

# استفاده از نقطه‌های کوانتومی گرافن به‌عنوان کاتالیست بدون فلز برای احیای ترکیب‌های نیترو آروماتیک در حضور نور دیود نورافشان

محمد قلی نژاد\*<sup>†</sup>، محمد سید حمزه، محسن کمپانی زارع، فؤاد کاظمی

دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه، صندوق پستی ۴۵۱۹۵-۱۱۵۹، زنجان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، برای اولین بار از نقطه‌های کوانتومی گرافن به‌عنوان کاتالیست بدون فلز تحت نور دیود نورافشان<sup>۱</sup> استفاده شد. نقطه‌های کوانتومی گرافن سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های گوناگون از جمله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS)، طیف‌سنجی نشری و جذبی مورد شناسایی قرار گرفت. نقطه‌های کوانتومی گرافن به‌عنوان کاتالیست سبز و مؤثر در احیای ترکیب‌های نیترو آروماتیک گوناگون در دمای اتاق استفاده شده و فرآورده‌های متناظر آمینی در راندمان‌های خیلی خوب تا عالی به دست آمدند. همچنین سینتیک واکنش برای استخلاف‌های گوناگون (متا، اورتو و پارا) نیترو فنول بررسی شد و اثر استخلاف‌ها بر سرعت مورد مطالعه قرار گرفت.

**کلمات کلیدی:** نقطه‌های کوانتومی؛ گرافن؛ احیا؛ نیترو آروماتیک؛ دیود نورافشان؛ سدیم بورو هیدرید.

**KEY WORDS:** Graphene quantum dots; Graphene; Reduction; Nitro aromatic; Light-emitting diode; Sodium borohydride.

## مقدمه

از ترکیب به دست آمده برای پایدارسازی نانوذره‌های مس - پالادیوم و کاربرد آن در واکنش سونوگاشیرا استفاده شد [۴]. در سال‌های اخیر با توجه به شدیدتر شدن مشکل‌های محیطی و افزایش نیازهای بشری، تلاش‌های زیادی برای توسعه و بهبود واکنش‌های شیمی آلی در راستای اهداف شیمی سبز شده است که از میان این واکنش‌ها می‌توان به احیای ترکیب‌های نیترو بنزنی و تبدیل آن‌ها به آمین‌های آروماتیک مربوطه اشاره کرد. ترکیب‌های نیترو آروماتیک در زمره ترکیب‌های دورریز و پساب‌های صنعتی به حساب می‌آیند، درحالی‌که آمین‌های آروماتیک مواد اولیه و واسطه‌های مهمی برای واکنش‌ها و صنایع گوناگون مانند داروسازی، رنگ، کشاورزی و پلیمرها می‌باشند [۷ - ۵]. در دهه‌های اخیر، کاتالیست‌های همگن و ناهمگن فلزهای طلا [۸]، نیکل [۹]،

نقطه‌های کوانتومی گرافن با ویژگی‌های جالب الکتریکی، گرمایی، شیمیایی و مکانیکی کاربردهای متفاوتی از جمله در مواد کامپوزیتی، سیستم‌های تبدیل و ذخیره انرژی، حسگر، رهایش دارو، ابزارهای گسیل نوری و اجزای الکتریکی نانومقیاس پیدا کرده‌اند [۱]. همچنین در میان سایر نانو ساختارهای متفاوت کربنی، این ذره‌ها به‌عنوان گونه نوین از نقطه‌های کوانتومی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد الکتریکی، الکتریک - نوری و قابلیت تنظیم نشر نور مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. با این حال، با وجود کاربردهای متفاوت این ذره‌ها در تصویربرداری زیستی، دیود نورافشان، سامانه‌های ذخیره انرژی و حسگرها، توجه بسیار کمی به استفاده از این مواد به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمی شده است [۳]. به تازگی در گروه پژوهشی ما نانو ذره‌های  $Fe_3O_4$  با نقطه‌های کوانتومی گرافن اصلاح شده و

