجع

- [1] Mustakim D, Ramadhan GA, Husin Z, Zulfikar AJ. Hydrogen sulfide (H_2S) leak risk management in gas plant facilities: A review article. TEKNOSAINS: Jurnal Sains, Teknologi dan Informatika. 2025;12(2):329-37. doi : [org/10.37373/tekno.v12i2.1597](https://doi.org/10.37373/tekno.v12i2.1597)
- [2] Nguyen-tiêt AM, Letelier-Gordo CO, Aalto SL. Rapid H_2S production in layers of freshwater and marine fish organic waste from recirculating aquaculture systems. Aquacultural Engineering. 2025;111:102578. doi: [org/10.1016/j.aquaeng.2025.102578](https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2025.102578)

- [3] Viveka N, Poornimadevi C, Kala CP, Thiruvadigal DJ. DFT Insights into the gas sensing properties of light platinum group metal (Ru, Rh & Pd) doped MoSe₂ monolayer. *Surfaces and Interfaces*. 2025;66:106579. doi: [org/10.1016/j.surfin.2025.106579](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.106579)
- [4] Rafique M, Shuai Y, Ghorbal A, Hussain D, Awan S, Ahmed Z, et al. Toxic gas sensing of copper (Cu)-functionalized BC6N monolayers under ambient and elevated conditions; Ab-initio and MD study. *Surfaces and Interfaces*. 2025;56:105724. doi: [org/10.1016/j.surfin.2024.105724](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105724)
- [5] Mohammadbagherlou S, Samari E, Sagharyan M, Zargar M, Chen M, Ghorbani A. Hydrogen sulfide mechanism of action in plants; from interaction with regulatory molecules to persulfidation of proteins. *Nitric Oxide*. 2025;156:27-41. doi: [org/10.1016/j.niox.2025.02.001](https://doi.org/10.1016/j.niox.2025.02.001)
- [6] Su S, Zhang Z, Chen J, Chen Y, Cao X, Yan S, et al. Portable on-site colorimetric kit using stable gold nanorod powder for tracing hydrogen sulfide in typical environmental samples. *Journal of hazardous materials*. 2025;493:138389. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2025.138389](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138389)
- [7] Katayama T, Nagata M. Photocatalytic gas-phase hydrogen sulfide removal using Mo cocatalyst: Implementation of counter-poisoning photocycle. *ACS Omega*. 2025;10(5):4670–4678. doi: [org/10.1021/acsomega.4c09395](https://doi.org/10.1021/acsomega.4c09395)
- [8] Benchoam D, Cuevasanta E, Möller MN, Alvarez B. Hydrogen sulfide and persulfides oxidation by biologically relevant oxidizing species. *Antioxidants*. 2019;8(2):48. doi: [org/10.3390/antiox8020048](https://doi.org/10.3390/antiox8020048)
- [9] Kohansal M. Advances in green chemistry: Sustainable approaches in organic synthesis. *International Journal of New Chemistry*. 2025;12(4):726-37. doi: [org/10.22034/ijnc.2025.719174](https://doi.org/10.22034/ijnc.2025.719174)
- [10] Kate A, Sahu LK, Pandey J, Mishra M, Sharma PK. Green catalysis for chemical transformation: The need for the sustainable development. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2022;5:100248. doi: [org/10.1016/j.crgsc.2021.100248](https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100248)
- [11] Andraos J, Matlack AS. Introduction to green chemistry. 2ed. Boca Raton: CRC press; 2022. doi: [org/10.1201/9781439882115](https://doi.org/10.1201/9781439882115)
- [12] Polshettiwar V, Varma RS. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*. 2010;12(5):743-54. doi: [org/10.1039/B921171C](https://doi.org/10.1039/B921171C)
- [13] Sheldon RA. Engineering a more sustainable world through catalysis and green chemistry. *Journal of The Royal Society Interface*. 2016;13(116):20160087. doi: [org/10.1098/rsif.2016.0087](https://doi.org/10.1098/rsif.2016.0087)
- [14] Anastas PT, Kirchhoff MM, Williamson TC. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*. 2001;221(1-2):3-13. doi: [org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1)
- [15] Tahmasbi B, Moradi P, Darabi M. A new neodymium complex on renewable magnetic biochar nanoparticles as an environmentally friendly, recyclable and efficient nanocatalyst in the homoselective synthesis of tetrazoles. *Nanoscale Advances*. 2024;6(7):1932-44. doi: [org/10.1039/D3NA01087B](https://doi.org/10.1039/D3NA01087B)
- [16] Emad-Abbas N, Naji J, Moradi P, Kikhavani T. 3-(Sulfamic acid)-propyltriethoxysilane on biochar nanoparticles as a practical, biocompatible, recyclable and chemoselective nanocatalyst in organic reactions. *RSC advances*. 2024;14(31):22147-58. doi: [org/10.1039/D4RA02265C](https://doi.org/10.1039/D4RA02265C)
- [17] Sheikhveisi M, Hazeri N, Lashkari M, Faroughi Niya H, Fatahpour M. Application of Fe₃O₄@THAM-CH₂CH₂-SCH₂CO₂H magnetic nanoparticles as an acidic, recyclable and green catalyst for the synthesis

