

## تثبیت نانوذرات فلزی بر بسترهای زیستی مغناطیسی بر پایه کیتوسان پایدار شده با زیست‌بسپارهای کیتوسان اکسید و نشاسته اکسید و بررسی کارایی کاتالیستی آن‌ها در واکنش‌های جفت‌شدن

فاطمه رفیعی<sup>۱\*</sup> و فائزه رضایی کاردر<sup>۲</sup>

۱- استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک - شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران  
۲- کارشناس ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک - شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۷، بازنگری: اسفند ۱۳۹۷، پذیرش: فروردین ۱۳۹۸

**چکیده:** در این پژوهش، سنتز و شناسایی زیست‌نانوکاتالیست‌های مغناطیسی جدید بر پایه کیتوسان گزارش شده و فعالیت کاتالیستی آن‌ها در واکنش تشکیل پیوند کربن-کربن مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور افزایش پایداری بستر کیتوسان، از زیست‌بسپارهای اکسید کیتوسان و اکسید نشاسته برای پیوند کوالانسی بین زنجیره‌ها و تشکیل شیف‌باز بین گروه‌های آمین کیتوسان و گروه‌های آلدهیدی اکسید آن استفاده شد. سپس، پیوندهای ایمینی کاهش داده شدند تا از آبکافت احتمالی آن‌ها جلوگیری شود. به منظور جداسازی آسان کاتالیست نهایی از مخلوط واکنش، بستر زیست‌بسپار با افزایش نانوذرات آهن اکسید، مغناطیس شد. سپس، پالادیم کلرید بر بستر تثبیت و کارایی نانوکاتالیست در واکنش جفت‌شدن سوزوکی بررسی شد. فراورده‌های بی‌فیل در زمان‌های کوتاه و با بازده عالی در حلال سبز آب تحت شرایط بهینه سنتز شدند. پس از هر بار واکنش، کاتالیست‌ها با آهنربای خارجی جدا و تا چندین چرخه بدون کاهش فعالیت کاتالیستی به کار گرفته شدند.

**واژه‌های کلیدی:** زیست‌بسپار، بسترهای زیستی، نانوذرات مغناطیسی، نانوکاتالیست‌ها، واکنش‌های جفت‌شدن

### مقدمه

الگوهای پیوند، شکل زنجیره و وزن مولکولی، ویژگی فیزیکی مثل حالیت، گرانشی، پتانسیل ژل‌شدن و یا ویژگی سطحی و فضایی را تعیین می‌کند. پلی‌ساکاریدها از منابع تجدیدپذیری مانند گیاهان، حیوانات و ریزاندامگان<sup>۱</sup> ناشی می‌شوند و عملکردهای متفاوت کاراندام‌شناختی<sup>۲</sup> را انجام می‌دهند. از این رو، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مهندسی بافت و طب گیاهی دارند [۱] تا [۳]. از جمله مزایای پلی‌ساکاریدها می‌توان به قابلیت ساخت فیلم

توسعه مواد زیست‌بسپاری از این جهت مهم است که این مواد برخلاف بسپارهای امروزی که از مواد نفتی به دست می‌آیند، در محیط‌زیست قابل تجزیه هستند. بنابراین، مواد آلوده‌کننده محیط‌زیست بشمار نمی‌آیند. پلی‌ساکاریدها شامل مونوساکاریدهایی هستند که از راه اتصالات O-گلیکوزید با هم پیوند دارند. تفاوت در ترکیب مونوساکاریدها، نوع زنجیره و

1. Microorganism 2. Physiologic

پیونددهنده شیمیایی برای افزایش پایداری شیمیایی بسیار استفاده شوند، همچنین، کیتوسان به عنوان یک زیست‌بسیار می‌تواند با این مواد با ترکیبات دیگر پیوند یابد تا عملیات اصلاح بر کیتوسان به راحتی انجام شود. ولی این ترکیبات شیمیایی سمی بوده و حتی در غلظت کم، برای مثال، در سامانه‌های پزشکی، برای سلول کشنده هستند. همچنین، احتمال انجام واکنش‌های جانبی با مواد فعال موجود در واکنش وجود دارد [۱۱ تا ۱۳]. بنابراین، با توجه به عواقب و عوارض ناشی از این پیونددهنده‌های شیمیایی، پژوهشگران دریافته‌اند که باید از سامانه‌های طبیعی و زیست‌سازگار برای کاربردهای متفاوت زیستی مانند اصلاح مواد، بهره جست تا خطرات ناشی از آن به حداقل برسد. استفاده از ماکرومولکول‌های زیستی اکسیدشده به فرم آلدهیدی به جای معرف‌های سمی شبکه کننده مانند گلوترآلدهید به عنوان یک روش ایده آل سبز پیشنهاد شده است [۱۴ تا ۱۷].

واکنش جفت‌شدن در شیمی آلی به واکنش‌هایی نسبت داده می‌شود که در آن دو قطعه هیدروکربنی بیشتر با کمک کاتالیست فلزی با هم جفت می‌شوند. در حضور کاتالیست، بسیاری از این واکنش‌ها با سرعت بالا و عملکرد انتخابی انجام می‌شوند. بسیاری از واکنش‌های جفت‌شدن در صنعت داروسازی، سنتز مواد آلی مزدوج و تشکیل پیوند کربن-کربن و کربن-هترواتم راه پیدا کرده‌اند. واکنش جفت‌شدن سوزوکی کاتالیست شده با پالادیم روشی قدرتمند و قابل اجرا برای تشکیل پیوند کربن-کربن بین آریل یا وینیل بورونیک اسیدها با آریل یا وینیل هالیدها است [۱۸ و ۱۹]. واکنش جفت‌شدن سوزوکی، یکی از واکنش‌های مهم در سنتز ترکیبات طبیعی و مولکول‌های زیستی است. ترکیبات بی‌فیل که دسته‌ای از فرآورده‌های این واکنش‌ها هستند، در هسته بسیاری از مولکول‌های دارویی فعال حضور دارند مانند ترکیب والسارتان که برای درمان بیماری فشارخون و نقض انقباض قلب مناسب است و ترکیب بوسکالیدک و ویژگی قارچ‌کش و حشره‌کش دارد [۲۰].

