شیمی و نانوشیمی (پژوهش های شیمیایی و نانومواد سابق)
Chemistry & Nanochemistry
https://sanad.iau.ir/journal/crn

تهیه کاتالیزگر هتروژن برپایه کیتوسان و عملکرد آن در واکنش کاهش ترکیبات نیتروآرن ها

پریسا اسماعیل زاده، مریم محمدی کیش *

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

چکیده: طراحی و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن به منظور کاهش ترکیبات نیتروآرن روشی مهم و ضروری در شیمی سبز است. در این پژوهش، کاتالیزگر ناهمگن C/B/Ni از طریق عاملدار کردن کیتوسان و نامتحرک سازی کاتیون های نیکل بر روی بستر کیتوسان سنتز شد. گروه های آمین کیتوسان از طریق تراکم باز شیف با گروه های کربونیلی ترکیب ۲-(۴-کلروفنیل تیو) بنزآلدهید واکنش دادند و گروه های الکترون دهنده NS که قابلیت اتصال به فلز را دارند روی سطح کیتوسان قرار گرفتند. در مرحله آخر، گروه های الکترون دهنده NS به کاتیون Ni^{2+} کوئوردینه شدند. پس از شناسایی کاتالیزگر تهیه شده با روشهای فیزیکی-شیمیایی مختلف، عملکرد آن در کاهش ترکیبات مختلف نیتروآرن به آمینوآرن مورد ارزیابی قرار گرفت. کاتالیزگر سنتز شده کارایی بسیار خوبی در کاهش ترکیبات نیتروآرن در محیط آبی، دمای محیط و زمان نسبتا کوتاه نشان می‌دهد. علاوه بر این، کاتالیزگر بازیابی شده، مجددا وارد چرخه کاتالیزگری شد و عملکرد آن در سه چرخه متوالی بدون کاهش قابل توجهی در درصد تبدیل قابل گزارش است.

واژگان کلیدی: بازشیف، کاهش نیتروآرنها، کیتوسان، نیکل.

mohammadikish@yahoo.com

۱- مقدمه

سالانه در سراسر جهان مقدار زیادی زباله های آلی حاوی ترکیبات نیترو آرن و مشتقات آن‌ها به دلیل کاربرد گسترده آن‌ها در تولید آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و رنگ‌های مصنوعی تولید می‌شود[۱]. ترکیبات نیتروآرن به عنوان پیش‌ماده و حدواسط واکنش‌های شیمیایی در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. در میان ترکیبات نیتروآرن، نیتروفنول‌ها بیشترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی هستند. این ترکیبات به دلیل دشواری فرآیند تخریب، اثرات نامطلوب زیادی بر محیط زیست دارند و سرطان‌زا هستند[۲]. به دلیل قابلیت الکترون‌کشندگی و حلالیت بالا، حذف این ترکیبات از پسماندهای آبی با روش‌های مرسوم مشکل است[۳]. در این راستا گسترش روش‌های مختلف مانند تجزیه‌ی فوتوکاتالیزگری[۴]، الکتروفنتون[۵]، الکتروشیمی[۶] و کاهش گروه‌های نیترو به همتایان آمینی[۷-۹] برای این هدف حائز اهمیت است. آمینوآرن های بدست امده از فرآیند کاهش حدواسط مهمی برای تهیه مواد شیمیایی آلی هستند[۱۰]. مشتقات آنیلین مانند پارا آمینوفنول یک حدواسط مهم برای تولید داروهای مسکن می‌باشد. در این میان استفاده از کاتالیزگرها برای کاهش نیتروآرن‌ها به آمینوآرن ها به دلیل مصرف کم انرژی، به عنوان یک روش بهینه و مقرون به صرفه شناخته شده است. واکنش کاهش نیتروآرن ها به کمک انواع مختلفی از کاتالیزگرها از جمله نانو ذرات فلزی، اکسید فلزات، کمپلکس های فلزی همگن و

تاریخ دریافت : ۱۴۰۳/۶/۹
تاریخ پذیرش : ۱۴۰۳/۶/۳۱
https://doi.org/10.71508/crn.2024.140306091130509

