

## تثبیت نانوذره‌های پالادیم بر سطح نقاط کوانتومی مغناطیسی بر پایه کربن کیتوسان و کارایی کاتالیستی آن در کاهش نیتروآرن‌ها

فاطمه رفیعی<sup>۱\*</sup> و نیلوفر تاج‌فر<sup>۲</sup>

۱. دانشیار گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: مرداد ۱۴۰۲ پذیرش: شهریور ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1980193.2104

### چکیده

نانوذره‌های نقاط کوانتومی کربن بر پایه کیتوسان مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}$ ) با کربن‌شدن زیست‌بسیار کیتوسان به روش آب‌گرمایی و سپس، مغناطیسی کردن آن با نانوذره‌های آهن اکسید ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) تهیه شد. سپس در حضور نمک پالادیم کلرید در حلال اتانول تحت شرایط بازروانی بدون استفاده از معرف کاهنده، نانوذره‌های پالادیم بر سطح نانونقاط کوانتومی کربنی تثبیت شدند و در نهایت نانوکاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@\text{Pd}$  به‌دست آمد. نانوکاتالیست تهیه‌شده با روش‌های متفاوت شامل FTIR، PL، FESSEM، TEM، EDX، ICP، VSM و XRD شناسایی شد. کارایی این نانوکاتالیست مغناطیسی در واکنش کاهش مشتق‌های نیتروآرن با استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده ارزیابی شد. در حضور نانوکاتالیست تهیه‌شده، در دمای اتاق و حلال سبز آب و اتانول (۱:۱)، مشتق‌های آنیلین استخلاف‌دار در زمان کوتاه و با بازده عالی به‌دست آمدند. افزون‌براین، نانوکاتالیست با یک آهن‌ربای خارجی جدا و برای چهار چرخه متوالی بدون کاهش در فعالیت کاتالیستی آن دوباره به‌کارگرفته شد.

**واژه‌های کلیدی:** نقاط کوانتومی مغناطیسی بر پایه کربن، کیتوسان، پالادیم، کاهش نیتروآرن‌ها.

### مقدمه

زیستی و زیست‌پزشکی هدفمند [۲]، تصویربرداری زیستی [۳]، فوتوکاتالیست [۴] و تحویل دارو [۵] به خود جلب کرده‌اند. برای سنتز نقاط کوانتومی کربن، در روش‌های بالا به پایین از ساختارهای کربنی ماکروسکوپی، مانند گرافیت، کربن فعال و نانولوله‌های کربنی با فرایندهایی مانند فرسایش لیزر [۶]، اکسایش الکتروشیمیایی [۷]، اکسایش شیمیایی [۸] و فراصوت

نقاط کوانتومی کربن (CQD) یک گروه پرکاربرد از نانومواد کربن با اندازه‌های کمتر از ۱۰ نانومتر هستند که به‌دلیل داشتن فلورسانس قوی، حلالیت بالا، زیست‌سازگاری و کم‌سمی بودن و ماهیت دوگانه اکسیدان-آنتی اکسیدان [۱] توجه فزاینده‌ای را در زمینه‌های متفاوت به‌ویژه در سنجش‌های

که تاثیر زیادی بر کارآمدی نقاط کربن به‌عنوان حسگرهای یون فلزی دارد [۱۹]. همچنین، وجود راهبردهای ساده ارائه‌شده برای سنتز و عامل‌دارکردن نقاط کربنی، استقرار گروه‌های عاملی متنوعی که نقش اصلی در کاربردهای متفاوت را بر عهده دارند، موجب پیشرفت این نانوذره‌ها در حوزه‌های گوناگون از جمله حسگرهای زیستی و تشخیص بیماری‌ها [۲۰]، استفاده از این نانومواد به‌عنوان کاتالیست‌های بر پایه کربن در تبدیل‌های شیمیایی [۲۱] و سنتز ترکیب‌های آلی با کاتالیست‌های بر پایه نقاط کوانتومی [۲۲] شده است.

ترکیب‌های نیتروژن آلاینده‌های مهمی برای محیط‌زیست و اندامگان‌های زنده هستند و ماهیت سمی و سرطان‌زایی نیتروآرن‌ها به‌دلیل حضور گروه‌های نیترو، نشان داده شده است [۲۳ و ۲۴]. واکنش کاهش کاتالیستی نیترو آرن‌ها به دو دلیل یک واکنش کلیدی است: اول از همه به‌دلیل اینکه یکی از کاربردی‌ترین روش‌ها برای حذف ترکیب‌های نیترو از محیط‌زیست به ویژه آب و پسماندهای صنایع است و دوم اینکه هیدروژن‌دارکردن نیترو آروماتیک‌ها به‌عنوان اثر گذارترین روش تولید آمینو آروماتیک‌های مربوط در نظر گرفته می‌شود و برای تولید در مقیاس بزرگ استفاده می‌شوند. مشتق‌های آمین آروماتیک واسط‌های بسیار مهمی در شیمی و صنعت رنگ‌ها، رنگدانه‌ها، شیمی کشاورزی و علف‌کش‌ها، داروها، تولید لاستیک، عوامل کی‌لیت ساز، صنعت نساجی و مواد شیمیایی عکاسی هستند. چندین روش برای از بین بردن ترکیب‌های نیترو از جمله روش‌های الکتروشیمیایی [۲۵] ارائه شده است، با این حال، تبدیل گروه‌های نیترو به آمین از طریق هیدروژن‌دار کردن کاتالیستی یکی از کاربردی‌ترین روش‌هاست [۲۶]. نقاط کوانتومی گرافنی به‌صورت کوالانسی به بستر کیتوسان متصل و همچنین، زیست‌بست‌سپار سلولز با نقاط کوانتومی گرافنی N-دوپه‌شده، اصلاح و پس از تثبیت نانوذره‌های پالادیم بر این دو بستر از آن‌ها به‌عنوان کاتالیست در واکنش کاهش نیتروآرن‌ها در حضور معرف کاهنده سدیم بوروهیدرید استفاده شده است [۲۷ و ۲۸]. استفاده از نقاط

[۹] و در روش‌های پایین به بالا از پیش‌سازهای مولکولی مانند سیتریک اسید، ساکارز و گلوکز از راه سنتز ریزموج [۱۰]، تجزیه گرمایی [۱۱] و آب‌گرمایی [۱۲]، استفاده می‌شود. روش آب‌گرمایی کم‌هزینه، غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست است که برای تولید نقاط کوانتومی بر پایه کربن از ساکاریدها، اسیدهای آلی، آب میوه یا پوست میوه و زباله‌های جامد [۱۳] استفاده می‌شود. در این فرایند، یک محلول از پیش‌سازهای آلی در دمای بالا و فشار زیاد در یک واکنشگاه مهروموم‌شده واکنش داده می‌شود [۱۴].