و ژل، پایداری بالا، مقاوم با پایداری در گستره وسیعی از دما و pH، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، قابلیت حلالیت در آب، امکان دست‌کاری ژنتیکی برای کنترل بیان فرآورده، توزیع وزن مولکولی مطلوب، انتخاب‌پذیری فضایی و ویژگی عملکردی مناسب به دلیل داشتن گروه‌های عاملی متفاوت اشاره کرد. در بین پلی‌ساکاریدها، کیتوسان به عنوان یک زیست‌بسیار غیرسمی، زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر با ویژگی‌های زیستی بی‌نظیر مانند ویژگی ضد میکروبی و ضد انعقاد خون توجه بسیاری از شیمیدانان و زیست‌شیمیدانان را به خود جلب کرده است. دستاوردی ذاتی، انعطاف‌پذیری ساختار و عدم انحلال در اکثر حلال‌های آلی، کیتوسان را یک نامزد برجسته برای به کارگیری در کاتالیست‌ها کرده است [۴ و ۵]. استفاده از کاتالیست‌های هموزن یا نانوذرات و نمک‌های فلزی بدون پشتیبان با معایبی مانند وارد شدن فلز سمی به مخلوط واکنش، آلودگی فرآورده با فلزات سمی و هدررفت فلزات به ویژه فلزات گران‌بها همراه است. کیتوسان یک آمینوگلوکوپیران است که به دلیل داشتن سطح وسیعی از گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین که امکان تثبیت مستقیم یون‌های فلزی بر این بستر سبز را فراهم می‌کند، جایگاه ویژه‌ای را در میان پژوهش‌های مربوط به تثبیت کاتالیست‌های فلزی به خود اختصاص داده است [۶ تا ۱۰]. هرچند، استفاده از آن به دلیل مقاومت مکانیکی کم، ناپایداری گرمایی در دمای بیش از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، تجزیه و واپسپاش<sup>۲</sup> شدن در برابر رادیکال‌های آزاد، مقاومت کم در محیط‌های شیمیایی اسیدی، بازی و آنزیم‌ها، حلالیت کم در حلال‌های آلی رایج و عدم در دسترس بودن در فصول متفاوت سال با کیفیت مناسب و مطلوب، با محدودیت همراه است. به منظور رفع این معایب و اصلاح فیزیکی و شیمیایی سطح کیتوسان، تلاش‌های زیادی انجام شده است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به ایجاد یک شبکه عرضی بین زنجیره‌های کیتوسان اشاره کرد. گلوترآلدهید، فرمالدهید، اتیلن گلیکول، دی‌گلیسیدیل اتر و پلی‌اتیلن گلیکول می‌توانند به عنوان عوامل

شرکت مرک برای بررسی پیشرفت واکنش مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری نقاط ذوب به روش لوله موین و با استفاده از دستگاه Electro thermal 9200 انجام شد.

#### روش سنتز نانوذرات $Fe_3O_4$

۲٫۱۵ گرم (۱۱ میلی‌مول)  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  و ۵٫۸۴ گرم (۲۲ میلی‌مول)  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  در یک بالن مخلوط و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به بالن افزوده و تحت گاز نیتروژن در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، به مخلوط واکنش به تدریج ۸ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ افزوده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت چرخش قرار داده شد. رنگ محلول از نارنجی به سیاه تغییر کرد. پس‌از این مدت، مخلوط واکنش دو بار با آب مقطر یون‌زدوده و سپس، با محلول ۰٫۰۲ مولار سدیم کلرید شسته و با آهن‌ریا جدا شد. نانوذرات آهن اکسید در آن به مدت ۱۰ ساعت با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند [۲۱].

#### تشکیل کیتوسان/اکسید $(CS_{OX})$

به ۱ گرم کیتوسان ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده و در بالن تحت چرخش قرار داده شد. سپس، ۲٫۳۳ میلی‌مول  $NaIO_4$  در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به کیتوسان افزوده شد. محلول آماده‌شده در تاریکی و در دمای اتاق ۱۵ ساعت قرار داده شد تا واکنش اکسایش کامل شود. سپس، کیتوسان اکسید شده با افزودن  $NaOH$  ۱ مولار رسوب‌گیری و رسوب به‌دست آمده با افزودن آب حل شد. این فرایند تکرار شد تا رسوب خالص‌تری ایجاد شود. در آخرین مرحله، رسوب با اتانول شسته شد [۲۲].

#### تشکیل $CS-CS_{OX}$

۰٫۵ گرم کیتوسان با ۲۵ میلی‌لیتر استیک اسید ۲٪ طی ۱ ساعت در دمای اتاق، در حال چرخش قرار داده شد. سپس، ۰٫۲۵ گرم کیتوسان اکسید شده از مرحله پیش به آن افزوده و طی ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حالت چرخش قرار داده شد تا پیوند عرضی بین زنجیره‌های زیست‌بسیار تشکیل شود. پس

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی

حلال‌ها و معرف‌های شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک، آلدريج و آلفا-ایسر و کیتوسان با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰ از اکسیر خریداری و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

### دستگاه‌ها

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه با دستگاه Bruker FTIR مدل Tensor ۲۷ در گستره ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  و طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ( $^1\text{H-NMR}$ ) با دستگاه Bruker avance 300 MHz ثبت شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با میکروسکوپ مدل HITACHI (S4160) ساخت ژاپن ثبت شده است. مجهز به دستگاه VEGA3LMU، TESCAN که برای تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) به‌کارگرفته شد. از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با مشخصه PHILIPS (CM30) برای ریخت‌شناسی نمونه‌ها استفاده شد. ساختار بلوری نانوکاتالیست سنتز شده با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW 3710 مجهز به پرتو ایکس  $CuK\alpha$  با طول موج  $(\lambda)$  برابر با ۰٫۱۵۴۱۸ نانومتر، بررسی شد. موقعیت و شدت پیک بین ۵ تا ۸۰ درجه ثبت شده است. به منظور اندازه‌گیری حساسیت مغناطیسی کاتالیست سنتز شده از روش مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل CO MDK ساخت کارخانه مغناطیس دقیق کوپیر ایران در دمای اتاق استفاده شد. طیف‌های جرمی با دستگاه GC-Mass 5973 network mass selective detector 6690 Agilent ثبت شده‌اند. تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش پلاسما جفت شده القایی (ICP) با دستگاه مدل VISTA-PRO از شرکت واربان و همچنین، با دستگاه مدل ARCOS FHS12 UV PLUS از شرکت SPECTRO ثبت شد. به منظور تثبیت نانوذرات بر بستر از دستگاه فراصوت مدل BANDELIN electronic با توان  $640/160\text{ W}$  و بسامد ۳۵ HZ استفاده شد. صفحات TLC حاوی شناساگر فلورسانس فعال در طول موج ۲۵۴ نانومتر ساخت

صاف و در دمای اتاق تحت خلأ خشک شد. به این ترتیب فراورده نشاسته اکسید به شکل رسوب سفید رنگ به دست آمد [۲۳].

تشکیل زیست‌سپار هیبریدی کیتوسان-اکسیدنشاسته ( $CS-St_{OX}$ )  
۱ گرم کیتوسان در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲٪ استیک اسید طی ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش حل شد. ۰٫۵ گرم از ۱ نشاسته به محلول کیتوسان با نسبت (۲:۱) افزوده و طی ۷۲ ساعت تحت چرخش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا پیوند عرضی تشکیل شود. محلول در ظرف شیشه‌ای پهن ریخته و در آن قرار داده شد. یک صفحه هیدروژلی نارنجی تشکیل شد. رسوب هیدروژلی برای عملیات بعدی پودر شد [۱۵].

روش سنتز نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-St_{OX}@Pd$   
سدیم یورهیدرید ۰٫۲ مولار، به رسوب هیدروژلی افزوده و ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا عمل کاهش پیوندهای ایمینی انجام شود. سپس، مخلوط واکنش ۳ بار با آب مقطر شسته و در آن خشک شد. در مرحله بعدی، به منظور مغناطیسی کردن بستر، ۰٫۵ گرم آهن اکسید به آن افزوده و در حمام فراصوت به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. پس از آن، محلول برای ۱۲ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس، با آهنربای قوی، مواد مغناطیسی از آن جدا و در آن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. به منظور تثبیت پالادیم بر این بستر سبز، مقدار ۰٫۲۵ گرم کیتوسان- نشاسته اکسید مغناطیس شده، با ۰٫۰۵ گرم از پالادیم کلرید در ۱ میلی‌لیتر حلال اتانول مخلوط و طی ۱۲ ساعت تحت شرایط بازروانی قرار داده شد. در پایان، رسوب با آب دو بار تقطیر ۴ بار شسته و با آهنربا از محلول واکنش جدا و در آن خشک شد.