\* عهده دار مکاتبات

+E-mail: gholinejad@iasbs.ac.ir

(۱) Light-emitting diode

### بررسی فعالیت کاتالیستی

برای بررسی فعالیت کاتالیستی نقطه‌های کوانتومی گرافنی، ۵ میکرولیتر از محلول مادر نیترو بنزن (۱ مولار) به سل دستگاه طیف‌سنجی جذبی دارای ۲ میلی‌لیتر محلول آبی ۱٪ حجمی-حجمی نقطه‌های کوانتومی افزوده شد (۲۰ میکرولیتر نقطه‌های کوانتومی در ۲ میلی‌لیتر آب). به مخلوط به‌دست آمده ۰/۱ میلی‌لیتر سدیم بوروهیدرید (غلظت نهایی ۰/۰۵ مول بر لیتر) افزوده و سل در معرض لامپ دیود نورافشان قرار گرفت. فرایند واکنش به‌وسیله دستگاه اسپکترو فوتومتر در فواصل زمانی مشخص بررسی شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### مشخصه یابی نقاط کوانتومی گرافن

شمای سنتز نقاط کوانتومی گرافن در شکل ۱ نمایش داده شده است. نقطه‌های کوانتومی گرافن با استفاده از اتیلن دی آمین تتراستیک اسید به‌عنوان ماده اولیه طی فرایند کربونیزاسیون مستقیم مواد آلی در حالت جامد سنتز شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی<sup>۱</sup> نتیجه‌ها نشان داد که نقاط کوانتومی سنتز شده، ذره‌هایی با گستره اندازه ۲/۴-۵/۴ و میانگین قطر ۳/۴ نانومتر می‌باشند. ویژگی‌های نوری نقطه‌های کوانتومی سنتز شده، به‌وسیله‌ی مطالعه‌ی طیف‌های جذبی و نشری این ذره‌ها مورد بررسی قرار گرفت. پیک در ناحیه ۳۴۰ نانومتر طیف جذبی نقطه‌های کوانتومی مربوط به انتقال‌های  $\pi-\pi^*$  می‌باشد. همچنین بیشینه شدت نشر در طول موج ۴۳۱ نانومتر دیده شد که مربوط به طول موج تحریکی ۳۶۵ نانومتر می‌باشد [۱۷].

برای بررسی اجزاء تشکیل‌دهنده و گروه‌های عاملی موجود در نقطه‌های کوانتومی گرافن، از فناوری طیف‌سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس<sup>۲</sup> استفاده شد. طیف برازش شده‌ی مربوط به ناحیه C1s به ترتیب شامل پیک‌هایی در ۲۸۳/۹، ۲۸۵/۱، ۲۸۶/۸ و ۲۸۸/۸ می‌باشد که مربوط به C-C یا C=C، C-N، C-O و C=O هستند. همچنین حضور نیتروژن در ساختار نقطه‌های کوانتومی گرافن با ظاهر شدن پیک در ۳۹۹ مربوط به ناحیه N1s تأیید شد [۱۸].

### بررسی فعالیت کاتالیستی

فعالیت کاتالیستی نقطه‌های کوانتومی سنتز شده، بر روی واکنش احیای نیتروبنزن مورد بررسی قرار گرفت. برای بهینه کردن شرایط واکنش،

پالادیم [۱۰] و مس [۱۱] برای احیای ترکیب‌های نیترو مورد استفاده قرار گرفته‌اند. قیمت بالا و سمیت بیش‌تر این نانو ذره‌ها، کاربرد کاتالیست‌های آن‌ها را در مقیاس صنعتی محدود کرده است. تاکنون، گزارش‌های بسیار محدودی مبتنی بر استفاده از کاتالیست‌های بدون فلز مانند  $HSiCl_3$  [۱۲]، پیریدین‌ها [۱۳]، تیول [۱۴] و ازیسین [۱۵] و  $Na_2S_2O_4$  [۱۶] در احیای ترکیب‌های نیترو آروماتیک گزارش شده است. در این کار پژوهشی برای اولین بار از نقطه‌های کوانتومی گرافنی به‌عنوان کاتالیست کربنی برای احیای ترکیب‌های نیتروبنزنی تحت نور دیود نورافشان استفاده شده است.