کمپلکس های فلزی تثبیت شده انجام پذیر است[۱۱-۱۵]. مراکز فلزی محل مناسبی را برای اتصال عوامل کاهنده و نیتروآرن فراهم می‌کنند و حرکت یون هیدرید را از عامل کاهنده به نیتروآرن تسهیل می‌کنند. اگرچه نانوذرات فلزات واسطه نجیب یک گروه کارآمد از کاتالیزگرها با تبدیل و قابلیت استفاده مجدد عالی هستند[۱۶]، اما به دلیل گران بودن و نسبت سطح به حجم بالا که منجر به افزایش تمایل به تجمع می‌شود، کاهش فعالیت کاتالیزگری را به دنبال دارد. از سوی دیگر، کمپلکس‌های فلزی همگن و نانوذرات فلزی معمولا بر روی بسترهای مختلف مانند گرافن، پلیمرها، زئولیت ها و کربن تثبیت می شوند و فعالیت شگفت انگیزی را از نظر تبدیل و قابلیت استفاده مجدد از خود نشان می‌دهند[۱۷-۲۰]. در زمینه کاتالیزگر ناهمگن، نقش بسترها بسیار مهم است زیرا می‌توانند یون‌های فلزی فعال کاتالیزی یا نانوذرات فلزی را به منظور استفاده مجدد بازیابی کنند. این بسترها معمولاً مواد معدنی یا پلیمرهای آلی هستند. پلیمرهایی با گروه‌های عاملی یا پلیمرهایی با قابلیت عامل‌دار شدن نسبت به سایر پلیمرها ارجحیت بیشتری دارند[۲۱]. زیرا چنین ترکیباتی از طریق فعل و انفعالات شیمیایی می‌توانند از جدا شدن یون‌های فلزی از بستر جلوگیری کنند.

کیتوسان به دلیل تجزیه‌پذیری زیستی، غنای نیتروژن، آب‌دوستی، بلورینگی، رسانایی یونی و ویسکوزیته بالا، بسیار جذاب‌تر از سایر پلیمرهای زیستی است[۲۲]. این ترکیب به عنوان یک پلیمر طبیعی، چندین ویژگی جذاب ارائه می‌دهد که استفاده از آن در کاربردهای مختلف را ممکن می‌سازد، مانند غیرسمی‌بودن، زیست تخریب‌پذیری، زیست سازگاری، سهولت اصلاح ساختاری، پایداری حرارتی و شیمیایی و هزینه پایین[۲۳]. در میان اصلاحات شیمیایی گزارش‌شده، اصلاح کردن گروه های آمین کیتوسان به ایمین مورد توجه زیادی قرار گرفته است، زیرا شامل تشکیل پایه معروف بازهای شیف می‌شود. بازهای شیف معمولاً از واکنش تراکمی بین آمین‌های نوع اول و ترکیبات کربونیل (آلدهیدها یا کتون‌ها) تهیه می‌شوند[۲۴]. بازهای شیف محل های کوئوردیناسیونی خوبی را فراهم می آورند و به عنوان لیگاند بسیار پرکاربرد هستند، زیرا می‌توانند یون‌های فلزی را در حالت‌های اکسیداسیون متعدد تثبیت کنند[۲۷-۲۵]. کیتوسان با توانایی تشکیل بازهای شیف و زیست تخریب پذیری خود، به عنوان یک بستر پلیمری موثر در تهیه کاتالیزگر ناهمگن ظاهر شده است.

در این پژوهش یک کاتالیزگر ناهمگن (C/B/Ni) در نتیجه اصلاح آسان گروه‌های NH_2 کیتوسان با ۲-(۴-کلروفنیل تیو) بنزآلدهید (B) و به دنبال آن با فلزدار کردن گروه های الکترون دهنده NS به دست آمده، سنتز شد. کاتالیزگر (C/B/Ni) کاهش گروه‌های نیتروآرن را به خوبی انجام می‌دهد و قابلیت بازیافت ساده و استفاده مجدد را داراست.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی و حلال‌ها از شرکت سیگما-آلدریچ، آلفا ایسر و مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین در تمامی مراحل از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

طیف‌های مادون قرمز (FT-IR) توسط دستگاه Spectrum RX1-PerkinElmer تهیه شد. طیف‌ها با قرص KBr گرفته شد وکلیه فرکانس‌ها در واحد عدد موجی (cm^{-1}) است. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) از دمای محیط تا ۷۰۰ °C با سرعت ۱۰°C/min توسط دستگاه F1-Netzsch ۲۰۹ انجام شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) با استفاده از دستگاه TSCAN-MIRAIII ساخت کشور چک ثبت شد. طیف های فرابنش-مرئی با استفاده از دستگاه UV-Vis SPECORD 210 Plus از نوع دو پرتویی ساخت کشور آلمان در دمای محیط تهیه شد. برای تعیین مقدار فلزات در کاتالیزگر از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی/طیف سنج نشر نوری (ICP/OES) مدل Spectrd arcos استفاده شد.