روش کلی به کارگیری کمپلکس تهیه‌شده در واکنش سوزوکی تحت شرایط گرمایی در حمام روغن  
در یک بالن ته گرد ۰٫۵ میلی‌مول فنیل‌بورونیک اسید و ۰٫۵ میلی‌مول آرل هالاید، ۱ میلی‌مول پتاسیم کربنات، ۳ میلی‌لیتر آب و مقدار بهینه‌شده از کمپلکس (مقدار ۰٫۰۰۴ گرم) به مخلوط

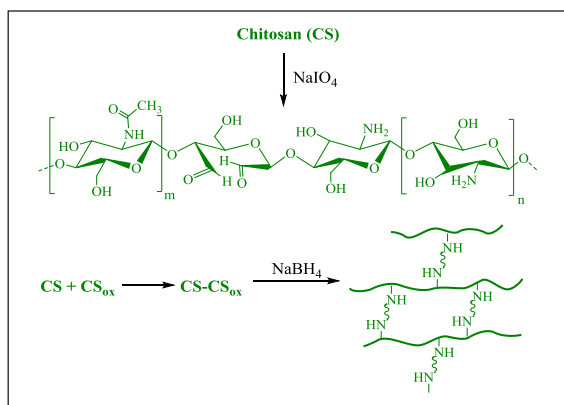
از کامل شدن زمان واکنش، فراورده صاف و در آن قرار داده شد تا خشک شود. در نهایت، فراورده ژلاتینی (فیلم) به دست آمد. به منظور کاهش پیوندهای ایمینی، ۰٫۵ میلی‌مول  $NaBH_4$  در ۱۰ میلی‌لیتر آب حل شد تا محلول ۰٫۲ مولار آن تشکیل شود. این محلول به فراورده مرحله پیش افزوده و ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا عمل کاهش کامل شود. سپس، رسوب‌ها با کاغذ صافی جدا، چندین بار با آب مقطر شسته و در پایان در آن خشک شد [۱۵].

روش سنتز نانو ذرات  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}$   
۱٫۰۳ گرم کیتوسان-کیتوسان اکسید کاهش داده شده در ۴۰ میلی‌لیتر از محلول ۲٪ استیک اسید حل شد. سپس، ۰٫۵ گرم آهن اکسید به آن افزوده و در حمام فراصوت برای ۱ ساعت قرار داده شد. در مرحله بعدی محلول، به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از این زمان، رسوب با آهنربا جدا و با اتانول و آب مقطر یون‌زدوده شسته و در آن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

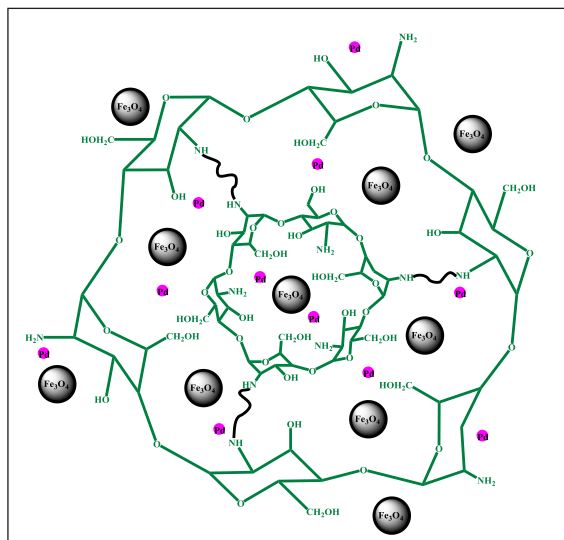
روش تهیه نانو کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$   
به ۰٫۵ گرم از فراورده مرحله پیش، ۰٫۵ میلی‌لیتر اتانول و سپس، ۰٫۱ گرم پالادیم کلرید افزوده و طی ۴۸ ساعت تحت بازروانی قرار داده شد. پس از آن، رسوب ۴ بار با آب مقطر یون‌زدوده شسته و سپس، با آهنربا از محلول واکنش جدا و در آن خشک شد.

تشکیل نشاسته اکسید ( $St_{OX}$ )  
۱٫۵ گرم نشاسته در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰٫۳ مولار سدیم پریدات (۱٫۶۰۵ گرم) در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد در تاریکی برای ۲ ساعت هم‌زده تا نشاسته اکسید تشکیل شود. پس از ۲ ساعت ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰٫۱ مولار اتیلن گلیکول به مخلوط واکنش افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده تا مقدار اضافی یدات واکنش ن داده خارج شود. سپس، به محلول صاف شده ۵۰ میلی‌لیتر استون افزوده تا محلول در مدت ۱ ساعت رسوب کند. رسوب

کووالانسی گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح با نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی شدند. در مرحله آخر نمک کلرید پالادیم در حلال اتانول با زیست‌بسیار واکنش داده و نانوکاتالیست جدید  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$  تشکیل شد (شکل ۲).



شکل ۱ تهیه زیست‌بسیار کیتوسان - اکسید کیتوسان



شکل ۲ ساختار نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$

شناسایی نانو کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$

تصویر SEM نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$

ریخت‌شناسی و اندازه ذرات نانوکاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت.

واکنش افزوده شد. سپس، بالن به یک میرد متصل و در حمام روغن تا دمای بازروانی گرمادهی شد. روند پیشرفت واکنش از طریق TLC (اتیل استات: هگزان با نسبت ۹:۱) و GC (با استفاده از نرمال هگزان به‌عنوان استاندارد) دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست با آهنربای مغناطیسی جدا و محلول واکنش با آب مقطر و نرمال هگزان رقیق مخلوط و فاز آلی آن جدا شد. لایه آلی آن با سدیم سولفات خشک و صاف شد. سپس، حلال آن تبخیر شد.

### نتیجه‌ها و بحث

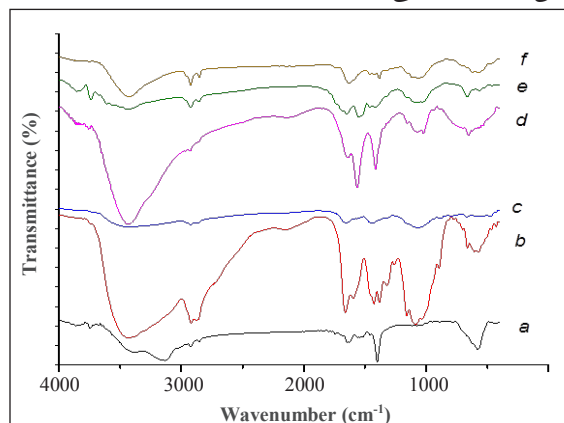
روش آماده سازی نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$

در ادامه بررسی‌های گروه پژوهشی ما بر طراحی بسترهای سبز برای تثبیت نانوذرات فلزی [۱۰، ۲۴ و ۲۵]، در این کار از زیست‌بسیار کیتوسان به‌عنوان بستر سبز برای تثبیت نانوذرات فلزی پالادیم و در نتیجه سنتز یک نانوکاتالیست ناهمگن سبز استفاده شد. ولی از آنجایی که این پلی‌ساکارید دارای محدودیت‌هایی از جمله ناپایداری گرمایی در دمای بیش از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، حلالیت کم در حلال‌های آلی رایج و عدم دسترس بودن در فصول متفاوت سال با کیفیت مناسب و مطلوب است، باید بر آن اصلاحاتی مانند عامل‌دار کردن گروه‌های عاملی به کمک پیونددهنده‌های عرضی مانند گلوترآلدئید انجام داد. ولی سمی بودن این پیونددهنده‌ها و ایجاد محدودیت استفاده در حوزه‌های متفاوت، موجب شد تا با طراحی یک زیست‌بسیار جدید از کیتوسان اکسید به‌عنوان عامل پیونددهنده عرضی، کاربرد آن در حوزه‌های متفاوت برای ایجاد بستر به‌طور کامل سبز، افزایش داده شود. در این روش کیتوسان با کیتوسان در حلال استیک اسید و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد واکنش داده و بسیار واکنش‌پذیر کیتوسان - اکسید کیتوسان نتیجه شد (شکل ۱).

