

# نانوذرات پالادیم تثبیت شده بر روی سلولز اصلاح شده با کوانتوم‌دات‌های نیتروژن دار گرافنی به عنوان یک کاتالیزور موثر برای اکسایش اتیل بنزن به استوفنون

سجاد کشی پور\* | کامران اداک

گروه نانوشیمی، پژوهشکده نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، شهر ارومیه، استان آذربایجان غربی

► [s.keshipour@urmia.ac.ir](mailto:s.keshipour@urmia.ac.ir)

## چکیده:

کاتالیزور ناهمگنی از نانوکامپوزیت سلولز تهیه، شناسایی و برای اکسایش کاتالیزوری اتیل بنزن به استوفنون استفاده شد. نانوکامپوزیت سلولز از طریق اصلاح سلولز با نقاط کوانتومی گرافن دوپه شده با نیتروژن و ترسیب نانوذرات پالادیم بر روی آن سنتز شد. این کاتالیزور برای واکنش اکسایش اتیل بنزن در دمای محیط با استفاده از پتاس و اکسندهی سبز هیدروژن پراکسید با بهره بالا و گزینش پذیری عالی در حلال استونیتریل استفاده شد. همچنین کاتالیزور قابل بازیافت بوده و کاتالیزور بازیافت شده برای ۵ بار اکسایش اتیل بنزن را بدون کاهش بهره انجام داد.

**واژگان کلیدی:** اکسایش، اتیل بنزن، نقاط کوانتوم گرافنی، نانو ذرات پالادیم، نانوکاتالیزور، سلولز

## ۱ مقدمه

با افزایش اهمیت شیمی سبز در زندگی انسان، کاتالیزورهای ناهمگن جایگاه ویژه‌ای را در تحقیقات کاتالیزوری پیدا کرده‌اند. معرفی تعداد زیادی از کاتالیزورهای ناهمگن رقابتی را برای انتخاب بهترین سیستم کاتالیزوری ناهمگن برای واکنش ایجاد کرده است. عملکرد بالا، غیرسمی بودن، زیست سازگاری و قابلیت بازیافت از چالش‌های پیش روی کاتالیزورهای ناهمگن می‌باشند. برای کسب موارد ذکر شده بسترهای متنوعی مانند سیلیکا، سلولز، زئولیت، آلومینا، تیتانیا و نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در بین بسترهای ذکر شده، سلولز به دلیل مزایایی مانند آب-دوستی، کایرال بودن، زیست تخریب‌پذیری و گروه‌های عاملی زیاد توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی بر روی سلولز و مشتقات

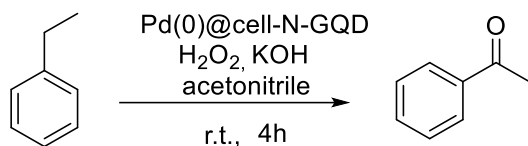
آن با تمرکز بر روی خواص بیولوژیکی، شیمیایی و همچنین مکانیکی انجام شده است. سلولز و مشتقات آن به دلیل قابلیت بازیافت، زیست تخریب‌پذیر بودن و غیر سمی بودن می‌توانند به عنوان بستر برای کاتالیزورهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند [۱]. مس (۰) تثبیت شده بر روی سلولز برای واکنش افزایش مایکل [۲]، پالادیم (۰) برای واکنش‌های اتصال هک<sup>۱</sup> و سونوگاشیرا<sup>۲</sup> [۳، ۴]، مس (I)/پالادیم (۰) برای حلقه زایی سریع [۵] و کبالت (II) برای واکنش‌های اکسایش [۶، ۷] برخی از موارد استفاده از سلولز به عنوان بستر برای کاتالیزورها می‌باشند.

گسترش علوم و تکنولوژی نانو مرهون کشف نانومواد متنوع جدید برای کاربردهای گوناگون می‌باشد. این مواد بدلیل وابستگی خواص آنها به شکل و اندازه مورد توجه می‌باشند. نقاط کوانتومی یکی از نانو مواد شناخته شده‌ای

<sup>۱</sup>Sonogashira

<sup>۲</sup>Heck

اکسنده‌ی سبز هیدروژن پراکسید و پتاس مورد استفاده قرار گرفته است (طرحواره ۱).



طرحواره ۱- اکسایش اتیل بنزن در حضور کاتالیزور

## ۲ بخش تجربی

### مواد و تجهیزات

در این پژوهش تمام مواد از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شده‌اند. نانوذرات پالادیم و کوانتوم دات‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با مشخصات Philips EM208 با ولتاژ شتاب 100 keV و آنالیز عنصری با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به توزیع انرژی اشعه ایکس هیتاچی مدل S4160 و کریستالوگرافی نانوذرات پالادیم با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW 1800 Diffractometer و خواص ساختاری به کمک طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Bomem-Mb انجام شده است.