### بخش تجربی

#### مواد و تجهیزات مورد استفاده

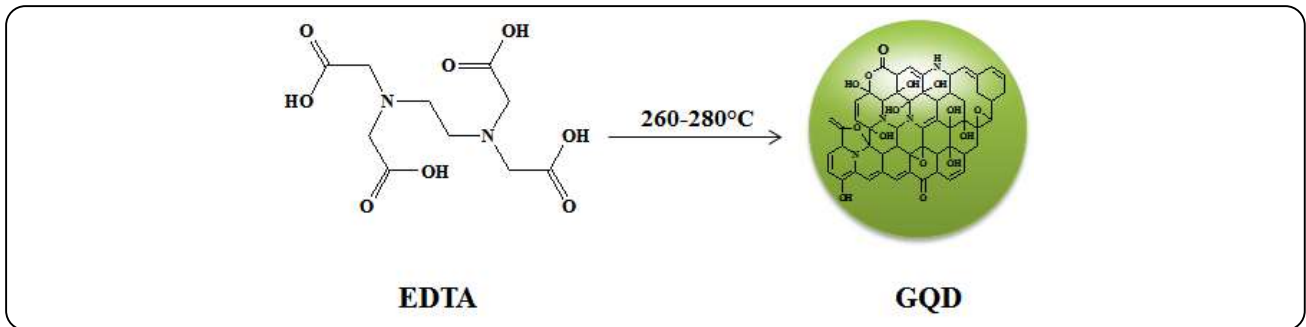
اتیلن دی آمین تتراستیک اسید و پیش ماده‌های نیترو مربوط به واکنش احیاء از شرکت مرک و سیگما تهیه شدند. تعیین اندازه ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل JEOL JEM-2010 انجام شد. برای بررسی اجزای تشکیل‌دهنده و گروه‌های عاملی موجود در سطح نقطه‌های کوانتومی گرافن از دستگاه طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو ایکس مدل VG-Microtech Multilab 3000 استفاده شد. طیف نشری نقطه‌های کوانتومی گرافن با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری مدل Carry Eclipse ثبت شد. سینتیک واکنش و فرایند احیاء شدن با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مدل Ultraspec 4000 بررسی شد.

#### سنتز نقطه‌های کوانتومی گرافنی

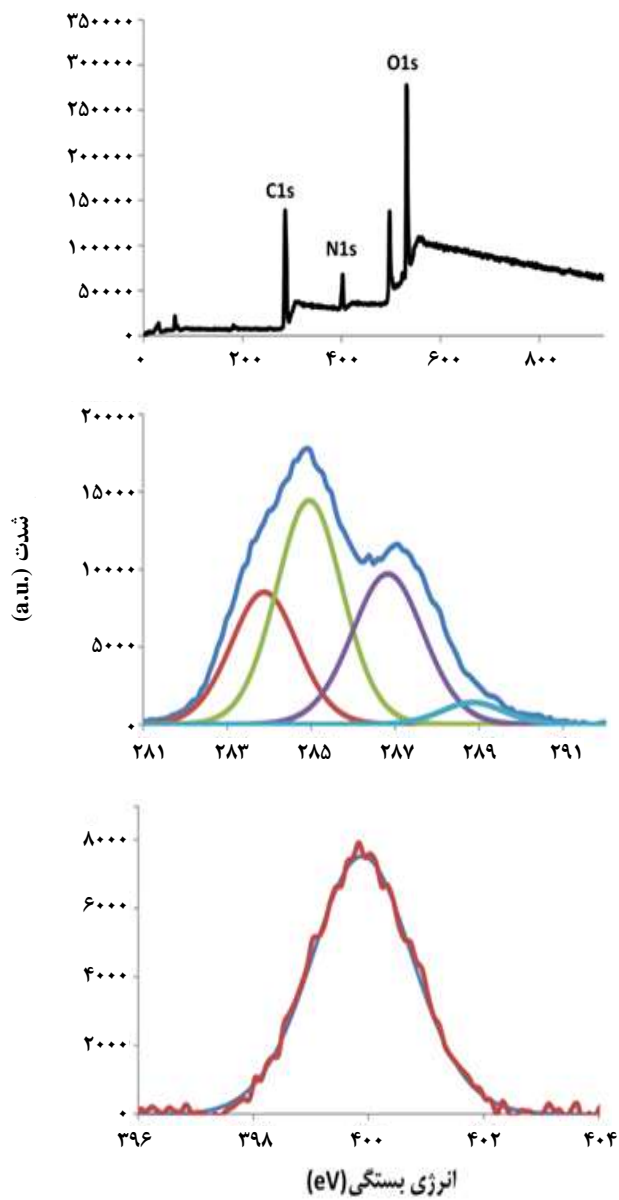
جهت سنتز نقطه‌های کوانتومی گرافنی، مقدار ۰/۵ گرم (۱/۷ میلی مول) از اتیلن دی آمین تتراستیک اسید در بوتله چینی ریخته شد و در کوره در دمای ۲۸۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۵ دقیقه گرما داده شد و پس از آن در دمای اتاق سرد شد. فراورده قهوه‌ای تیره تولید شده در آب پخش شد و ذره‌های نامحلول مانده، با استفاده از سانتریفیوژ در شرایط ۸۰۰۰ دور بر دقیقه در مدت زمان ۵ دقیقه جدا شد. همچنین جهت خالص‌سازی بیش‌تر از کیسه دیالیز (غشای ۱ کیلو دالتون) و سانتریفیوژ با دور بالا استفاده شد. سرانجام یک محلول غلیظ از نقاط کوانتومی گرافنی به‌دست آمد [۴، ۱۷].