- of hexahydroacridine-1, 8-diones, hexahydroquinolines, and 2-Amino-3-cyanopyridines. *Organic Preparations and Procedures International*. 2025;57(4):322-34. doi: [org/10.1080/00304948.2025.2453802](https://doi.org/10.1080/00304948.2025.2453802)
- [18] Liu L, Lu J, Yang Y, Ruettinger W, Gao X, Wang M, et al. Dealuminated beta zeolite reverses ostwald ripening for durable copper nanoparticle catalysts. *Science*. 2024;383(6678):94-101. doi: [org/10.1126/science.adj1962](https://doi.org/10.1126/science.adj1962)
- [19] Leybo D, Etim UJ, Monai M, Bare SR, Zhong Z, Vogt C. Metal–support interactions in metal oxide-supported atomic, cluster, and nanoparticle catalysis. *Chemical Society Reviews*. 2024;53(21):10450-90. doi: [org/10.1039/D4CS00527A](https://doi.org/10.1039/D4CS00527A)
- [20] Li Y, Zhang J, Cheng D, Guo W, Liu H, Guo A, et al. Magnetic biochar serves as adsorbents and catalyst supports for the removal of antibiotics from wastewater : A review. *Journal of Environmental Management*. 2024;366:121872. doi: [org/10.1016/j.jenvman.2024.121872](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121872)
- [21] Tan M, Zhang W, Liu H, Zhang J, Guo Z, Ma Q, et al. Revolutionizing high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells: Unleashing superior performance with vertically aligned TiO₂ nanorods supporting ordered catalyst layer featuring Pt nanowires. *Fuel*. 2024;357:130084. doi: [org/10.1016/j.fuel.2023.130084](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130084)
- [22] Tahmasbi B, Darabi M, Nikoorazm M. A new Schiff-base complex of palladium nanoparticles on modified boehmite with di(pyridin-2-yl)methanone as a robust, reusable, and selective nanocatalyst in the C-C coupling reaction. *Applied Organometallic Chemistry*. 2024;38(3):e7348. doi: [org/10.1002/aoc.7348](https://doi.org/10.1002/aoc.7348)
- [23] Xie C, Jiang Z, Pang Y, Xiao C, Song J. Carbon-based catalytic materials for aerobic oxidative transformation of 5-hydroxymethylfurfural: Advancements, challenges, and opportunities. *Green Chemistry*. 2024;26(12):6886-99. doi: [org/10.1039/D4GC01621A](https://doi.org/10.1039/D4GC01621A)
- [24] Trueba M, Trasatti SP. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*. 2005;2005(17):3393-403. doi: [org/10.1002/ejic.200500348](https://doi.org/10.1002/ejic.200500348)
- [25] Julkapli NM, Bagheri S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(2):948-79. doi: [org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.129](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.129)
- [26] Kikhavani T, Moradi P, Mashari-Karir M, Naji J. A new copper Schiff-base complex of 3, 4-diaminobenzophenone stabilized on magnetic MCM-41 as a homoselective and reusable catalyst in the synthesis of tetrazoles and pyranopyrazoles. *Applied Organometallic Chemistry*. 2022;36(12):e6895. doi: [org/10.1002/aoc.6895](https://doi.org/10.1002/aoc.6895)
- [27] Moradi P, Hajjami M. Magnetization of graphene oxide nanosheets using nickel magnetic nanoparticles as a novel support for the fabrication of copper as a practical, selective, and reusable nanocatalyst in C–C and C–O coupling reactions. *RSC Advances*. 2021;11(42):25867-79.
- [28] Moradi P, Hajjami M, Tahmasbi B. Fabricated copper catalyst on biochar nanoparticles for the synthesis of tetrazoles as antimicrobial agents. *Polyhedron*. 2020;175:114169. doi: [org/10.1016/j.poly.2019.114169](https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114169)
- [29] Tahmasbi B, Darabi M, Moradi P, Tyula YA, Nikoorazm M. Gadolinium Schiff-base complex on nanocomposite of graphene oxide magnetic nanoparticles as a robust, reusable and chemoselective nanocatalyst in the C–C coupling reactions. *Polyhedron*. 2024;258:117038 .doi: [org/10.1016/j.poly.2024.117038](https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.117038)
- [30] Tyula YA, Moradi P, Nikoorazm M. A new neodymium complex on boehmite nanoparticles with 1,3-Bis(pyridine-3-ylmethyl)thiourea as a practical and reusable nanocatalyst for the chemoselective synthesis of tetrazoles. *ChemistrySelect*. 2023;8(24):e202301674. doi: [org/10.1002/slct.202301674](https://doi.org/10.1002/slct.202301674)