فراوانی گروه‌های عاملی کربوکسیلیک و هیدروکسیل بر سطح نقاط کربنی موجب حلالیت عالی آن‌ها در آب و همچنین، زیست‌سازگاری آن‌ها شده است و به آن‌ها نوید یک پشتیبانی عالی برای تثبیت کاتالیست را می‌دهد. با این حال، در مقایسه با خوشاوندان ساختاری خود مانند نانولوله‌های کربنی و گرافن، توجه کمتری به استفاده از آن‌ها به‌عنوان تکیه‌گاه‌های جامد برای طراحی کاتالیست شده است. در سال‌های اخیر، نانوذره‌های پالادیم تثبیت‌شده بر نقاط کوانتومی کربنی به‌عنوان یک کاتالیست کارآمد در واکنش‌های جفت‌شدن سوزوکی و هک در آب [۱۵ و ۱۶]، اکسایش فرمیک اسید [۱۷] و تجزیه رنگ رودامین B [۱۸] گزارش شده است. زیست‌سازگاری و سهولت عامل‌دارکردن نقاط کربنی موجب شده است که این نانوذره‌ها برای کاربرد در حوزه زیستی نیز بسیار مناسب باشد. افزون‌برآن، توسعه نقاط کربنی در کاربردهای متفاوت با بهره‌گیری از مقیاس نانومتری این نانوذره‌ها و گروه‌های عاملی بر سطح آن‌ها امکان‌پذیر می‌شوند. شناسایی یون فلزی در محیط‌های زیستی و شیمیایی از مهم‌ترین کاربردهای نقاط کربنی در حوزه سنجش است. تمایل یون‌های فلزی متنوع به گروه‌های آروماتیک و کوئوردینه‌شدن با آن‌ها مبنای این‌گونه حسگرهاست. از طرفی وجود گروه‌های آروماتیک از ویژگی ساختاری برجسته نقاط کربنی بشمار می‌رود. افزون‌براین، یون گزینی نقاط کربنی در بسیاری از سامانه‌ها به اثبات رسیده است

کوانتومی کربنی به عنوان معرف کاهنده، پایدارکننده و پوشینه-دارکننده نانوذره‌های فلزی پالادیم و کاربرد آن‌ها به عنوان حسگر یون‌های نیکل و همچنین، کاتالیست در کاهش ترکیب ۴-نیتروفنل گزارش شده است [۲۹]. نانوذره‌های نقره بر سطح نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از فرایند آب‌گرمایی جوهر ماهی مرکب تثبیت شده و پس از اصلاح با ساختار دوبعدی مکسین<sup>۱</sup> از آن به عنوان کاتالیست در واکنش کاهش ترکیب ۴-نیتروفنل استفاده شده است [۳۰].

#### سنتر $Fe_3O_4$

در یک بالن مجهز به مغنت، مقدار ۲/۱۵ گرم (۱۱ میلی‌مول) از  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  و  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (۲۲ میلی‌مول) از  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با هم مخلوط شدند. پس از رساندن دمای مخلوط واکنش به ۸۰ درجه سلسیوس، با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس، ۸ میلی‌لیتر آمونیاک با غلظت ۲۵ درصد به تدریج به مخلوط واکنش افزوده و مخلوط به دست آمده ۲۰ دقیقه هم‌زده شد. پس از آن، نانوذره‌های آهن اکسید با آهن‌ریا از مخلوط واکنش جدا شد و دو بار با آب مقطر یون‌زدوده و سپس با محلول ۰/۰۲ مولار سدیم کلرید برای حذف نمک‌های آهن و خالص‌سازی نانوذره‌های آهن اکسید شسته و با آهن‌ریا جدا شدند. نانوذره‌های سنتز شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت در آون خشک شدند [۳۱].

#### سنتر $CQD$

مقدار ۲ گرم کیتوسان به ۱۸ میلی‌لیتر محلول استیک اسید ۲ درصد افزوده و مخلوط تا همگن شدن در دمای محیط هم‌زده شد. سپس، مخلوط ژله‌ای به دست آمده درون دم‌فشار در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد. پس از آن، مخلوط به دست آمده با دور ۸۰۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه گریزانه و محلول شفاف از ذره‌های جامد ته‌نشین شده جدا و در یخچال نگهداری شد.

معرف‌های شیمیایی و حلال‌های مورداستفاده از شرکت‌های آلدريج، مرک و الفا-ایسر<sup>۲</sup> خریداری شدند. همچنین، کیتوسان با درجه استیل‌زدایی ۸۵ درصد و وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰-۳۰۰۰۰۰ از شرکت اکسیر خریداری شد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه در گستره ۴۰۰ تا  $4000\text{cm}^{-1}$  با دستگاه Bruker FT-IR مدل Tensor 27 گرفته شد. برای ریخت‌شناسی سطح نانو ساختارها، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و برای شناسایی عناصر سازنده با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، دستگاه Tescan Mira3 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. بررسی ریخت نانوبلورهای تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips EM208S 100KV ساخت هلند انجام شد. برای تعیین ساختار بلوری، روش پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل Ultima ساخت شرکت Rigak با پرتو  $Cu-K\alpha$  به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری مقدار مغناطیسی بودن چندسازه سنتز شده، از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM<sup>۳</sup>) مدل LBKFB ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان با گسترده بین ۱۰- تا ۱۰+ در دمای محیط استفاده شد. طیف‌های جرمی با دستگاه 5973 Network Mass Selective

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

مقدار ۲ گرم کیتوسان به ۱۸ میلی‌لیتر محلول استیک اسید ۲ درصد افزوده و مخلوط تا همگن شدن در دمای محیط هم‌زده شد. سپس، مخلوط ژله‌ای به دست آمده درون دم‌فشار در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد. پس از آن، مخلوط به دست آمده با دور ۸۰۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه گریزانه و محلول شفاف از ذره‌های جامد ته‌نشین شده جدا و در یخچال نگهداری شد.

1. MXene

3. Vibrating-Sample Magnetometer (VSM)

2. Alfa-Aeser

4. Inductively coupled plasma

سنتر  $Fe_3O_4@CQD$

۰/۵ گرم  $Fe_3O_4$  با ۳ میلی‌لیتر نقاط کوانتومی کربنی و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس دمای مخلوط واکنش به ۶۰ درجه سلسیوس رسید و در این دما با همزن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد. پس از این مدت، ذره‌های جامد با آهن‌ربا جدا و پس از دوبار شستشو با آب مقطر در دمای محیط خشک شدند [۳۲].

سنتر  $Fe_3O_4@CQD@Pd$

مقدار ۱ گرم  $Fe_3O_4@CQD$  با ۷ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس، ۰/۲ گرم  $PdCl_2$  به ۳ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده و هم‌زده شد. پس‌از آن، محلول  $PdCl_2$  به مخلوط  $@CQD$   $Fe_3O_4$  افزوده شده و به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. سپس، ذره‌های  $Fe_3O_4@CQD@Pd$  با آهن‌ربا جدا شد و پس از دوبار شستشو با آب مقطر در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

کاربرد نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$  در واکنش کاهش مشتق‌های نیتروبنزن

در یک بالن ته‌گرد، ۰/۷ میلی‌مول نیتروبنزن، ۲/۸ میلی‌مول سدیم بورهیدرید، مقدار بهینه‌شده از کاتالیست (۰/۰۳ گرم) و ۲ میلی‌لیتر آب/ اتانول به نسبت ۱:۱ مخلوط شد. سپس، مخلوط واکنش در گاز نیتروژن در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. روند پیشرفت واکنش با روش  $TLC^1$  (اتیل استات:-n) هگزان با نسبت ۷:۳) دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست با آهن‌ربای مغناطیسی جدا شد و سپس به مخلوط واکنش ۱۰ میلی‌لیتر اتیل استات و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده و فاز آلی و آبی با دکانتور جدا شد. سپس، با استفاده از کلیمید کلرید فاز آلی خشک و صاف شد. در پایان حلال آن تبخیر شد.