### تهیه کاتالیزور Pd(0)@Cell-N-GQD

N-GQD ها از سیتریک اسید و اتیلن دی آمین در حلال آب و در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد در اتوکلاو (Autoclave) سنتز شدند [۲۱]. برای تهیه Pd(0)@Cell-N-GQD، ۰/۳ گرم از N-GQD ها در ۴۰ میلی لیتر حلال ۱:۱ آب و دی‌متیل سولفواکساید حل شدند و سپس مقدار ۲ گرم سلولز به محلول اضافه شد. مقدار ۰/۲ گرم *N,N*-دی سیکلو هگزیل کربودی ایمید (DCC) و ۴-دی متیل آمینو پیریدین (DMAP) به محیط اضافه شده و در دمای ۱۰۰ درجه تحت همزدن قرار گرفت. بعد از ۲۴ ساعت مخلوط واکنش صاف و باقیمانده دو بار با آب و استون شسته شد تا Cell-N-

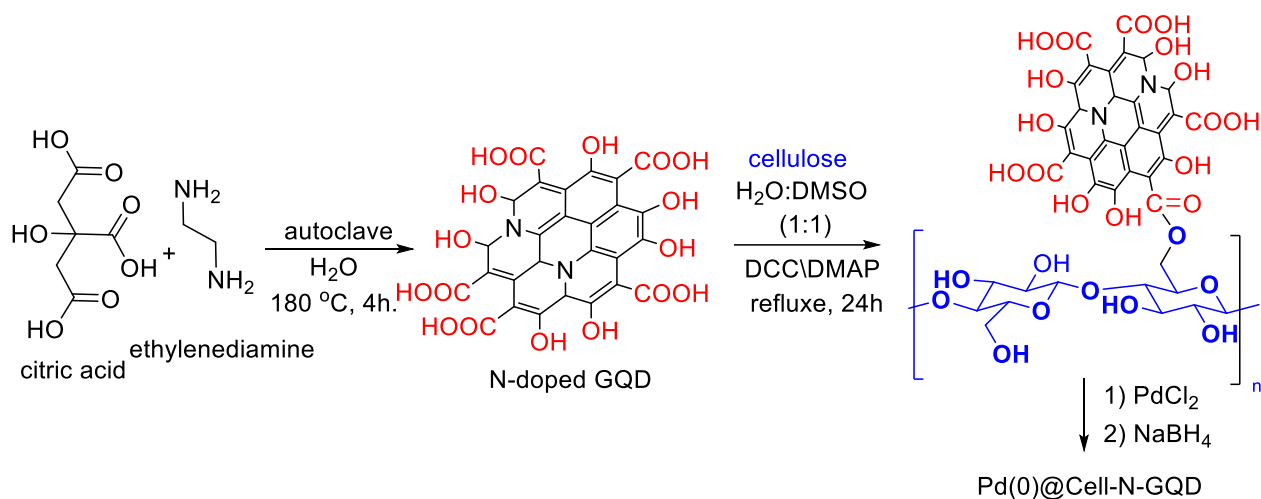
هستند که نوار ممنوعه‌ی وابسته به اندازه دارند. نقاط کوانتومی معمول مانند سولفید سرب و کادمیم سولفید شدیداً خطرناک هستند و همچنین چالش‌های بی‌شماری برای کار کردن و بازیابی آنها وجود دارد [۸]. نقاط کوانتومی آلی مانند نقاط کوانتومی گرافن (Graphene Quantum Dots) محدودیت‌های نقاط کوانتومی معمول را ندارند. نقاط کوانتومی به دلیل سمیت پایین، زیست سازگاری عالی، هزینه پایین و فراوان بودن مواد اولیه‌ی آن در طبیعت به عنوان نانو مواد مهمی در نظر گرفته می‌شوند [۹، ۱۰]. آنها همچنین کاربردهای بالقوه-ای در پروب‌های زیست تصویربرداری نوری [۱۱، ۱۲]، عامل ترانوستیک (تشخیص و درمان) [۱۳، ۱۴]، پروب تشخیصی [۱۵]، مواد دیود نشر نور [۱۶، ۱۷] و کاتالیزورهای فعال نوری با نور مرئی [۱۸، ۱۹] و غیره دارند.

