

# کاربرد کاتالیستی نانوذرات پالادیم پوشش داده شده روی گرافن اکسید اصلاح شده با

## عصاره گیاه زوفایی (*Thymbraspicata*) در واکنش های جفت شدن سوزوکی

ملک حکمتی<sup>۱\*</sup>، محمد یوسفی<sup>۲</sup>، حکیمه زبیدی<sup>۱</sup>، انسیه قاسمی<sup>۱</sup>، پریسا صفری مهر<sup>۳</sup>، حجت ویسی<sup>۳</sup>، بهروز ملکی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>۳</sup> گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

<sup>۴</sup> گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۲۴ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۴/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۱۶

### چکیده

در این تحقیق، نانوذرات پالادیم (*Pd*) پوشش داده شده روی گرافن اصلاح شده توسط عصاره گیاه زوفایی (*Pd NPs/RGO*) با کمک یک روش ساده و سبز، سنتز شد و به عنوان یک نانو کاتالیست کارا و قابل بازیافت برای واکنش جفت شدن سوزوکی بین فنیل بورونیک اسید و دامنه وسیعی از آریل هالیدها مورد استفاده شده است. این کاتالیست از طریق اصلاح سطح گرافن اکسید (*GO*) و کاهش درجا و تثبیت نانوذرات *Pd* توسط عصاره گیاه زوفایی (*Thymbraspicata*) به عنوان یک عامل تثبیت کننده و کاهش دهنده بدون افزودن هیچ ماده سمی، تهیه شد. نتایج نشان داد که نانو ذرات (*Pd (0)*) به طور کامل روی سطح عامل دار شده *GO* پراکنده شده است. نانو کاتالیست *Pd NPs/RGO* فعالیت کاتالیستی بالایی را به عنوان یک نانو کاتالیست قابل بازیافت برای واکنش جفت شدن سوزوکی با بازده بالا از خود نشان داد. افزون بر این، کاتالیست سنتز شده می تواند چندین مرتبه بدون تغییر در فعالیت کاتالیستی خود مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

کلمات کلیدی: سنتز سبز، گرافن، نانو ذرات پالادیم، سوزوکی.

### ۱- مقدمه

توسعه و گسترش روش هایی کارآمد و مفید برای تشکیل پیوند کربن-کربن نقش بسیار مهمی را در سنتز ترکیبات آلی و ترکیبات فعال بیولوژیکی ایفا می کند. این حقیقت که بی آریلها اجزای ساختاری مهمی در پلیمرها، ترکیبات شیمیایی کشاورزی، محصولات طبیعی و حدواسطهای دارویی هستند، این روش را تبدیل به یک ابزار مهم و معمول در سنتز ترکیبات آلی کرده است. روشهای مختلفی از جمله واکنش های جفت شدن نگیشی، جفت شدن استیل و ... برای سنتز ترکیبات بی آریل ارائه شده است که از بین آنها واکنش سوزوکی کاتالیز شده با پالادیم به عنوان یک روش اصلی و عمومی برای سنتز این ترکیبات

شناخته شده است [۷-۱]. مزایای اصلی واکنش های جفت شدن سوزوکی<sup>۱</sup> در مقایسه با سایر واکنش های جفت شدن کربن-کربن شامل انجام واکنش در شرایط ملایم، عدم حساسیت آن به آب و گروه های عاملی، غیر سمی بودن پسماندها و سهولت جداسازی فرآورده ها می باشد. نانو ذرات فلزی و گرافن دو نوع اصلی از مولفه ها در فناوری نانو معاصر را نشان می دهند [۸]. نانوذرات فلزی و گرافن با توجه به ویژگی های ساختاری و خواص منحصر به فرد، کاربردهای بی شماری در دستگاه الکترونیکی [۹-۱۱]، تبدیل و ذخیره انرژی [۱۲، ۱۳]، حسگرها [۱۴، ۱۵]، کاتالیست ها [۱۶، ۱۷] و موارد دیگر [۱۸-۲۰] دارند. در تحقیقات کاتالیستی، گرافن به دلیل مساحت سطح بسیار بالا (مقدار محاسبه شده،  $2360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) و ویژگی های سطح انعطاف پذیر بیشتر به عنوان بستر تثبیت کننده مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱].