(۱) Transmission electron microscopy (TEM)

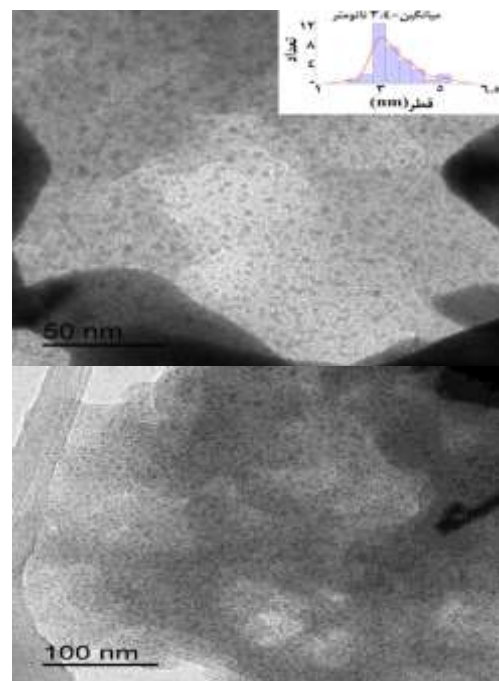
(۲) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)



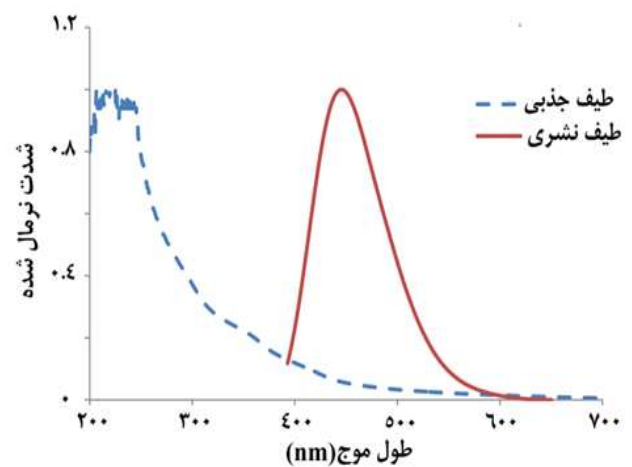
شکل ۱- سنتز نقطه‌های کوانتومی گرافن با استفاده از اتیلن دی آمین تتراسیتیک اسید.



شکل ۴ (الف) طیف کلی، (ب) طیف برازش شده‌ی C1s و (ب) طیف برازش شده‌ی N1s



شکل ۲- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی و توزیع ذره‌های نقطه‌های کوانتومی گرافن.



شکل ۳- طیف‌های جذبی و نشری نقطه‌های کوانتومی گرافن.

جدول ۱- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در واکنش احیای نیتروبنزن

			
بازده	NaBH <sub>4</sub> (mol/L)	مقدار کاتالیست (میکرولیتر از محلول ۱٪)	ردیف
۱۰	۰/۰۲۵	۰	۱
۳۶	۰/۰۲۵	۱۰	۲
۴۰	۰/۰۲۵	۱۵	۳
۶۵	۰/۰۲۵	۲۰	۴
۷۳	۰/۰۲۵	۳۰	۵
۸۲	۰/۰۲۵	۴۰	۶
۶۸	۰/۰۵	۱۰	۷
۱۰۰	۰/۰۵	۲۰	۸
۳۴	۰/۰۵	۲۰	۹

یکی از گروه‌های نیترو در واکنش شرکت کرد و فراورده ۴-آمینو نیترو بنزن با راندمان ۸۹٪ همسان‌گزینی به‌دست آمد.

