

بررسی فعالیت کاتالیستی ناهمگن کمپلکس های Ni (II) با لیگاندهای باز شیف H₂L1 و H₂L2 تثبیت شده بر روی TiO₂ در کاهش ۴- نیترو فنول

علی حسین کیانفر*⁺، نیره میرحیدری، محمد امین آرایش

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: برای حذف و کاهش پارانیتروفنول از آب های آلوده و پساب های صنایع مطالعه های بسیاری انجام شده است و از روش های گوناگون مانند جذب، اکسایش کاتالیستی، الکتروفتون، الکتروشیمیایی، تخریب میکروبی و غیره استفاده شده است ولی این روش ها مشکل هایی از جمله حساسیت کم، هزینه ی بالا، نیاز به شرایط دمایی ویژه و مدت زمان طولانی دارند. یکی از روش های مورد توجه دانشمندان در سال های اخیر هیدروژن دار کردن کاتالیستی پارانیتروفنول و تبدیل آن به مشتق آمینوفنول است. از همین رو در این پژوهش تلاش شد تا با ساخت نانو کاتالیست های ناهمگن، ماده سمی و سرطان زای پارانیتروفنول به مشتق پارا آمینوفنول آن کاهش داده شود. بدین منظور (سالیسیلیدن ۲- آمینوفنول L1 و سالیسیلیدن ۲- آمینوفنول L2) کمپلکس های [NiL^x(DMF)] و [NiL^x(PPh₃)] بر روی بستر تیتانیوم دی اکسید قرار داده شد. نانو کاتالیست به دست آمده با فناوری های طیف سنجی فرسرخ (IR)، میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM)، طیف سنجی EDX/Mapping، پراش پرتو ایکس پودری (XRD) و پلاسمای جفت شده ی القایی (ICP) مورد شناسایی قرار گرفتند. در ادامه به منظور بررسی انجام واکنش کاهش پارانیتروفنول به پارا آمینوفنول در حضور سدیم بورهیدرید به عنوان عامل کاهنده و در دما و فشار محیط نانو کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. واکنش مورد نظر با استفاده از طیف سنجی مرئی-فرابنفش دنبال شد. بر اساس نتیجه های به دست آمده در حضور نانو کاتالیست [NiL¹(pPh₃)]/TiO₂ واکنش در مدت زمان ۸ دقیقه و با مقدار $k = 1.05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ پایان می پذیرد.

کلید واژه: کمپلکس های نیکل (II)، تیتانیوم دی اکسید، پارانیتروفنول، پارا آمینوفنول، واکنش کاهش.

Keyword: Nickel (II) complexes; Titanium dioxide; Para-nitrophenol; Para-aminophenol; Reduction reaction.

مقدمه

قرار گرفته است. در این میان نانو ذره های تیتانیوم دی اکسید، ویژگی الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان داده اند [۱].

در سال های اخیر سنتز نانو ذره های سرامیکی، به دلیل ویژگی نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش بهتر، مورد توجه بسیار

*E-mail: akianfar@cc.iut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مخلوطی از اسید و آهن است. این روش منجر به تولید مقادیرهای زیادی لجن آهن می‌شود که باعث ایجاد مشکل‌های زیست محیطی می‌شود [۱۰]. در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های مبتنی بر شیمی سبز گسترش بسیاری داشته است. بر همین اساس مسیر تبدیل کاتالیستی پارانیتروفنول به پارآمینوفنول در محیط‌های آبی در شرایط ملایم بسیار مورد توجه است [۱۱]. از آنجایی که ترکیب‌های آروماتیک دارای گروه‌های آمین کاربردهای فراوانی در صنایع گوناگون دارند در این پژوهش کاهش ترکیب سمی و سرطان‌زای پارانیتروفنول به ترکیب پارآمینوفنول مد نظر قرار گرفت. در همین راستا در این پژوهش تلاش شد تا با طراحی نانوکاتالیست‌هایی بر پایه‌ی یک بستر زیست‌سازگار و ارزان‌قیمت، واکنش کاهش پارانیتروفنول انجام شود. نانوکاتالیست‌های ساخته شده دارای کمپلکس‌های $[NiL^X DMF]$ و $[NiL^X PPh_3]$ سنتز شده به‌وسیله‌ی لیگاند‌های سه‌دندانه‌ی SNO و ONO بر روی بستری از تیتانیوم‌دی‌اکسید است.

بخش تجربی

مواد

۲-آمینوتیوفنول، ۲-آمینوفنول، ۲-هیدروکسی بنزآلدئید، نیکل (II) استات ۴ آبه از شرکت مرک و نانوذره‌ی تیتانیوم‌دی‌اکسید از شرکت دگوسا، دی‌متیل فرمامید و پارانیتروفنول، و سدیم‌پورهیدرید از شرکت آلد ریچ خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفتند.

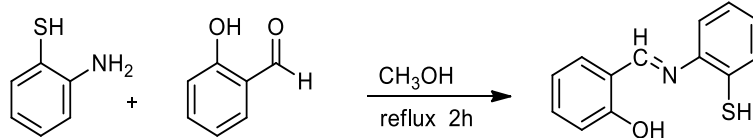
سنتز لیگاند بازشیف سالیسیلیدن ۲-آمینوتیوفنول (L^۱)

یک میلی‌مول (۰/۱۲ گرم) از ۲-آمینوتیوفنول در ۲۰ میلی‌لیتر متانول حل شد. سپس به آن یک میلی‌مول (۰/۱۲ گرم) از ۲-هیدروکسی بنزآلدئید حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر متانول افزوده شد. محلول واکنش به مدت ۲ ساعت بازروانی شد. در طی واکنش رسوب‌های زرد رنگی به دست آمد. رسوب‌ها صاف شده و با متانول شستشو داده شدند [۱۲].

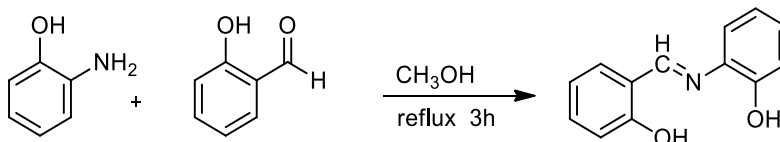
سنتز لیگاند بازشیف سالیسیلیدن ۲-آمینوفنول (L^۲)

یک میلی‌مول (۰/۱۱ گرم) از ۲-آمینوفنول در ۲۰ میلی‌لیتر متانول حل شد. سپس به آن یک میلی‌مول (۰/۱۲ گرم) از ۲-هیدروکسی بنزآلدئید حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر متانول افزوده شد. محلول واکنش به مدت ۳ ساعت بازروانی شد. در طی واکنش رسوب‌های نارنجی رنگ به دست آمد. رسوب‌ها صاف شده و با متانول شستشو داده شدند [۱۳].