بر حسب ویژگی های گوناگون گرافن که در بالا گفته شد، یک روش سنتز سبز ساده برای تولید مواد هیبریدی PdNPs/RGO به کمک عصاره گیاه زوفایی<sup>۲</sup> به عنوان تثبیت کننده و کاهش دهنده معرفی شده است. در مرحله اول، عصاره می تواند به طور موثری گرافن اکسید (GO) را کاهش دهد و روی سطح GO کاهش یافته جذب شود. در مرحله بعد، بیومولکول های جذب شده ی عصاره می توانند افزون بر کاهش یون های پالادیم (Pd) به نانو ذرات Pd باعث تثبیت آنها نیز شوند. در این تحقیق، با استفاده از گیاه زوفایی نانوذرات Pd روی سطح گرافن اصلاح شده پراکنده و در واکنش های جفت شدن سوزوکی-میارا<sup>۳</sup> استفاده شدند (طرح ۱).

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده

واکنشگرهای شیمیایی با کیفیت بالا از شرکتهای مرک<sup>۴</sup> و آلدریچ<sup>۵</sup> خریداری شد. همه مواد بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. طیفهای NMR با استفاده از دستگاه طیف سنج ۴۰۰ مگاهرتز مدل بروکر<sup>۶</sup> ثبت شد. مورفولوژی سطح ذرات با دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی مدل کم اسکن<sup>۷</sup> تعیین شد.

### ۲-۲- روش تهیه عصاره گیاه زوفایی

۱۰ گرم از گیاه زوفایی خشک و پودر شد و به همراه ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر استریل در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه خیسانده شد. مخلوط پس از سرد شدن تا دمای محیط با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد، بخش بالایی

<sup>1</sup> Suzuki Coupling

<sup>2</sup> Thymbraspicata

<sup>3</sup> Suzuki- Miyaura

<sup>4</sup> Merk

<sup>5</sup> Aldrich

<sup>6</sup> Bruker Avance DRX spectrometer

<sup>7</sup> Cam Scan MV2300

مخلوط از طریق صاف کردن جدا شد و در نهایت در دمای ۴ درجه سانتی گراد در یخچال نگهداری شد تا در آزمایش های بعدی به عنوان عامل کاهنده و تثبیت کننده مورد استفاده قرار گیرد.

### ۲-۳- سنتز سبز<sup>۱</sup> Pd NPs/RGO با استفاده از عصاره گیاه زوفایی

نانو کاتالیست Pd NPs/RGO با استفاده از عصاره آبی گیاه زوفایی سنتز شد. به منظور سنتز نانوکاتالیست Pd NPs/RGO، عصاره تهیه شده فوق به GO سنتز شده (۱۰۰ میلی گرم) از پودر گرافیت طبیعی با روش اصلاح شده هامرز<sup>۲</sup> اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه پخش شد. سپس مخلوط واکنش توسط همزن به مدت ۲ ساعت رفلکس شد. پس از گذشت ۲ ساعت، رنگ مخلوط از قهوه ای روشن به سیاه رنگ تغییر یافت، که این تغییر رنگ نشان دهنده کاهش گرافن اکسید که یک ترکیب پایدار است، می باشد. پس از خنک شدن و رسیدن به دمای محیط، گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) از طریق سانتریفیوژ جدا شد. پس از شستشو، ۳۰ میلی لیتر از محلول  $0.1\% \text{Na}_2\text{PdCl}_4$  مولار تحت همزن مغناطیسی به صورت قطره قطره در مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مخلوط اضافه شد. Pd NPs/RGO نهایی توسط سانتریفیوژ از محیط واکنش جدا شد و ۳ مرتبه با آب مقطر شسته شد، سپس برای ارزیابی و بررسی فعالیت کاتالیستی مورد استفاده بعدی قرار گرفت [22]. مقدار Pd در Pd NPs/RGO،  $0.19 \text{ mmol/g}$  بود که توسط ICP-AES اندازه گیری شد.