وارد کردن هترو اتم‌ها مانند B، N، S و F در نقاط کوانتومی (دوپه کردن) روش موثری برای تغییر و کنترل خواص اپتیکی و الکتریکی آنهاست [۲۰]. در میان عناصر وارد شونده، نیتروژن به دلیل اندازه قابل مقایسه با کربن برای اصلاح الکترونیکی جالب به نظر می‌رسد. از دیدگاه ما به عنوان طراح کاتالیزور حضور نیتروژن می‌تواند به توزیع یکنواخت نانوذرات پالادیم بر روی نقاط کوانتومی کمک کند. با این توصیف، نقاط کوانتومی دوپه شده می‌توانند بستر خوبی برای نانوذرات فلزی مانند پالادیم برای این هدف کاتالیزوری باشند. همچنین به دلیل فعالیت موثر گرافن به عنوان بستر در واکنش‌های آلی، انتظار می‌رود که نقاط کوانتومی گرافن دوپه شده با نیتروژن بستر خوبی برای پالادیم (۰) در واکنش‌های اکسایش کاتالیزوری اتیل بنزن باشد. برای امکان بازیابی نقاط کوانتومی نیتروژن دار، سلولز به عنوان یک بستر سبز، به صورت شیمیایی با نقاط کوانتومی نیتروژن دار اصلاح شد، سپس نانوذرات پالادیم بر روی بستر اصلاح شده برای تهیه‌ی کاتالیزور PdNPs@Cell-N-GQD ترسیب شدند. این کاتالیزور برای واکنش اکسایش اتیل بنزن به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن قابل بازیابی در حضور

## اکسایش اتیل بنزن به استوفنون

اتیل بنزن (۱ میلی مول، ۰/۱۱ گرم)، پتاس (۱ میلی مول، ۰/۰۶ گرم) و استونیتریل (۵ میلی لیتر) به یک بالن حاوی مگنت اضافه شد و در دمای محیط هم زده شد. هیدروژن پراکسید (۳ میلی مول، ۳۰۶ میکرولیتر) به آرامی طی نیم ساعت به مخلوط در حال همزدن اضافه شد و مخلوط به مدت ۳/۵ ساعت دیگر همزده شد. با اتمام واکنش کاتالیزور صاف و محلول زیر صافی بعد از حذف حلال با مخلوط اتیل استات:n-هگزان (۵:۱) خالص سازی شد.

GQD حاصل شود. مقدار ۲ گرم از Cell-N-GQD در ۲۰ میلی لیتر آب پخش و ۰/۰۴ گرم نمک پالادیم کلرید تحت همزدن شدید به آن اضافه شد. بعد از ۲۴ ساعت همزدن ۱۰ میلی لیتر محلول سدیم بورهیدرید (۰/۰۱ گرم) به صورت قطره قطره و در مدت ۲ ساعت اضافه شد. در نهایت Pd(0)@Cell-N-GQD صاف، دو بار با آب شسته و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