#### مطالعه سینتیک احیای نیتروبنزن ها

با توجه به مطالعه‌های سینتیکی قبلی که بر روی احیای ترکیب‌های نیترو آروماتیک انجام شده، مناسب‌ترین فرض بر آن است که احیای ترکیب‌های یاد شده بر اساس معادله‌های شبه مرتبه اول<sup>۱</sup> در نظر گرفته شود [۲۳].

$$-Kt = \ln(A_t/A_0) \quad (1)$$

احیای ۴- نیتروفنول به‌عنوان واکنش مدل در نظر گرفته شد و اثر پارامترهایی مانند مقدار کاتالیست و مقدار معرف احیاءکننده در حضور دیود نورافشان مورد مطالعه قرار گرفت. نخست واکنش در بدون حضور کاتالیست انجام شد که راندمان آن بسیار کم بود (جدول ۱، ردیف ۱). سپس واکنش احیاء با استفاده از مقادیر متفاوت کاتالیست و مقدار ثابت سدیم بوروهیدرید ( $0.25 \text{ mol/L}$ ) انجام شد (جدول ۱، ردیف‌های ۲-۶). نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش مقدار کاتالیست، بازده واکنش تا ۸۰ درصد افزایش می‌یابد. پس از دو برابر کردن مقدار سدیم بوروهیدرید و استفاده از مقادیر متفاوت کاتالیست (جدول ۱، ردیف‌های ۷ و ۸)، انجام ۱۰۰ درصدی واکنش احیاء پس از افزودن مقدار ۲۰ میکرولیتر از کاتالیست دیده شد. بنابراین شرایط بهینه واکنش مقدار ۲۰ میکرولیتر از کاتالیزور و مقدار ۰/۰۵ مول بر لیتر از سدیم بوروهیدرید انتخاب شد (جدول ۱، ردیف ۸). شایان ذکر است در حالت بهینه نسبت غلظت سدیم بوروهیدرید به نیترو فنول ۱۰۰ برابر است و همچنین واکنش بدون حضور دیود نورافشان و مقدار ۲۰ میکرولیتر از کاتالیست و مقدار ۰/۰۵ مول بر لیتر از سدیم بوروهیدرید تنها به اندازه ۳۴٪ پیشرفت داشت (جدول ۱، ردیف ۹).

در شرایط بهینه، دامنه گسترده‌ای از ترکیب‌های نیترو آروماتیک با استخلاف‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از جدول فوق نشان داد که نیتروآریل‌های دارای گروه‌های الکترون دهنده به‌خوبی نیتروآریل‌های دارای گروه‌های الکترون کشنده با استفاده از این سیستم کاتالیستی احیاء شدند. زمان واکنش برای استخلاف‌های الکترون کشنده در مقایسه با استخلاف‌های الکترون دهنده کم‌تر می‌باشد. وجود استخلاف‌های حجیم و تأثیر ممانعت فضایی ناشی از این استخلاف‌ها در موقعیت اورتو سبب کند شدن سرعت واکنش در مقایسه با سایر ترکیب‌ها شد [۱۹]. شایان ذکر است در ترکیب‌ها نیترو دارای گروه کربونیلی، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته نشان داد گروه کربونیل نیز به الکل احیاء شده و در این مورد گزینش پذیری دیده نشد (ردیف‌های ۱۴، ۱۱). انتخاب‌گری بین دو گروه عاملی یکسان که به همسان‌گزینی موسوم هست، در تهیه مواد از شمند آلی از مواد اولیه ارزان بسیار دارای اهمیت می‌باشد [۲۲-۲۰]. برای بررسی همسان‌گزینی، واکنش احیاء ۱و۴- دی نیترو بنزن به ۴- آمینو نیترو بنزن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد در شرایط بهینه هر دو گروه نیترو به طور کامل به آمین احیاء می‌شوند. ولی با استفاده از نسبت ۳ برابر غلظت سدیم بوروهیدرید به ترکیب ۱و۴- دی نیترو بنزن، به طور انتخابی

(۱) Pseudo-first-order reaction

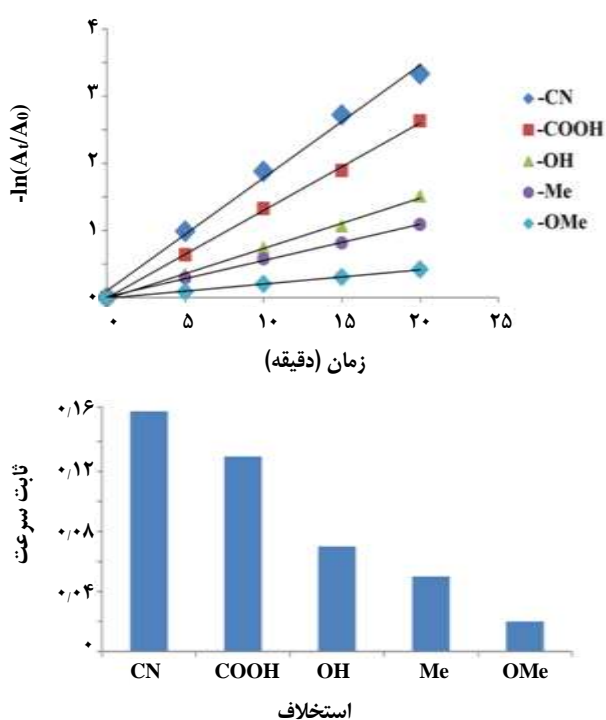
جدول ۲- واکنش احیای ترکیب‌های نیترو آروماتیک دارای استخلاف‌های متفاوت.