۲-۲-روش آزمایش

۲-۲-۱-عامل‌دار کردن کیتوسان با استفاده از ۲-(۴-کلروفنیل تیو) بنزآلدهید(C/B)

مقدار ۰/۱ گرم کیتوسان در ۲۰ میلی‌لیتر حلال اتانول پراکنده شد. ۰/۲۳۶گرم (۰/۹۵ میلی‌مول) ۲-(۴-کلروفنیل تیو)بنزآلدهید در

۱۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد و قطره قطره به مخلوط فوق اضافه گردید. سپس این مخلوط در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شد. رسوب کرم رنگ توسط سانتریفیوژ جدا شد و چندین بار با حلال متانول شستشو داده شد. سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد.

۲-۲-۲-تثبیت نیکل روی بستر عامل‌دار شده(C/B/Ni)

مقدار ۰/۱ گرم کیتوسان عامل‌دار شده در مرحله قبل در ۲۰ میلی‌لیتر حلال اتانول پراکنده شد. ۰/۰۳ گرم (۰/۱۲ میلی‌مول) نیکل استات ۴ آبه حل‌شده در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول قطره قطره به مخلوط اضافه گردید و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. رسوب سبز رنگ توسط سانتریفیوژ جدا گردید و سه مرتبه با حلال متانول شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلا قرار گرفت.

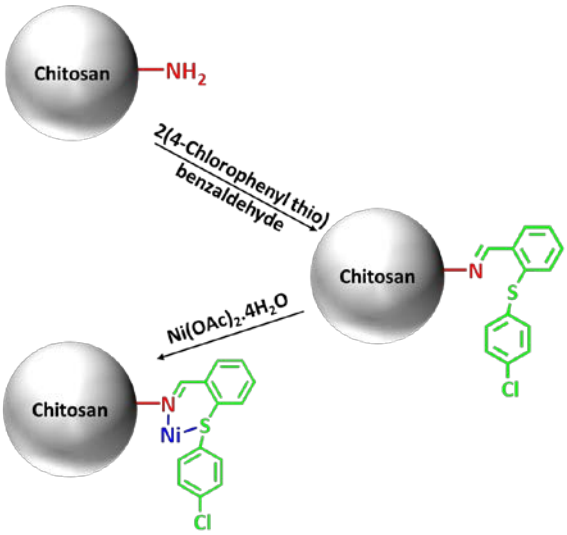
۲-۳-روش کلی بررسی واکنش کاهش نیتروآرن‌ها در حضور کاتالیزگر C/B/Ni

۱۰ میلی‌گرم کاتالیزگر به یک بالن ته‌گرد ۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۲۵ میلی‌لیتر نیتروآرن ۰/۱ میلی‌مولار در حلال آب (در برخی موارد یک قطره اتانول برای حلالیت نیترو آرن مورد نیاز است) و ۰/۲ میلی‌مول $NaBH_4$ اضافه شد و پیشرفت واکنش در طی زمان‌های مشخص به کمک طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش دنبال شد. پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر به کمک سانتریفیوژ جداسازی شد و سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. سپس کاتالیزگر بازیافت شده مجددا وارد چرخه کاتالیزی شد.

۳-نتایج و بحث

۳-۱-شناسایی کامپوزیت C/B/Ni

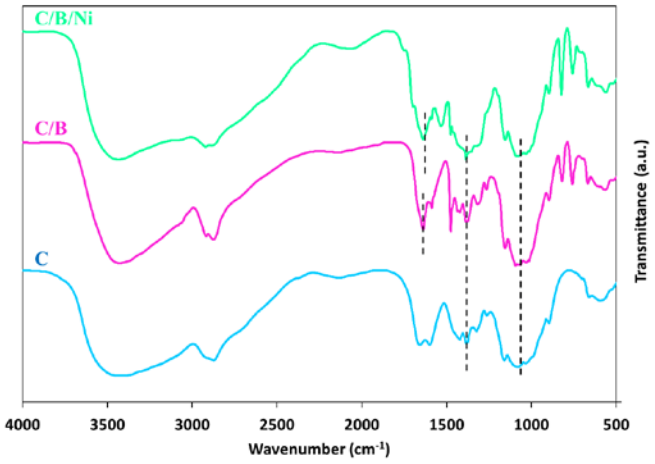
در این پژوهش کیتوسان به عنوان بستر مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا کیتوسان توسط ۲-(۴-کلروفنیل تیو) بنزآلدهید عامل‌دار شد و گروه های باز شیف با گروه های الکترون دهنده SN بر روی سطح کیتوسان قرار گرفتند. این گروه ها محل مناسبی برای کوئوردینه شدن به یون های نیکل هستند. به این ترتیب کاتیون های نیکل(II) روی سطح کیتوسان تثبیت شدند. کامپوزیت C/B/Ni تهیه شده با روش‌های متفاوت فیزیکی-شیمیایی شناسایی و عملکرد آن به عنوان کاتالیزگر در واکنش کاهش نیتروآرن‌ها بررسی شد(شکل ۱).