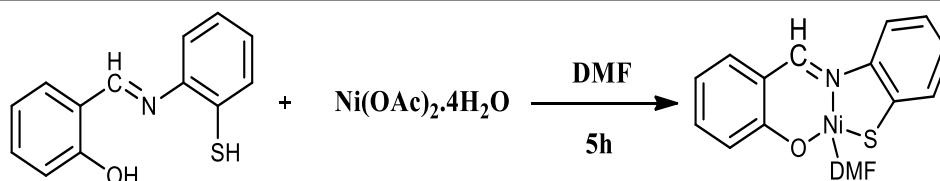
کاربرد و کارایی تیتانیوم‌دی‌اکسید به شدت تحت تأثیر ساختار بلوری، شکل و اندازه‌ی ذره‌های آن است [۲]. بنابراین تلاش‌های بسیار زیادی برای تولید نانو ذره تیتانیوم‌دی‌اکسید با اندازه، شکل و تخلخل کنترل‌شده، برای استفاده در لایه‌های نازک، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها، و کاتالیست‌ها صورت گرفته است [۱]. تیتانیوم‌دی‌اکسید ماده‌ای است که در زمینه‌های گوناگونی چون رنگ‌ها، پلاستیک‌ها، مواد آرایشی، جوهرها، کاغذها و حسگرها کاربرد دارد [۳،۴]. تیتانیوم‌دی‌اکسید دارای سه شکل بلوری آناتاز، روتیل و بروکیت است. از نظر ترمودینامیکی، روتیل پایدارترین فاز تیتانیوم‌دی‌اکسید در فشار معمولی است و دو فاز دیگر، فازهای نیمه پایدار این سامانه هستند. پارانیتروفنول، یا ۴-نیتروفنول (4-NP) یکی از پرکاربردترین مشتق‌های نیتروفنول‌ها محسوب می‌شود که به دلیل داشتن یک گروه هیدروکسیل در ساختار خود انحلال پذیری زیادی در آب دارد. گروه نیترو موجود در ساختار آن بر این پایداری افزوده است. پارانیتروفنول یکی از آلاینده‌های آلی است که به طور گسترده در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد و از آنجایی که به سادگی در آب حل می‌شود به مقدار زیادی در پساب، خاک و هوا موجود است. این ماده در محیط زیست پایدار است و در برابر تجزیه زیستی مقاومت می‌کند. بنابراین گسترش فناوری برای تصفیه‌ی چنین ترکیب‌هایی برای ایجاد محیط زیستی بدون این ماده بسیار دلخواه است [۵]. روش‌های گوناگونی برای حذف این ماده‌ی مضر از پساب‌های صنعتی پیشنهاد شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: جذب، انعقاد، اسمز معکوس، تجزیه زیستی و شیمیایی، تخریب فتوشیمیایی، تخریب میکروبی، اکسایش کاتالیستی با ماکروویو، روش الکتروفتون، روش الکتروکاتالیستی، روش الکتروشیمیایی و تخریب فتوکاتالیستی [۸-۶]. یکی از روش‌های مورد توجه دانشمندان در سال‌های اخیر هیدروژن‌دار کردن کاتالیستی این مواد و تبدیل آن‌ها به مشتق آمینوفنول مربوطه است. در روش کاهش کاتالیستی پارانیتروفنول‌ها افزون بر حذف موثر پارانیتروفنول از طبیعت و تبدیل آن به ماده‌ی مفید پارآمینوفنول یک روش سبز اقتصادی و مناسب از نظر انرژی نیز محسوب می‌شود. پارآمینوفنول‌ها کاربردهای زیادی در زمینه‌های گوناگون دارند، از جمله استفاده از آن‌ها به عنوان حواسطی برای سنتز انواع داروهای ضددرد، کاهنده‌ی تب مانند استامینوفن، در صنعت ظهور عکس، در رنگ‌ریزی به عنوان ماده‌ی ضدخوردگی [۹]، در رنگ مو و افزودنی‌های نفتی است. روش‌های گوناگونی برای سنتز پارآمینوفنول وجود دارد. یکی از روش‌های تولید پارآمینوفنول، به روش کاهش چند مرحله‌ای پارانیتروفنول در حضور



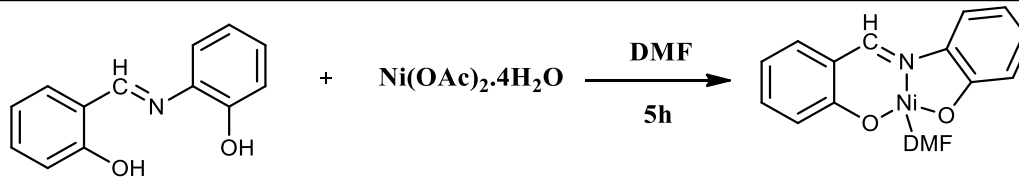
شکل ۱ - سنتز لیگاند باز شیف سالیسیلیدن ۲-آمینو تیوفنول.



شکل ۲ - سنتز لیگاند باز شیف سالیسیلیدن ۲-آمینوفنول.



شکل ۳ سنتز کمپلکس [NiL1(DMF)]



شکل ۴ - سنتز کمپلکس [NiL2(DMF)]

رسوب‌های قهوه‌ای رنگ به دست آمد. رسوب‌های به دست آمده صاف شده و با متانول شستشو داده شدند [۱۴].

سنتز کمپلکس [NiL¹(pph₃)]

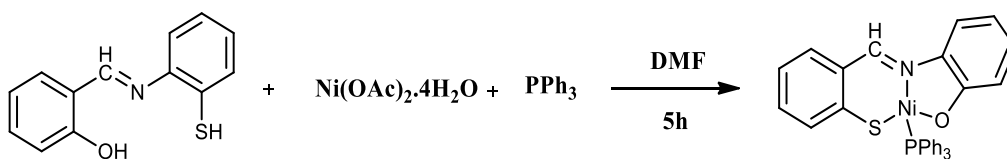
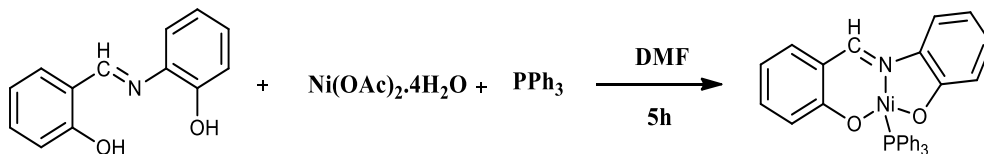
یک میلی‌مول (۰٫۲۵ گرم) نیکل استات چهار آبه با یک میلی‌مول (۰٫۲۱ گرم) لیگاند (L¹) و یک میلی‌مول (۰٫۲۶۲ گرم) تری‌فنیل‌فسفین در ۳۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید مخلوط شد و مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت بازروانی شد. در طی واکنش محلول قهوه‌ای رنگ به دست آمد. محلول در یک بشر صاف شده و پس از ۵ روز بلورهای قهوه‌ای رنگ به دست آمد. بلورها صاف شده و بامتانول شستشو داده شدند [۱۵].

سنتز کمپلکس [NiL¹(DMF)]

یک میلی‌مول (۰٫۲۵ گرم) نیکل استات چهار آبه با یک میلی‌مول (۰٫۲۱ گرم) لیگاند (L¹) در ۳۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید مخلوط شد و مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت بازروانی شد. در طی واکنش محلول قهوه‌ای رنگ به دست آمد. محلول در یک بشر صاف شد و پس از ۵ روز بلورهای قهوه‌ای رنگ به دست آمد. بلورها صاف شده و با متانول شستشو داده شدند [۱۴].

سنتز کمپلکس [NiL²(DMF)]

یک میلی‌مول (۰٫۲۵ گرم) نیکل استات چهار آبه با یک میلی‌مول (۰٫۲۱ گرم) لیگاند (L²) در ۳۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید مخلوط شد و مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت بازروانی شد. در طی واکنش

شکل ۵ - سنتز کمپلکس $[NiL^1(pph_3)]$.شکل ۶ - سنتز کمپلکس $[NiL^2(pph_3)]$.

۱٫۵ میلی لیتر به یک سل کوآرتز افزوده شد و طیف آن به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر مری-فرابنفش ثبت شد. سپس به سل مورد نظر ۰٫۵ میلی لیتر از محلول سدیم بورهیدرید تهیه شده افزوده شد و طیف آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر ثبت شد. آنگاه به محلول ۳ میلی گرم از نانو کاتالیست (به صورت پودر) سنتز شده افزوده شد. سل درون دستگاه اسپکتروفتومتر قرار داده شد و هر یک دقیقه یک بار طیف آن ثبت شد. تغییرهای طیفی نشانگر کاهش غلظت ۴- نیتروفنول و افزایش غلظت ۴- آمینوفنول در طول زمان است.

بررسی بازیابی نانوکاتالیست

بررسی بازیابی نانوکاتالیستی بر روی نانوکاتالیست $[NiL^1(pph_3)]/TiO_2$ انجام شد به این صورت که پس از هر بار پایان واکنش نانوکاتالیست جدا شد و به وسیله‌ی آب یون زدایی شده شسته و خشک شد و سپس برای واکنش کاهش از آن استفاده شد. این کار تا ۴ بار انجام گرفت که هر بار پس از انجام واکنش احیا، کاتالیست جداسازی و با آب مقطر شستشو و در آن خشک شد.

نتیجه‌ها و بحث

FT-IR

طیف فرسرخ کمپلکس‌های سنتز شده ارتعاش‌های گوناگون لیگاند کتوردینه شده را نشان می‌دهد. ترکیب‌هایی که دارای ملکول آب هستند جذب‌هایی با شدت متوسط در ناحیه‌ی $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهند. طیف لیگاندها نوارهای ارتعاشی پهن با شدت متوسط در ناحیه‌ی $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که مربوط به

سنتز کمپلکس $[NiL^2(pph_3)]$

یک میلی مول (۰٫۲۵ گرم) نیکل استات چهار آبه با یک میلی مول (۰٫۲۱ گرم) لیگاند (L^2) و یک میلی مول (۰٫۲۶۲ گرم) تری فنیل فسفین در ۳۰ میلی لیتر دی‌متیل فرمامید مخلوط شد و مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت بازروانی شد. در طی واکنش رسوب قهوه‌ای رنگ به دست آمد. رسوب‌های به دست آمده صاف شده و با متانول شستشو داده شدند [۱۵].