روش بازیافت نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$  و استفاده

دوباره در واکنش کاهش مشتق‌های نیتروبنزن

برای انجام آزمون بازیافت کاتالیست، ۰/۷ میلی‌مول (۰/۱ گرم) ۴-نیتروآنیلین و ۲/۸ میلی‌مول (۰/۱ گرم) سدیم بورهیدرید و کاتالیست (۰/۰۳ گرم) به ۱ میلی‌لیتر آب و ۱ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد. پس از سپری شدن زمان بهینه واکنش، کاتالیست به کمک آهن‌ربای خارجی جدا و پس از شستشو با آب مقطر در آن خشک شد. سپس واکنشگرها با توجه به نسبت باقی‌مانده از کاتالیست توزین و دوباره واکنش با همان شرایط و مدت واکنش پیشین تکرار شد. مقدار فعالیت کاتالیست و تعداد تکرار این چرخه تعیین‌کننده درصد تبدیل بود. در حضور این کاتالیست پس از ۴ بار بازیافت، فرآورده فینل‌دی‌آمین با درصد تبدیل ۱۰۰ درصد نتیجه شد.

روش انجام آزمون صاف کردن داغ نانوکاتالیست

$Fe_3O_4@CQD@Pd$

آزمون صاف کردن داغ کاتالیست  $@CQD@Pd$

$Fe_3O_4$  برای ارزیابی ناهمگن بودن کاتالیست انجام شده است. به این ترتیب، در یک بالن ته‌گرد، مقدار مشخصی کاتالیست و حلال آب و اتانول (۱:۱) به مدت ۲۰ دقیقه در شرایط بازروانی با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس‌از آن، در حالی که حلال واکنش داغ است با کمک آهن‌ربا کاتالیست از مخلوط واکنش جدا و سپس واکنشگرهای واکنش مدل توزین و به محلول باقی‌مانده افزوده شد. واکنش در شرایط بازروانی به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. پس‌از آن، واکنش ۱۰ درصد پیشرفت داشت. ۱۵ دقیقه دیگر به واکنش زمان داده شد که پیشرفتی مشاهده نشد. دلیل این پیشرفت می‌تواند حضور کاهنده در محیط واکنش باشد.

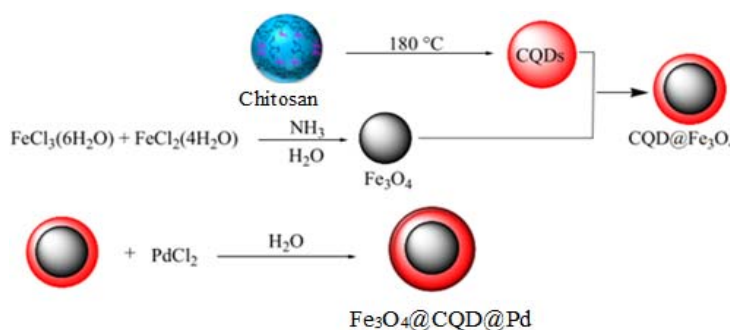
1. Thin layer chromatography

## نتیجه‌ها و بحث

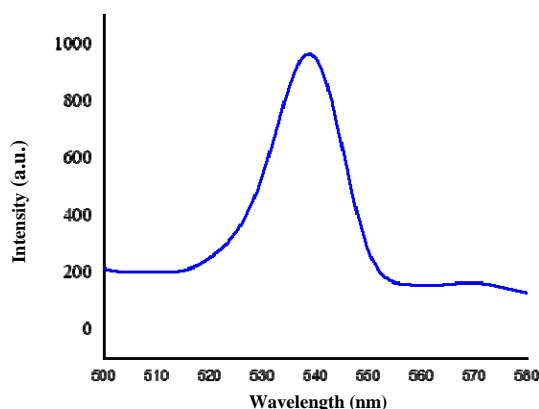
### روش آماده‌سازی نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

لازم برای تشکیل کمپلکس با نانوذره‌های پالادیم را فراهم می‌سازد. بنابراین، در آخرین مرحله برای تثبیت نانوذره‌های پالادیم، از محلول پالادیم کلرید در آب و اتانول استفاده شد (شکل ۱). در منابع گزارش شده است که بخشی از گروه‌های اکسیژن‌دار بر سطح نقاط کوانتومی کربنی در واکنش اکسایش و کاهش بین نقاط کوانتومی کربنی و نمک‌های پالادیم و کاهش یون‌های پالادیم نقش دارند [۳۳].

ابتدا زیست‌بسیار کیتوسان با استیک اسید ۲ درصد درون دم‌فشار در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس در مدت ۱۶ ساعت به نقاط کوانتومی کربنی تبدیل شد. در مرحله بعد نقاط کوانتومی کربنی مغناطیسی شدند. برهم‌کنش‌های مناسب بخش آروماتیک با یون‌های فلزی، گروه‌های عاملی هیدروکسی، کربوکسیل و آمین بر سطح نقاط کوانتومی کربنی جایگاه‌های



شکل ۱ طرحواره روش آماده‌سازی نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$



شکل ۲ طیف PL نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$

### طیف FTIR نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

طیف‌های FTIR کیتوسان، CQD،  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_3O_4@CQD@Pd$  و  $Fe_3O_4@CQD$  در شکل (۳-۳)

### شناسایی نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

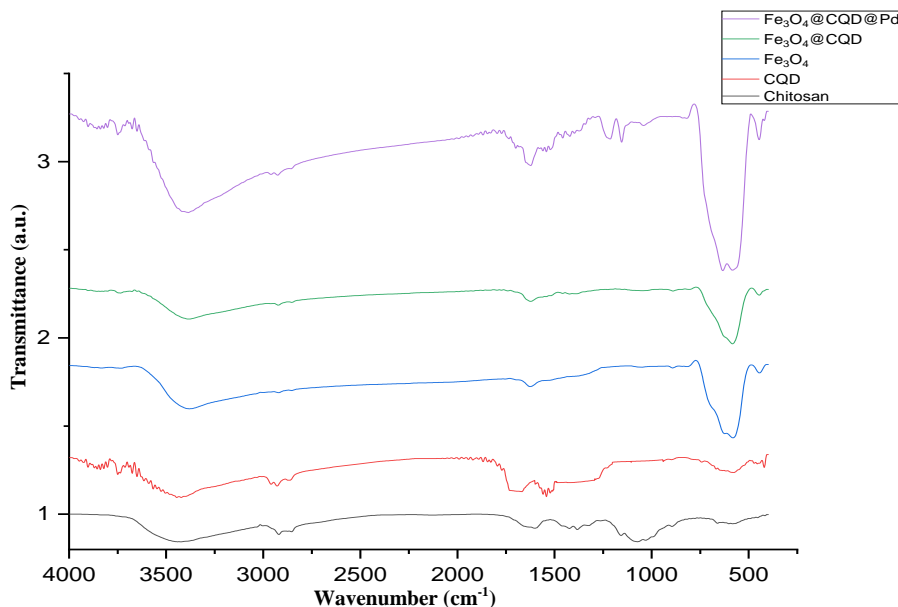
#### بررسی ویژگی فوتولومینسانس (PL)

برای تعیین و بررسی ویژگی نوری مواد از روش فوتولومینسانس استفاده می‌شود. شدت فوتولومینسانس نقاط کوانتومی کربنی تهیه‌شده در طول موج‌های متفاوت برانگیختگی در گستره ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر بررسی و مشخص شد که طول موج تحریک ۳۷۰ نانومتر بیشترین شدت طیف نشری را دارد و در این طول موج تحریک، بیشینه نشر فلورسانس در طول موج حدود ۵۴۰ نانومتر مشاهده شد (شکل ۲). ویژگی نوری و طول موج نشری به‌عوامل متفاوت مانند روش سنتز، واکنشگرها و اندازه ذره‌های نقاط کوانتومی کربنی بستگی دارد. اکسیژن و آمین بر سطح این نانوذره‌ها نیز بر فاصله کاف نوری تاثیرگذار است [۳۴].