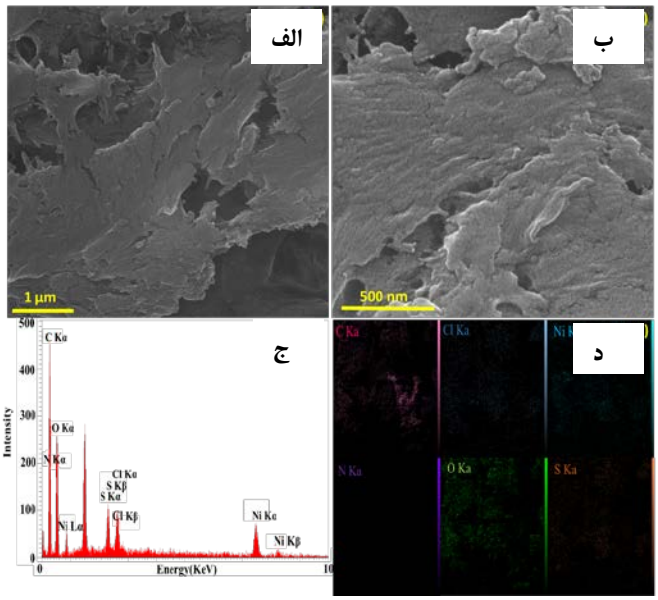
شکل ۱. ساختار پیشنهادی کاتالیزگر C/B/Ni

طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FT-IR) به منظور بررسی جابجایی در انرژی پیوندها و همچنین پیوندهای جدید تشکیل شده مورد استفاده قرار می گیرد. طیف FT-IR ترکیبات کیتوسان (C)، کیتوسان عاملدار با آلدهید(C/B) و کاتالیزگر نهایی (C/B/Ni) در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های ارتعاشی پهن در ناحیه $۱۰۵۰cm^{-1}$، ۱۳۸۰ و ۱۵۸۰ به ارتعاشات C-O، C-N و خمشی N-H کیتوسان نسبت داده می‌شود[۲۸]. پس از عاملدار شدن کیتوسان با آلدهید(C/B)، نوار ارتعاشی تیزی در ناحیه $۱۶۳۹ cm^{-1}$ دیده می شود که به تشکیل پیوند ایمین اختصاص داد می شود. فلزدار شدن ترکیب منجر به تغییر این باند به فرکانس پایین‌تر می شود که تایید کننده اتصال موفقیت آمیز گروه های الکترون دهنده NS روی بستر به کاتیون نیکل است[۷].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FESEM)، طیف پراکندگی پرتو ایکس(EDX) و تصاویر نقشه پراکندگی عناصر کامپوزیت C/B/Ni در شکل ۳ مشاهده می شود. تصویر FESEM کامپوزیت تهیه شده، ساختار پلیمری کیتوسان را نشان می دهد که ظاهری ورقه ای دارد(شکل۳ الف). با نگاهی



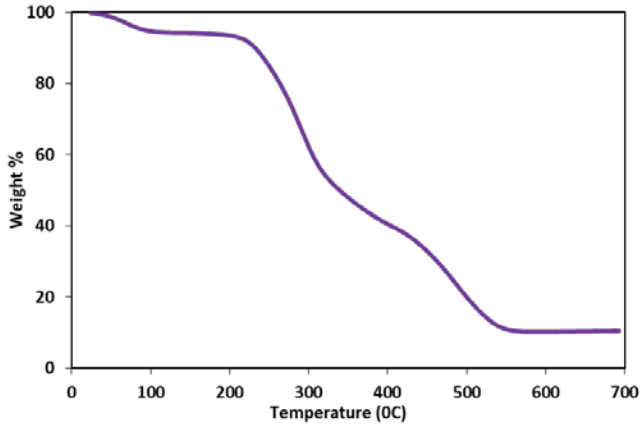
شکل ۲. طیف FT-IR ترکیبات کیتوسان (C) ،کیتوسان عاملدار با بنزآلدهید (C/B) و کاتالیزگر نهایی (C/B/Ni).



شکل ۳. (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، (ج) طیف EDX و (د) تصاویر نقشه پراکندگی عناصر کامپوزیت C/B/Ni.

دقیق تر به تصویر، سطح ناصاف کامپوزیت به چشم می آید که حضور نانوذرات را بر سطح نشان می دهد(شکل ۳ب). طیف پراکندگی پرتو ایکس حضور عناصر C ، N، O، S، Cl و Ni را بخوبی نشان می دهد(شکل ۳ج). عدم حضور سایر عناصر در طیف، ترکیب عنصری کامپوزیت تهیه شده را تایید می کند. تصاویر نقشه پراکندگی عناصر در شکل ۳د نشان می دهد که عناصر مختلف پراکندگی بسیار خوبی در سطح نمونه دارند. مقدار نیکل به کمک روش طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت‌شده القایی بدست آمد که نشان دهنده ۴/۳۷ میلی مول نیکل به ازای هر ۱ گرم از کاتالیزگر است.

نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) کامپوزیت C/B/Ni در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، ابتدا کاهش وزن ۵/۳۳ درصدی در دمای کمتر از ۲۰۰ °C درجه مشاهده می‌شود. این کاهش وزن می‌تواند مربوط به خروج آب یا حلال کوئوردینه شده یا جذب سطحی شده باشد. در دامنه دمایی ۲۱۰°C–۵۵۰ طی دو مرحله، ۸۳/۸۹ درصد از وزن کامپوزیت C/B/Ni کاهش می‌یابد. این کاهش وزن می‌تواند مربوط به تجزیه مواد آلی شامل کیتوسان و آلدهید موجود در کامپوزیت باشد. در نهایت ۱۰/۷۸ درصد باقی‌مانده مشاهده شده به نیکل اکسید نسبت داده می شود.

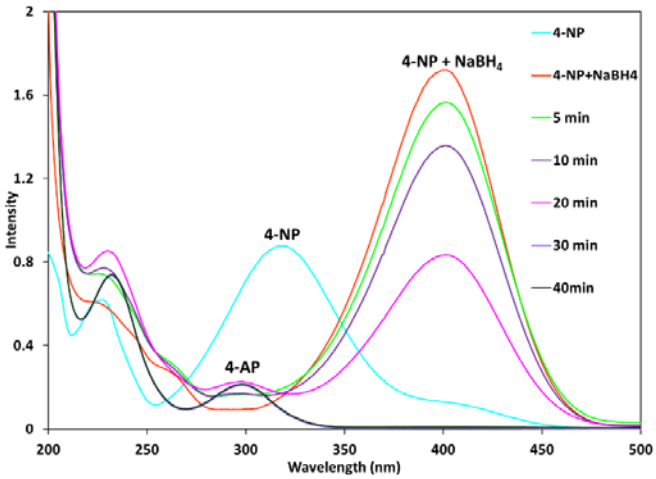


شکل ۴. نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) کامپوزیت C/B/Ni .

۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزگری کامپوزیت C/B/Ni

خواص کاتالیزگری کامپوزیت C/B/Ni در واکنش کاهش نیتروآرن ها مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذبی کاهش ۴-نیتروفنول (4-NP) در شکل ۵ قابل مشاهده است. نوار جذبی ۴-نیتروفنول که در ۳۱۸ nm دیده می شود. این نوار پس از افزایش کاهنده به ۴۰۰ nm منتقل شده و شدت می یابد. با گذشت زمان و قبل از افزایش کاتالیزگر هیچ تغییری در طیف جذبی دیده نمی شود. اما با افزایش کاتالیزگر، شدت نوار مذکور با گذشت زمان کاهش می یابد و نهایتا پیک جدیدی در ۳۰۰ nm قابل مشاهده است که متعلق به ۴-آمینوفنول می باشد. پس از ۳۰ دقیقه، تغییر دیگری در طیف جذبی دیده می شود و درصد تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول ۱۰۰٪ است.

نتایج کاهش کاتالیزگری نیتروآرن های مختلف در حضور کاهنده سدیم بورهیدرات و کاتالیزگر C/B/Ni در محلول آبی در مدت



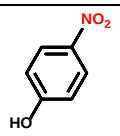
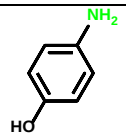
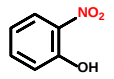
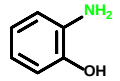
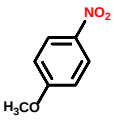
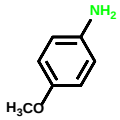
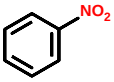
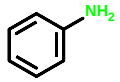
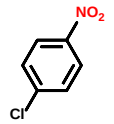
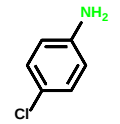
شکل ۵. طیف جذبی کاهش نیتروفنول در حضور کاتالیزگر(C/B/Ni). شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول آبی نیتروآرن ۰/۱ mM، ۰/۲mmol سدیم بورهیدرات، ۱۰ mg کاتالیزگر و در زمان ۳۰ دقیقه.