### ۲-۴- روش عمومی برای واکنش های سوزوکی-میارا

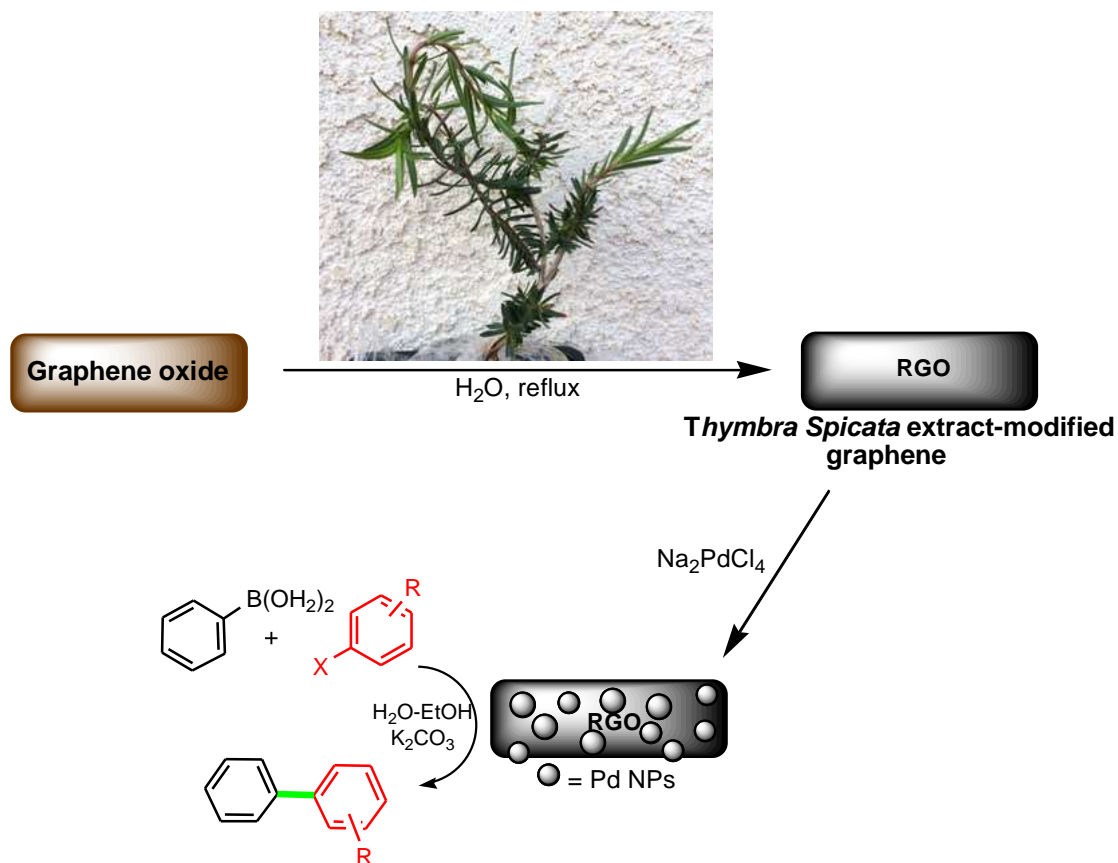
۱ میلی مول از آریل هالید، ۳ میلی لیتر آب و اتانول به نسبت (۱:۱)، فنیل بورونیک اسید (۱ میلی مول)،  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (۲ میلی مول) و Pd NPs/RGO (۰/۱ مول درصد، ۲۰ میلی گرم) در ظرف واکنش ریخته شد. مخلوط حاصل در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد برای مدت زمان های مورد نیاز (همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است) تا کامل شدن واکنش همزده شد. پیشرفت واکنش توسط TLC (حلال: n-هگزان: اتیل استات، ۱:۴) در زیر لامپ UV مورد بررسی قرار گرفت. پس از اتمام واکنش و افزایش ۵ میلی لیتر اتانول به مخلوط واکنش، کاتالیست مورد نظر از طریق سانتریفیوژ جدا شد و جهت خالص سازی بیشتر از ستون کروماتوگرافی کوچک و سیستم حلال هگزان: استون، ۴:۱، استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

در مطالعه حاضر، نانو کاتالیست Pd NPs/RGO با کاهش یون های Pd (II) و GO توسط عصاره گیاه زوفایی به عنوان عامل کاهنده و تثبیت کننده در طی یک مرحله سنتز شد. در این مطالعه فرض بر این است که وجود فنول ها و ترکیبات اسیدی در عصاره منجر به کاهش بیولوژیکی و تثبیت نانوذرات پالادیم بدون استفاده از عناصر و حلال های آلی سمی شده است.