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

ارتعاش‌های کششی O-H و N-H در مقایسه با کیتوسان خالص کاهش یافته است، نوارهای جذب گلیکوزیدی و حلقه پیرانوز ناپدید شده‌اند که به دلیل تخریب زنجیره‌های کیتوسان و تجزیه حلقه پیرانوز هستند و نوارهای جدید مربوط به ساختار حلقه آروماتیک در  $1522\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۳۵]. در طیف‌های FTIR از نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نوارهای قوی در  $582\text{ cm}^{-1}$  و  $3380\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Fe-O و O-H نسبت داده می‌شود [۳۲]. در طیف FTIR مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}$  نوارهای مربوط به Fe-O و O-H به ترتیب در  $582\text{ cm}^{-1}$  و  $3380\text{ cm}^{-1}$  با شدت کمتر نسبت به طیف  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  قابل مشاهده است (شکل ۳).

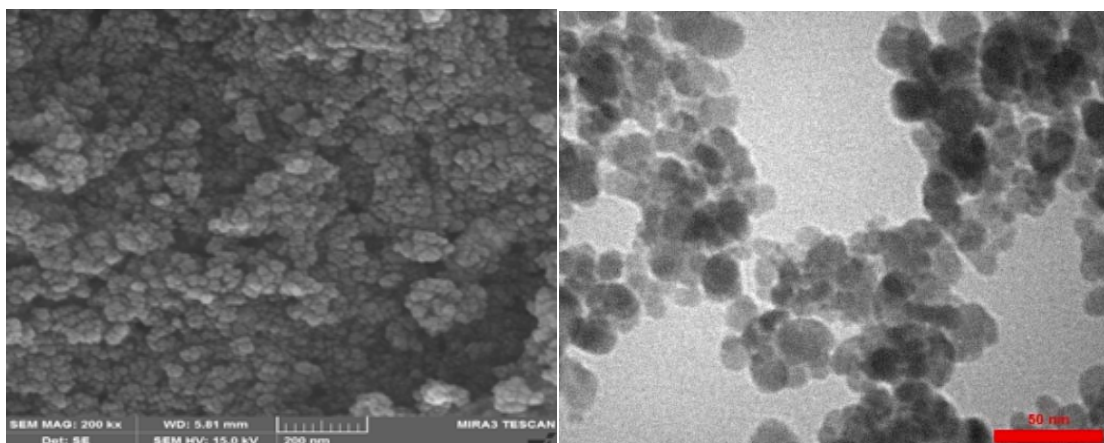
نشان داده شده است. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H و N-H در کیتوسان در  $3472\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. نوارهای موجود در  $2875$  تا  $2920\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-H نسبت داده می‌شوند. ارتعاش‌های C=O (گروه عاملی استامید) در  $1660\text{ cm}^{-1}$  پدیدار شده است. نوار  $1596\text{ cm}^{-1}$  در طیف کیتوسان به ارتعاش خمشی پیوند اصلی N-H اختصاص داده می‌شود. همچنین، نوارهای موجود در  $1094$  و  $895\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های اسکلتی ساختار گلیکوزیدی کیتوسان و حلقه‌ی پیرانوز است. در تجزیه و تحلیل FTIR نمونه CQD، حضور گروه‌های عاملی آمین، هیدروکسیل و کربونیل تشخیص داده می‌شود، درحالی‌که شدت



شکل ۳ طیف FTIR نانوکاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@Pd$

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  بررسی شد. نانوذره‌ها با شکل کروی با میانگین قطر کمتر از  $10$  نانومتر و پراکندگی خوب بر سطح کاتالیست توزیع شده‌اند (شکل ۴).

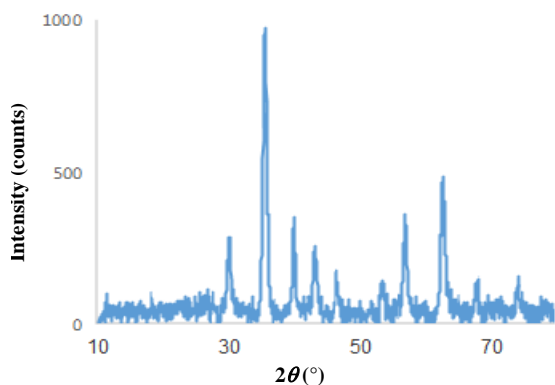
آنالیز FESEM و TEM نانوکاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@Pd$  با به‌کارگیری میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (FESEM) و TEM اندازه و ریخت کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@Pd$



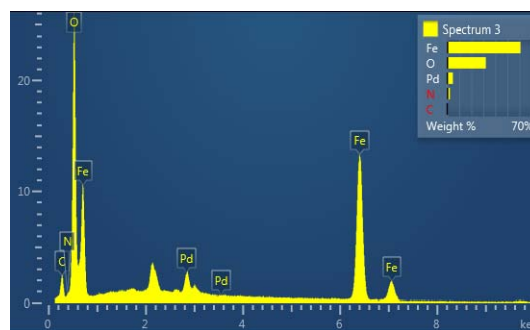
شکل ۴ تصویرهای TEM و FESEM نانو کاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$

تجزیه عنصری نانو کاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$  با روش EDS برای تعیین کیفی عناصر موجود در نمونه‌ها، طیف‌سنجی تفکیک انرژی به کار گرفته شد. طیف EDS کاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$  در شکل زیر نشان داده شده است. وجود پیک‌های مربوط به عناصر Fe, C, N, O, Pd نشان‌دهنده این است که ذره‌های پالادیم بر سطح نقاط کوانتومی کربنی مغناطیسی به خوبی تثبیت شده است (شکل ۵).

شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$  به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به  $Fe_3O_4$  (JCPDS No.: ۱۹-۰۶۲۹) [۳۶] و پیک‌های موجود در  $2\theta$  های ۴۰/۱، ۴۶/۷ و ۶۸/۱° به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) [۳۷] Pd(0) بر بستر  $Fe_3O_4@COD$  (No.: نشان‌دهنده تشکیل Pd(0) [۳۷] بر بستر  $Fe_3O_4@COD$  است (شکل ۶).



شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست  $Fe_3O_4@CQD@Pd$



شکل ۵ طیف EDS نانو کاتالیست  $Fe_3O_4@COD@Pd$

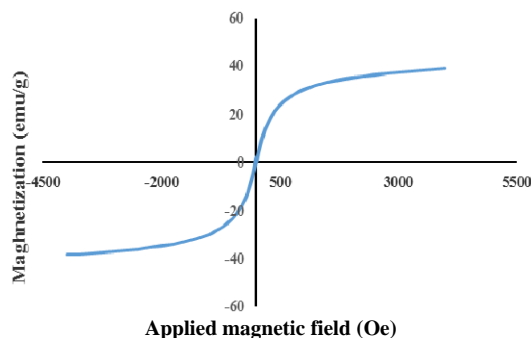
مغناطیس‌سنجی کاتالیست  $Fe_3O_4@COD@Pd$  برای تعیین ویژگی مغناطیسی مواد مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی به کار گرفته شد. مقدار تعیین‌شده مغناطیس اشباع برای

الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست  $Fe_3O_4@COD@Pd$  الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست  $Fe_3O_4@COD@Pd$  در شکل ۶ نشان داده شده است. قله‌های موجود در  $2\theta$  های ۳۰/۱۷،

گاز هیدروژن به حساب می‌آید. تنها فراورده جانبی آن سدیم بورات است که سمی نیست. برای تولید هیدروژن نیاز به تجهیزات پیچیده و پرهزینه ندارد و قدرت کاهندگی قوی آن موجب می‌شود که واکنش در دمای محیط و شرایط ملایمی پیش برود. نتیجه‌های مربوط به بررسی‌های انجام شده در مورد شرایط بهینه واکنش در جدول ۱ آورده شده است.

برای بهینه‌کردن حلال و دما، واکنش ۴-نیتروآنیلین و سدیم بورهیدرید با مقدار ۰/۰۳ گرم از کاتالیست بررسی شد. از میان حلال‌های موردبررسی، نسبت برابر از آب و اتانول و دمای محیط بهترین نتیجه‌ها را نشان داد. سپس در شرایط بهینه واکنش، مقادیر متفاوت از کاتالیست بررسی شد که نتیجه‌ها نشان می‌دهد هرچه مقدار کاتالیست افزایش یابد، زمان انجام واکنش کاهش می‌یابد. همچنین، واکنش بدون حضور کاتالیست بررسی شد که در مدت ۹۰ دقیقه پیشرفتی به دست نیامد (جدول ۱، ردیف ۹). حضور معرف کاهنده به عنوان منبع یون هیدرید در این واکنش لازم است و بدون آن واکنش پیشرفتی نداشت (جدول ۱، ردیف ۱۰). جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده از کاهش مشتق‌های دیگر نیتروآرن‌ها با استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده در حضور نانوذره‌های پالادیم تثبیت‌شده بر نقاط کوانتومی کربنی مغناطیسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد، در حضور هر دو گروه الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده، در زمان مناسب مشتق‌های آنیلین با بازده عالی نتیجه می‌شوند. هرچند، حضور گروه‌های الکترون‌کشنده بر حلقه موجب کاهش چگالی الکترونی بر اتم نیتروژن گروه نیترو خواهد شد و یون هیدرید سریع‌تر گروه نیترو را به آمین کاهش می‌دهد. به همین دلیل زمان تبدیل نیتروبنزن‌ها با استخلاف‌های الکترون‌دهنده  $\text{OH}$  و  $\text{NH}_2$  (جدول ۲، ردیف‌های ۱۰-۸) بیشتر از زمان تبدیل نیتروبنزن‌ها با استخلاف‌های الکترون‌کشنده  $\text{NO}_2$ ،  $\text{COCH}_3$ ،  $\text{CHO}$  و هالوژن‌ها (جدول ۲، ردیف‌های ۵-۱ و ردیف ۷) است. از طرفی، واکنش کاهش پارا-نیتروبنزآلدید (جدول ۲، ردیف ۲)

کاتالیست برابر ۳۸/۸۳ بود که کمتر از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است، این کاهش نشان‌دهنده این است که سطح نانوذره‌های آهن اکسید به خوبی با نقاط کوانتومی کربنی و نانوذره‌های پالادیم پوشش داده شده است. با وجود اینکه مغناطیس اشباع در کاتالیست کاهش یافته اما باز هم به خوبی با آهن‌ربا از مخلوط واکنش جدا می‌شود (شکل ۷).



شکل ۷ نمودار VSM کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@COD@Pd$

#### طیف‌سنجی نشر اتمی (ICP)

مقدار پالادیم تثبیت‌شده بر بستر نقاط کوانتومی کربنی مغناطیسی با طیف‌سنجی نشر اتمی تعیین شد که مقدار آن ۰/۵ میلی‌مول بر گرم بود.

#### سنتز و شناسایی ترکیب‌های به دست‌آمده از واکنش کاهش ترکیب‌های نیتروآرن در حضور نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@COD@Pd$

امروزه کاهش ترکیب‌های نیتروآرن به آمین‌های مربوط در پژوهش‌های دانشگاهی و صنعت موردتوجه هستند که دلیل آن کاربرد آمین‌های مربوط در صنایع رنگ‌سازی، آفت‌کش‌ها، بسیاری پاداکسنده‌ها، مواد شیمیایی و کشاورزی است. از میان فلزهای متفاوتی که به عنوان کاتالیست این واکنش را پیش می‌برند، پالادیم کاتالیستی کارآمدتر برای این واکنش است زیرا این واکنش را به طور کامل گزینش‌پذیر پیش می‌برد. از میان کاهنده‌های مورد استفاده برای این واکنش سدیم بورهیدرید گزینه مناسب‌تری است، به دلیل اینکه از منابع سبز برای تولید



نسبت به متا-نیتروبنزآلدید (جدول ۲، ردیف ۳) و همچنین، واکنش کاهش پارا-نیتروآنیلین (جدول ۲، ردیف ۸) نسبت به اورتو-نیتروآنیلین (جدول ۲، ردیف ۹) در زمان کوتاه‌تری انجام می‌شود که نشان‌دهنده اثر ممانعت فضایی استخلاف‌ها است.

جدول ۱. بهینه‌سازی شرایط واکنش کاهش ترکیب‌های نیتروآرن\*

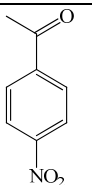
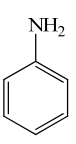
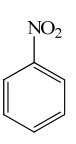
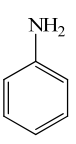
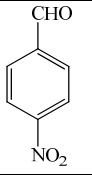
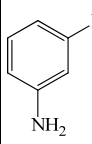
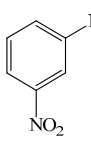
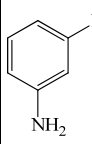
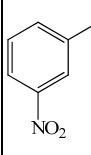
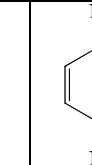
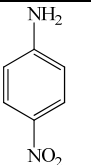
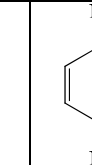
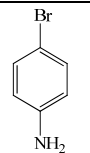
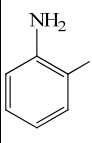
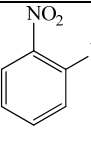
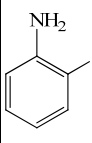
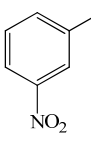
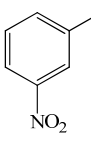
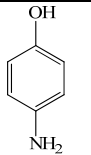
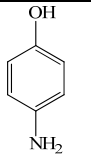
ردیف	حلال	دما (°C)	کاتالیست (گرم)	NaBH <sub>4</sub> (میلی مول)	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل
۱	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۳۰	۲/۸	۳۰	۱۰۰
۲	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۱۰	۲/۸	۶۰	۱۰۰
۳	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۰۵	۲/۸	۱۲۰	۱۰۰
۴	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۳۰	۱/۴	۶۵	۸۰
۵	آب	دمای محیط	۰/۰۳۰	۲/۸	۴۰	۸۰
۶	اتانول	دمای محیط	۰/۰۳۰	۲/۸	۴۰	۵۰
۷	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۳۰	۲/۱	۸۰	۷۰
۸	آب/اتانول (۱:۱)	۶۰	۰/۰۳۰	۱/۴	۵۵	۸۵
۹	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	-	۲/۸	۹۰	-
۱۰	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۳۰	-	۶۰	-