- [31] Ghobadi M, Kargar Razi M, Javahershenas R, Kazemi M. Nanomagnetic reusable catalysts in organic synthesis. *Synthetic Communications*. 2021;51(5):647-69. doi: [org/10.1080/00397911.2020.1819328](https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1819328)
- [32] Polshettiwar V, Luque R, Fihri A, Zhu H, Bouhrara M, Basset J-M. Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chemical reviews*. 2011;111(5):3036-75. doi: [org/10.1021/cr100230z](https://doi.org/10.1021/cr100230z)
- [33] Norouzi M, Moradi P. A new copper complex on functionalized magnetic biochar nano-sized materials as sustainable heterogeneous catalysts for C–O bond formation in the natural deep eutectic solvent. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2025;15:2465–77. doi: [org/10.1007/s13399-023-05163-z](https://doi.org/10.1007/s13399-023-05163-z)
- [34] Mrówczyński R, Nan A, Liebscher J. Magnetic nanoparticle-supported organocatalysts—an efficient way of recycling and reuse. *Rsc Advances*. 2014;4(12):5927-52. doi: [org/10.1039/C3RA46984K](https://doi.org/10.1039/C3RA46984K)
- [35] Gawande MB, Branco PS, Varma RS. Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(8): 3371-93. doi: [org/10.1039/C3CS35480F](https://doi.org/10.1039/C3CS35480F)
- [36] Wang D, Deraedt C, Ruiz J, Astruc D. Magnetic and dendritic catalysts. *Accounts of chemical research*. 2015;48(7):1871-80. doi: [org/10.1021/acs.accounts.5b00039](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00039)
- [37] Kazemi M. Reusable nanomagnetic catalysts in synthesis of imidazole scaffolds. *Synthetic Communications*. 2020;50(14):2095-113. doi: [org/10.1080/00397911.2020.1728334](https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1728334)
- [38] Dalpozzo R. Magnetic nanoparticle supports for asymmetric catalysts. *Green Chemistry*. 2015;17(7):3671-86. doi: [org/10.1039/C5GC00386E](https://doi.org/10.1039/C5GC00386E)
- [39] Tahmasbi B, Moradi P, Darabi M. A new neodymium complex on renewable magnetic biochar nanoparticles as an environmentally friendly, recyclable and efficient nanocatalyst in the homoselective synthesis of tetrazoles. *Nanoscale Advances*. 2024;6(7):1932-44. doi: [org/10.1039/D3NA01087B](https://doi.org/10.1039/D3NA01087B)
- [40] Tahmasbi B, Ghorbani-Choghamarani A. Magnetic MCM-41 nanoparticles as a support for the immobilization of a palladium organometallic catalyst and its application in C–C coupling reactions. *New Journal of Chemistry*. 2019;43:14485-14501. doi: [org/10.1039/c9nj02727k](https://doi.org/10.1039/c9nj02727k)
- [41] Ghorbani-Choghamarani A, Tahmasbi B, Noori N, Ghafouri-nejad R. A new palladium complex supported on magnetic nanoparticles and applied as an catalyst in amination of aryl halides, Heck and Suzuki reactions. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2017;14:681-93. doi: [org/10.1007/s13738-016-1020-x](https://doi.org/10.1007/s13738-016-1020-x)
- [42] Wang Y-y, Wu X-m, Yang M-h. Copper-catalyzed methylthiolation of aryl iodides and bromides with dimethyl disulfide in water. *Synlett*. 2020;31(12):1226-30. doi: [org/10.1055/s-0040-1707131](https://doi.org/10.1055/s-0040-1707131)
- [43] Baldovino-Pantaleon O, Hernandez-Ortega S, Morales-Morales D. Alkyl- and arylthiolation of aryl halides catalyzed by fluorinated bis-imino-nickel NNN pincer complexes [NiCl₂{C₅H₃N-2,6-(CHNArf)₂}], advanced synthesis & catalysis, 2006;348(1-2):236–42. doi: [org/10.1002/adsc.200505207](https://doi.org/10.1002/adsc.200505207)