ثبات کمپلکس‌های سنتز شده بر روی سطح نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید و تهیه نانوکاتالیست‌های $[NiL^x DMF]$ و $[NiL^x PPh_3]$

مقدار ۰٫۰۱ گرم از هر کمپلکس در ۲۰ میلی لیتر حلال دی‌متیل فرمامید به ۰٫۲ گرم نانوذره‌ی تیتانیوم‌دی‌اکسید افزوده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای معمولی بازروانی شد. پس از آن مخلوط واکنش صاف و با متانول چندین مرتبه شستشو داده شد. رنگ نانوذره در این برهم کنش از سفید به صورتی روشن تغییر پیدا کرد [۱۴].

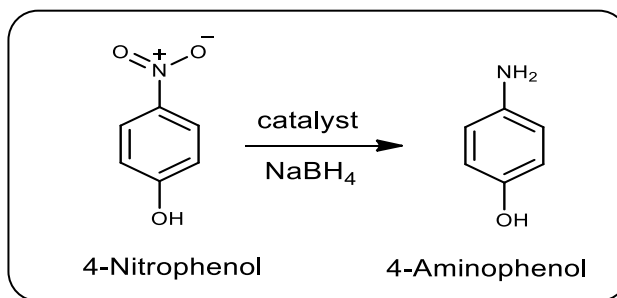
بررسی فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست‌های $[NiL^x DMF]/TiO_2$ و $[NiL^x PPh_3]/TiO_2$ در واکنش کاهش ۴- نیتروفنول به ۴- آمینوفنول

به منظور بررسی کاربرد نانو کاتالیست‌های سنتز شده به عنوان کاتالیست در واکنش کاهش ۴- نیتروفنول به ۴- آمینوفنول نخست محلول 10^{-4} مولار از ۴- نیتروفنول و نیز محلول 10^{-3} مولار از سدیم بورهیدرید تهیه شد. از محلول ۴- نیتروفنول تهیه شده

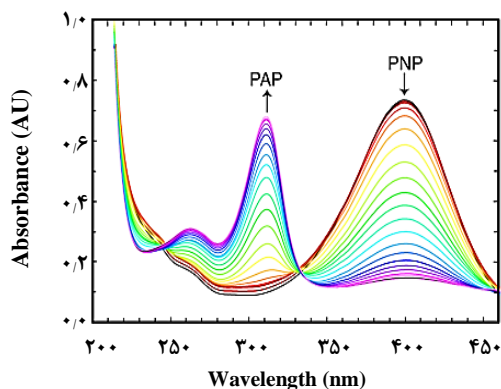
جدول ۱- نتیجه‌های مربوط به طیف‌های ارتعاشی کمپلکس‌های سنتز شده.

کمپلکس	C=N	C=C	C=O
[NiL ¹ (DMF)]	۱۶۰۷	۱۵۳۶	۱۶۵۵
[NiL ² (DMF)]	۱۶۰۷	۱۵۳۸	۱۶۵۴
[NiL ¹ (PPh ₃)]	۱۶۰۵	۱۵۳۶	—
[NiL ² (PPh ₃)]	۱۶۰۷	۱۵۳۸	—

[NiL^X(DMF)]/TiO₂ و [NiL^X(PPh₃)]/TiO₂ را نشان می‌دهند. بر اساس طیف فروسرخ نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید پیک‌های شاخص این ترکیب در ناحیه‌ی ۳۴۲۱ cm⁻¹ و ۱۶۳۵cm⁻¹ دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به OH کششی و OH خمشی آب روی سطح نانوذره است. پیک‌های موجود در ناحیه‌های ۶۲۶ و ۴۱۵ cm⁻¹ نیز مربوط به Ti-O و یا O-Ti-O است. اگرچه مقدار کمپلکس جذب شده بر روی نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید جزئی است و پیک شاخصی در طیف فروسرخ دیده نمی‌شود ولی تغییر ساختار نوارها و یا جابه‌جایی برخی از آن‌ها مانند نوار ۱۶۳۵cm⁻¹ مربوط به گروه OH خمشی آب ممکن است مربوط به جذب کمپلکس‌ها بر روی TiO₂ باشد.



شکل ۷ کاهش کاتالیستی پارانیتروفنول

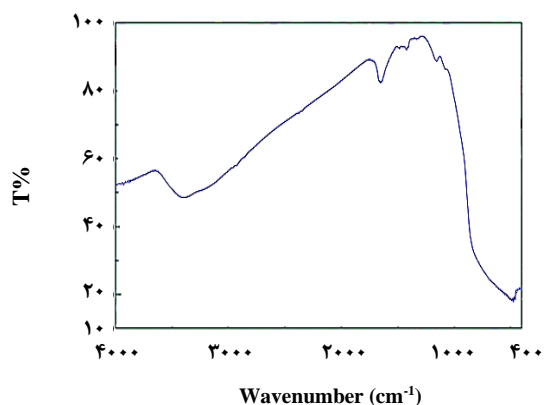


شکل ۸ - کاهش ۴- نیتروفنول.

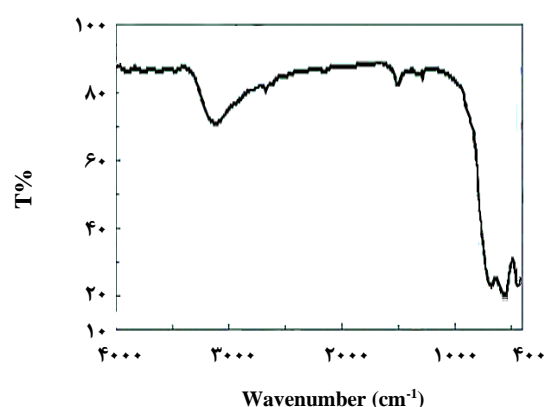
بررسی طیف‌های الکترونی مری - فرابنفش

طیف جذبی لیگاندهای بازشیف سه دندان در این پژوهش از چندین نوار تشکیل شده که در ناحیه‌ی ۲۰۰-۸۰۰nm دیده می‌شوند. این جذب‌ها نشان دهنده‌ی انتقال‌های الکترونی گوناگون در این ترکیب‌ها است. جذب‌هایی در ناحیه‌ی زیر ۳۰۰ nm مربوط به انتقال‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌ی آروماتیک (C=C) است. پیک جذبی طول موج ۳۵۴ و ۳۵۰ nm مربوط به انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ متمرکز روی گروه آزومتین (-CH=N-) است و جذبی که در طول موج ۴۵۲ nm دیده می‌شود مربوط به انتقال الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ است. شکل طیف‌ها در پیوست‌ها موجود است (شکل الف و ب). طیف الکترونی کمپلکس [NiL¹(DMF)] جذبی در طول موج‌های ۲۹۴ و ۲۱۲ nm دارد که مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌ی آروماتیک (C=C) است. دومین جذب در طول موج ۴۲۰ nm است که به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه آزومتین (C=N) نسبت داده می‌شود. طیف الکترونی این کمپلکس در شکل ۱۴ دیده می‌شود. طیف الکترونی کمپلکس [NiL²(DMF)] جذب‌هایی در طول موج‌های ۲۹۸، ۲۴۰ و ۲۱۰ nm نشان می‌دهد که مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌ی آروماتیک (C=C) است.

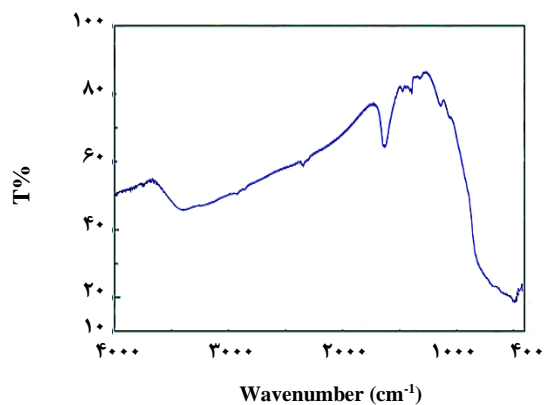
ارتعاش‌های پیوند هیدروژنی (O-H...N) درون ملکولی است. این نوار در طیف کمپلکس‌ها دیده نمی‌شود و نشان دهنده‌ی کئوردینه شدن لیگاند به فلز و حذف هیدروژن است. نوار کششی (C=N) در کمپلکس‌ها به صورت نوار تیز و قوی در ناحیه‌ی ۱۶۰۲-۱۶۱۶ cm⁻¹ دیده می‌شود که نسبت به لیگاند آزاد کاهش چگالی در حدود ۱۱-۱۵ cm⁻¹ نشان می‌دهد. علت آن کاهش چگالی الکترون روی اتم نیتروژن در اثر کئوردینه شدن به فلز نیکل است که به کم شدن مرتبه‌ی پیوند (C=N) منجر شده و فرکانس ارتعاش آن کاهش می‌یابد [۱۵-۱۷]. شکل‌های ۱۳ تا ۱۹ طیف فروسرخ نانوذره‌های خالص تیتانیوم‌دی‌اکسید و نانوکاتالیست‌های سنتز شده‌ی



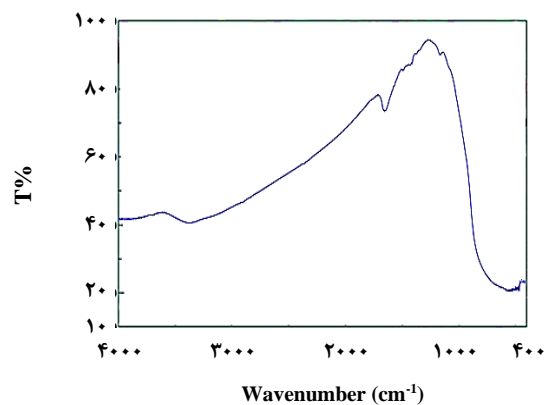
شکل ۱۲ - طیف فروسرخ کمپلکس $[NiL^1(PPh_3)]$ تثبیت شده روی نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید.