بازده‌% الف	محصول	زمان (دقیقه)	ساختار	ردیف
۹۹		۲۰		۱
۹۹		۳۰		۲
۹۹		۷۵		۳
۹۵		۷۵		۴
۹۴		۷۵		۵
۹۹		۸۵		۶
۸۸		۹۵		۷
۸۷		۹۵		۸
۹۹		۵۰		۹
۹۷		۸۰		۱۰
۹۹		۹۰		۱۱
۸۹		۹۰		۱۲
۹۰		۷۵		۱۳
۴۸۹		۱۰۰		۱۴

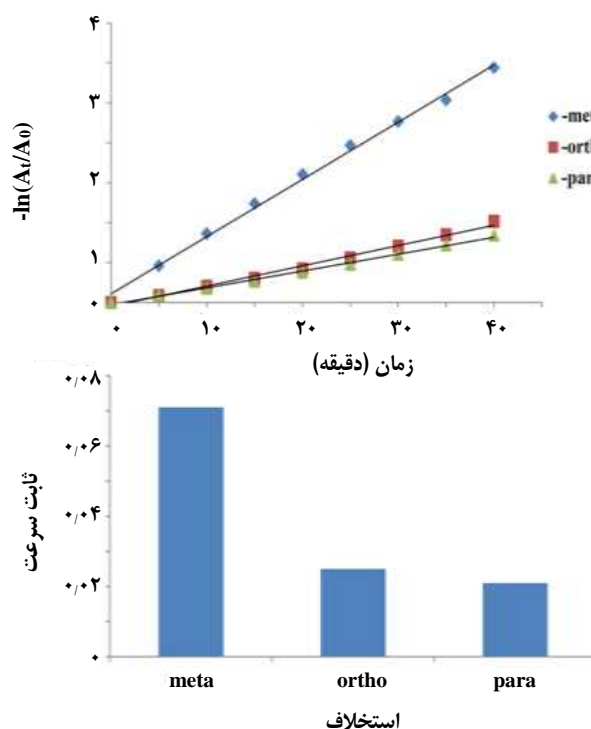
الف) محاسبه بازده فراورده‌ها بر اساس نتیجه‌های طیف جذبی می‌باشد.

ب) واکنش بر اساس ۱ میلی مول ماده اولیه می‌باشد و بازده بر اساس فراورده جدا شده است.

ج) در شرایط بهینه واکنش با نسبت سه برابر سدیم بورهیدرید به ترکیب نیترو انجام شد و بازده بر اساس طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته به دست آمده است.



شکل ۶- (الف) بررسی سینتیک استخلاف الکترون کشنده و الکترون دهنده و (ب) نمودار میله‌ای ثابت سرعت شبه مرتبه‌ی اول استخلاف‌های مربوط



شکل ۵- (الف) بررسی سینتیک استخلاف‌های نیترو فنول و (ب) نمودار میله‌ای ثابت سرعت شبه مرتبه‌ی اول استخلاف‌های مربوط

جامد سنتز و با آنالیزهای گوناگون مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتیجه‌های کاربردی آن به‌عنوان کاتالیست نشان می‌دهد که توانایی خوبی در احیای ترکیب‌های نیترو آروماتیک دارای استخلاف‌های الکترون دهنده و کشنده داراست. در این واکنش‌ها استخلاف‌های حجیم و یا در موقعیت اورتو سرعت کمتری در مقایسه با سایر استخلاف‌ها دارند. مطالعه‌های سینتیکی نشان دادند که استخلاف‌ها در ترکیب‌های نیترو فنول و گروه‌های الکترون کشنده ثابت سرعت بیشتری در مقایسه با سایر ترکیب‌ها دارا می‌باشند. کاتالیست سنتز شده ارزان و سازگار با محیط‌زیست بوده و کاربرد آن از دید شیمی سبز دلخواه می‌باشد.