<sup>1</sup> Nanoparticles/Reduced Graphene oxide

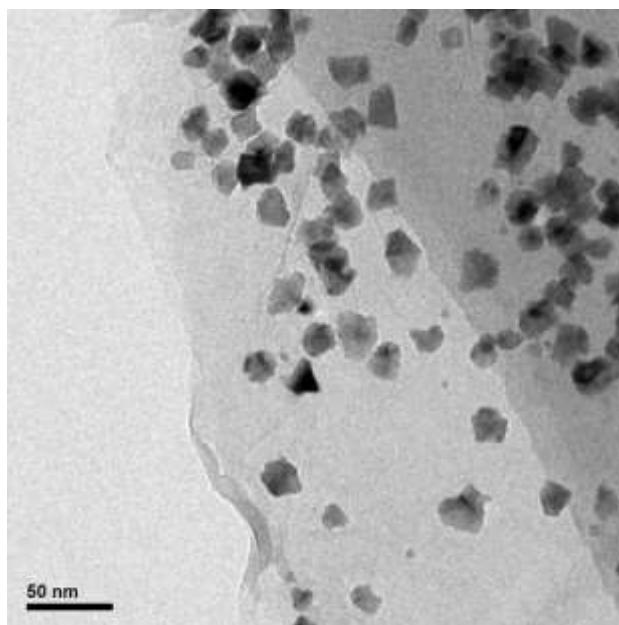
<sup>2</sup> Hammers



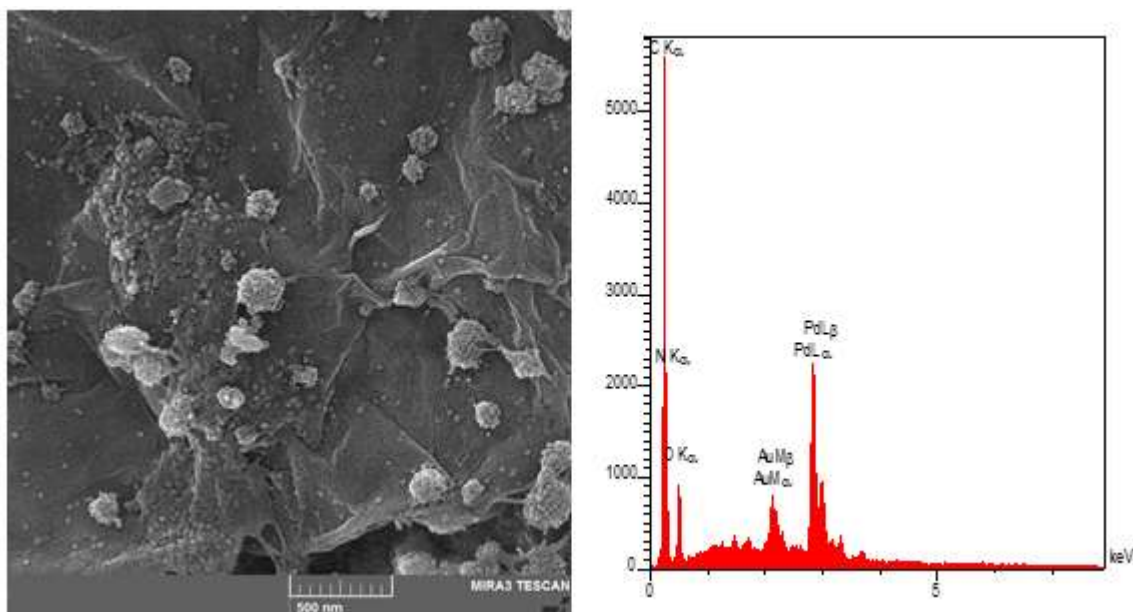
طرح ۱: طرح سنتز بیوژنیک نانوکاتالیست Pd NPs/RGO و کاربرد آن در واکنش های سوزوکی-میرا

برای شناسایی و اثبات نانو ساختار Pd NPs/RGO که بر اساس گزارش قبلی ما تهیه شده [۲۲]، روش های آنالیز TEM، SEM و EDX (شکل ۱ و ۲) مورد استفاده قرار گرفت. تصویر TEM مربوط به نانوکاتالیست (Pd NPs/RGO) نشان می دهد که نانوذرات Pd به خوبی در سطح GO کاهش یافته، پراکنده شده اند. نتایج نشان داد که عصاره گیاه زوفایی نقش اساسی در بهبود پراکندگی نانوذرات Pd دارد (شکل ۱)، بیشتر این نانو ذرات در محدوده ۲۰-۱۰ نانومتر هستند. افزون بر این، حضور بیومولکول های عصاره بر روی سطح گرافن و نانوذرات Pd، با استفاده از <sup>۱</sup> FESEM-EDX که حضور C, N, O و Pd را در شکل ۲ تایید می کند، اثبات شد.