Feasibility study on the conversion of dimethyl disulfide produced in the petrochemical industry into methyl phenyl sulfide

B. Tahmasbi

Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam, Iran.

Abstract: The conversion of H_2S into new products is of great economic and environmental importance in the petrochemical, oil and gas industries. In this regard, one of the products from H_2S in the petrochemical industry is dimethyl disulfide (DMDS), which can be used as a starting material for the synthesis of organic compounds (such as biological heterocycles, sulfide derivatives and sulfoxide derivatives). H_2S is a toxic gas and its reactions require advanced chemical reactors and special equipment, but DMDS is a non-volatile liquid that can be converted into new products under laboratory conditions with general equipment. Therefore, in this research, a recoverable and reusable magnetic nanocatalyst consisting of a copper complex immobilized on magnetic Fe_3O_4 nanoparticles was designed and synthesized, which was defined as $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$. The nanocatalyst was characterized using X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS), thermal gravimetric analysis (TGA)/differential thermal analysis (DTA), and vibrating sample magnetometry (VSM). Then, methyl phenyl sulfide (MPS) was successfully synthesized in the presence of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ nanocatalyst from DMDS. MPS was synthesized in 2 hours with 93% yield in the presence of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ in PEG-400 solvent using DMDS and iodobenzene. Due to the magnetic nature of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDBOA-Cu}$ nanocatalyst, this nanocatalyst was easily recycled at a very low cost, which firstly led to high purity of the products, and secondly, it could be easily reused for multiple times, which was both economically viable and significantly reduces the process costs. This catalyst was recycled and reused for 4 consecutive steps.

Keywords: H_2S , Dimethyl disulfide (DMDS), Methyl phenyl sulfide (MPS), Fe_3O_4 .

Corresponding author Email: b.tahmasbi@ilam.ac.ir