

کیتوسان اصلاح شده با کبالت (II) بعنوان کاتالیزوری سبز برای واکنش اکسایش

استایرن به استایرن اکساید

سجاد کشی پور*، فریور احمدی، بهنام سیدی، اسماعیل حبیبی

گروه نانوشیمی، پژوهشکده نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۱/۰۸ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۵/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۵/۲۷

چکیده

کیتوسان بعنوان یک بستر سبز برای کبالت (II) مورد استفاده قرار گرفت. کیتوسان-کبالت (II) بعد از شناسایی با استفاده از روش های مرسوم شامل طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، طیف سنجی جذب اتمی شعله، طیف بینی توزیع انرژی الکترون، پراش پرتو ایکس و وزن سنجی حرارتی بعنوان یک کاتالیزور ناهمگن زیست سازگار در واکنش اکسایش استایرن مورد استفاده قرار گرفت. واکنش در حضور کاتالیزور تهیه شده و سه برابر مولی اکسید سبز هیدروژن پراکسید با بازده ۹۶٪ و گزینش پذیری بالا در حلال آب و در دمای محیط منجر به تولید استایرن اکساید در مدت زمان ۶ ساعت شد. همچنین واکنش بدون استفاده از حلال نیز بهره بالایی داد. کاتالیزور برای شش بار قابل بازیابی و استفاده مجدد بدون کاهش چشمگیر در فعالیت آن می باشد. کلمات کلیدی: کیتوسان، اکسایش، کبالت، کاتالیزور ناهمگن، استایرن، شیمی سبز.

۱- مقدمه

یکی از موضوعات مهم در کاتالیزورها که در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است رعایت اصول شیمی سبز می باشد. در میان انواع متعدد سیستم های کاتالیزوری، کاتالیزورهای ناهمگن به دلیل جداسازی آسان، امکان بازیابی و استفاده مجدد مطلوب می باشند. در بین انواع متعدد کاتالیزورهای ناهمگن، سیستم های برپایه ترکیبات طبیعی و زیست سازگار نظیر سلولز و کیتوسان بدلیل عدم ایجاد ضایعات مخاطره آمیز در درجه بالای اهمیت قرار دارند. اخیرا پیشرفت های زیادی در مورد کاتالیزورهای بر پایه سلولز و کیتوسان حاصل شده است [۱،۲].

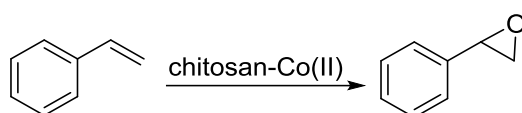
کیتوسان یک زیست پلیمر طبیعی بر پایه پلی ساکارید می باشد که توجه بسیاری را در زمینه های مهندسی به خود جلب کرده است [۳]. برای مثال کیتوسان به طور گسترده در استخراج فلزات، واکنش های سنتز شیمیایی و مطالعات پیل های سوختی بر پایه الکترولیت، مورد بررسی قرار گرفته است. کیتوسان به عنوان یک کاتالیزور جامد در سنتز آلی و بدون هیچ گونه اصلاح شیمیایی برای رسیدن به اهداف دلخواه گزارش شده است. مزایای استفاده از کیتوسان عبارت است از: (۱) قیمت پایین (۲) سازگاری با محیط زیست (۳) آبدوستی بالا (۴) امکان اصلاحات فیزیکی یا شیمیایی برای کنترل خواص آن (۵) پایداری شیمیایی

۶) عملکرد بعنوان لیگاند [۱۱-۳]. حضور گروههای آمینی و هیدروکسیلی فراوان بر روی کیتوسان، قابلیت عامل دار شدن آن را به خوبی افزایش می دهد و همچنین امکان کمپلکس شدن آن با انواع فلزات واسطه را فراهم می کند. عدم انحلال کیتوسان در حلال های آلی، آن را تبدیل به بستری مناسب برای کاتالیزور های ناهمگن می نماید. به این دلیل کاربرد کیتوسان به عنوان بستر در کاتالیزورها توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۲-۱۴].