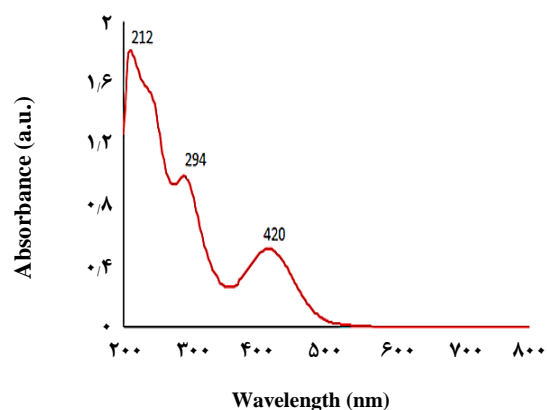
شکل ۹ - طیف فروسرخ نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید.



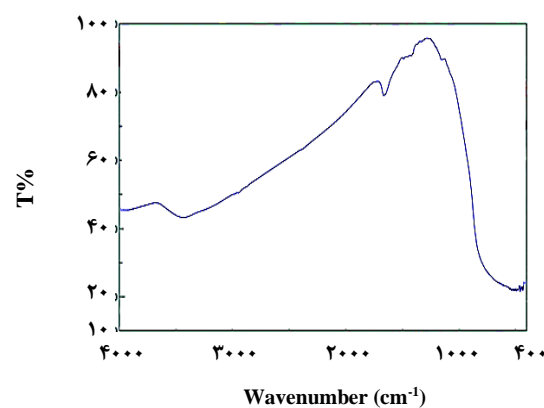
شکل ۱۳ - طیف فروسرخ کمپلکس $[NiL^2(PPh_3)]$ تثبیت شده روی نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید.



شکل ۱۰ - طیف فروسرخ کمپلکس $[NiL^1(DMF)]$ تثبیت شده روی نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید.



شکل ۱۴ - طیف الکترونی کمپلکس $[NiL^1(DMF)]$ سنتز شده در حلال متانول با غلظت $1.0 \times 10^{-5} M$.



شکل ۱۱ - طیف فروسرخ کمپلکس $[NiL^2(DMF)]$ تثبیت شده روی نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید.

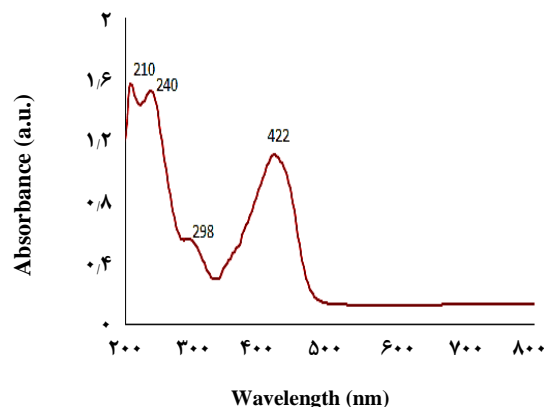
دومین جذب در طول موج ۴۲۲ nm است که به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه آزومتین (C=N) نسبت داده می‌شود. طیف الکترونی کمپلکس $[\text{NiL}^1(\text{PPh}_3)]$ در شکل ۱۵ دیده می‌شود. طیف الکترونی این کمپلکس جذبی در طول موج ۲۸۰ nm می‌دهد که مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌ی آروماتیک (C=C) است. دومین جذب در طول موج ۴۲۱ nm است که به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه آزومتین (C=N) نسبت داده می‌شود. این جذب شاید مربوط به دو انتقال متفاوت است که با یک‌دیگر هم‌پوشانی کرده و مقدار جذب بالا رفته است. طیف الکترونی کمپلکس $[\text{NiL}^2(\text{PPh}_3)]$ در شکل ۱۶ دیده می‌شود. طیف الکترونی این کمپلکس جذبی در طول موج ۲۷۳ nm و ۲۱۵ nm می‌دهد که مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌ی آروماتیک (C=C) است. دومین جذب در طول موج ۴۲۵ nm است که به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه آزومتین (C=N) نسبت داده می‌شود. طیف الکترونی این کمپلکس در شکل ۱۷ دیده می‌شود.

آنالیز FE-SEM و EDX

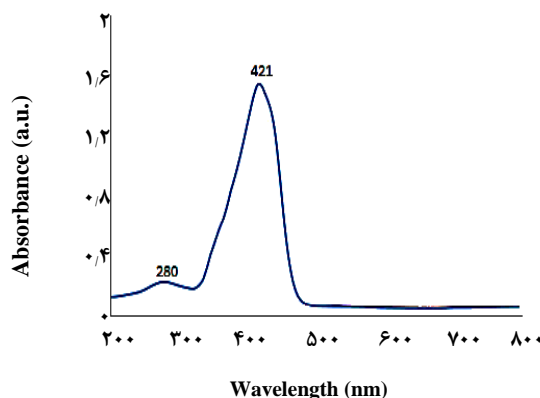
به منظور مطالعه‌ی تأثیر نانوذره‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید بر ریخت‌شناسی کمپلکس‌ها و میزان پراکندگی کمپلکس‌ها در سطح نانوذره از فناوری FE-SEM استفاده شد. شکل ۱۸ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی مربوط به ترکیب‌های $[\text{NiL}^1(\text{DMF})]/\text{TiO}_2$ و $[\text{NiL}^1(\text{PPh}_3)]/\text{TiO}_2$ را نشان می‌دهد. اندازه‌ی ذره‌های مشخص شده در تصویرها اندازه‌ای در حد ۲۵ نانومتر برای نانوذره‌ها است که بر اساس تصویرهای به دست آمده از FE-SEM می‌توان به کروی بودن ساختار ترکیب‌ها پی‌برد. روش EDX به بررسی برهم‌کنش میان منبع برانگیختگی پرتو ایکس و نمونه می‌پردازد. طیف‌سنجی EDX و درصد وزنی هریک از عناصر در شکل ۱۹ آورده شده‌اند و همان‌گونه که دیده می‌شود وجود فلز نیکل و عناصر موجود در لیگاند تشکیل این نانوکاتالیست را تأیید می‌کنند. میانگین قطر ذره‌ی کاتالیست‌های $[\text{NiL}^1(\text{PPh}_3)]/\text{TiO}_2$ و $[\text{NiL}^1(\text{DMF})]/\text{TiO}_2$ با استفاده از نمودار هیستوگرام به ترتیب ۲۳.۹۵ و ۲۴.۸۵ تعیین شد که در شکل ۲۰ نشان داده شده است.

بررسی آنالیز (XRD) نانوکاتالیست‌های $[\text{NiL}^x(\text{DMF})]/\text{TiO}_2$ و $[\text{NiL}^x(\text{PPh}_3)]/\text{TiO}_2$

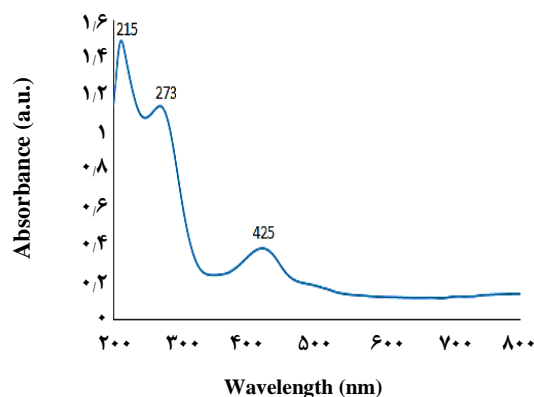
پراش پرتو ایکس برای تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص با ساختار آنازاس دارای پیک‌های شاخص در ۲θ برابر (۱۰۱)۲۵/۲، (۰۰۴)۳۷/۳، (۱۱۲)۳۸/۷، (۲۰۰)۴۸/۲، (۱۰۵)۵۴/۱، (۲۱۱)۵۵/۱، (۰۰۴)۳۷/۸.