زمان ۳۰ دقیقه در جدول ۱ قابل مشاهده است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، کاتالیزگر C/B/Ni فعالیت کاتالیزگری بالایی در واکنش کاهش نیتروآرن‌هایی با استخلافهای مختلف نشان می دهد. با مقایسه پارا و ارتو نیتروفنول می‌توان نتیجه گرفت که درصد تبدیل با کاهش ممانعت فضایی از ۸۵ درصد در ارتونیتروفنول به ۱۰۰ درصد در پارانیتروفنول افزایش می‌یابد(جدول ۱، ردیف ۱-۲). قرار گرفتن گروه های الکترون دهنده مانند متوکسی و هیدروکسی بر حلقه آروماتیک نیتروبنزن منجر به درصد تبدیل بالا در واکنش کاهش نیتروآرنها می شود(جدول ۱، ردیف ۱و۳). نیتروبنزن بدون هیچ گروه استخلافی درصدتبدیل متوسطی نشان می دهد(جدول ۱، ردیف ۴). در نهایت اثر گروه‌های الکترون کشنده مانند Br و Cl بر حلقه نیتروبنزن مورد بررسی قرار گرفت که حضور این گروه ها سبب کاهش درصد تبدیل می شود(جدول ۱، ردیف ۵و۶).

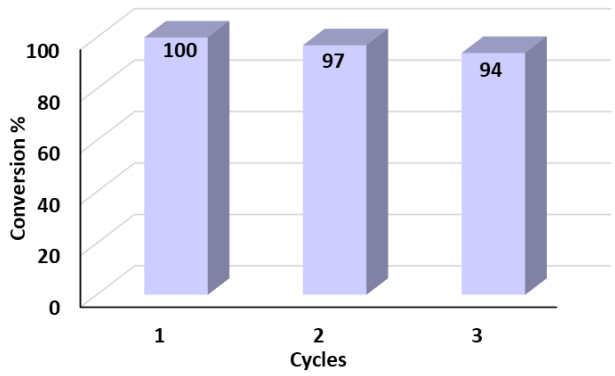
به دلیل اهمیت بازیابی کاتالیزگر در واکنش‌های شیمیایی، قابلیت بازیابی کاتالیزگر مورد استفاده در واکنش کاهش پارا نیتروفنول مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، کاتالیزگر جمع‌آوری و سه مرتبه با آب دوبار تقطیر شسته و مجددا در واکنش کاهش پارا نیتروفنول استفاده شد. شکل ۶ درصد تبدیل واکنش کاهش پارا نیتروفنول در حضور کاتالیزگر بازیابی شده را در سه چرخه متوالی نشان می‌دهد. درصد تبدیل واکنش کاهش پارا نیتروفنول از ۱۰۰٪ در چرخه اول به ۹۴٪ در چرخه سوم کاهش می یابد. با این حال کاتالیزگر بازیافت شده حتی پس از سه چرخه متوالی عملکرد قابل قبولی را نشان می دهد.

مقایسه طیف FT-IR کاتالیزگر بازیافت شده و کاتالیزگر اولیه نشان‌دهنده حفظ ساختار کاتالیزگر پس از سه چرخه کاتالیزگری

جدول ۱. بررسی خصلت کاتالیزگری C/B/Ni در واکنش کاهش نیتروآرن‌های مختلف.

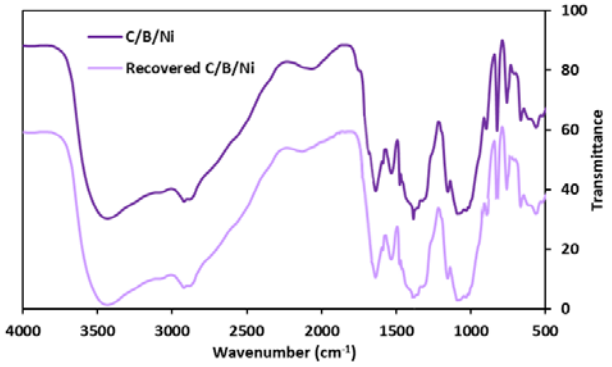
ردیف	نیتروآرن	آمینوآرن	درصد تبدیل
۱			۱۰۰
۲			۸۵
۳			۹۳
۴			۸۰
۵			۳۰ (۶۳) ۹۰ (۸۲)
۶			۳۰ (۶۵) ۶۰ (۸۴)

شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول آبی نیتروآرن ۰/۱ mM، ۰/۲mmol سدیم بورهیدرات، ۱۰ mg کاتالیزگر و در زمان ۳۰ دقیقه (طیف جذبی در فایل ضمیمه قابل مشاهده است).



شکل ۶. چرخه‌های بازیافت کاتالیزگر (C/B/Ni). شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول آبی نیتروآرن ۰/۱ mM، ۰/۲ mmol سدیم بورهیدرات، ۱۰ mg کاتالیزگر و در زمان ۳۰ دقیقه.