در آخرین مرحله، به منظور افزایش قابلیت بازیافت کاتالیست و جلوگیری از روش‌های جداسازی وقت‌گیر مانند جداسازی با دستگاه گریزانه و صاف کردن که در آن‌ها هدر رفت کاتالیست نیز زیاد است، زیست‌بسیارهای سنتز شده از طریق پیوند

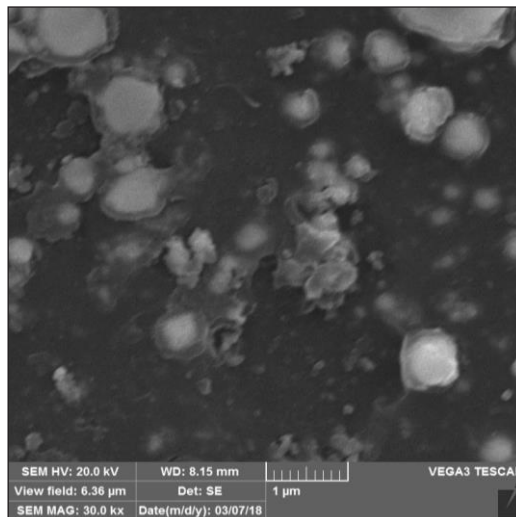
آزمون FTIR نانو کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$

شکل ۵ طیف FTIR کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$  را نشان می‌دهد. طیف FTIR کیتوسان دارای نوارهای جذبی مشخصی در ناحیه  $3422\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی OH و NH)  $2922\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی CH)،  $1653\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش خمشی N-H)،  $1423\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی C-N)،  $1383\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش خمشی متقارن  $CH_3$ ) و  $1100$  تا  $1150\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی C-O-C) است. به‌طور کلی هر دو ترکیب کیتوسان و کیتوسان اکسید نوارهای مشابهی دارند، اما شدت نوارهای جذب زیر  $1500\text{ cm}^{-1}$  در کیتوسان اکسید کمتر است که به دلیل وابسپارش آن و تغییر در تعداد پیوندهای هیدروژنی مربوط است. همچنین، شدت نوارهای جذبی بستگی به تغییر در گشتاور دوقطبی ارتعاشات مربوط دارد که در کیتوسان به دلیل درجه آزادی کوچک‌تر و تحرک مولکولی کمتر، شدت جذب بیشتر است. نوار ظاهر شده در  $1636\text{ cm}^{-1}$  در طیف نمونه کیتوسان - کیتوسان اکسید نشانگر وجود پیوند C=N است. نوارهای شاخص در کیتوسان - کیتوسان اکسید کاهش یافته در ناحیه  $1564\text{ cm}^{-1}$  و  $1154\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نمایانگر ارتعاش خمشی N-H نوع دوم و ارتعاش کششی C-N است که بیانگر تبدیل گروه‌های ایمینی به آمینی است. در طیف (e) ظاهر شدن نوار Fe-O در  $582\text{ cm}^{-1}$  پوشش موفقیت‌آمیز بستر اصلی را بر آهن اکسید تأیید می‌کند.



شکل ۵ طیف‌های FTIR کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$  آهن اکسید (a)، کیتوسان (b)، کیتوسان اکسید (c)، کیتوسان / کیتوسان اکسید (d)، کیتوسان / کیتوسان اکسید کاهش یافته (e) و  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$  (f)

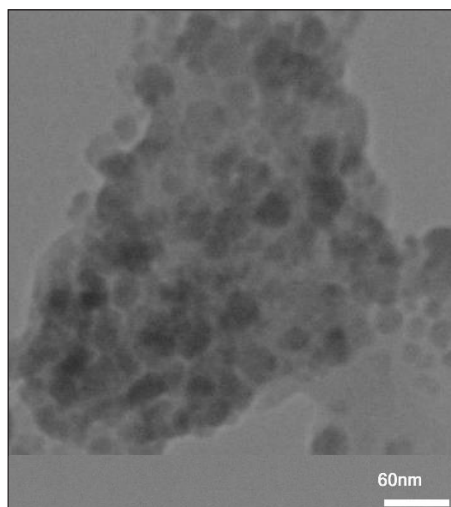
در شکل ۳ تصویر SEM نانوذرات نشان می‌دهد که نانوذرات مغناطیسی آماده‌شده به صورت کروی هستند.



شکل ۳ تصویر SEM نانو کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$

آزمون TEM نانو کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$

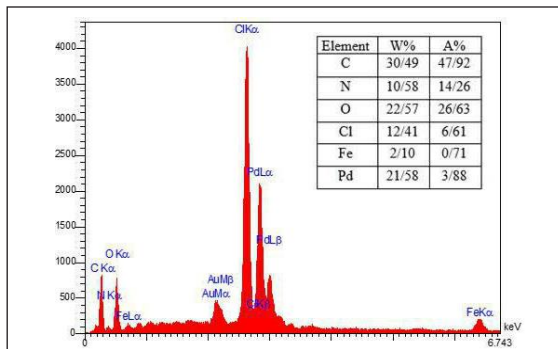
تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) گرفته شده از نانوکاتالیست در شکل ۴ نشان می‌دهد که نانوذرات مغناطیسی به صورت کروی به خوبی پراکنده شده‌اند. وجود مناطق تیره نشان‌دهنده وجود هسته  $Fe_3O_4$  بلوری و مناطق روشن نشان‌دهنده پوشش کیتوسان است.



شکل ۴ تصویر TEM نانو کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{OX}@Pd$

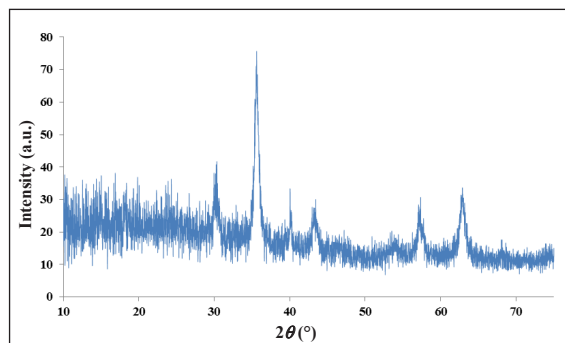


$Fe_3O_4$  (emu g<sup>-1</sup>) ۲۶,۱۳ تعیین شده است که از مغناطیس اشباع کمتر است. حتی با این کاهش در مغناطیس اشباع، کاتالیست هنوز هم می‌تواند از مخلوط واکنش با یک میدان مغناطیسی خارجی با آهن‌پا جدا شود. کم شدن قدرت مغناطیسی کاتالیست هم ناشی از کاهش مقدار  $Fe_3O_4$  به ازای سطح بستر، نسبت به  $Fe_3O_4$  در حالت خالص بوده که می‌تواند دلیلی بر تثبیت موفقیت‌آمیز آهن اکسید بر بستر کیتوسان - اکسید کیتوسان باشد.