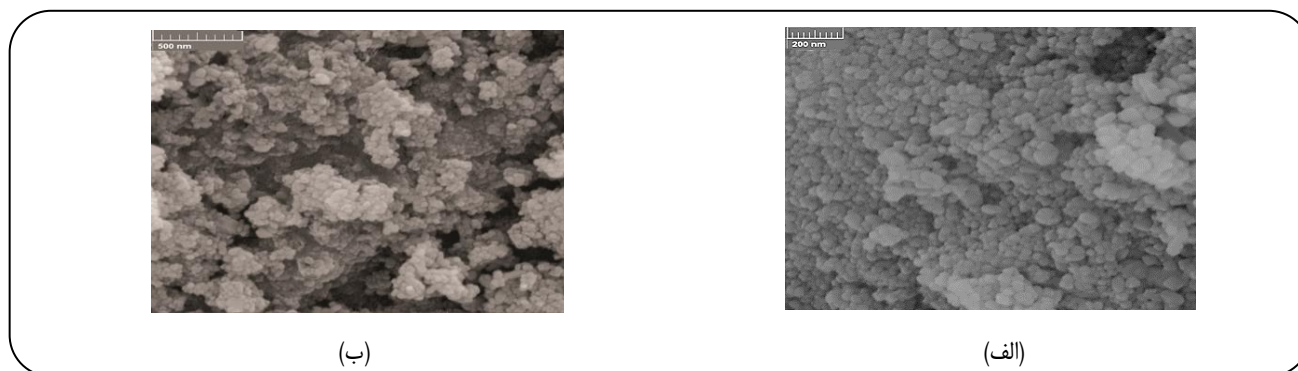
شکل ۱۵- طیف الکترونی کمپلکس $[\text{NiL}^2(\text{DMF})]$ سنتز شده در حلال متانول با غلظت $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$.



شکل ۱۶ - طیف الکترونی کمپلکس $[\text{NiL}^1(\text{PPh}_3)]$ سنتز شده در حلال متانول با غلظت $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$.



شکل ۱۷- طیف الکترونی کمپلکس $[\text{NiL}^2(\text{PPh}_3)]$ سنتز شده در حلال متانول با غلظت $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$.



شکل ۱۸ - تصویرهای میکروسکوپی الکترونی روبشی نانو کاتالیست‌های (الف) $[\text{NiL}^1(\text{PPH}_3)]/\text{TiO}_2$ و (ب) $[\text{NiL}^1(\text{DMF})]/\text{TiO}_2$.

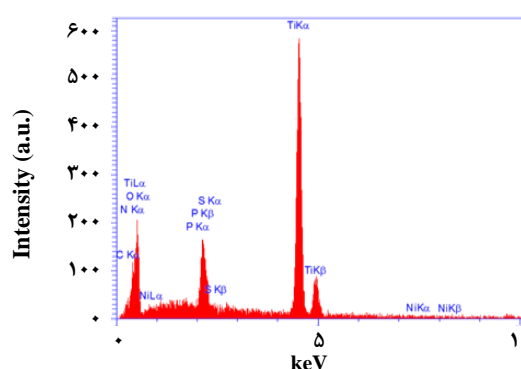
صفحه بلوری (۱۱۲) که به دلیل وجود فاز روتیل تیتانیوم‌دی‌اکسید است (شکل ۲۲).

آنالیز ICP

به منظور آماده سازی نمونه برای آنالیز مقدار مشخصی از نانو کاتالیست $[\text{NiL}^1(\text{PPH}_3)]/\text{TiO}_2$ پیش و پس از انجام واکنش کاهش پارانیتروفنول در نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید به نسبت ۱ به ۳ حل شد تا محلول ppm ۰/۱ آن به دست آید و سپس محلول را مورد ارزیابی قرار گرفت. در این جا برای تعیین مقدار فلز نیکل بر روی بستر تیتانیوم‌دی‌اکسید از این روش استفاده شد. نتیجه‌ی مربوط به تجزیه‌ی عنصری نانو کاتالیست $[\text{NiL}^1(\text{PPH}_3)]/\text{TiO}_2$ پیش از واکنش کاهش پارانیتروفنول ۰/۰۶۳ درصد وزنی و پس از انجام واکنش کاهش پارانیتروفنول مقدار ۰/۰۶۰ درصد وزنی را نشان می‌دهد.

بررسی واکنش کاهش پارانیتروفنول

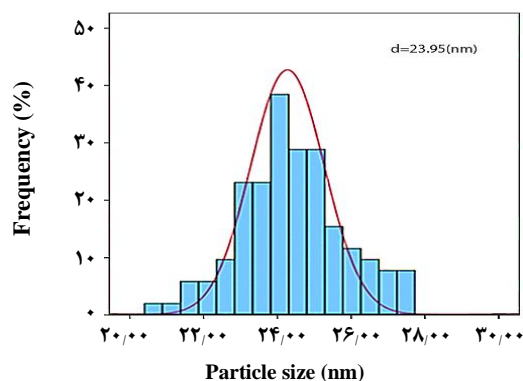
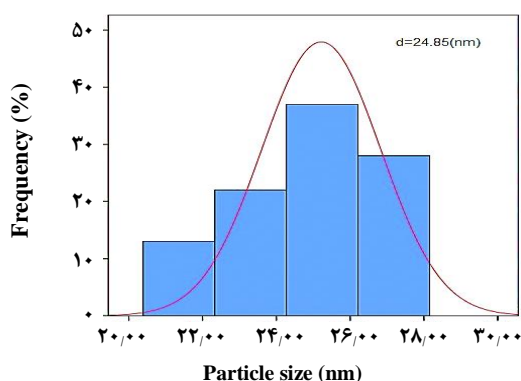
محلول آبی اولیه‌ی پارانیتروفنول در محیط اسیدی و یا خنثی پیک جذب را در بازه‌ی ۳۱۷ nm نشان می‌دهد. پس از افزودن سدیم بورهیدرید به دلیل تشکیل یون فنولات بازه‌ی پیک جذبی از ۳۱۷ nm به ۴۰۰ nm انتقال می‌یابد. پس از افزودن کاتالیست با گذشت زمان از طریق مصرف پیوسته‌ی پارانیتروفنول پیک جذب یون فنولات در ۴۰۰ nm به تدریج کاهش یافته و به طور هم‌زمان پیک جدیدی در بازه‌ی ۲۹۸ nm ظاهر می‌شود. این پیک مربوط به گروه آمین است و نشان دهنده‌ی کاهش پارانیتروفنول و تشکیل پارآمینوفنول است. این پیک نیز با گذشت زمان افزایش می‌یابد. بنابراین واکنش کاهش کاتالیستی پارانیتروفنول به پارآمینوفنول به آسانی از طریق اسپکتروسکوپی جذب مری - فرانفش دنبال می‌شود [۱۸].



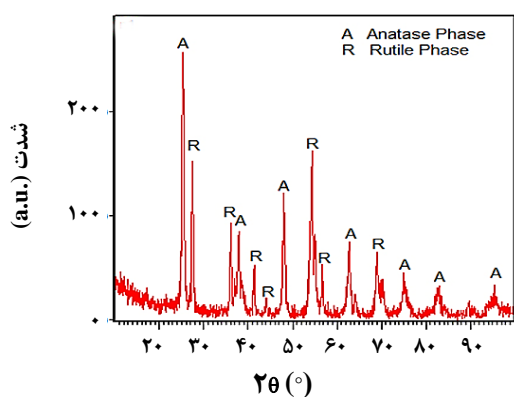
عنصر	W%	A%
Ti	۱۹٫۶۸	۷٫۲۷
Ni	۰٫۱۷	۰٫۰۵
S	۲٫۵۷	۱٫۴۲
C	۸٫۱۴	۱۲٫۰۱
O	۵۰٫۱۰	۵۵٫۳۵
p	۰٫۹۶	۰٫۵۵

شکل ۱۹ - الگوی EDX نانو کاتالیست $[\text{NiL}^1(\text{PPH}_3)]/\text{TiO}_2$.