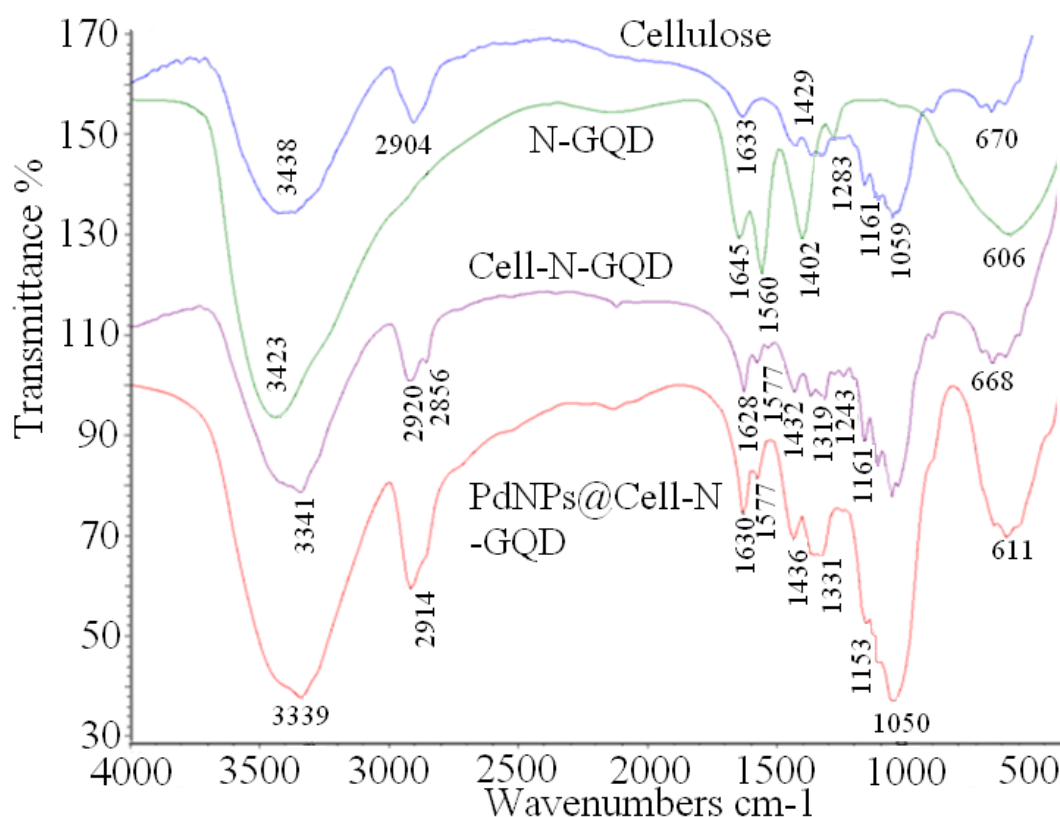


طرحواره ۲- سنتز کاتالیزور

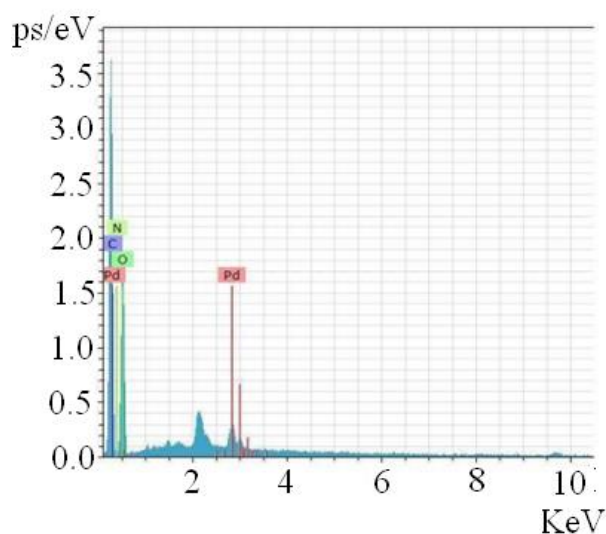
مخلوط پالادیم(II) و Cell-N-GQD به مدت ۲۴ ساعت در حلال آب و دمای اتاق همزده شدند. سپس پالادیم(II) با سدیم بورهیدرید احیا شده و PdNPs@Cell-N-GQD حاصل شد (طرحواره ۲). کاتالیزور بوسیله آنالیزهای طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه، طیف بینی توزیع انرژی الکترون، پراش اشعه ایکس، وزن سنجی حرارتی، اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله و میکروسکوپ الکترونی عبوری شناسایی شد.

## ۳ نتایج و بحث

نقاط کوانتومی نیتروژن دار از سیتریک اسید و اتیلن دی آمین در حلال آب در اتوکلاو سنتز شده اند [۲۱]. برای تهیه کاتالیزور، گروه کربوکسیلیک اسید نقاط کوانتومی نیتروژن دار بوسیله ی *N,N*-دیسیکلوهگزیل کربودی-ایمید (DCC) و ۴-دی متیل آمینوپیریدین (DMAP) فعال شده و سپس با سلولز وارد واکنش شد تا Cell-N-GQD حاصل شود. برای دستیابی به یک توزیع یکنواخت از پالادیم(II) بر روی Cell-N-GQD،



شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به سلولز، نقاط کوانتومی، سلولز-نقاط کوانتومی و کاتالیزور