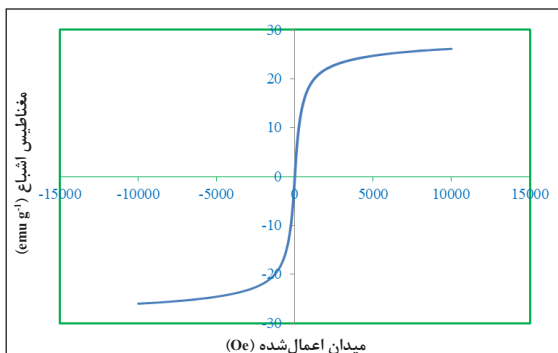


شکل ۷ طیف EDS نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{ox}@Pd$

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{ox}@Pd$  همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در الگوی XRD پیک‌های مشاهده شده در زوایای  $30.2^\circ$ ،  $35.6^\circ$ ،  $43.4^\circ$ ،  $53.3^\circ$ ،  $57.1^\circ$  و  $62.9^\circ$  درجه به ترتیب با صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نانوذرات آهن اکسید مطابقت دارند. همچنین، وجود پیک‌هایی در زوایای  $40.7^\circ$ ،  $44.9^\circ$  و  $68.0^\circ$  درجه به ترتیب با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) نانوذرات پالادیم مطابقت دارد.



شکل ۶ تصویر XRD نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{ox}@Pd$



شکل ۸ تصویر VSM نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{ox}@Pd$

بررسی پایداری گرمایی نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{ox}@Pd$  نتایج گزارش شده در مقالات نشان داده که بسیاری هیبریدی بر پایه کیتوسان با پیوند عرضی، به دلیل برهم‌کنش‌های قوی تر بین زنجیره‌های بسیار، پایداری گرمایی بالاتری نسبت به کیتوسان خالص دارند. پایداری گرمایی نانوکاتالیست با روش TG-DTG بررسی شد (شکل ۹). نتایج نشان می‌دهد تجزیه گرمایی در سه

تجزیه عنصری نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{ox}@Pd$  مقدار دقیق پالادیم در کاتالیست با طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) برابر با ۳,۹۸ wt% (۰,۳۷۴ میلی‌مول بر گرم پالادیم) تعیین شده است. همچنین، در طیف EDS نانوکاتالیست تهیه شده (شکل ۷) وجود عناصر نیتروژن و کربن نشان‌دهنده بستر کیتوسان است که با توجه به درصد آن، ذرات آهن و پالادیم به خوبی بر بستر، نشسته است. در این طیف می‌توان ترکیب عناصر آهن اکسید ( $Fe_3O_4$ )، کیتوسان (C, N, O) و فلز پالادیم و همچنین، کلر را که به دلیل باقی‌ماندن مقداری از پالادیم به فرم پالادیم کلرید در نانوکاتالیست سنتز شده است، مشاهده کرد.

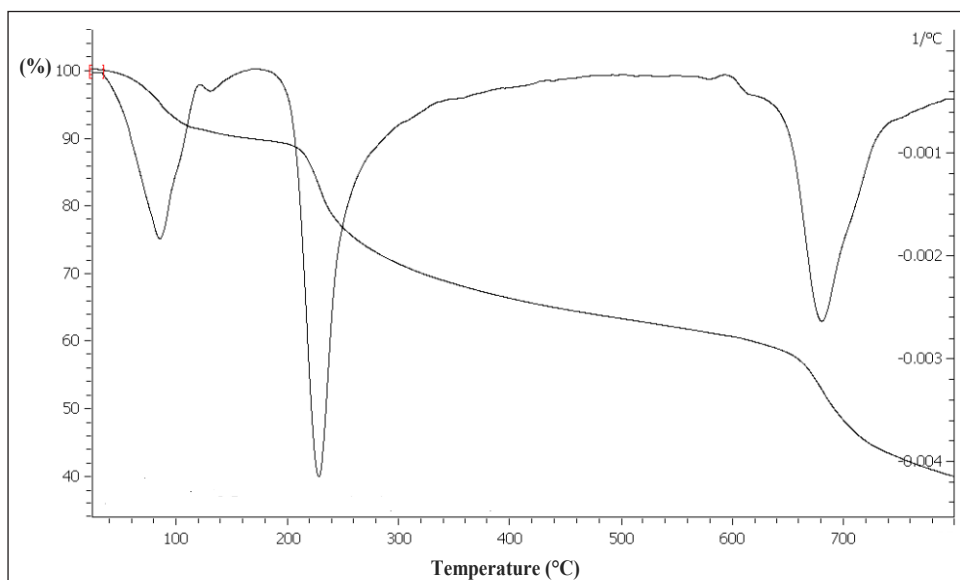
آنالیز VSM نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{ox}@Pd$  برای سنجش قدرت مغناطیسی کاتالیست می‌توان نمودار آن را نسبت به قدرت مغناطیسی  $Fe_3O_4$  سنجید. مقدار مغناطیس اشباع (Ms) برای نانوکاتالیست  $Fe_3O_4 @CS-CS_{ox}@Pd$

مرحله اتفاق می افتد. در مرحله نخست، در گستره ۲۴ تا ۱۱۵ درجه سانتی گراد، کاهش وزن ۸٫۶۶ درصد مربوط به از دست دادن آب جذب شده در ساختار است. مرحله دوم، تجزیه گرمایی که از دمای ۲۰۶ درجه سانتی گراد شروع شده و تا دمای ۴۲۳ درجه سانتی گراد ادامه می یابد، ۲۴٫۳۰ درصد کاهش وزن نشان داده که به علت تخریب تعاملات بین مولکولی مانند پیوند هیدروژنی و پیوندهای عرضی، تجزیه زنجیره های کیتوسان، تخریب ستون اصلی ماکرومولکول، تقطیر تخریبی و اکسایش گرمایی است. مرحله سوم، در گستره دمایی ۴۲۳ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد شامل ۲۵٫۵۷ درصد کاهش وزن به دلیل تجزیه بیشتر زنجیره های بسیار، کربنه شدن، اکسایش عمیق گرمایی و همچنین، تغییر فاز بلوری  $Fe_3O_4$  به  $\gamma-Fe_2O_3$  است. در منحنی DTG، پیک های اصلی در ۸۵٫۳۶، ۲۳۱٫۲۲ و ۶۷۵٫۲۶ مشاهده می شود که مطابق با مراحل تجزیه گرمایی گفته شده برای این کاتالیست است.

فنیل بورونیک اسید به عنوان اورگانوبوران و آریل هالیدهای متفاوت با کمک نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$  بررسی شده است. نتایج بررسی های مربوط به بهینه سازی شرایط واکنش در جدول ۱ آورده شده است. به منظور تعیین بهترین حلال و باز برای این واکنش، واکنشگر ۱-برمو-۴-کلروبنزن و فنیل بورونیک اسید در حضور ۰٫۰۰۵ گرم از نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$  به کار گرفته شد. از میان حلال های انتخاب شده، آب و از میان بازهای استفاده شده، پتاسیم کربنات بهترین نتایج را به دست دادند. سپس، به منظور بهینه سازی مقدار کاتالیست، پیشرفت این واکنش تحت شرایط بهینه در شرایط بازروانی با مقادیر متفاوتی از کاتالیست در حمام روغن مورد بررسی گرفت. نتایج نشان می دهد که استفاده از ۰٫۰۰۴ گرم از کاتالیست بالاترین درصد تبدیل را در زمان یکسان نشان می دهد. همچنین، در غیاب کاتالیست واکنش هیچ پیشرفتی نداشته و در بالاتر از ۰٫۰۰۴ گرم، واکنش پیشرفت چشمگیری نسبت به مقدار بهینه نداشته است.