<sup>۱</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy



شکل ۱: تصویر TEM نانوکاتالیست Pd NPs/RGO

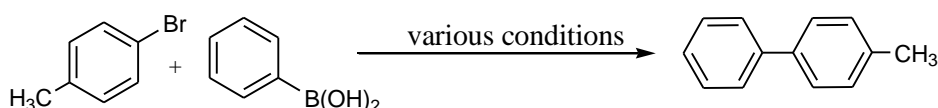


شکل ۲: آنالیز FESEM-EDX نانوکاتالیست Pd NPs/RGO

پس از شناسایی نانوکاتالیست تهیه شده Pd NPs/RGO، در ادامه ی کارهایی که قبلا انجام شده است [۲۳]، کارایی کاتالیستی آن در واکنش جفت شدن سوزوکی-میارا بین فنیل بورونیک اسید و آریل هالیدها ارزیابی شد. در ابتدا برای انجام ارزیابی اولیه، واکنش جفت شدن سوزوکی فنیل بورونیک اسید با ۴-متیل بروموبنزن به عنوان واکنش مبنا انتخاب شد. به این ترتیب می توان مقادیر پارامترهای واکنش شامل حلال، دما، باز و غلظت کاتالیست را مورد بررسی قرار داد. شرایط بهینه در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که انتظار می رود، در صورت عدم وجود کاتالیست، محصول مطلوبی تشکیل نمی

شود (جدول ۱، ردیف ۱۱). اما حضور کاتالیست در محیط واکنش باعث تشکیل سریع محصول با بازده بالا شد. این واکنش با مقادیر مختلف کاتالیست در محدوده ۰/۵mol% تا ۰/۲mol% و با حلال های گوناگون در محیط بازی انجام گرفت (جدول ۱، ردیف های ۹، ۸، ۷)، که بالاترین بازده مربوط به مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیست (۱ مول درصد)، باز  $K_2CO_3$ ، در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و حلال آب/اتانول با نسبت (۱:۱) می باشد.

جدول ۱: بهینه سازی شرایط برای واکنش سوزوکی ۴-متیل بروموبنزن با فنیل بورونیک اسید



بازده (درصد)	زمان (h)	دما (°C)	باز	حلال	Pd (mol%)	ردیف
Trace	۱۲	۵۰	Nobase	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۱	۱
۰,۰	۱۲	۵۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۰	۲
۶۵	۵	۸۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	۰,۱	۳
۶۰	۳	۶۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluene	۰,۱	۴
۷۰	۴	۶۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	۰,۱	۵
۳۰	۵	۵۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	۰,۱	۶
۶۰	۲	۵۰	NaOAc	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۱	۷
۶۵	۲	۹۰	Et <sub>3</sub> N	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۱	۸
۷۰	۲	۵۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۰۵	۹
۹۶	۲	۵۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۱	۱۰
۹۶	۲	۵۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۲	۱۱
۶۵	۱۰	۲۵	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۱	۱۲
۹۶	۲	۶۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۱	۱۳
۹۶	۲	۱۰۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	۰,۱	۱۴

شرایط واکنش: ۴-متیل بروموبنزن (۱ میلی مول)، فنیل بورونیک اسید (۱ میلی مول)، کاتالیست، باز (۲ میلی مول) و حلال (۳ میلی لیتر)<sup>a</sup> ۳ میلی لیتر (۱:۱)<sup>b</sup>

پس از بهینه سازی شرایط واکنش، به منظور توسعه روش ارائه شده، عملکرد نانوکاتالیست Pd NPs/RGO در واکنش جفت شدن سوزوکی بین فنیل بورونیک اسید و آریل هالیدهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. نانو کاتالیست Pd NPs/RGO در واکنش سوزوکی برای آریل یدیدها با هر دو استخلاف های الکترون دهنده و الکترون کشنده استفاده شد (جدول ۲، ردیف های ۱، ۴، ۷، ۱۰، ۱۲)، نتایج نشان می دهد که همه ی آریل برومیدها نیز بدون در نظر گرفتن ویژگی های الکترونی استخلاف های آن ها با تغییر مدت زمان واکنش، بازده خوبی داشتند (جدول ۲، ردیف های ۱۳، ۱۱، ۸، ۵، ۲).

به طور کلی، ترکیبات بروم‌آرن ها و یدوآرن ها بطور موثر با فنیل بورونیک اسید واکنش داده و به تولید محصولات با بازده بالایی منجر می شوند. اما، واکنش کلروآرن ها با فنیل بورونیک اسید منجر به تولید محصولات با بازده کم می شود (جدول ۲، ردیف ۹،۶،۳).