اخیرا مطالعات گسترده ای در زمینه کاتالیزورهای ناهمگن برپایه ی کبالت، برای اپوکسی دار کردن آلکن ها شده است [۱۵،۱۶]. ژئولیت اصلاح شده با استفاده از کبالت، سیستمی با تخلخل بالا ایجاد می کند که می تواند بازده بالایی در تبدیل استایرن به استایرن اکساید ایجاد کند [۱۷]. سیلیکای متخلخل اصلاح شده با آمینوپروپیل و کبالت نیز بازده بالایی در این تبدیل ایجاد می کند [۱۸]. قالب های آلی فلزی اصلاح شده با کبالت سطح بالایی برای واکنش اکسایش دارند و می توانند واکنش اکسایش را به صورت هوازی با بازده بالا انجام دهند [۱۹]. اکسیدهای کبالت مانند فلز کبالت فعالیت بالایی در واکنش اکسایش استایرن دارند. اکسیدهای کبالت (II) و (III) اکسایش استایرن را در حضور هوا انجام می دهند [۲۰]. نانوذرات کبالت واکنش اکسایش استایرن به استایرن اکسید را کاتالیز کرده اند. نانوذرات کبالت بارگذاری شده بر روی سیلیکای مزوپور شش وجهی^۱ واکنش را در حضور اکسیژن و حلال دی متیل فرمامید انجام داده اند [۲۱].

اخیرا هیبریدهای کیتوسان-کبالت با اکسیدهای ترکیبات معدنی نظیر سیلیکا و آلومینا بعنوان کاتالیزور واکنش اکسایش الفین ها در حلال اتانول و دمای ۷۵ درجه سانتیگراد در حضور اکسیژن هوا مورد استفاده قرار گرفتند [۲۲]. همچنین کیتوسان-کبالت مغناطیسی شده با اکسیدهای آهن در واکنش اکسایش آلکیل آرن ها در حضور فعال کننده رادیکالی و حلال ۲،۱-دی کلروبنزن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد بکار گرفته شدند. این کاتالیزور اکسایش الکل ها را نیز در حضور باز در حلال زایلن و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد انجام می دهد [۲۳]. در ادامه تحقیقات گروه ما بر روی کاتالیزورهای ناهمگن بر پایه ترکیبات طبیعی نظیر سلولز و کیتوسان [۲۴-۲۹]، در اینجا کیتوسان بعنوان یک پایه سبز برای کبالت (II) مورد استفاده قرار گرفت و کاتالیزور تهیه شده در واکنش اکسایش استایرن به استایرن اکسید بکار رفت (شما ی ۱). برخلاف روش های قبل برای بارگذاری کبالت بر روی یک بستر جهت تهیه کاتالیزور ناهمگن کبالت که نیاز به روش های پیچیده ای دارند [۱۷-۲۰]، کیتوسان بدلیل داشتن گروههای آمینی متعدد به راحتی با کبالت کمپلکس می شود و نیاز به اصلاحات بیشتر ندارد. واکنش انجام شده در اینجا نسبت به واکنش های اکسایش قبلی که با کاتالیزور کیتوسان-کبالت انجام گرفته اند [۲۳،۲۴] در شرایط ملایم تر و سبزتر انجام می گیرد.

¹ hexagonal mesoporous silica (HMS)



شمای ۱- اکسایش استایرن به استایرن اکسید در حضور کاتالیزور کیتوسان-کبالت(II)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش تمامی مواد از شرکت مرک یا آلدریچ خریداری شده است. کیتوسان (دانسیته ۸۰-۹۰٪) با وزن مولکولی ۲۰۰۰ از بیوشیمی Golden-Shell تهیه شد. کاتالیزور تهیه شده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Bomem-mp، طیف سنجی جذب اتمی شعله مدل شیمادزو AA-680، پراش اشعه ایکس با استفاده از پراش سنج XD-3A و با لامپ مس، طیف سنجی توزیع انرژی اشعه ایکس با استفاده از دستگاه تصویربرداری الکترونی روبشی کمپانی TSCAN، وزن سنجی حرارتی با دستگاه Linseis STA PT1000 و کروماتوگرافی گازی با دستگاه Varian 3400 GC شناسایی شد.

۲-۲- تهیه کاتالیزور کبالت بارگذاری شده بر روی کیتوسان

برای تهیه کاتالیزور، ۱ گرم کیتوسان و ۰/۲ گرم کبالت کلرید در ۱۰ میلی لیتر آب مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط کاملاً هم زده شدند. سپس مخلوط صاف، رسوب حاصل با آب و استون شستو داده شد و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک گردید.