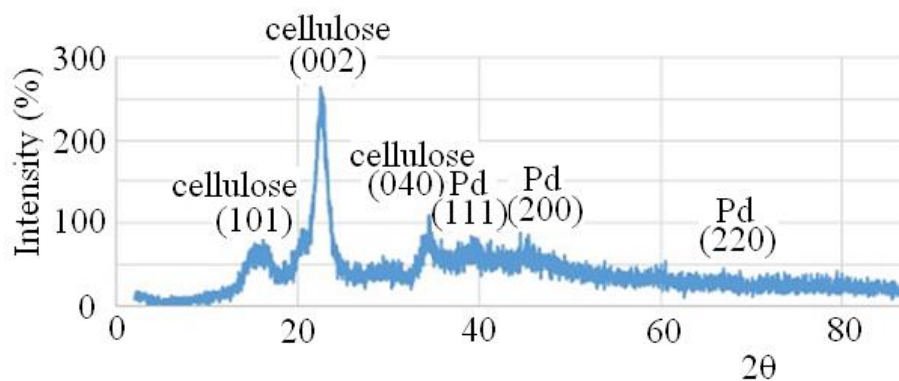


شکل ۲- طیف بینی توزیع الکترون برای کاتالیزور PdNPs@Cell-N-GQD

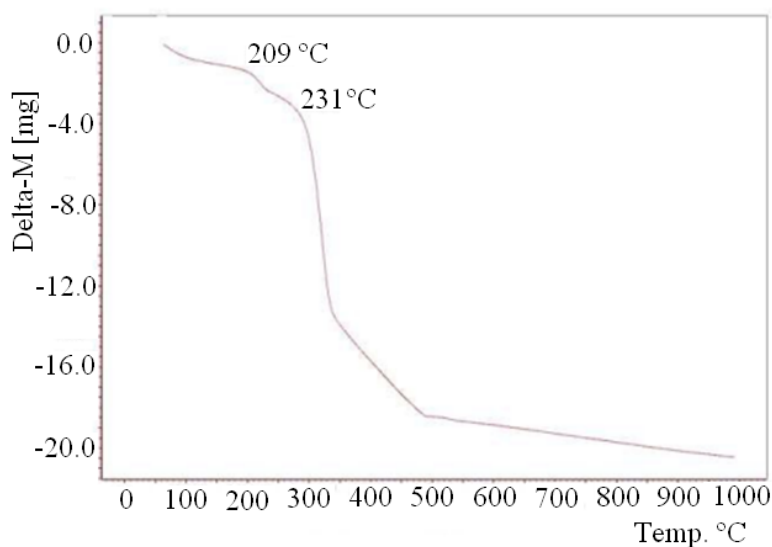
طیف مادون قرمز تبدیل فوریه برای سلولز، N-GQDs، Cell-N-GQD و PdNPs@Cell-N-GQD تهیه شد (شکل ۱). باندهای جذبی در  $2856 \text{ cm}^{-1}$  برای پیوند C-H و  $1577 \text{ cm}^{-1}$  برای پیوند C=O نشان حضور N-GQDs در طیف مربوط به Cell-N-GQD می‌باشند که اتصال آن به سطح سلولز را تایید می‌کنند.

طیف بینی توزیع الکترون یکی از روش‌های معمول برای تایید تثبیت فلزات بر روی بستر می‌باشد. آنالیز طیف بینی توزیع الکترون نشان می‌دهد که نانوذرات پالادیم بر روی سلولز تثبیت شده‌اند (شکل ۲). مقدار پالادیم تثبیت شده بر روی بستر ۰/۱۴ میلی مول به ازای یک گرم از کاتالیزور با استفاده از روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله بدست آمد.

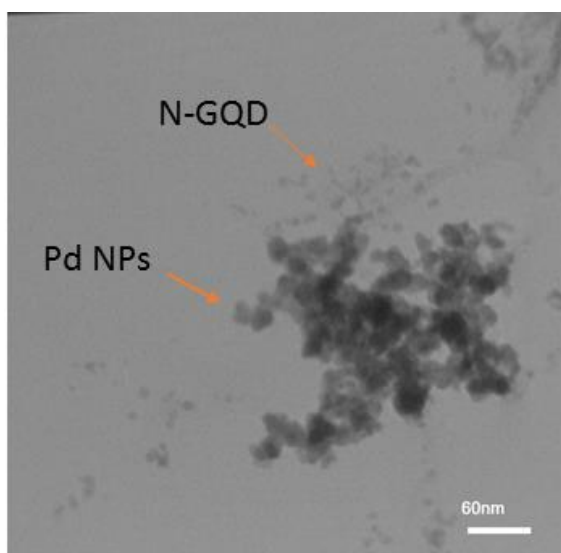
الگوی پراش پرتو ایکس برای کاتالیزور پیک‌های پراش (۱۰۱)، (۰۰۲) و (۰۴۰) را برای سلولز و پیک‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برای پالادیم را نشان می‌دهد (شکل ۳). پیک پراش مربوط به نقاط کوانتومی با پیک (۰۰۲) سلولز همپوشانی کرده است.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به کاتالیزور



شکل ۴- آنالیز وزن سنجی حرارتی مربوط به کاتالیزور



شکل ۵- تصویر TEM مربوط به N-GQD و نانوذرات پالادیم

آنالیز وزن سنجی حرارتی که برای بررسی رفتار حرارتی مورد استفاده قرار گرفته است نشان می‌دهد کاتالیزور در دمای بالای ۲۰۹ درجه سانتیگراد شروع به تخریب می‌کند. این مقدار دمای تخریب نشان از پایداری حرارتی خوب برای یک کاتالیزور است. همچنین کاهش وزن دیگری در دمای بالای ۲۳۱ درجه سانتی گراد برای کاتالیزور دیده می‌شود (شکل ۴).

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری کاتالیزور نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی گرافنی با اندازه بین ۴ تا ۹ نانومتر بر روی بستر سلولزی تثبیت شده‌اند. همچنین ترسیب نانوذرات پالادیم با اندازه بین ۲۵ تا ۳۵ نانومتر با موفقیت بر روی بستر سلولزی انجام شده است (شکل ۵).