است(شکل ۷). همچنین، مقدار نیکل کاتالیزگر بازیابی‌شده به کمک روش طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت‌شده القایی ۴/۲۸ mmol/g بدست آمد که نشان می‌دهد میزان نیکل موجود در کاتالیزگر بازیافت شده کاهش قابل توجهی نداشته است.



شکل ۷. طیف FT-IR کاتالیزگر بازیابی شده C/B/Ni

در جدول ۲ مقایسه خصلت کاتالیزگری C/B/Ni و برخی کاتالیزگرهای گزارش شده در سالهای اخیر در واکنش کاهش نیتروفنول مشاهده می شود. در ردیف ۲ کاتالیزگر گزارش شده درصد تبدیل خوبی را بعد از ۳۰ دقیقه نشان می دهد اما نیاز به استفاده از لامپ LED دارد. ردیف ۳ و ۴، دو کاتالیزگر با کارایی بالا را نشان می دهد که در زمانهای کوتاه تری درصد تبدیل بسیار خوبی را نشان می دهند. با این حال این کاتالیزگر ها حاوی فلز گران قیمت پالادیم هستند و کاتالیزگر شماره ۴ نیاز به دمای ۵۰ °C دارد. در ردیف ۵، کاتالیزگر حاوی نیکل دیده می شود که به دمای ۸۰ °C و زمان ۱۵۰ دقیقه نیاز دارد تا به درصد تبدیل مطلوب برسد. نتیجه این مقایسه، کارایی کاتالیزگر تهیه شده در این تحقیق را تایید می کند.

٤- نتیجه گیری

بطور خلاصه، نیکل-بازشیف تثبیت شده بر بستر کیتوسان به راحتی سنتز شد. گروه های آمینی موجود بر سطح کیتوسان محل مناسبی برای عاملدار شدن با گروه های مختلف به ویژه آلدهیدها هستند. باز شیف تشکیل شده بر سطح کیتوسان حاوی گروه های الکترون دهنده NS است که به سهولت به کاتیون فلزی نیکل کوئوردینه می شوند. کاتالیزگر تهیه شده کارایی بسیار خوبی در واکنش کاهش نیتروآرن ها در دمای محیط نشان می دهد. کاتالیزگر تهیه شده به راحتی قابلیت بازیافت دارد و در سه چرخه

جدول ۲. مقایسه خصلت کاتالیزگری C/B/Ni و برخی کاتالیزگرهای گزارش شده در سالهای اخیر در واکنش کاهش نیتروفنول در حضور کاهنده $NaBH_4$.

ردیف	کاتالیزگر	زمان(دقیقه)	دما یا نور	درصد تبدیل	مرجع
۱	C/B/Ni	۳۰	۲۵	۱۰۰	کار حاضر
۲	CuAu/ChTPP	۳۰	LED	۹۸	[۲۹]
۳	Fe_3O_4@Triazole-CS@NNN-Pd	۷	۲۵	۹۸	[۳۰]
۴	GO-Chit-Pd	۲۰	۵۰	۹۸	[۳۱]
۵	Ni@N-CNT	۱۵۰	۸۰	۹۶	[۳۲]

کاتالیزگری بعدی بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیزگری قابل استفاده است. به طور کلی، این سیستم کاتالیزگری به دلیل استفاده از حلال سبز، طراحی ساده، شرایط واکنش ملایم، فلز مقرون به صرفه، سهولت کار، پایداری و زمان واکنش کوتاه، از نظر محیطی و اقتصادی مناسب است.

مراجع

1. S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S.K. Ghosh, T. Pal, The Journal of Physical Chemistry C, 111, 4596 (2007) 4596.

2. A.K. Patra, N.T. Vo, D. Kim, Applied Catalysis A: General, 538, 148 (2017).

3. R. Begum, R. Rehan, Z.H. Farooqi, Z. Butt, S. Ashraf, Journal of Nanoparticle Research, 18, 231 (2016).

4. A. Ayati, B. Tanhaei, F.F. Bamoharram, A. Ahmadpour, P. Maydannik, M. Sillanpää, Separation and Purification Technology, 171, 62 (2016).

5. M.A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartrin, A.J. Acher, Environmental Science & Technology, 34, 3474 (2000).

6. X. Zhao, A. Li, X. Quan, S. Chen, H. Yu, S. Zhang, Chemosphere, 238, 124636 (2020).

7. S. Aghajani, M. Mohammadikish, Dalton Transactions, 10644 (2024).

8. S. Aghajani, M. Mohammadikish, M. Khalaji-Verjani, Langmuir, 39, 8484 (2023).

9. B. Gholami, M. Mohammadikish, M. Niakan, ACS Applied Nano Materials, 6, 2864 (2023).

10. K.I. Min, J.S. Choi, Y.M. Chung, W.S. Ahn, R. Ryoo, P. Lim, Applied Catalysis A: General, 337, 97 (2008).

11. F. L'eplattenier, P. Matthys, F. Calderazzo, Inorganic Chemistry, 9, 342 (1970).

12. N. Zhang, Y. Qiu, H. Sun, J. Hao, J. Chen, J. Xi, J. Liu, B. He, Z.-W. Bai, ACS Applied Nano Materials, 4, 5854 (2021).