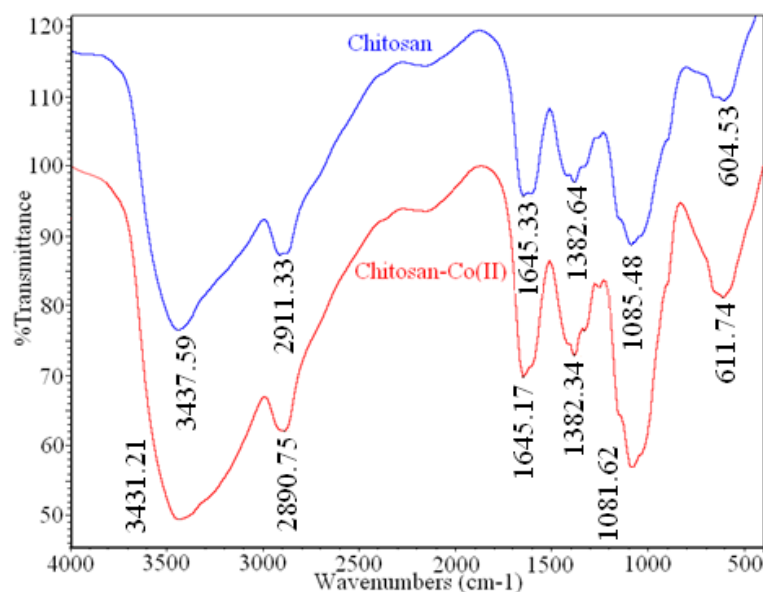
۲-۳- اکسایش استایرن به استوفنون

استایرن (۱ میلی مول)، آب مقطر (۵ میلی لیتر) و کاتالیزور (۰/۰۳ گرم) در یک بالن ریخته شد و بر روی یک همزن با استفاده از یک مگنت همزده شد. سپس هیدروژن پراکسید (۳ میلی مول) به آرامی طی ۰/۵ ساعت به محلول واکنش در حال همزدن اضافه شد. بعد از اتمام اضافه شدن واکنشگرها، مخلوط در دمای محیط هم زده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک بررسی شد. بعد از ۵/۵ ساعت کاتالیزور طی صاف کردن جداسازی و زیرصافی با استفاده از کروماتوگرافی گازی آنالیز شد.

۳- نتایج و بحث

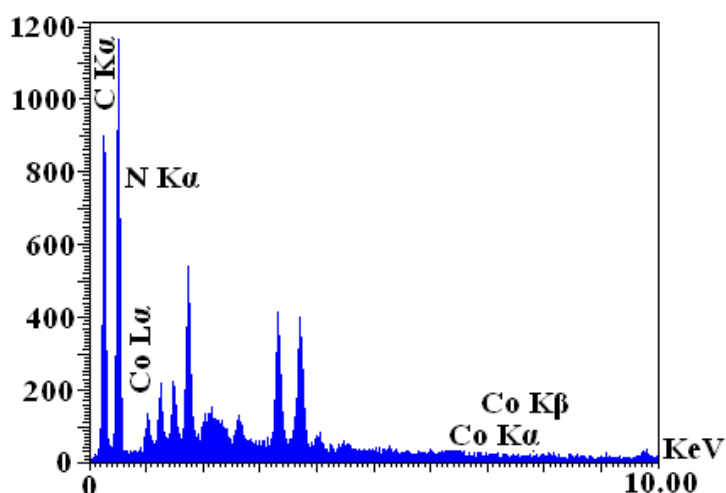
کیتوسان یک ترکیب طبیعی با گروههای آمینی فراوان می باشند. از آنجاییکه اکثر فلزات واسطه تمایل زیادی برای کمپلکس شدن با گروههای آمینی دارند لذا در پژوهش حاضر از این خاصیت کیتوسان برای جذب کاتیون کبالت(II) استفاده شد. کیتوسان-کبالت(II) با استفاده از واکنش کمپلکس شدن کبالت(II) با آمین های کیتوسان طی یک فرایند ساده ی مخلوط شدن و همزدن به مدت یک روز تهیه شد. کامپوزیت کیتوسان با استفاده از آنالیزهای رایج از جمله طیف سنجی مادون قرمز

تبدیل فوریه، اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله، طیف بینی توزیع انرژی الکترون، پراش پرتو ایکس و وزن سنجی حرارتی شناسایی شد. شکل ۱ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به کیتوسان و کیتوسان اصلاح شده با کبالت را نشان می دهد. با توجه به اینکه تغییرات ساختاری خاصی در کیتوسان برای تهیه کاتالیزور انجام نگرفته است بنابراین تفاوت چشمگیری در طیف مادون قرمز کیتوسان و کاتالیزور وجود ندارد. در طیف مادون قرمز کاتالیزور کیتوسان-کبالت (II) برخی از پیک ها نسبت به طیف مادون قرمز کیتوسان در اعداد موجی پایین تر ظاهر شده اند. بعنوان مثال باندهای جذبی کاتالیزور مربوط به پیوندهای OH و NH در ناحیه 3431 cm^{-1} و 3437 cm^{-1} در 2890 cm^{-1} نسبت به کیتوسان در اعداد موجی پایین تر هستند که این به دلیل کمپلکس شدن کبالت با کیتوسان می باشد.