جفت شدن آریل هالیدهای متفاوت با اورگانوبوران های

سنتز و شناسایی ترکیب های به دست آمده از واکنش جفت شدن سوزوکی در این بخش واکنش سوزوکی با به کارگیری مشتقات



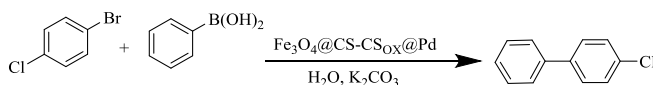
شکل ۹ TG-DTG نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$



فراورده ۴- کلرو بی‌فنیل تشکیل شد. افزون بر کیتوسان‌اکسید، از نشاسته اکسید نیز به‌عنوان معرف پیونددهنده عرضی بین زنجیره‌های کیتوسان استفاده شد. پس از مغناطیسی کردن بستر با نانوذرات آهن اکسید و تثبیت نانوذرات پالادیم بر این بستر، کاتالیست  $Fe_3O_4@CS-St_{OX}@Pd$  سوزوکی در مقایسه با کاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$  در شرایط واکنش یکسان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳ نشان می‌دهد که کیتوسان‌اکسید به دلیل داشتن گروه‌های عاملی آمینی در مقایسه با نشاسته اکسید بستر مناسب‌تری برای پایداری یون‌ها و نانوذرات فلزی فراهم می‌سازد.

گوناگون در شرایط بهینه تحت واکنش جفتشدن سوزوکی قرار گرفتند که نتایج مربوط در جدول ۲ فهرست شده است. از آریل هالیدهای متفاوت با استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده برای بررسی اثرات الکترونی و فضایی بر بازده و زمان واکنش‌ها استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که واکنش فنیل‌بورونیک اسیدهای دارای استخلاف الکترون‌کشنده فعالیت کمتری نسبت به فنیل‌بورونیک اسیدهای دارای استخلاف الکترون‌دهنده مانند متیل و متوکسی از خود نشان می‌دهند. به طوری که زمان بیشتری برای تبدیل کامل نیاز دارند. انتخاب‌پذیری واکنش هم با ۱-برمو-۴-کلروبنزن مورد بررسی قرار گرفت که در این مورد، برم فعالیت بیشتری نسبت به کلر نشان داد و تنها یک

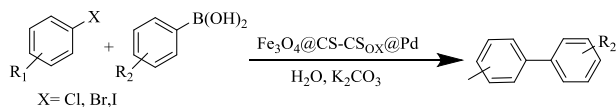
جدول ۱ بهینه‌سازی شرایط واکنش جفت شدن سوزوکی با کاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$



ردیف	حلال	باز	دما (°C)	کاتالیست (گرم)	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل
۱	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	دمای اتاق	۰٫۰۰۰۴	۱۸۰	-
۲	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	بازروانی	۰٫۰۰۰۴	۵	۱۰۰
۳	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	دمای اتاق	۰٫۰۰۰۴	۱۴	۹۵
۴	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	۷۰	۰٫۰۰۰۴	۱۰	۱۰۰
۵	H <sub>2</sub> O/EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	۷۰	۰٫۰۰۰۴	۱۲	۹۷
۶	H <sub>2</sub> O/EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	دمای اتاق	۰٫۰۰۰۴	۱۰۰	۸۷
۷	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	بازروانی	۰٫۰۰۰۴	۹۰	۸۰
۸	H <sub>2</sub> O	NaOAc	بازروانی	۰٫۰۰۰۴	۱۴۰	۸۰
۹	H <sub>2</sub> O	NaHCO <sub>3</sub>	بازروانی	۰٫۰۰۰۴	۳۶۰	۸۵
۱۰	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	بازروانی	۰٫۰۰۰۵	۵	۱۰۰
۱۱	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	بازروانی	۰٫۰۰۰۴	۵	۱۰۰
۱۲	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	بازروانی	۰٫۰۰۰۲	۵	۷۰
۱۳	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	بازروانی	-	۱۸۰	-

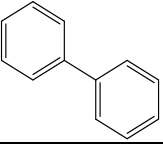
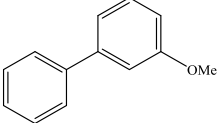
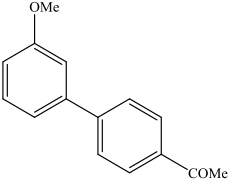
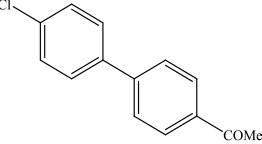
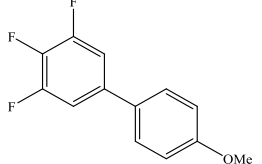
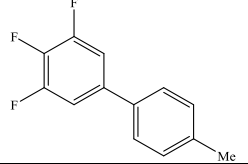
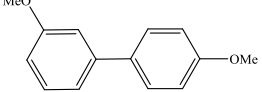
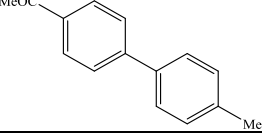
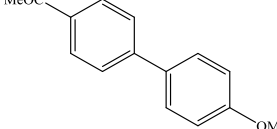
شرایط واکنش: ۱-برمو-۴-کلروبنزن (۰/۲۵ میلی‌مول)، فنیل‌بورونیک اسید (۰/۲۵ میلی‌مول)، حلال (۲ میلی‌لیتر)، زمان (۵ دقیقه)، کاتالیست (۰/۰۰۰۴ گرم)، باز (۰/۵ میلی‌مول)

جدول ۲ واکنش سوزوکی آریل هالیدهای متفاوت با آریل بورونیک اسیدها در حضور نانو کاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$



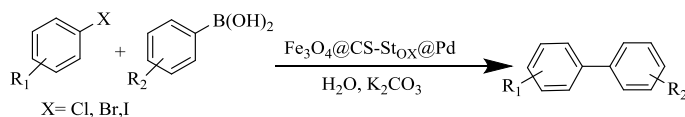
درصد تبدیل	زمان (دقیقه)	فراورده	آریل بورونیک اسید	آریل هالید	ردیف
۱۰۰	۱۵		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -MeO-PhI	۱
۱۰۰	۴۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Me-PhI	۲
۱۰۰	۷		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Cl-PhBr	۳
۱۰۰	۳۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -MeOC-PhBr	۴
۱۰۰	۳۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -CHO-PhBr	۵
۱۰۰	۶۵		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Me-PhBr	۶
۱۰۰	۸۵		<i>p</i> -MeOC-PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Me-PhBr	۷
۹۰	۳۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> -PhBr	۸
۹۵	۲۶۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> -PhCl	۹

ادامه جدول ۲

درصد تبدیل	زمان (دقیقه)	فراورده	آریل بورونیک اسید	آریل هالید	ردیف
۹۵	۱۴۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	PhCl	۱۰
۹۵	۴۵		<i>m</i> -MeO-PhB(OH) <sub>2</sub>	PhCl	۱۱
۱۰۰	۸۵		<i>m</i> -MeO-PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -MeOC-PhBr	۱۲
۹۵	۱۰		<i>p</i> -MeOC-PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Cl-PhBr	۱۳
۱۰۰	۹۵		3,4,5-trifluoro-PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -MeO-PhI	۱۴
۱۰۰	۶۰		3,4,5-trifluoro-PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Me-PhI	۱۵
۹۰	۸۰		<i>m</i> -MeO-PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -MeO-PhI	۱۶
۹۰	۵۵		<i>p</i> -MeOC-PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Me-PhI	۱۷
۱۰۰	۲۳		<i>p</i> -MeOC-PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -MeO-PhI	۱۸

شرایط واکنش: آریل هالید (۰/۲۵ میلی مول)، فنیل بورونیک اسید (۰/۲۵ میلی مول)، پتاسیم کرنات (۰/۵ میلی مول)، کاتالیست (۰/۰۰۴ گرم)، آب (۲ میلی لیتر)، بازروانی.