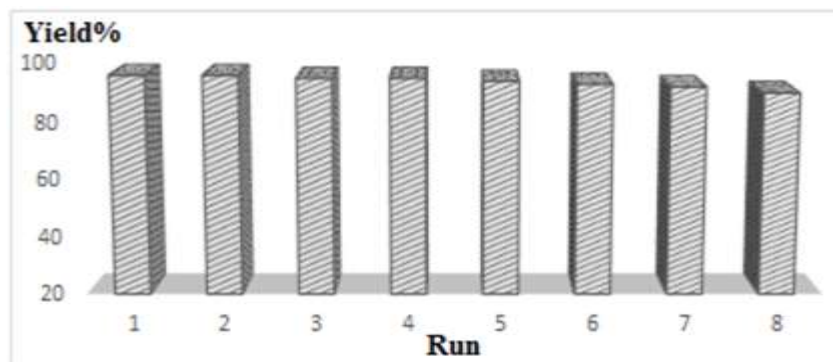
جدول ۲: عملکرد کاتالیستی کاتالیست Pd NPs/RGO در واکنش های سوزوکی

ردیف	RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X	R	X	زمان (h)	بازده (%)
۱	H	H	I	۰,۵	۹۶
۲	H	H	Br	۱,۰	۹۵
۳	H	H	Cl	۱۲	۴۵
۴	4-CH <sub>3</sub>	H	I	۱,۰	۹۶
۵	4-CH <sub>3</sub>	H	Br	۲,۰	۹۶
۶	4-CH <sub>3</sub>	H	Cl	۱۲	۴۰
۷	4-COCH <sub>3</sub>	H	I	۱,۰	۹۶
۸	4-COCH <sub>3</sub>	H	Br	۲,۰	۹۰
۹	4-COCH <sub>3</sub>	H	Cl	۱۲	۴۰
۱۰	4-CH <sub>3</sub> O	H	I	۲,۰	۹۵
۱۱	4-CH <sub>3</sub> O	H	Br	۳,۰	۹۰
۱۲	4-NH <sub>2</sub>	H	I	۲,۰	۹۰
۱۳	4-NH <sub>2</sub>	H	Br	۴,۰	۸۵

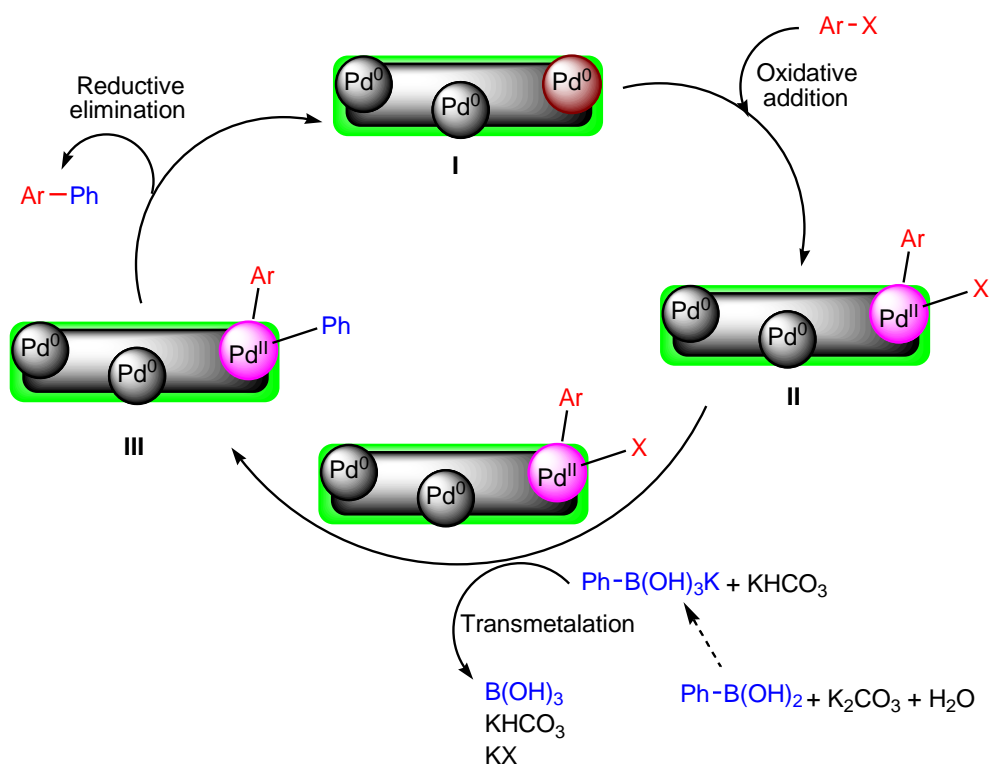
<sup>a</sup>شرایط واکنش: ۱ میلی مول آریل هالید، ۱ میلی مول فنیل بورونیک اسید، ۲ میلی مول K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>، ۳ میلی لیتر آب/تانول (۱:۱) و ۰,۱ مول درصد Pd NPs/RGO در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد

به منظور بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست، پس از کامل شدن واکنش جفت شدن سوزوکی در شرایط بهینه، کاتالیست Pd NPs/RGO بازیافت، اصلاح و به طور مستقیم برای دوره بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمایش نشان داد که کاتالیست Pd NPs/RGO بدون از دست دادن فعالیت کاتالیستی قابل توجهی می تواند در ۷ دوره متوالی برای واکنش های سوزوکی مورد استفاده مجدد قرار گیرد (شکل ۳).