\* شرایط واکنش: ۴-نیتروآنیلین (۰/۷ میلی مول) و حلال (۲ میلی لیتر)

از فراورده تهیه‌شده طیف جرمی، طیف FTIR و نقاط ذوب گرفته شد که با داده‌های منتشرشده برای این ترکیب‌ها در مراجع همخوانی داشت [۳۸]. در شکل‌های ۸ تا ۱۰، از مخلوط واکنش در شروع واکنش و پس از مدتی معین از شروع واکنش طیف UV-Vis گرفته شد. قله‌های مربوط به گروه عاملی NO<sub>2</sub> در گستره ۲۰۰ تا ۲۵۰ و ۳۰۰ تا ۴۵۰ پدیدار شدند که پس از کاهش ترکیب‌ها و تبدیل گروه نیترو به آمین این قله‌ها حذف و قله گروه آمین در گستره ۲۰۰ تا ۳۰۰ پدیدار می‌شود.

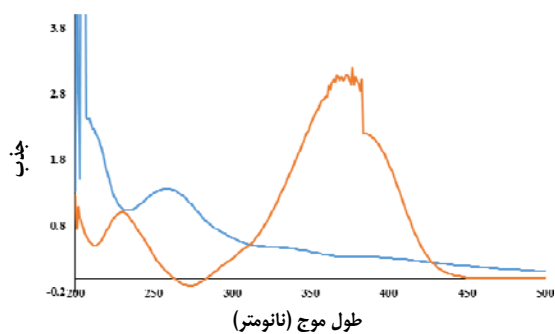
قابلیت بازیافت کاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COD@Pd در واکنش کاهش ترکیب‌های نیترو بررسی شد. برای بازیابی کاتالیست، پس از کامل‌شدن واکنش تحت شرایط بهینه، کاتالیست با آهن‌ربای خارجی جدا شد و پس از چند بار شستشو با آب و اتانول، خشک شد و دوباره در واکنش کاهش با مواد تازه به-کارگرفته شد. نتیجه‌های بازیافت تا ۴ مرحله نشان داد که واکنش بدون کاهش در فعالیت کاتالیست و بازده فراورده پیش می‌رود.

جدول ۲ واکنش کاهش ترکیب‌های نیتروآرن\* در حضور نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@COD@Pd$

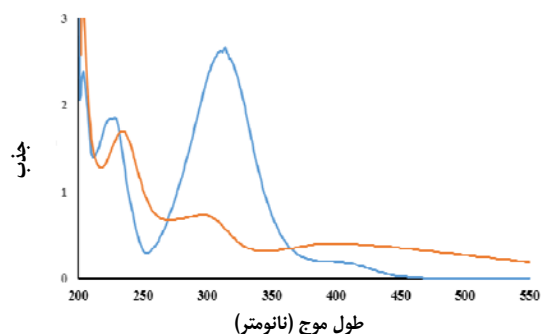
ردیف	نیتروآرن	فراورده	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل**	ردیف	نیتروآرن	فراورده	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل**
۱			۵	۱۰۰	۶			۱۵	۹۵
۲			۵	۱۰۰	۷			۲۵	۱۰۰
۳			۸	۱۰۰	۸			۳۰	۱۰۰
۴			۱۰	۹۸	۹			۳۵	۱۰۰
۵			۱۰	۹۵	۱۰			۵۰	۱۰۰

\* شرایط واکنش: نیتروبنزن (۰.۷ میلی‌مول)، سدیم بورهیدرید (۲.۸ میلی‌مول)، حلال اتانول و آب (۲ میلی‌لیتر) (۱:۱)، کاتالیست (۰.۰۳ گرم)

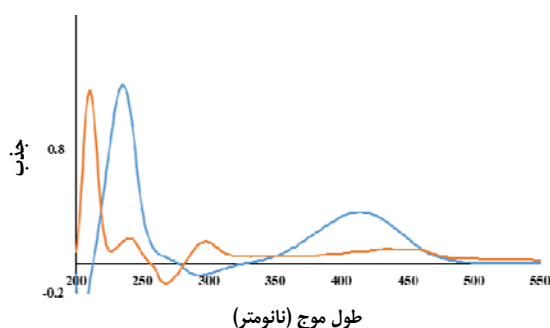
\*\* برپایه TLC و GC



شکل ۹ طیف UV-Vis از واکنش کاهش ۴-نیتروآنیلین (به رنگ آبی) به ۴-دی‌فنیل‌دی‌آمین (به رنگ نارنجی)



شکل ۸ طیف UV-Vis از واکنش کاهش ۴-نیتروبنزال (به رنگ آبی) به ۴-آمینوبنزال (به رنگ نارنجی)



شکل ۱۰ طیف UV-Vis از واکنش کاهش ۲-نیتروآنیلین (به رنگ آبی) به ۲،۱-فنیلن دی آمین (به رنگ نارنجی)

جدول ۳ مقایسه نتیجه فعالیت کاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@\text{Pd}$  در واکنش ۴-نیتروآنیلین با تعدادی از سامانه‌های کاتالیستی گزارش شده در مراجع

ردیف	کاتالیست	کاهنده	حلال	مول (درصد)	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل	مرجع
۱	PdCu/graphene	$\text{NaBH}_4$	آب/اتانول (۱:۲)	۲/۰۰۰۰	۹۰	۹۱	[۳۸]
۲	Pd-Pt CNT	$\text{H}_2$ (1 atm)	متانول	۲/۴۰۰۰	۳۰	۸۷	[۳۹]
۳	NiNPs/DNA	$\text{NaBH}_4$	آب	۲/۰۰۰۰	۱۸۰	۹۹	[۴۰]
۴*	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@\text{Pd}$	$\text{NaBH}_4$	آب/اتانول (۱:۵)	۰/۰۰۸۰	۲۴۰	۹۰	[۱۶]
۵	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@\text{Pd}$	$\text{NaBH}_4$	آب/اتانول (۱:۱)	۰/۰۰۱۵	۳۰	۱۰۰	این کار

\* نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از گلیسرول و اوره

گروه‌های عاملی در سطح نانوجندسازه و در نتیجه فعالیت کاتالیستی چشمگیر چندسازه نانوذره‌های پالادیم-نقاط کربنی در واکنش کاهش ترکیب‌های نیتروآرن شد. به همین دلیل چندسازه سنتز شده کارایی به مراتب بیشتری را نسبت به نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر دیگر منابع کربنی مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی نشان داد. همچنین، حضور گروه‌های زیاد آمین و هیدروکسی در کیتوسان به عنوان منبع اولیه تهیه نقاط کوانتومی کربنی نسبت به سایر منابع کربنی موجب افزایش فعالیت نانوذره‌های پالادیم و افزایش سرعت واکنش شد.