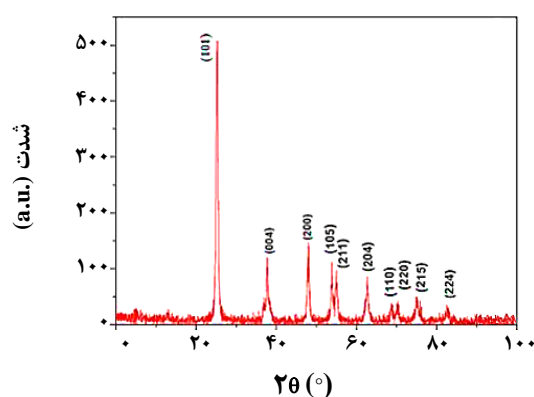
(۲۰۴) و $۶۲٫۸(۲۲۰) / ۷۰٫۴(۱۴)$ است. الگوی پراش پرتو ایکس نانو کاتالیست‌های $[\text{NiL}^2(\text{PPH}_3)]/\text{TiO}_2$ و $[\text{NiL}^2(\text{DMF})]/\text{TiO}_2$ مشابه الگوی پراش پرتو ایکس فاز آنا تا ز تیتانیوم دی اکسید است ب ه این معنی که فاز جدیدی در نانو کاتالیست ایجاد نشده است (شکل ۲۱). در الگوی پراش پرتو ایکس نانو کاتالیست‌های $[\text{NiL}^1(\text{PPH}_3)]/\text{TiO}_2$ و $[\text{NiL}^1(\text{DMF})]/\text{TiO}_2$ افزون بر فاز آنا تا ز مربوط به تیتانیوم‌دی‌اکسید پیک‌های جدیدی به وجود آمده است که پیک‌های جدید در $\theta = ۵۴٫۱۷۱$ با صفحه بلوری (۲۱۱) و $\theta = ۶۳٫۸۸۲$ با صفحه بلوری (۳۱۰) و $\theta = ۶۹٫۵۷۰$ مرتبط با



شکل ۲۰- نمودار هیستوگرام توزیع اندازه‌ی نانو ذره‌های ترکیب A: [NiL¹(PPH₃)]/TiO₂ و B: [NiL¹(DMF)]/TiO₂



شکل ۲۲- الگوی پراش پرتو ایکس نانو کاتالیست [NiL¹(PPH₃)]/TiO₂



شکل ۲۱- الگوی پراش پرتو ایکس تیتانیوم دی‌اکسید.

پارانیتروفنول و با نسبت‌های حجمی مشخص استفاده شد. کاهش پارانیتروفنول به پارآمینوفنول با استفاده از محلول آبی سدیم‌بورهیدرید از نظر ترمودینامیکی به دلیل این که مقدار E^0 برای $H_3BO_3/BH_4 = -0.133 \text{ eV}$ و برای $4\text{-NP}/4\text{-AP} = -0.76 \text{ eV}$ (نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن است) امکان‌پذیر است ولی از نظر سنتیکی مطلوب نیست. زیرا اختلاف پتانسیل بزرگی میان مولکول گیرنده و دهنده وجود دارد که امکان‌پذیری واکنش را کاهش می‌دهد. نانوذره‌های فلزی کاتالیست کننده در این واکنش از راه آسان کردن انتقال الکترون از BH_4 دهنده به 4-NP پذیرنده بر مانع سنتیکی غلبه می‌کنند [۲۰، ۲۱].

کاهش پارانیتروفنول به وسیله‌ی نانو کاتالیست [NiL²(DMF)]/TiO₂ (کاتالیست)

در شکل ۲۵ طیف مرئی-فرابنفش مربوط به کاهش پارانیتروفنول به پارآمینوفنول به وسیله‌ی کاتالیست ۱ در مدت زمان ۸۴۰ ثانیه

کاهش پارانیتروفنول به پارآمینوفنول به آسانی با کنترل تغییر رنگ قابل دیدن است. زیرا پس از افزودن سدیم‌بورهیدرید رنگ محلول آبی دارای پارانیتروفنول به دلیل تشکیل یون فنولات از زرد روشن به زرد تیره تغییر می‌کند و در ادامه محلول بی‌رنگ می‌شود [۱۹]. این واکنش در حضور محلول آبی دارای پارانیتروفنول و سدیم‌بورهیدرید بدون استفاده از کاتالیست بسیار کند است و پس از گذشت زمان طولانی کاهش کمی انجام می‌دهد. زیرا آنیون‌های فنولات به آهستگی به وسیله‌ی محلول سدیم‌بورهیدرید کاهش می‌یابند. با افزودن کاتالیست این پیک جذبی سریع کاهش می‌یابد که این تأییدی بر نقش کاتالیست نانوذره‌های فلزی برای انجام واکنش کاهش است. تولید هیدروژن در محیط قسمت بسیار مهمی در مکانیسم این واکنش است. از سدیم‌بورهیدرید به عنوان منبع هیدروژن استفاده می‌شود. این ماده با تولید هیدروژن در محیط که به صورت حباب‌هایی نمایان می‌شود واکنش را کامل خواهد کرد. برای کاهش پارانیتروفنول از محلول 10^{-3} مولار سدیم‌بورهیدرید و 10^{-4} مولار

بازشیف است. لیگاندهای بازشیف شامل اتم‌هایی مانند اتم اکسیژن نیتروژن و گوگرد هستند که دهنده‌های الکترون بسیار عالی در فرایندهای کاتالیستی هستند.

کاهش پارانیتروفنول به وسیله نانوکاتالیست $[\text{NiL}^2(\text{pph}_3)]/\text{TiO}_2$ (کاتالیست ۲)

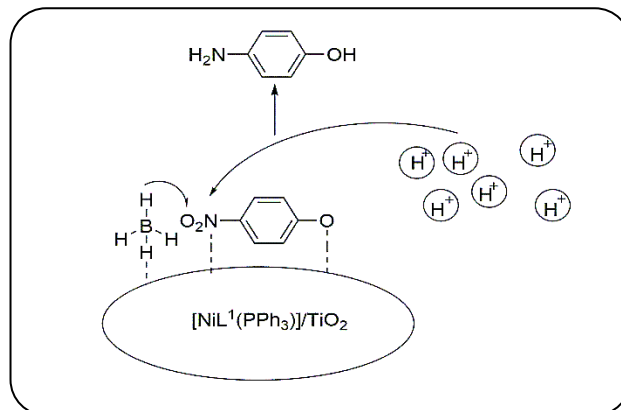
در شکل ۲۶ طیف مرئی-فرابنفش مربوط به کاهش پارانیتروفنول به پارآمینوفنول به وسیله کاتالیست ۲ در مدت زمان ۷۲۰ ثانیه (۱۲ دقیقه) انجام شد و ثابت سرعت این واکنش با توجه به شکل ۲۶ $(s^{-1}) 0.0045$ به دست آمد. دلیل افزایش سرعت کاهش نسبت به کاتالیست ۱ افزایش دهنده‌گی الکترون تری فنیل فسفین نسبت به دی متیل فرمامید است که باعث می‌شود تا کمپلکس بهتر بتواند در فرایند کاهش پارانیتروفنول شرکت کند و عمل کاهش پارانیتروفنول با سرعت بیشتری انجام می‌شود.

کاهش پارانیتروفنول به وسیله نانوکاتالیست $[\text{NiL}^1(\text{DMF})]/\text{TiO}_2$ (کاتالیست ۳)

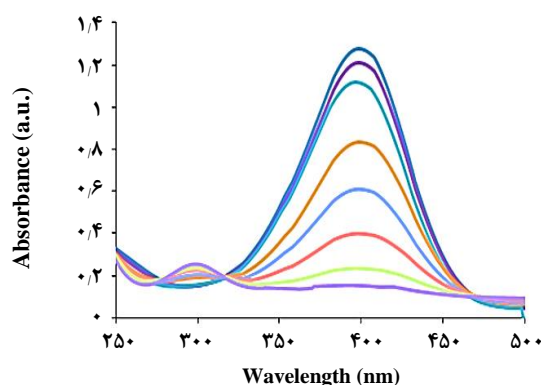
طیف مرئی-فرابنفش مربوط به کاهش پارانیتروفنول به پارآمینوفنول به وسیله کاتالیست ۳ در مدت زمان ۶۰۰ ثانیه (۱۰ دقیقه) انجام شد و ثابت سرعت این واکنش با توجه به شکل ۲۷ $(s^{-1}) 0.0047$ به دست آمد. دلیل افزایش سرعت این واکنش نسبت به کاتالیست ۱، ممکن است به دلیل الکترون دهنده‌گی بیش‌تر گوگرد نسبت به اکسیژن باشد که باعث می‌شود الکترون مورد نیاز سامانه را تقویت کند. همچنین ممکن است به دلیل وجود فاز روتیل تیتانیوم‌دی‌اکسید در این نانوکاتالیست به دلیل برهم‌کنش قوی‌تر فاز روتیل با نیکل سرعت انتقال الکترون افزایش یافته و در نتیجه سرعت کاهش پارانیتروفنول افزایش یابد [۲۰].