علاوه بر این، نتایج ICP-AES نشان داد که شستشوی یون های پالادیم از کاتالیست Pd NPs/RGO بسیار ناچیز بود. بر اساس این نتایج مکانیسمی برای واکنش جفت شدن سوزوکی کاتالیز شده با نانو کاتالیست تهیه شده را پیشنهاد شد (طرح ۲).



شکل ۳: بازیافت نانوکاتالیست Pd NPs/RGO



طرح ۲: مکانیسم احتمالی واکنش جفت شدن سوزوکی با استفاده از Pd NPs/RGO

در جدول ۳ نتایج حاصل از مقایسه فعالیت کاتالیستی کاتالیست Pd NPs/RGO با کاتالیستهای مورد مطالعه در واکنش جفت شدن بین یدوبنزن و فنیل بورونیک اسید نشان داده شده است، همانطور که از داده های جدول ۳ برمی آید، کاتالیست Pd NPs/RGO در مقایسه با سایر کاتالیست ها دارای عملکرد کاتالیستی بهتری است و همچنین منجر به بازده بالای واکنش در مدت زمان کوتاهتر و در شرایط ملایم واکنش می شود.



جدول ۳: مقایسه کاتالیست Pd NPs/RGO با کاتالیستهای مختلف در واکنش جفت شدن سوزوکی بین یدوبنزن و بروموبنزن با فنیل بورونیک اسید

ردیف	کاتالیست (mol%)	شرایط واکنش	X	زمان (h)	Yield (%)	مرجع
۱	Bis(oxamato)palladate(II) complex (5)	Et <sub>3</sub> N, <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NBr, 120 °C	I, Br	۲,۰	۷۸/۶۵	[۲۴]
۲	NHC-Pd(II) complex (0.2)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, TBAB, 40 °C	I, Br	۶,۰	۹۸/۹۰	[۲۵]
۳	SiO <sub>2</sub> -pA-Cyan-Cys-Pd (0.5)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, 100 °C	I, Br	۵,۵	۹۵/۸۸	[۲۶]
۴	Pd <sub>3</sub> (dba) (1)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , THF, 80 °C	Br	۲۴	۷۷/۷	[۲۷]
۵	Pd-BOX (2)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 70 °C	I	۶,۰	۱۰۰	[۲۸]
۶	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -acetamidine-Pd (0.12)	Et <sub>3</sub> N, DMF, 100 °C	I, Br	۰,۵	۹۶/۹۶	[۲۹]
۷	Pd-isatin Schiff base-γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5, 1.5)	Et <sub>3</sub> N, Solvent-free, 100 °C	I, Br	۰,۷	۹۵/۹۰	[۳۰]
۸	Pd NPs/RGO (0.1)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O-EtOH, 50 °C	I, Br	۱,۰	۹۶/۹۶	Thiswork

#### ۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه در این تحقیق، یک کاتالیست جدید قابل استفاده مجدد، Pd پوشش داده شده روی سطح GO اصلاح شده با عصاره گیاه زوفایی در واکنش های جفت شدن سوزوکی مورد استفاده قرار گرفت.

روشهای سنتز نانوذرات بسیار متنوع است ولی روشهای سنتز سبز، این روزها به دلیل مشکلات متعدد آلاینده ها مورد توجه ویژه قرار گرفته اند. در این تحقیق برای سنتز نانو ذره از گیاه زوفایی روی بستر گرافن اکسید استفاده شد که روشی سبز با بازده مناسب بود و برای اولین بار این فرایند در این مقاله گزارش شده است. یکی از مزیت های مهم استفاده از گیاه زوفایی این است که گروه های کربونیل موجود در محلول آبی گیاه، به عنوان عامل کاهنده و پایدار کننده یون های فلزی عمل می کنند. نتایج مطالعات نشان داد که کاتالیست Pd NPs/RGO در شرایط ملایم واکنش عملکرد کاتالیستی عالی دارد و همچنین در ۷ دوره متوالی در واکنش سوزوکی-میارا مورد استفاده مجدد قرار گرفت و بازده بالایی از خود نشان داد. بر اساس این نتایج می توان گفت که GO اصلاح شده توسط عصاره گیاه زوفایی یک پیشنهاد مناسب به عنوان بستر واکنش های کاتالیستی است.

#### ۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، دانشگاه پیام نور و دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهری، به دلیل حمایت از این تحقیق سپاسگزاریم.