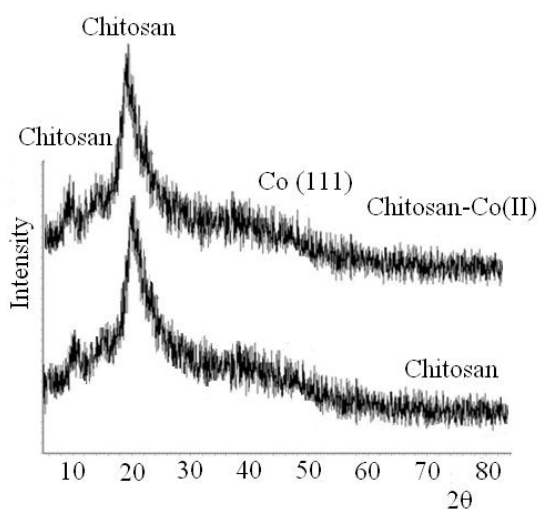
شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به کیتوسان و کاتالیزور

برای اطمینان از بارگذاری کبالت بر روی کیتوسان از طیف سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس استفاده شد (شکل ۲). این آنالیز برای نشان دادن وجود عناصر مختلف در یک ترکیب استفاده می شود. طیف سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس نشان داد که کبالت بر روی کیتوسان بارگیری شده است. برای تعیین مقدار کبالت بر روی کاتالیزور از روش طیف سنجی جذب اتمی شعله استفاده شد که مقدار کبالت موجود بر روی کاتالیزور را $0/18$ میلی مول به ازای یک گرم کاتالیزور نشان داد.



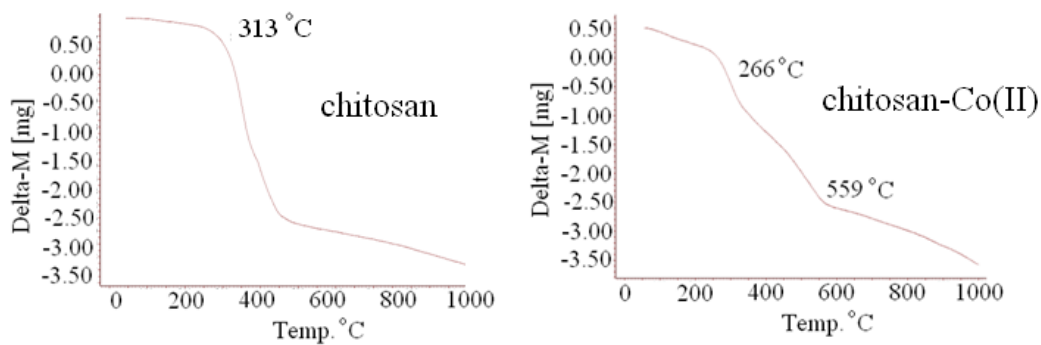
شکل ۲- طیف توزیع انرژی پرتو ایکس کاتالیزور

ساختار کیتوسان و کاتالیزور با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شد (شکل ۳). الگوی پراش پرتو ایکس کیتوسان و کاتالیزور پیک های مربوط به کیتوسان را با شدت بالا نشان می دهند. پیک مربوط به کبالت به دلیل غلظت بسیار پایین شدت بسیار کمی دارد.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس کیتوسان و کاتالیزور

پایداری حرارتی کیتوسان و کاتالیزور با استفاده از آنالیز وزن سنجی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزور در دمای ۲۶۶ درجه سانتیگراد شروع به از دست دادن وزن می کند و این کاهش وزن تا دمای ۵۹۹ درجه سانتیگراد ادامه پیدا می کند که نشان از تخریب کیتوسان می باشد. کاهش شیب نمودار بالاتر از دمای ۵۹۹ درجه سانتیگراد بیانگر اتمام تخریب ترکیبات آلی موجود در نمونه می باشد. هرچند دمای تخریب کاتالیزور در مقایسه با کیتوسان (با دمای تخریب ۳۱۳ درجه سانتیگراد) کاهش نشان می دهد ولی در مجموع دمای تخریب ۲۶۶ درجه سانتیگراد نشان از تحمل حرارتی بالای کاتالیزور می باشد.