جدول ۳ واکنش سوزوکی آریل هالیدهای متفاوت با آریل بورونیک اسیدها در حضور نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@CS-St_{OX}@Pd$



درصد تبدیل	زمان (دقیقه)	فراورده	آریل بورونیک اسید	آریل هالید	ردیف
۷۰	۵۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -MeO-PhI	۱
۷۵	۷۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> -PhBr	۲
۵۰	۳۰۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> -PhCl	۳
۳۰	۲۴۰		PhB(OH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Me-PhBr	۴

شرایط واکنش: آریل هالید (۰/۲۵ میلی مول)، آریل بورونیک اسید (۰/۲۵ میلی مول)، پتاسیم کربنات (۵/۰ میلی مول)، آب (۳ میلی لیتر)، دمای واکنش ۹۶ درجه سانتی گراد و کاتالیست (۰/۰۰۴ گرم)

آزمون صاف کردن داغ کاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$   
 آزمون صاف کردن داغ برای این نانوکاتالیست به منظور بررسی ناهمگن بودن کاتالیست انجام شد. به این صورت که کاتالیست با حلال آب در بالن ته گرد با همزن مغناطیسی به مدت ۵ دقیقه در شرایط بازروانی هم زده شد. سپس، درحالت داغ با آهنربا کاتالیست جدا شده و به محلول باقی مانده، واکنشگر واکنش یعنی ۱-برمو-۴-کلروبنزن و فنیل بورونیک اسید و باز پتاسیم کربنات افزوده و به واکنش در شرایط بازروانی ده دقیقه زمان داده و پیشرفت واکنش از طریق TLC بررسی شد. واکنش کمتر از ۲۰٪ پیشرفت

قابلیت بازیابی کاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$   
 به منظور بازیابی کاتالیست پس از هر واکنش، کاتالیست  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$  با آهنربای مغناطیسی جدا شده و با هگزان و اتانول خوب شسته شد. کاتالیست پس از خشک شدن دوباره استفاده شد. به این ترتیب که ۰/۲۵ میلی مول فنیل بورونیک اسید و ۰/۲۵ میلی مول ۱-برمو-۴-کلروبنزن تحت شرایط بهینه به کاتالیست بازیافتی  $Fe_3O_4@CS-CS_{OX}@Pd$  افزوده شد. تبدیل واکنشگر به فراورده حتی پس از ۷ چرخه به طور کامل انجام شد و در هشتمین بار استفاده دوباره، درصد تبدیل به ۹۵٪ رسید.

محکم، پالادیم به‌طور محکم کئوردینه‌شده و بنابراین، امکان جدایش از بستر ندارد. به همین دلیل، مقادیر کمتر از این کاتالیست تا ده چرخه بدون افت در فعالیت واکنش را پیش می‌برد، اما به مراحل بیشتر برای عامل‌دار کردن نیاز است، درحالی‌که در کار حاضر، مراحل تهیه کاتالیست کوتاه بوده و بدون استفاده از معرف‌ها و لیگاندهای کئوردینه‌شونده، نانوذرات پالادیم به خوبی بر بستر تثبیت‌شده و فعالیت قابل قبولی در واکنش با به‌کارگیری حلال سبز آب نشان داده است. در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر نیاز به استفاده از مواد هزینه‌بر و سمی نیست و تنها با زیست‌بسیار اکسیدشده کیتوسان، عاملیت نیتروژن بر سطح و همچنین، پایداری شیمیایی بستر افزایش یافته است.

### نتیجه‌گیری

در این کار، با تکیه بر ویژگی کاتالیستی فلزات تلاش شد تا نانوکاتالیست‌هایی سبز با سطح وسیع و با ویژگی‌های مطلوب هر دو کاتالیست همگن و ناهمگن برای سنتز بی‌فنیل‌ها ایجاد شود. بستر بر پایه زیست‌بسیار کیتوسان به دلایلی مانند ارزان و در دسترس بودن، سازگاری با محیط‌زیست و زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی بودن، برای پوشش و محافظت نانوذرات و همچنین، پایداری فلز، جلوگیری از رهائش فلز به درون واکنش و خطرات زیست‌محیطی ناشی از آن،

نشان داد. درنهایت با گذشت ۱۵ دقیقه پیشرفت بیشتری مشاهده نشد. دلیل این پیشرفت می‌تواند این باشد که در حین شستن و صاف کردن مقداری از پالادیم از سطح کاتالیست وارد محلول شده و واکنش را کاتالیست کند.

به منظور بررسی کارایی نانوکاتالیست سنتز شده، فعالیت آن در سنتز بی‌فنیل با تعدادی از سامانه‌های کاتالیستی گزارش شده مقایسه شد که نتایج در جدول ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد در مقایسه با سامانه‌های کاتالیستی ردیف ۱ تا ۴، با مقدار کمتری از نانوکاتالیست سبز  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CS-CS}_{\text{OX}} @ \text{Pd}$ ، فرآورده در شرایط ملایم‌تر و سبز، زمان کمتر با بازده بیشتر نسبت به روش‌های دیگر تولید می‌شود. در یکی از کارهای پژوهشی پیشین (جدول ۴، ردیف ۵)، کیتوسان با سیانوریک کلرید عامل‌دار و سپس، با افزایش متیل‌ایمیدازول، یک کاتالیست ناهمگن بر پایه کیتوسان با پل تری آزینی و بخش به یس ایمیدازولیم کاربنی تهیه شد. در اثر واکنش این زیست‌بسیار عامل‌دار با نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید و واکنش با پالادیم استات کاتالیست نهایی  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ChC} @ \text{CNC-Pd}^{\text{II}}$  نتیجه شد و فعالیت آن در واکنش سوزوکی مورد بررسی قرار گرفت. در مقایسه با سامانه گزارش شده، با عامل‌دار کردن کیتوسان و ایجاد شرایط برای تشکیل یک کمپلکس کاربنی با بیس متیل‌ایمیدازول و کئوردینه‌شدن نیتروژن حلقه تری‌آزین سیانوریک کلرید و تشکیل یک کمپلکس پینسری

جدول ۴ مقایسه نتیجه فعالیت کاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CS-CS}_{\text{OX}} @ \text{Pd}$  در واکنش ۱-یدوتولون با فنیل‌بورونیک اسید با تعدادی از سامانه‌های کاتالیستی گزارش شده در مراجع در واکنش سوزوکی

ردیف	کاتالیست	حلال	دما (°C)	مول (%)	زمان (h)	بازده (%)	مرجع
۱	PdNPs@chitosan	TBAB	۹۰	۰٫۱	۵	۹۵	[۲۶]
۲	Pd(0/II)/CS-bigua@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/EtOH	۲۵	۰٫۲	۲	۹۶	[۲۷]
۳	Chitosan-5-bromosalicylaldehyde- Pd (II)-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PEG	۸۰	۱٫۰۸۴	۰٫۵	۹۶	[۲۸]
۴	CS-g-mPEG350 Pd(0)	H <sub>2</sub> O	۱۰۰	۰٫۵	۳	۶۶	[۲۹]
۵	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ChC@CNC-Pd <sup>II</sup>	H <sub>2</sub> O/EtOH	۷۰	۲×۱۰ <sup>-۵</sup>	۰٫۵۸	۹۶	[۳۰]
۶	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CS-CS <sub>OX</sub> @Pd	H <sub>2</sub> O	۹۶	۰٫۰۵۹	۰٫۶۶	۱۰۰	این کار

برای پایداری شیمیایی و فیزیکی آنها است. نانوکاتالیست تهیه شده در مقدار کم توانست واکنش جفت شدن سوزوکی را در زمان کوتاه با بازده بالا و در حلال سبز آب کاتالیست کند.

### سیاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه الزهرا صمیمانه تشکر می‌کنند.

مورد استفاده قرار گرفت. کیتوسان به دلیل داشتن گروه آمینی و هیدروکسیلی در ساختار خود، سطح بستر وسیع با موقعیت‌های پیوند بیشتر را فراهم می‌سازد. برای جداسازی، بازیافت آسان و کاهش هزینه سنتز از نانوذرات مغناطیسی استفاده شد. استفاده از این نانوذرات به‌تنهایی، به دلیل انرژی زیاد و نسبت سطح به حجم بالا، قابلیت کلوخه شدن را در آنها بالا می‌برد، به همین دلیل بستر کیتوسان محافظ خوبی

### مراجع

- [1] Aravamudhan, A.; Ramos, D.M.; Nada, A.A.; Kumbar, S.G.; *Natural Polymers* 16, 67-89, 2014.
- [2] Rao, M.G.; Bharathi, P.; Akila, R.; *Sci. Revs. Chem. Commun.* 4, 61-68, 2014.
- [3] Kadib, A.E.I.; *ChemSusChem*. 8, 217-244, 2015.
- [4] Macquarrie, D.J.; Hardy, J.J.E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 8499-8520, 2005.
- [5] Molnár, A.; Papp, A.; *Catal. Sci. Technol.* 4, 295-310, 2014.
- [6] Pestov, A.; Bratskaya, S.; *Molecules* 21, 330-364, 2016.
- [7] Lee, M.; Chen, B.Y.; Den, W.; *Appl. Sci.* 5, 1272-1283, 2015.
- [8] Guibal, E.; *Sep. Purif. Technol.* 38, 43-74, 2004.
- [9] Guibal, E.; *Prog. Polym. Sci.* 30, 71-109, 2005.
- [10] Rafiee, F.; Hosseini, S.A.; *Appl. Organometal. Chem.* 20, 4509-4519, 2018.
- [11] Manickam, B.; Sreedharan, R.; Elumalai, M.; *Curr. Drug Deliv.* 11, 139-145, 2014.
- [12] Hennink, W.E.; van Nostrum, C.F.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64, 223-236, 2012.
- [13] Garnica-Palafox, I.M.; Sánchez-Arévalo, F.M.; Velasquillo, C.; García-Carvajal, Z.Y.; García-López, J.; Ortega-Sánchez, C.; Ibarra, C.; Luna-Bárceñas, G.; Solís-Arrieta, L.; *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 25, 32-50, 2014.
- [14] He, X.; Tao, R.; Zhou, T.; Wang, C.; Xie, K.; *Carbohydr. Polym.* 103, 558-565, 2014.
- [15] He, X.; Du, M.; Li, H.; Zhou, T.; *Int. J. Biol. Macromol.* 82, 174-181, 2016.
- [16] Pourjavadi, A.; Aghajani, V.; Ghasemzadeh, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* 109, 2648-2655, 2008.
- [17] Ghasemzadeh, H.; Sheikahmadi, M.; Nasrollah, F.; *Chinese J. Polym. Sci.* 34, 949-964, 2016.
- [18] Miyaura, N.; Suzuki, A.; *Chem. Rev.* 95, 2457-2483, 1995.
- [19] Suzuki, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 6722-6737, 2011.
- [20] Jacks, T.E.; Belmont, D.T.; Briggs, C.A.; Horne, N.M.; Kanter, G.D.; Karrick, G.L.; Krikke, J.J.; McCabe, R.; Mustakis, J.; Nanninga, T.N.; *Org. Process Res. Dev.* 8, 201-212, 2004.
- [21] Liu, X.; Ma, Z.; Xing, J.; Liu, H.; *J. Magn. Magn. Mater.* 270, 1-6, 2004.
- [22] Vold, I.M.; Christensen, B.E.; *Carbohydr. Res.* 340, 679, 2005.
- [23] Baran, E.T.; Mano, J.F.; Reis, R.L.; *J. Mater.*



- Sci. Mater. Med. 15, 759-65, 2004.
- [24] Rafiee, F.; Mehdizadeh, N.; Catal. Lett. 148, 1345–1354, 2018.
- [25] Rafiee, F.; Mehdizadeh, N.; Transition Met. Chem. 43, 295–300, 2018.
- [26] Cotugno, P.; Casiello, M.; Nacci, A.; Mastrotorilli, P.; Dell'Anna, M.M.; Monopoli, A.; J. Organomet. Chem. 752, 1-5, 2014.
- [27] Veisi, H.; Najafi, S.; Hemmati, S.; Int. J. Biol. Macromol. 113, 186-194, 2018.
- [28] Fakhri, A.; Naghipour, A.; Comments Inorg. Chem. 37, 201-218, 2017.
- [29] Sin, E.; Yi, S.S.; Lee, Y.S.; J. Mol. Catal. A: Chem. 315, 99–104, 2010.
- [30] Rafiee, F.; Hosseini, S.A.; Appl. Organomet. Chem. 32, e4519, 2018.

## Metal nanoparticle immobilization on the magnetic biosupport based on chitosan that stabilized with chitosan oxide and starch oxide and investigation of catalytic activity in coupling reactions

Fatemeh Rafiee<sup>1,\*</sup> and Faezeh Rezaie karder<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Physic-Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran
2. M.Sc. in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Physic-Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

Received: October 2018, Revised: March 2019, Accepted: April 2019

**Abstract:** In this paper, we have reported the synthesis and characterization of new magnetic bionanocatalyst based on chitosan and investigated their catalytic activity in the C-C bond formation reaction. To increase the stability of chitosan, chitosan oxide and starch oxide biopolymers were used for the covalent linking between chitosan chains and formation of Schiff base between amine groups of chitosan and carbonyl functional groups of chitosan oxide and starch oxide. Then, the imine bonds were reduced to prevent their possible hydrolysis. In order to catalyst simple separation of reaction mixture, biopolymer support was magnetized with iron oxide nanoparticle addition. Then, palladium chloride was immobilized on this support and the efficiency of the obtained nanocatalyst was investigated in the Suzuki coupling reaction. The biphenyl products were synthesized under optimized at the short reaction times with excellent yields in water as green solvent. After the reaction cycle, these catalysts were recovered by using a magnetic field and directly reused for several times without significant loss of its activity.

**Keywords:** biopolymers, biosupport, magnetic nanoparticles, nanocatalysts, coupling reactions