## ۶- مراجع

- [1] A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 4973.
- [2] S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron.* **58** (2002) 9633.
- [3] R.K. Borah, A. Mahanta, A. Dutta, U. Bora, A.J. Thakur, *Appl. Organomet. Chem.* **31** (2017) e3784.
- [4] R. Jana, T.P. Pathak, M.S. Sigman, *Chem. Rev.* **111** (2011) 1417.
- [5] P. Gautam, M. Dhiman, V. Polshettiwar, B.M. Bhanage, *Green Chem.* **18** (2016) 5890.
- [6] a) H. Veisi, M. Ghorbani, S. Hemmati, *Mat. Sci. Eng. C* **98** (2019) 584 ; b) H. Veisi, P. Safarimehr, S. Hemmati, *Mat. Sci. Eng. C* **96** (2019) 310.
- [7] MR. Yadav, M. Nagaoka, M. Kashihara, RL. Zhong, T. Miyazaki, S. Sakaki, Y. Nakao, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 9423.
- [8] (a) M. Cametti, Z. Dzolic, *Chem. Commun.* **50** (2014) 8273–8286; (b) M. Liu, R. Zhang, W. Chen, *Chem. Rev.*, **114**(2014) 10, 5117; (c) C. Zhang, R. Zhang, S. He, L. Li, X. Wang, M. Liu, W. Chen, *ChemCatChem*, **96** (2017) 980.
- [10] P. Avouris, Graphene: electronic and photonic properties and devices, *Nano Lett.* **10** (2010) 4285.
- [11] C. Noguez, I.L. Garzon, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 757.
- [12] J.D. Roy-Mayhew, I.A. Aksay, *Chem. Rev.* **114** (2014) 6323.
- [13] J. Liu, M. Durstock, L. Dai, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 1297.
- [14] F. Yavari, N. Koratkar, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 1746.
- [15] (a) L. Rashidzadeh, A. Noorbakhsh, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 310, in Persian ; (b) Z. Wang, C. Xu, X.Li, Z. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **485** (2015) 102.
- [16] M. Hamzeloian, K. Ghasemi, F. Soleimanian, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 103, in Persian.
- [17] a) Z. Wang, C. Xu, M. Zhao, C. Zhao, *RSC Adv.* **4** (2014) 47021. ; b) Hemmati S, Mehrazin L, Ghorban H, Garakani SH, Mobaraki TH, Mohammadi P, Veisi H. *RSC Adv.*, **8** (2018) 21020.
- [18] S. Shi, F. Chen, E.B. Ehlerding, W. Cai, *Bioconjug. Chem.* **19** (2014) 2033.
- [19] J. Ando, T. Yano, K. Fujita, S. Kawata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 13713.
- [20] P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 520.
- [21] S.I. El-Hout, S.M. El-Sheikh, H.M.A. Hassan, F.A. Harraz, I.A. Ibrahim, E.A. El-Sharkawy, *Appl. Catal., A: Gen.* **503** (2015) 176.
- [22] H. Veisi, T. Tamoradi, B. Karmakar, P. Mohammadi, S. Hemmati, *Mat. Sci. Eng. C*, **104** (2019) 109919.
- [23] (a) M. Shahriary, H. Veisi, M. Hekmati, S. Hemmati, *Mat. Sci. Eng. C.* **90** (2018) 57; (b) S. Abbasi, M. Hekmati, *Applied Organometallic Chemistry* 2017, **31** (5) e3600

- [24] F. R. Fortea, Pérez, I. Schlegel, M. Julve, D. Armentano, G. De Munno, S. E. Stiriba, *J. Organomet. Chem.* . **743** (2013) 102.
- [25] Q. X. Liu, W. Zhang, X. J. Zhao, Z. X. Zhao, M. C. Shi, X. G. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* . (2013) 1253 .
- [26] M. Ghiaci, M. Zargani, F. Moeinpour, A. khojastehnezhad, *Appl. Organometal. Chem.* . **28** (2014) 589.
- [27] V. I. de Paula, C. A. Sato, R. Buffon, *J. Braz. Chem. Soc.* . **23** (2012) 258.
- [28] S. M. ShakilHussain, M. B. Ibrahim, A. Fazal, R. Suleiman, M. Fettouhi, B. El Ali, *Polyhedron*, **70** (2014) 39.
- [29] S. Sobhani, M. S. Ghasemzadeh, M. Honarmand, F. Zarifi, *RSC Adv.* . **4** (2014) 44166.
- [30] S. Sobhani, F. Zarifi, *Chinese J. Catal.* (2015) 555.