که در این رابطه  $A_t$  مقدار جذب محلول در زمان  $t$  پس از تابش نور و  $A_0$  مقدار جذب اولیه محلول می‌باشد. در این صورت چنانچه نمودار  $-\ln(A_t/A_0)$  بر حسب زمان رسم شود، خط راستی به دست می‌آید که شیب آن برابر ثابت سرعت واکنش می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از سینتیک استخلاف‌های نیترو فنول نشان داد که استخلاف‌ها در مقایسه با سایر استخلاف‌ها دارای بیش‌ترین ثابت سرعت می‌باشد. تأثیر استخلاف‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده رو سینتیک واکنش احیای نیترو بنزن‌ها با مقایسه استخلاف‌های -CN، -COOH، -OH، -Me و -OMe نشان داد که در مدت زمان مشخص استخلاف‌های دارای گروه‌های الکترون کشنده مانند سیانیدها سریع‌تر از گروه‌های الکترون دهنده احیا می‌شوند. نتیجه‌های به دست آمده از مطالعه‌های سینتیک با مطالعه‌های پیشین همخوانی دارد [۲۴، ۲۵].

## نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی کاتالیست ساده و ارزان نقطه‌های کوانتومی گرافن با استفاده از فرایند کربونیزاسیون مستقیم مواد آلی در حالت

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۲۴

## مراجع

- [1] Bacon M., Bradley S.J., Nann T., [Graphene Quantum Dots, Particle & Particle Systems Characterization, Part. Part. Syst. Charact.](#), **31**(4): 415-428 (2014).
- [2] Shen J., Zhu Y., Yang X., Li C., [Graphene Quantum Dots: Emergent Nanolights for Bioimaging, Sensors, Catalysis and Photovoltaic Devices, Chem. Commun.](#), **48**(31): 3686-3699 (2012).
- [3] Li L., Wu G., Yang G., Peng J., Zhao J., Zhu J.J., [Focusing on Luminescent Graphene Quantum Dots: Current Status and Future Perspectives, Nanoscale](#), **5**(10): 4015-4039 (2013).
- [4] Gholinejad M., Ahmadi J., Nájera C., Seyedhamzeh M., Zareh F., Kompany-Zareh, M., [Graphene Quantum Dot Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Stabilize PdCu Nanoparticles for Enhanced Catalytic Activity in the Sonogashira Reaction, Chem. Cat. Chem.](#), **9**(8): 1442-1449 (2017).
- [5] Kadam H.K., Tilve, S.G., [Advancement in Methodologies for Reduction of Nitroarenes, RSC Adv.](#), **5**(101): 83391-83407 (2015).
- [6] Kiasat A.R., Zayadi M., Mohammad-Taheri F., Fallah-Mehrjard M., [Simple, Practical and Eco-Friendly Reduction of Nitroarenes with Zinc in the Presence of olyethylene Glycol Immobilized on Silica Gel as a New Solid-liquid Phase Transfer Catalyst in Water, Iran. J. Chem. Chem. Eng. \(IJCCE\)](#), **30**(2):37-41(2011).
- [7] Zeynizadeh B., Zabihzadeh, M., [Rapid and Green Rreduction of Aromatic/Aliphatic Nitro Compounds to Amines with NaBH<sub>4</sub> and Additive Ni<sub>2</sub>B in H<sub>2</sub>O, J. Iran. Chem. Soc.](#), **12**(7): 1221-1226 (2015).
- [8] Corma A., Serna P., [Preparation of Substituted Anilines from Nitro Compounds by Using Supported Gold Catalysts. Nat. Protoc.](#), **1**(6): 2590-2595 (2006).
- [9] Wang J., Yuan Z., Nie R., Hou Z., Zheng X., [Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Silica Gel Supported Nickel Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res.](#), **49**(10): 4664-4669 (2010).
- [10] Kantam M.L., Chakravarti R., Pal U., Sreedhar B., Bhargava, S., [Nanocrystalline Magnesium Oxide-Stabilized Palladium \(0\): An Efficient and Reusable Catalyst for Selective Reduction of Nitro Compounds, Adv. Synth. Catal.](#), **350**(6): 822-827 (2008).
- [11] Zeynizadeh B., Zabihzadeh M., Shokri Z., [Cu Nanoparticles: A Highly Efficient Non-Noble Metal Catalyst for Rapid Reduction of nitro Compounds to Amines with NaBH<sub>4</sub> in Water, J. Iran. Chem. Soc.](#), **13**(8): 1487-1492 (2016).
- [12] Orlandi M., Tosi F., Bonsignore M., Benaglia M., [Metal-Free Reduction of Aromatic and Aliphatic Nitro Compounds to Amines: A HSiCl<sub>3</sub>-Mediated Reaction of Wide General Applicability, Org. Lett.](#), **17**(16): 3941-3943 (2015).
- [13] Yu C., Liu B., Hu L., [Samarium \(0\) and 1, 1'-dioctyl-4, 4'-bipyridinium Dibromide: a Novel Electron-Transfer System for the Chemoselective Reduction of Aromatic Nitro Groups, J. Org. Chem.](#), **66**(3): 919-924 (2001).
- [14] Maki Y., Sugiyama H., Kikuchi K., Seto, S., [Thiol-Activated Sodium Borohydride Reduction of Nitro Compounds, Chem. Lett.](#), **4**(10): 1093-1094 (1975).