## نتیجه‌گیری

در این کار، از زیست‌بسیار کیتوسان به عنوان منبع سبز غنی از کربن و نیترژن برای سنتز نقاط کوانتومی بر پایه کربن استفاده شد. اصلاح نقاط کربنی بر پایه کیتوسان با نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  منجر به تشکیل یک بستر مغناطیسی شد. پس از آن، در حضور نمک پالادیم کلرید بدون عامل کاهنده، نانوذره‌های پالادیم بر سطح تثبیت شدند و نانوکاتالیست جدید  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@\text{Pd}$  بر پایه کیتوسان تهیه شد. تبدیل کیتوسان به نقاط کوانتومی کربنی موجب افزایش تعداد

## مراجع

- [1] Innocenzi P, Stagi L. Carbon dots as oxidant-antioxidant nanomaterials, understanding the structure-properties relationship. A critical review. *Nano Today*. 2023;50:101837. doi: [org/10.1016/j.nantod.2023.101837](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.101837)
- [2] Barve K, Singh U, Yadav P, Bhatia D. Carbon-based designer and programmable fluorescent quantum dots for targeted biological and biomedical applications. *Materials Chemistry Frontiers*. 2023;7(9):1781-802. doi: [org/10.1039/D2QM01287A](https://doi.org/10.1039/D2QM01287A)
- [3] Cao L, Wang X, Meziani MJ, Lu F, Wang H, Luo PG, Lin Y, Harruff BA, Veca LM, Murray D, Xie SY, Sun YP. Carbon dots for multiphoton bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(37):11318-9. doi: [org/10.1021/ja0735271](https://doi.org/10.1021/ja0735271)
- [4] Wang J, Jiang J, Li F, Zou J, Xiang K, Wang H, Li Y, Li X. Emerging carbon-based quantum dots for sustainable photocatalysis. *Green Chemistry*. 2023;25(1):32-58. doi: [org/10.1039/D2GC03160D](https://doi.org/10.1039/D2GC03160D)
- [5] Wang Q, Huang X, Long Y, Wang X, Zhang H, Zhu R, et al. Hollow luminescent carbon dots for drug delivery. *Carbon*. 2013;59:192-9. doi: [org/10.1016/j.carbon.2013.03.009](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.009)
- [6] Hu S, Liu J, Yang J, Wang Y, Cao S. Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011;13:7247-7252. doi: [org/10.1007/s11051-011-0638-y](https://doi.org/10.1007/s11051-011-0638-y)
- [7] Bao L, Liu C, Zhang ZL, Pang DW. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: Surface-state energy-gap tuning. *Advanced Materials*. 2015;27:1663-1667. doi: [org/10.1002/adma.201405070](https://doi.org/10.1002/adma.201405070)
- [8] Qiao Z-A, Wang Y, Gao Y, Li H, Dai T, Liu Y, Huo Q. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Chemical Communications*. 2010;46(46):8812-4. doi: [org/10.1039/C0CC02724C](https://doi.org/10.1039/C0CC02724C)
- [9] Park SY, Lee HU, Park ES, Lee SC, Lee J-W, Jeong SW, Kim CH, Lee YC, Huh YS, Lee J. Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: Large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6(5):3365-70. doi: [org/10.1021/am500159p](https://doi.org/10.1021/am500159p)
- [10] Zhai X, Zhang P, Liu C, Bai T, Li W, Dai L, Liu W. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. *Chemical Communications*. 2012;48(64):7955-7. doi: [org/10.1039/C2CC33869F](https://doi.org/10.1039/C2CC33869F)
- [11] Chen B, Li F, Li S, Weng W, Guo H, Guo T, Zhang X, Chen Y, Huang T, Hong X, You S, Lin Y, Zeng K, Chen S. Large scale synthesis of photoluminescent carbon nanodots and their application for bioimaging. *Nanoscale*. 2013;5(5):1967-71. doi: [org/10.1039/C2NR32675B](https://doi.org/10.1039/C2NR32675B)
- [12] Wang J, Gao M, Ho GW. Bidentate-complex-derived TiO<sub>2</sub>/carbon dot photocatalysts: in situ synthesis, versatile heterostructures, and enhanced H<sub>2</sub> evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(16):5703-9. doi: [org/10.1039/C3TA15114J](https://doi.org/10.1039/C3TA15114J)
- [13] Das C, Sillanpää M, Zaidi SA, Khan MA, Biswas G. Current trends in carbon-based quantum dots development from solid wastes and their applications. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(16):45528-54. doi: [org/10.1007/s11356-023-25822-y](https://doi.org/10.1007/s11356-023-25822-y)
- [14] Mehta VN, Jha S, Kailasa SK. One-pot green synthesis of carbon dots by using Saccharum officinarum juice for fluorescent imaging of bacteria (*Escherichia coli*) and yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) cells. *Materials Science and Engineering: C*. 2014;38:20-7. doi: [org/10.1016/j.msec.2014.01.038](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.038)
- [15] Gholinejad M, Najera C, Hamed F, Seyedhamzeh M, Bahrami M, Kompany-Zareh M. Green synthesis of carbon quantum dots from vanillin for modification of magnetite

- nanoparticles and formation of palladium nanoparticles: Efficient catalyst for Suzuki reaction. *Tetrahedron*. 2017;73(38):5585-92. doi: [org/10.1016/j.tet.2016.11.014](https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.014)
- [16] Gholinejad M, Zareh F, Najera C. Nitro group reduction and Suzuki reaction catalysed by palladium supported on magnetic nanoparticles modified with carbon quantum dots generated from glycerol and urea. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018;32(1):e3984. doi: [org/10.1002/aoc.3984](https://doi.org/10.1002/aoc.3984)
- [17] Saipanya S, Waenkaew P, Maturost S, Pongpichayakul N, Promsawan N, Kuimalee S, Namsar O, Income K, Kuntalue B, Themsirimongkon S, Jakmunee J. Catalyst composites of palladium and N-doped carbon quantum dots-decorated silica and reduced graphene oxide for enhancement of direct formic acid fuel cells. *ACS Omega*. 2022;7(21):17741-55. doi: [org/10.1021/acsomega.2c00906](https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00906)
- [18] Selim A, Kaur S, Dar AH, Sartaliya S, Jayamurugan G. Synergistic effects of carbon dots and palladium nanoparticles enhance the sonocatalytic performance for rhodamine B degradation in the absence of light. *ACS Omega*. 2020;5(35):22603-13. doi: [org/10.1021/acsomega.0c03312](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03312)
- [19] Shabbir H, Csapó E, Wojnicki M. Carbon Quantum Dots: The role of surface functional groups and proposed mechanisms for metal ion sensing. *Inorganics*. 2023;11(6):262. doi: [org/10.3390/inorganics11060262](https://doi.org/10.3390/inorganics11060262)
- [20] Pourmadadi M, Rahmani E, Rajabzadeh-Khosroshahi M, Samadi A, Behzadmehr R, Rahdar A, Ferreira LFR. Properties and application of carbon quantum dots (CQDs) in biosensors for disease detection: A comprehensive review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2023;80:104156. doi: [org/10.1016/j.jddst.2023.104156](https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104156)
- [21] Gorji ZE, Khodadadi AA, Riahi S, Repo T, Mortazavi Y, Kemell M. Functionalization of nitrogen-doped graphene quantum dot: A sustainable carbon-based catalyst for the production of cyclic carbonate from epoxide and CO<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Sciences*. 2023;126:408-22. doi: [org/10.1016/j.jes.2022.04.046](https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.046)
- [22] Najafi Z, Esmaili S, Khalesch B, Babae S, Khoshneviszadeh M, Chehardoli G, Akbarzadeh T. Ultrasound-assisted synthesis of kojic acid-1,2,3-triazole based dihydropyrano[3,2-b]pyran derivatives using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CQD@CuI as a novel nanomagnetic catalyst. *Scientific Reports*. 2022;12:19917. doi: [org/10.1038/s41598-022-24089-6](https://doi.org/10.1038/s41598-022-24089-6)
- [23] Mali M, Dell'Anna MM, Mastrorilli P, Damiani L, Ungaro N, Gredilla A, de Vallejuelo SF-O. Identification of hot spots within harbour sediments through a new cumulative hazard index. Case study: Port of Bari, Italy. *Ecological Indicators*. 2016;60:548-56. doi: [org/10.1016/j.ecolind.2015.07.024](https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.07.024)
- [24] Peres CM, Agathos SN. Biodegradation of nitroaromatic pollutants: From pathways to remediation. *Biotechnology Annual Review*. 2000;6:197-220. doi: [org/10.1016/S1387-2656\(00\)06023-3](https://doi.org/10.1016/S1387-2656(00)06023-3)
- [25] Wirtanen T, Rodrigo E, Waldvogel SR. Recent advances in the electrochemical reduction of substrates involving N–O bonds. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2020;362(11):2088-101. doi: [org/10.1002/adsc.202000349](https://doi.org/10.1002/adsc.202000349)
- [26] Begum R, Rehan R, Farooqi ZH, Butt Z, Ashraf S. Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: Past, present, and future. *Journal of Nanoparticle Research*. 2016;18:1-24. doi: [org/10.1007/s11051-016-3536-5](https://doi.org/10.1007/s11051-016-3536-5)
- [27] Kalanpour N, Nejati S, Keshipour S. Pd nanoparticles/graphene quantum dot supported on chitosan as a new catalyst for the reduction of nitroarenes to arylamines. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2021;18:1243-50. doi: [org/10.1007/s13738-020-02104-9](https://doi.org/10.1007/s13738-020-02104-9)