شکل ۴- آنالیز وزن سنجی حرارتی کیتوسان و کاتالیزور

فعالیت کاتالیزور برای اکسایش استایرن مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با کروماتوگرافی گازی بررسی شد. برای این منظور واکنش اکسایش مقدار یک میلی مول از استایرن در حضور اکسنده هیدروژن پراکسید و مقادیر مختلف کاتالیزور و در حلال های مختلف بررسی شد (جدول ۱). واکنش در حضور ۰/۵۴ درصد مولی از کبالت بالاترین بازده برای تولید استایرن اکساید را ایجاد کرد (جدول ۱، ردیف ۱-۳). این مقدار کمترین مقدار از کاتالیزور برای این واکنش می باشد که بیشترین بهره را ایجاد می کند. افزایش مقدار کاتالیزور تغییری در زمان و بهره واکنش ایجاد نکرد. واکنش در حلال های مختلف ارزیابی شد (جدول ۱، ردیف ۴-۹) و از میان حلال های مختلف واکنش در حلال آب بالاترین بهره را داد. شرایط بدون حلال نیز بهره بالایی داشت. همچنین استفاده از ۳ میلی مول هیدروژن پراکسید بهره واکنش را بالا می برد و در حضور مقادیر کمتر بهره کاهش می یابد (جدول ۱، ردیف ۱۰). از مزایای این واکنش استفاده از اکسنده سبز هیدروژن پروکسید، دمای محیط و زمان مناسب می باشد که محصولی با بهره بالا و گزینش پذیری عالی تولید شد.

جدول ۱- بهینه سازی شرایط واکنش برای اکسایش استایرن^۱

بهره ^۲	حلال	مقدار کاتالیزور (Co درصد مولی)	ردیف
۹۷	آب	۰/۷۲	۱
۹۶	آب	۰/۵۴	۲
۸۳	آب	۰/۳۶	۳
۹۲	-	۰/۵۴	۴
۷۹	استونیتریل	۰/۵۴	۵
۸۴	اتانول	۰/۵۴	۶
۶۱	تولوئن	۰/۵۴	۷
۸۸	متانول	۰/۵۴	۸
۳۱	دی کلرو متان	۰/۵۴	۹
۸۹	آب	۰/۵۴	۱۰

^۱ شرایط واکنش: استایرن (یک میلی مول)، هیدروژن پراکسید (۳ میلی مول)، کاتالیزور، حلال (۵ میلی لیتر)، دمای محیط، ۶ ساعت. ^۲ بهره ی کروماتوگرافی گازی. ^۳ با دو میلی مول هیدروژن پراکسید

قابلیت بازیابی کاتالیزور و استفاده مجدد مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار کاتالیزور بعد از جداسازی از مخلوط واکنش با صاف کردن و شستشو با استون دوباره در واکنش اکسایش استایرن مورد استفاده قرار گرفت. این فرایند برای شش بار تکرار شد و نتایج در جدول ۲ خلاصه شد. کاتالیزور بعد از شش بار استفاده مجدد کاهش چشمگیری در بهره نشان نداد.

جدول ۲- قابلیت بازیابی کاتالیزور در واکنش اکسایش استایرن^۱

شماره چرخه	بهره ^۲
۱	۹۶
۲	۹۵
۳	۹۵
۴	۹۵
۵	۹۳
۶	۹۲

^۱ شرایط واکنش: استایرن (یک میلی مول)، هیدروژن پراکسید (۳ میلی مول)، کاتالیزور (۰/۰۳ گرم)، آب (۵ میلی لیتر)، دمای محیط، ۶ ساعت. ^۲ بهره ی کروماتوگرافی گازی.

۴- نتیجه گیری

فرآورده حاصل از کمپلکس شدن کیتوسان با کبالت (II) یک کاتالیزور موثر برای واکنش اکسایش استایرن می باشد. استایرن با بهره ۹۶٪ و گزینش پذیری عالی به استایرن اکسید در حضور کاتالیزور کیتوسان-کبالت (II) و اکسنده هیدروژن پراکسید در حلال آب و دمای محیط در مدت ۶ ساعت تبدیل شد. واکنش دارای مزایای کاتالیزور قابل بازیافت، حلال سبز، اکسنده سبز و شرایط ملایم می باشد. کاتالیزور برای شش بار بازیابی و استفاده شد که نشانگر پایداری شیمیایی بالای کاتالیزور می باشد. همچنین آنالیز وزن سنجی حرارتی پایداری حرارتی خوبی برای کاتالیزور نشان داد.