آمد (جدول ۱). در تمامی واکنش‌ها شرایط یکسان بوده است. ۲ میلی مول هیدروژن پراکسید، ۱ میلی مول پتاس و ۵ درصد مولی کاتالیزور برای واکنش اکسایش ۱ میلی مول اتیل بنزن در دمای محیط به مدت ۴ ساعت استفاده شد. واکنش بدون کاتالیزور انجام پذیر نبود (جدول ۱، ردیف ۱). همچنین در حضور مقادیر مازاد کاتالیزور (۱۰ درصد مولی) مدت زمان واکنش کاهش یافت (جدول ۱، ردیف ۵).

قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور در واکنش اکسایش اتیل بنزن به استوفنون ارزیابی شد. بعد از انجام واکنش کاتالیزور از طریق صاف کردن جداسازی و دو بار با اتانول شسته شد و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. کاهش بسیار اندکی در فعالیت کاتالیزور بعد از ۵ بار استفاده مشاهده شد (جدول ۲).

جدول ۲- بررسی کاتالیزور بازیافت شده در واکنش اکسایش

اتیل بنزن <sup>۱</sup>		
شماره واکنش	مقدار کاتالیزور بازیافت شده (گرم)	بهره <sup>۲</sup>
۱	۰/۰۵	۹۵
۲	۰/۰۵	۹۵
۳	۰/۰۵	۹۵
۴	۰/۰۵	۹۴
۵	۰/۰۴	۹۴

<sup>۱</sup> شرایط واکنش: اتیل بنزن (۱ میلی مول)، پتاس (۱ میلی-مول)، هیدروژن پراکسید (۳ میلی مول)، حلال (۵ میلی لیتر)، ۴ ساعت در دمای محیط، <sup>۲</sup> بهره خالص

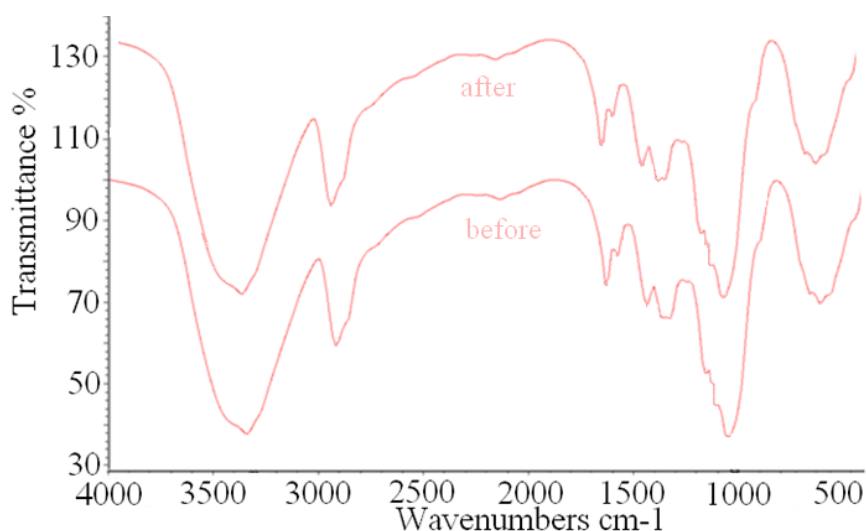
جدول ۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش برای اکسایش اتیل بنزن<sup>۱</sup>

ردیف	Pd (درصد)	حلال	بهره <sup>۲</sup>
(مولی)			
۱	-	استونیتریل	۰
۲	۴	استونیتریل	۹۱
۳	۵	استونیتریل	۹۵
۴	۶	استونیتریل	۹۶
۵ <sup>۳</sup>	۱۰	استونیتریل	۹۶
۵ <sup>۴</sup>	۵	استونیتریل	۴۳
۵ <sup>۵</sup>	۵	استونیتریل	۷۹
۸	۵	اتانول	۴۰
۹	۵	آب	۳۸
۱۰	۵	متانول	۳۵
۱۱	۵	دی کلرومتان	۵۷
۱۲	۵	اتانول/آب	۴۰

(۱:۱)

<sup>۱</sup> شرایط واکنش: اتیل بنزن (۱ میلی مول)، پتاس (۱ میلی-مول)، هیدروژن پراکسید (۳ میلی مول)، حلال (۵ میلی-لیتر)، ۴ ساعت در دمای محیط، بهره خالص، <sup>۲</sup> بهره جداسازی شده، <sup>۳</sup> در مدت زمان ۳ ساعت، <sup>۴</sup> بدون پتاس، <sup>۵</sup> هیدروژن پراکسید (۲ میلی مول)