13. A. Lucchesi Schio, M.R. Farias Soares, G. Machado, T. Barcellos, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9, 9661 (2021).

14. S. Liu, J.I. Amaro-Estrada, M. Baltrun, I. Douair, R. Schoch, L. Maron, S. Hohloch, Organometallics, 40, 107 (2021).

15. S. Aghajani, M. Mohammadikish, Langmuir, 38, 8686 (2022).

16. J. T. Du, M. Qiao, Y. Pu, J.X. Wang, J.F. Chen, Applied Catalysis A: General, 624, 118323 (2021).

17. H.G. Bilgicli, H. Burhan, F. Diler, K. Cellat, E. Kuyuldar, M. Zengin, F. Sen, Microporous and Mesoporous Materials, 296, 110014 (2020).

18. E.N. Nishida, E.C. Leopoldino, L. Zaramello, H.A. Centurion, R.V. Gonçalves, R.F. Affeldt, C.E. Campos, B.S. Souza, ChemCatChem, 14, e202101596 (2022) e202101596.

19. M. Gao, J. Wang, W. Shang, Y. Chai, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li, Catalysis Today, 410, 237 (2023).

20. V. Goyal, N. Sarki, B. Singh, A. Ray, M. Poddar, A. Bordoloi, A. Narani, K. Natte, ACS Applied Nano Materials, 3, 11070 (2020).

21. M. Mohammadikish, S.H. Hashemi, Journal of Materials Science, 54, 6164 (2019).

22. R. Antony, T. Arun, S.T.D. Manickam, International Journal of Biological Macromolecules, 129, 615 (2019).

23. V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti, ChemBioEng reviews, 2, 204 (2015).

24. H. Schiff, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 131, 118 (1864).

25. V. Pawariya, S. De, J. Dutta, Carbohydrate Polymers, 121395 (2023).

26. S. Hussain, S. Berry, Carbohydrate Research, 109002 (2023).

27. R. Antony, T. Arun, S.T.D. Manickam, International Journal of Biological Macromolecules, 129, 615 (2019).

28. F. Kazemi-Andalib, M. Mohammadikish, A. Divsalar and U. Sahebi, European Polymer Journal 162, 110887 (2022).

29. O. Ramírez, S. Bonardd, C. Saldías, A. Leiva, D.D. Díaz, Environmental Research, 247, 118204 (2024).

30. F. Rafiee, M. Rezaee, Reactive and Functional Polymers, 172, 105208 (2022).

31. M. Sarvestani, R. Azadi, Canadian Journal of Chemistry, 97, 1 (2018).

32. J.H. Advani, K. Ravi, D.R. Naikwadi, H.C. Bajaj, M.B. Gawandec, A.V. Biradar, Dalton Trans., 49, 10431, (2020).

شیمی و نانوشیمی (پژوهش های شیمیایی و نانومواد سابق)
Chemistry & Nanochemistry
https://sanad.iau.ir/journal/crn

Synthesis of chitosan-based heterogeneous catalyst and its performance in nitroarenes reduction reactions

Parisa Esmaeilzadeh, Maryam Mohammadikish*

Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran.

Abstract: Design and synthesis of heterogeneous catalysts to reduce nitroarenes are an important and essential technique in green chemistry. In this research, C/B/Ni heterogeneous catalyst was prepared through functionalization of the chitosan and immobilization of nickel cations on the surface of the chitosan. The ammine groups of the chitosan reacted with aldehyde groups of 2-(4-chlorophenyl thio) benzaldehyde via Schiff base condensation and NS donor groups which can bind to metal, placed on the surface of the chitosan. In the end, NS donor groups coordinated to Ni^{2+} cations. After characterization of the prepared catalyst with various physicochemical technique, its performance was considered in reduction of nitroarenes to aminoarenes. The prepared catalyst depicted a very good efficiency in reduction of nitroarenes in aqueous media, room temperature, and relatively short time. Moreover, recovered catalyst was utilized in catalytic cycles and its efficiency is reportable after three consecutive cycles without negligible reduce.

Keywords: Schiff base, Nitroarene reduction, Chitosan, Nickel.

*Correspondent Author Email: *mohammadikish@yahoo.com*

https://doi.org/10.71508/crn.2024.140306091130509