- [15] Sharma S., Kumar M., Kumar V., Kumar N., [Metal-Free Transfer Hydrogenation of Nitroarenes in Water with Vasicine: Revelation of Organocatalytic Facet of an Abundant Alkaloid](#), *J. Org. Chem.*, **79**(19): 9433-9439 (2014).
- [16] Park K.K., Oh C.H., Sim W.J., [Chemoselective Reduction of Nitroarenes and Nitroalkanes by Sodium Dithionite Using Octylviologen as an Electron Transfer Catalyst](#), *J. Org. Chem.*, **60**(19): 6202-6204 (1995).
- [17] Ma C.B., Zhu Z.T., Wang H.X., Huang X., Zhang X., Qi X., Zhang H.L., Zhu Y., Deng X., Peng Y., Han, Y., [A General Solid-State Synthesis of Chemically-Doped Fluorescent Graphene Quantum Dots for Bioimaging and Optoelectronic Applications](#), *Nanoscale*, **7**(22): 10162-10169 (2015).
- [18] Shchukarev, A., Korolkov, D., [XPS Study of Group IA Carbonates](#), *Open Chem.*, **2**(2):347-362 (2004).
- [19] Karimi B., Mansouri F., Vali, H., [A Highly Water-Dispersible/Magnetically Separable Palladium Catalyst: Selective Transfer Hydrogenation or Direct Reductive N-Formylation of Nitroarenes in Water](#), *Chem.Plus.Chem.*, **80**(12): 1750-1759 (2015).
- [20] Zolfigol, M. A., Amani K., Ghorbani-Choghamarani A., Hajjami M., Ayazi-Nasrabadi R., Jafari S., Chemo and Homoselective Catalytic Oxidation of Sulfides To Sulfoxides with Supported Nitric Acid on Silica Gel and Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP) Catalyzed by KBr and/or NaBr, *Catal. Commun.*, **9**(8): 1739-1744 (2008)
- [21] Hasaninejad A., Chehardoli G., Zolfigol M. A., Abdoli A., Uronium Hydrogen Sulfate/Urea-Hydrogen Peroxide as a Green and Metal- Free Catalytic System for the Efficient, Chemo-, and Homoselective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **186**(2): 271-280 (2011).
- [22] Amani K., Zolfigol M. A., Ghorbani-Choghamarani A., Hajjami M., Ferric Nitrate in the Presence of Catalytic Amounts of KBr or NaBr: an Efficient and Homoselective Catalytic Media for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides, *Monatsh. Chem.*, **140**(1): 65-68(2009).
- [23] Mondal P., Ghosal K., Bhattacharyya S.K., Das M., Bera A., Ganguly D., Kumar P., Dwivedi J., Gupta R.K., Martí A.A., Gupta B.K., [Formation of a Gold-Carbon Dot Nanocomposite with Superior Catalytic Ability for the Reduction of Aromatic Nitro Groups in Water](#), *RSC Adv.*, **4**(49): 25863-25866 (2014).
- [24] Du J., Xia Z., [Measurement of the Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Synthesized by a Microwave-Assisted Heating Method Through Time-Dependent UV Spectra](#), *Analytical Methods*, **5**(8): 1991-1995 (2013).
- [25] Fountoulaki S., Daikopoulou V., Gkizis P.L., Tamiolakis I., Armatas G.S., Lykakis, I.N., [Mechanistic Studies of the Reduction of Nitroarenes by NaBH<sub>4</sub> or Hydrosilanes Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles](#), *ACS Catal.*, **4**(10): 3504-3511 (2014).