فعالیت کاتالیزوری PdNPs@Cell-N-GQD در واکنش اکسایش اتیل بنزن به استوفنون در حضور پتاس و هیدروژن پراکسید ارزیابی شد. در این روش استوفنون به عنوان محصول اصلی واکنش اکسایش اتیل بنزن با بهره بالا در دمای محیط طی ۴ ساعت تولید شد. واکنش در حلال‌های مختلف انجام شد و بهترین بهره برای حلال استونیتریل در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد بدست



شکل ۶- طیف های مادون قرمز کاتالیزور قبل و بعد از انجام واکنش

مقایسه فعالیت کاتالیزور با کارهای اخیر نشان داد که روش معرفی شده برای اکسایش اتیل بنزن به استوفنون قابلیت بالایی دارد (جدول ۳). دمای پایین، بهره و گزینش پذیری بالا ویژگی های روش معرفی شده می باشند که این روش را نسبت به روش های قبلی ارجح می نمایند (جدول ۳).

کاتالیزور بازیافت شده به روش طیف نگاری مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت و هیچ تغییری در طیف مادون قرمز کاتالیزور بازیافت شده نسبت به کاتالیزور تهیه شده مشاهده نشد (شکل ۶).

جدول ۳- مقایسه نتایج بدست آمده برای اکسایش اتیل بنزن به استوفنون در حضور کاتالیزورهای دیگر

ردیف	کاتالیزور	منبع	حلال	دما (°C)	زمان (ساعت)	(%) بازده	گزینش پذیری
۱	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> @CS-Co(II)	۲۲	استیک اسید	۷۰	۱	۸۲/۵	۸۰/۱
۲	Co(II)@TiO <sub>2</sub>	۲۳	استونیتریل	۷۰	۶	۹۲	≥ ۹۹
۳	Co-MCM-41	۲۴	بدون حلال	۸۰	۲۴	۲۶	۸۵
۴	CoTPP-P(4VP-co-ST)/SiO <sub>2</sub>	۲۵	بدون حلال	۹۵	۰/۲	۲۴	۹۸
۵	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -APTMS-BPK-Co	۲۶	استیک اسید	۱۰۰	۸	۸۳	۹۹
۶	PdNPs@Cell-N-GQD	-	استونیتریل	۲۵	۴	۹۵	۱۰۰



## ۴ نتیجه گیری

### مراجع

- [1] Y. Habibi, L. Lucia, O. Rojas, "Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications", *Chemical Review*, 110, 3479-3500, 2010.
- [2] K. Reddy, N. Kumar, "Cellulose-supported copper(0) catalyst for aza-michael addition", *Synlett*, 2246-2250, 2006.
- [3] C. Cirtiu, A. Dunlop-Brière, A. Moores, "Cellulose nanocrystallites as an efficient support for nanoparticles of palladium: application for catalytic hydrogenation and Heck coupling under mild conditions", *Green Chemistry*, 13, 288-291, 2011.
- [4] S. Keshipour, S. Shojaei, A. Shaabani, "Palladium nano-particles supported on ethylenediaminefunctionalized cellulose as a novel and efficient catalyst for the Heck and Sonogashira couplings in water", *Cellulose*, 20, 973-980, 2013.
- [5] S. Keshipour, A. Shaabani, "Copper(I) and palladium nanoparticles supported on ethylenediamine-functionalized cellulose as an efficient catalyst for the 1,3-dipolar cycloaddition/direct arylation sequence", *Applied Organometallic Chemistry*, 28, 116-119, 2014.
- [6] A. Shaabani, S. Keshipour, M. Hamidzad, M. Seyyedhamzeh, "Cobalt(II) supported on ethylenediamine-functionalized nanocellulose as an efficient catalyst for room temperature

کاتالیزور جدید با تثبیت نقاط کوانتومی گرافنی نیتروژن دار و نانوذرات پالادیم بر روی بستر سلولز سنتز شد. نانو ذرات پالادیم فعالیت خوبی را در حضور نقاط کوانتومی گرافنی برای اکسایش اتیل بنزن نشان دادند. سلولز به عنوان بستر امکان بازیابی کاتالیزور را فراهم کرده است. کاتالیزور در واکنش اکسایش اتیل بنزن به استوفنون با گزینش پذیری عالی مورد استفاده قرار گرفت. واکنش اکسایش در حضور هیدروژن پراکسید و حلال استونیتریل در دمای محیط و به مدت ۴ ساعت انجام شده است. این کاتالیزور برای چندین بار قابلیت بازیابی بدون کاهش در فعالیت را نشان داد. مقایسه فعالیت کاتالیزور با کارهای اخیر نشان داد که کاتالیزور معرفی شده برای اکسایش اتیل بنزن به استوفنون روش خوبی با شرایط ملایم و بهره و گزینش پذیری بالا ایجاد نموده است.