کاهش پارانیتروفنول به وسیله نانوکاتالیست $[\text{NiL}^1(\text{pph}_3)]/\text{TiO}_2$ (کاتالیست ۴)

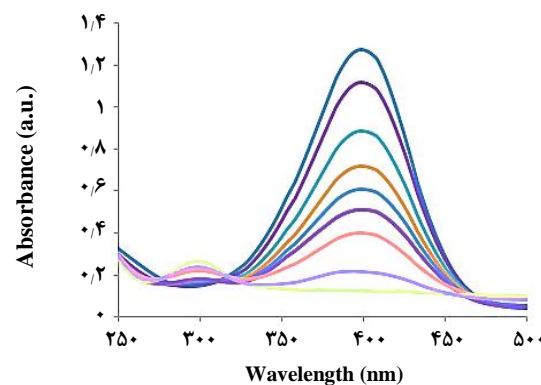
در شکل ۲۸ طیف مرئی-فرابنفش مربوط به کاهش پارانیتروفنول به پارآمینوفنول به وسیله کاتالیست ۴ در مدت زمان ۴۸۰ ثانیه (۸ دقیقه) انجام شد و ثابت سرعت این واکنش با توجه به شکل ۲۹ $(s^{-1}) 0.0053$ به دست آمد. علت افزایش سرعت این واکنش نسبت به کاتالیست‌های پیشین وجود اتم گوگرد در لیگاند بازشیف و لیگاند تری فنیل فسفین در ساختار کمپلکس است که هر دو نسبت به گوگرد و دی‌متیل فرمامید دهنده‌های بهتری هستند و در نتیجه باعث تقویت الکترون‌دهی سامانه می‌شوند.



شکل ۲۳- مکانیسم احیای پارانیتروفنول.



شکل ۲۴ - طیف الکترونی مرئی-فرابنفش کاهش پارانیتروفنول به وسیله تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص.



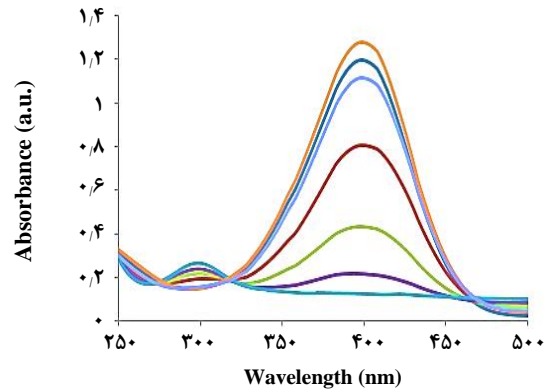
شکل ۲۵ - طیف الکترونی مرئی-فرابنفش کاهش پارانیتروفنول به وسیله کاتالیست ۱.

(۱۴ دقیقه) انجام شد و ثابت سرعت این واکنش با توجه به شکل ۲۴ $(s^{-1}) 0.0035$ به دست آمد. افزایش سرعت این کاتالیست نسبت به تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص به دلیل وجود کمپلکس‌های

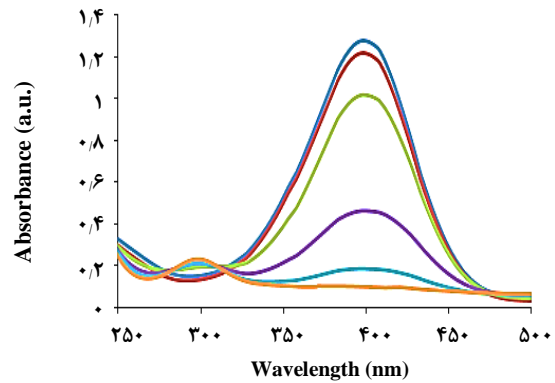
همچنین ممکن است به دلیل وجود فاز روتیل تیتانیوم‌دی‌اکسید در این نانوکاتالیست به دلیل برهم‌کنش قوی‌تر فاز روتیل با نیکل باعث انتقال بهتر الکترون شود و در نتیجه سرعت کاهش پارانیتروفنول افزایش یابد. علت افزایش سرعت این واکنش نسبت به کاتالیست‌های قبلی وجود اتم گوگرد در لیگاند بازشیف و لیگاند تری فنیل فسفین در ساختار کمپلکس است که هر دو نسبت به گوگرد و دی‌متیل‌فرمامید دهنده‌های بهتری هستند و در نتیجه باعث تقویت الکترون‌دهی سامانه می‌شوند. همچنین ممکن است به دلیل وجود فاز روتیل تیتانیوم‌دی‌اکسید در این نانوکاتالیست به دلیل برهم‌کنش قوی‌تر فاز روتیل با نیکل باعث انتقال بهتر الکترون شود و در نتیجه سرعت کاهش پارانیتروفنول افزایش یابد [۲۰]. در این پژوهش از محلول 10^{-2} مولار سدیم بورهیدرید و 10^{-4} مولار پارانیتروفنول و همچنین با نسبت‌های گوناگون استفاده شد ولی به دلیل سرعت بالای (کم‌ترازیک دقیقه) احیای پارانیتروفنول روند کاهش پارانیتروفنول به خوبی قابل پیگیری نبود به همین دلیل از محلول 10^{-3} مولار سدیم بورهیدرید و 10^{-4} مولار پارانیتروفنول و با نسبت‌های ۵/۵-۰/۱ استفاده شد. جدول ۳ نتیجه‌هایی که تاکنون در منابع گوناگون گزارش شده است را بیان می‌کند. در این کار افزون بر استفاده از کم‌ترین مقدار کاتالیست و سدیم بورهیدرید، زمان پایان واکنش کاهش نیز مناسب بوده است.

نتیجه‌گیری

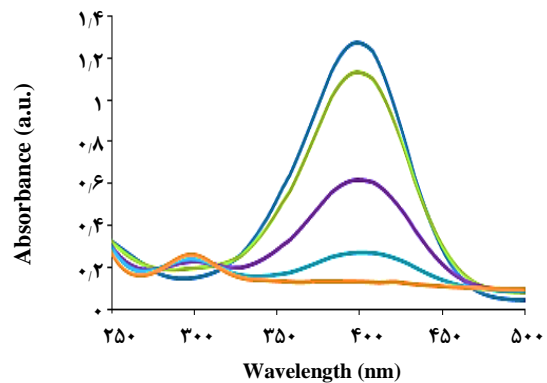
در این پژوهش لیگاندهای سه‌دندانه و کمپلکس‌های بازشیف آن‌ها با فلز نیکل (II) سنتز و شناسایی شدند. به منظور بهبود ویژگی‌های کاتالیستی تیتانیوم‌دی‌اکسید کمپلکس‌های سنتز شده بر روی تیتانیوم‌دی‌اکسید تثبیت شدند. برای شناسایی آن‌ها از روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ، روش میکروسکوپ الکترونی (SEM) و پراش پرتو ایکس پودری استفاده شد. برای مشخص کردن فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست‌های سنتز شده و مقایسه‌ی این فعالیت با تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص، از واکنش کاهش پارانیتروفنول استفاده شد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از واکنش‌ها از جمله مدت زمان و شدت کاهش پیک در 400 نانومتر نتیجه می‌شود که در کاهش پارانیتروفنول عملکرد نانوکاتالیست ۴ بسیار بهتر است زیرا در یک مرحله از کاهش نیتروفنول اکسایش نیکل رخ می‌دهد که وجود لیگاندهای گوگرد و تری‌فنیل فسفین باعث پایداری فلز نیکل می‌شوند در نتیجه باعث افزایش سرعت واکنش با کاهش انرژی فعال‌سازی تبدیل $Ni(II)$ به $Ni(III)$ می‌شود و همچنین وجود فاز روتیل تیتانیوم‌دی‌اکسید



شکل ۲۶- طیف الکترونی مری - فرابنفش کاهش پارانیتروفنول به وسیله کاتالیست ۲.



شکل ۲۷ - طیف الکترونی مری - فرابنفش کاهش پارانیتروفنول به وسیله کاتالیست ۳.



شکل ۲۸- طیف الکترونی مری - فرابنفش کاهش پارانیتروفنول به وسیله کاتالیست ۴.

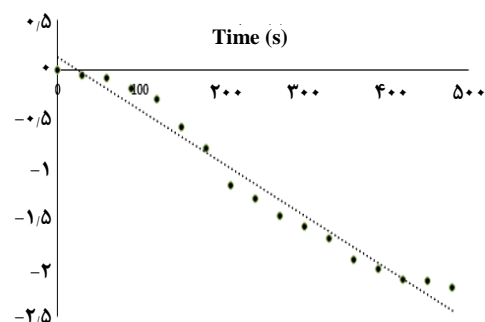
جدول ۲- بررسی قابلیت بازیابی کاتالیست ۴.

تعداد دوره‌ها	۱	۲	۳	۴
زمان (s)	۴۸۰	۵۵۰	۷۰۰	۹۰۰
ثابت سرعت (s ⁻¹)	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۴۳	۰/۰۰۳۸	۰/۰۰۲۶

جدول ۳- مقایسه‌ی بین پژوهش‌های گذشته و پژوهش انجام شده در واکنش کاهش ۴-نیتروفنول.