- [28] Keshipour S, Adak K. Pd (0) supported on N-doped graphene quantum dot modified cellulose as an efficient catalyst for the green reduction of nitroaromatics. *RSC Advances*. 2016;6(92):89407-12. doi: [org/10.1039/C6RA19668C](https://doi.org/10.1039/C6RA19668C)
- [29] Dhenadhayalan N, Hsin TH, Lin KC. Multifunctional nanohybrid of palladium nanoparticles encapsulated by carbon dots for exploiting synergetic applications. *Advanced Materials Interfaces*. 2019;6(13):1900361. doi: [org/10.1002/admi.201900361](https://doi.org/10.1002/admi.201900361)
- [30] Chen Y, Yang C, Huang X, Li L, Yu N, Xie H, et al. Two-dimensional MXene enabled carbon quantum dots@ Ag with enhanced catalytic activity towards the reduction of p-nitrophenol. *RSC Advances*. 2022; 12(8):4836-42. doi: [org/10.1039/D1RA09177H](https://doi.org/10.1039/D1RA09177H)
- [31] Liu X, Ma Z, Xing J, Liu H. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. *Journal of Magnetism and magnetic Materials*. 2004;270(1-2):1-6. doi: [org/10.1016/j.jmmm.2003.07.006](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.07.006)
- [32] Rafiee F, Tajfar N, Mohammadnejad M. The synthesis and efficiency investigation of a boronic acid-modified magnetic chitosan quantum dot nanocomposite in the detection of Cu<sup>2+</sup> ions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;189:477-82. doi: [org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.158](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.158)
- [33] Dey D, Bhattacharya T, Majumdar B, Mandani S, Sharma B, Sarma TK. Carbon dot reduced palladium nanoparticles as active catalysts for carbon-carbon bond formation. *Dalton Transactions*. 2013;42(38):13821-5. doi: [org/10.1039/C3DT51234G](https://doi.org/10.1039/C3DT51234G)
- [34] Ahmadian-Fard-Fini S, Salavati-Niasari M, Ghanbari D. Hydrothermal green synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-carbon dots by lemon and grape fruit extracts and as a photoluminescence sensor for detecting of E. coli bacteria. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018;203:481-93. doi: [org/10.1016/j.saa.2018.06.021](https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.021)
- [35] Janus Ł, Piątkowski M, Radwan-Pragłowska J, Bogdał D, Matysek D. Chitosan-based carbon quantum dots for biomedical applications: Synthesis and characterization. *Nanomaterials*. 2019;9(2):274. doi: [org/10.3390/nano9020274](https://doi.org/10.3390/nano9020274)
- [36] Wei, Y, Han B, Hu X, Lin Y, Wang X, Deng X. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*. 2012;27:632-637. doi: [org/10.1039/C5CC04476F](https://doi.org/10.1039/C5CC04476F)
- [37] Qi B, Di L, Xu W, Zhang X. Dry plasma reduction to prepare a high performance Pd/C catalyst at atmospheric pressure for CO oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(30):11885-90. doi: [org/10.1039/C4TA02155J](https://doi.org/10.1039/C4TA02155J)
- [38] Feng Y-S, Ma J-J, Kang Y-M, Xu H-J. PdCu nanoparticles supported on graphene: An efficient and recyclable catalyst for reduction of nitroarenes. *Tetrahedron*. 2014;70(36):6100-5. doi: [org/10.1016/j.tet.2014.04.034](https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.034)
- [39] Kim E, Jeong HS, Kim BM. Efficient chemoselective reduction of nitro compounds and olefins using Pd-Pt bimetallic nanoparticles on functionalized multi-wall-carbon nanotubes. *Catalysis Communications*. 2014;45:25-9. doi: [org/10.1016/j.catcom.2013.09.016](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.09.016)
- [40] Niakan M, Asadi Z. Selective reduction of nitroarenes catalyzed by sustainable and reusable DNA-supported nickel nanoparticles in water at room temperature. *Catalysis Letters*. 2019;149:2234-46. doi: [org/10.1007/s10562-019-02741-7](https://doi.org/10.1007/s10562-019-02741-7)

## Immobilization of palladium nanoparticles on the magnetic quantum dots based on the carbon of chitosan and its catalytic efficiency in reduction of nitroarenes

F .Rafiee<sup>1,\*</sup>, N .Tajfar<sup>2</sup>

1. Associate Prof .of Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student in Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

**Abstract:** Quantum dot carbon nanoparticles based on magnetic chitosan ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}$ ) were prepared through hydrothermal carbonization of chitosan biopolymer and then magnetization with iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. Then, in the presence of palladium chloride in ethanol as a solvent under reflux conditions without using a reducing agent, palladium nanoparticles were stabilized on the surface of carbon quantum dots, and finally,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@\text{Pd}$  nanocatalyst was obtained. The prepared nanocatalyst was characterized by photoluminescence (PL), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Inductively coupled plasma (ICP), Vibrating-sample magnetometry (VSM), and X-ray diffraction (XRD) techniques. The efficiency of this magnetic nanocatalyst was evaluated in the reduction reaction of nitroarene derivatives as environmental pollutants, with electron-donating and electron-withdrawing. In the presence of prepared nanocatalyst, at room temperature, and in  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$  (1:1) as green solvent, aniline derivatives were obtained in excellent yields at short reaction times. Moreover, the nanocatalyst was separated by applying an external magnet and reused at least for four successive runs without a decrease in its catalytic activity.

**Keyword:** Carbon-based quantum dots, Chitosan, Palladium, Nitroarene reduction.