### تشکر و قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه به دلیل حمایت های مالی کمال تشکر را داریم.



- [13] P. Huang, J. Lin, X. Wang, Z. Wang, C. Zhang, M. He, K. Wang, F. Chen, Z. Li, G. Shen, D. Cui, X. Chen, "Light-triggered theranostics based on photosensitizer-conjugated carbon dots for simultaneous enhanced-fluorescence imaging and photodynamic therapy", *Advanced Materials*, 24, 5104-5110, 2012.
- [14] M. Zheng, S. Liu, J. Li, D. Qu, H. Zhao, X. Guan, X. Hu, Z. Xie, X. Jing, Z. Sun, "Integrating oxaliplatin with highly luminescent carbon dots: an unprecedented theranostic agent for personalized medicine", *Advanced Materials*, 26, 3554-3560, 2014.
- [15] H. Goncalves, A. Duarte, J. Esteves da Silva, "Optical fiber sensor for Hg(II) based on carbon dots", *Biosens Bioelectron*, 26, 1302-1306, 2010.
- [16] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S. Kershaw, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang, T. Cui, Y. Wang, J. Zhao, W. Yu, A. Rogach, "Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes", *ACS Nano*, 7, 11234-11241, 2013.
- [17] F. Wang, Y. Chen, C. Liu, D. Ma, "White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence", *Chemical Communications*, 47, 3502-3504, 2011.
- [18] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C. Tsang, X. Yang, S. Lee, "Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design", *aerobic oxidation of alcohols*" *Journal of Chemical Sciences*, 126, 111-115, 2014.
- [7] A. Shaabani, S. Keshipour, M. Hamidzad, S. Shaabani, "Cobalt(II) phthalocyanine covalently anchored to cellulose as arecoverable and efficient catalyst for the aerobic oxidation of alkylarenes and alcohols" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395, 494-499, 2014.
- [8] L. Cao, M. Meziani, S. Sahu, Y. Sun, "Photoluminescence properties of graphene versus other carbon nanomaterials" *Account Chemical Research*, 46, 171-180, 2013.
- [9] Y. Dong, H. Pang, H. Bin Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C. Li, T. Yu, "Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission", *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 7800-7804, 2013.
- [10] A. Valizadeh, H. Mikaeili, M. Samiei, S. M. Farkhani, N. Zarghami, M. Kouhi, A. Akbarzadeh, S. Davaran, "Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity", *Nanoscale Research Letters*, 7, 480-494, 2012.
- [11] S. Yang, L. Cao, P. Luo, F. Lu, X. Wang, M. Meziani, Y. Liu, G. Qi, Y. Sun, "Carbon dots for optical imaging in vivo", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 11308-11309, 2009.
- [12] C. Ding, A. Zhu, Y. Tian, "Functional surface engineering of C-dots for fluorescent biosensing and in vivo bioimaging" *Account Chemical Research*, 47, 20-30, 2014.

- [23] M. Jafarpour, H. Kargar, A. Rezaeifard, "A cobalt Schiff base complex on TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an effective synergistic nanocatalyst for aerobic C–H oxidation", *RSC Advances*, 6, 25034–25046, 2016.
- [24] H. Wang, W. Sun, C. Xia, "An easily recoverable and efficient catalyst for heterogeneous cyclopropanation of olefins", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 206, 199–203, 2003.
- [25] D. Shen, L. Ji, Z. Liu, W. Sheng, C. Guo, "Ethylbenzene oxidation over hybrid metalloporphyrin@silica nanocomposite", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 15–20. 2013.
- [26] D. Habibi, A. Faraji, M. Arshadi, S. Heydari, A. Gil, "Efficient catalytic systems based on cobalt for oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes in the presence of N-hydroxyphthalimide", *Applied Catalysis A: General*, 466, 282–292, 2013.
- Angewandte Chemie International Edition, 49, 4430-4434, 2010.
- [19] D. Qu, M. Zheng, P. Du, Y. Zhou, L. Zhang, D. Li, H. Tan, Z. Zhao, Z. Xie, Z. Sun, "Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts", *Nanoscale*, 5, 12272-12277, 2013.
- [20] S. Kundu, R. Yadav, T. Narayanan, M. Shelke, R. Vajtai, P. Ajayan, V. Pillai, "Synthesis of N, F and S co-doped graphene quantum dots", *Nanoscale*, 7, 11515-11519, 2015.
- [21] D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R. Haddad, H. Fan, Z. Sun, "Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots", *Scientific Reports*, 4, 5294, 2014.
- [22] S. Li, S. R. Zhai, Q. An, M. Li, Y. Song, X. Song, "Designed synthesis of multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>@CS-Co(II) towards efficient oxidation of ethylbenzene", *Material Research Bulletin*, 60, 665–673, 2014.