مرجع	ثابت سرعت (ثانیه)	کاتالیست	مقدار و غلظت پارانیتروفنول	مقدار و غلظت سدیم‌بورهدرید	مقدار کاتالیست	مدت زمان انجام واکنش کاهش
[۲۱]	15.46×10^{-3}	نانوذرات نقره	۳ ml از محلول 6.6×10^{-5} مولار	۳ ml از محلول 3.3×10^{-5} مولار	۵ ml از محلول 5×10^{-5} مولار	۳۱ دقیقه
[۲۲]	-	نانو کامپوزیت کبالت-سیلیکا	۱ ml از محلول 5×10^{-3} مولار	۱۰ ml از محلول 10^{-1} مولار	۰/۱ گرم	۳ دقیقه
[۲۳]	۰.۱۲	دندریمر کپسوله شده‌ی دو فلزی	۰/۲۵ ml از محلول 6×10^{-4} مولار	۰/۷۵ ml از محلول 3.3×10^{-5} مولار	۰/۶ ml از محلول 10^{-6} مولار	۲۰ دقیقه
در این مقاله	-	نانو کاتالیست $[\text{NiL}^1(\text{pph}_3)]/\text{TiO}_2$	۰/۵ ml از محلول 10^{-4} مولار	۱/۵ ml از محلول 10^{-2} مولار	۳ میلی‌گرم	۱ دقیقه
"	53×10^{-2}	نانو کاتالیست $[\text{NiL}^1(\text{pph}_3)]/\text{TiO}_2$	۰/۵ ml از محلول 10^{-4} مولار	۱/۵ ml از محلول 10^{-2} مولار	۳ میلی‌گرم	۸ دقیقه

در این نانو کاتالیست به دلیل برهم‌کنش قوی‌تر فاز روتیل با نیکل باعث انتقال بهتر الکترون می‌شود و در نتیجه سرعت کاهش پارانیتروفنول افزایش یابد. در این پژوهش کاهش کاتالیستی پارانیتروفنول در شرایط آزمایشگاهی و دمای محیط با استفاده از سدیم‌بورهدرید به عنوان عامل کاهنده بررسی شد. بستر سنتز شده به سادگی تهیه می‌شود و زیست سازگار و ارزان است. با توجه به استفاده مقدار کم از نانو کاتالیست از نظر اقتصادی نیز به صرفه است.



شکل ۲۹- نمودار Ln(A/A0) در مقابل زمان برای بررسی سرعت کاهش پارانیتروفنول به وسیله کاتالیست ۴.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۵/۷

مراجع

- [1] Yang S., Liu Y., Guo Y., Xu H., Wang Z., Preparation of Rutile Titania Nanocrystals by Liquid Method at Room Temperature, *Mater. Chem. Phys.*, **77**: 501–506 (2002).
- [2] Zhou X. F., Chu D.B, Lin C.J., Anodic Dissolution of Spongy Titanium in Ethanol Solution for Preparation of Nano-sized TiO₂ Powder, *Electrochim. Acta.*, **47**: 2769-2773 (2002).

- [3] Shenghong Y., Xiaoming Z., [TiO₂ Nano Powders Prepared by Mean of Microwave Reduction](#), *Rare Metal Mater. Eng.*, **29**: 354-356 (2000).
- [4] Li Y., White T.G., Lim S.H., ["Low Temperature Synthesis and Microstructural Control of Titania Nano-Particles"](#), *J. Solid State Chem.*, **177**: 1372-1381 (2004).
- [5] Balouch A., Shah M.T., Pathan A.A., Mahar A.M., Abdullah Umar A.A., Samoon M.K., [Heterogeneous Catalytic Degradation of Nitro-aromatic Compound using Highly Defect Spongy Surface Palladium Nanocatalyst](#), *Nucleus.*, **53(1)**: 64-69 (2016).
- [6] Pandey S., Mishra S.B., [Catalytic Reduction of P-nitrophenol by Using Platinum Nanoparticles Stabilized by Guar Gum](#), *Carbohydr. Polym.*, **113**: 525-531 (2014).
- [7] Das T.K., Ganguly S., Bhawal P., Mondal Das S., [A Facile Green Synthesis of Silver Nanoparticle-decorated Hydroxyapatite for Efficient Catalytic Activity towards 4-nitrophenol Reduction](#), *Res. Chem. Intermed.*, **44(2)**: 1189-1208 (2018).
- [8] Babji P., Roa V.L., [Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol by Using Fe₂O₃-Cu₂O-TiO₂Nano Composite](#), *JICS (Journal of Iranian Chemical Society)*, **4(5)**: 123-127 (2016).
- [۹] پورعزیزی، ز، "سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس‌های بازشیف ۲- هیدروکسی نفتالیدن ۴- کلرو ۲- آمینوفنول و ۲- هیدروکسی نفتالیدن ۲- آمینوفنول نیکل فسفین"، دانشکده شیمی، دانشگاه یاسوج، (۱۳۹۱).
- [10] Guan H., Chao C., Lu Y., Shang H., Zhao Y., Yung S., Zhang B., [PtNi Nanoparticles Embedded in Porous Silica Microspheres as Highly Active Catalysts for P-nitrophenol Hydrogenation to P-Aminophenol](#), *J. Chem. Sci.*, **128(9)**: 1355-1365 (2016).
- [11] Deka P., R. C., Bharali P., [In Situ Generated Copper Nanoparticle Catalyzed Reduction of 4-Nitrophenol](#), *New J. Chem.*, **38(4)**: 1789-1793 (2014).
- [12] Soliman A.A., Mohamed G.G., [Study of Ternary Complexes of Copper with Salicylidene-2-Aminothiophenol and Some Amino Acids in the Solid State](#), *Thermochim Acta.*, **421**: 151-154 (2004).
- [13] El-Ansary A.L., Soliman A.A., Sherif O.E., Ezzat J.A., [Preparation and Thermal Study of New Complexes of Salicylidene-2-Aminothiophenol Schiff Bases](#), *Synth. React. Inor. Met. Org. Chem.*, **32**: 1301-1318 (2002).
- [14] Kianfar A.H., Dostani M., [Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nano-Particles Using Novel Tridentate N₂O Schiff Base Complexes](#), *J. Mater. Sci: Mater. Sci.*, **28**: 7353-7359 (2017).
- [15] Kianfar A.H., Ebrahimi M., [Synthesis, Characterization and Structural Determination of Some Nickel \(II\) Complexes Containing Imido Schiff Bases and Substituted Phosphine Ligands](#), *Spectrochim. Acta.*, **183**: 117-138 (2013).
- [16] Salehi M., Rahimifar F., Kubicki M., Asadi A., [Structural, Spectroscopic, Electrochemical and Antibacterial Studies of Some New Nickel \(II\) Schiff Base Complexes](#), *Inorg. Chim. Acta.*, **443**: 28-35 (2016).
- [17] Sarkar A., Dakua V.K., Mishra D.K., Sinha B., [Volumetric, Acoustic, and Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Potassium Thiocyanate in Cyclohexanone, N, N-Dimethylformamide and Dimethyl Sulfoxide](#), *Chem. Sci.*, **4**: 180-187 (2016).

- [18] Balouch A., Shah M.T., Pathan A.A., Mahar A.M., Abdullah Umar A.A., Samoon M.K., [Heterogeneous Catalytic Degradation of Nitro-aromatic Compound Using Highly Defect Spongy Surface Palladium Nanocatalyst](#), *Nucleus*, **53(1)**: 64-69 (2016).
- [19] Park H., Reddy D.A., Kim Y., Lee S., Ma R., Lim M., Kim T.K., [Hydrogenation of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol at Room Temperature: Boosting Palladium Nanocrystals Efficiency by Coupling with Copper via Ligand Phase Pulsed Laser Ablation](#), *Appl. Surf. Sci.*, **401**: 314-322 (2017).
- [20] Bagheri S., Muhd Julkapli N., Bee Abd Hamid S., [Titanium dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis](#), *Sci. World. J.*, (2014).
- [21] Gang Q., Du J., [Reduction of 4-Nitrophenol Catalyzed by Silver Nanoparticles supported on Polymer Micelles and Visicles](#), *RSC Adv.*, **4(32)**: 16425-16428 (2014).
- [22] Meziane D., Kordjani A., Nezzal G., Benammar S., Djadoun A., [Para-Nitrophenol Reduction on Solvothermally Prepared Cobalt@silica Core-Shell Catalysts](#), *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **122**: 1145-1158 (2017).
- [23] Kastner C., Thunemann A. F., [Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Silver Nanoparticles with Adjustable Activity](#), *Langmuir*, **32**: 7383-7391 (2016).