۶- تشکر و قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه بدلیل حمایت های مالی تشکر می نمایم.

۷- مراجع

- [1] R. B. N. Baig, M. N. Nadagouda and R. S. Varma, *Green Chemistry*, **16** (2014) 2122.
- [2] M. Lamblin, L. Nassar-Hardy, J. C. Hierso, E. Fouquet and F. X. Felpin, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **352** (2010) 33.
- [3] M. N. V. R. Kumar, *Reactive and Functional Polymer*, **46** (2000) 1.
- [4] J. Ma and Y. Sahai, *Carbohydrate Polymers*, **92** (2013) 955.
- [5] C. K. S. Pillai, W. Paul and C. P. Sharma, *Progress in Polymer Science*, **34** (2009) 641.

- [6] J. Sun, J. Wang, W. Cheng, J. Zhang, X. Li, S. Zhang and Y. She, *Green Chemistry*, **14** (2012) 654.
- [7] R. S. Varma, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **1** (2012) 123.
- [8] E. Guibal, *Separation and Purification Technology*, **38** (2004) 43.
- [9] D. Brunel, A. C. Blanc, A. Galareau and F. Fajula, *Catalysis Today*, **73** (2002) 139.
- [۱۰] فتحی، محمدرضا؛ الماسی فر، داریوش، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۳ (۱۳۹۶) ص ۱۵۱.
- [۱۱] عباسی، محمود؛ یوسفی، راضیه، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۷ (۱۳۹۴) ص ۸۷.
- [12] Y. Zhao, J. S. Tian, H. X. Qi, Z. N. Han, Y. Y. Zhuang and L. N. He, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **271** (2007) 284.
- [13] E. Guibal, *Progress in Polymer Science*, **30** (2005) 71.
- [14] R. B. N. Baig and R. S. Varma, *Green Chemistry*, **15** (2013) 1839.
- [15] Q. Tang, Q. Zhang, H. Wu and Y. Wang, *Journal of Catalysis*, **230** (2005) 384.
- [16] Q. Tang, Y. Wang, J. Liang, P. Wang, Q. Zhang and H. Wan, *Chemical Communications*, (2004) 440.
- [17] J. Sebastian, K. M. Jinka and R. V. Jasra, *Journal of Catalysis*, **244** (2006) 208.
- [18] H. Cui, Y. Zhang, L. Zhao and Y. Zhu, *Catalysis Communications*, **12** (2011) 417.
- [19] K. M. Jinka, S. M. Pai, B. L. Newalkar, N. V. Choudary and R. Jasra, *Catalysis Communications*, **11** (2010) 638.
- [20] X. H. Lu, J. Lei, S. Y. Fang, Y. L. Dong and Q. H. Xia, *Indian Journal of Chemistry*, **49A** (2010) 1586.
- [21] Z. Q. Shi, L. X. Jiao, J. Sun, Z. B. Chen, Y. Z. Chen, X. H. Zhu, J. H. Zhou, X. C. Zhou, X. Z. Li and R. Li, *RSC Advances*, **4** (2014) 47.
- [22] A. V. Mekhaeva, A. V. Pestova, L. S. Molochnikov, E. G. Kovalev, M. G. Pervovaa, Y. G. Yaltuka, I. A. Grigor'ev, and I. A. Kirilyuk, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **85** (2011) 1155.
- [23] Shaabani, M. Borjian Boroujeni, and M. Hamidzad Sangchin, *Journal of Chemical Sciences* **127** (2015) 1927.
- [24] S. Keshipour, F. Ahmadi and B. Seyyedi, *Cellulose*, **24** (2017) 1455.
- [25] S. Keshipour, S. Shojaei and A. Shaabani, *Cellulose*, **20** (2013) 973.
- [26] S. Keshipour and A. Shaabani, *Applied Organometallic Chemistry*, **28** (2014) 116.
- [27] S. Keshipour and N. Kalam Khalteh, *Applied Organometallic Chemistry*, **30** (2016) 653.
- [28] S. Keshipour and K. Adak, *RSC Advances*, **6** (2016) 89407.
- [29] S. Keshipour and M. Khezerloo, *Journal of Iranian Chemical Society*, **14** (2017) 1107.