

Research Paper

Preysler polyoxometalate supported on functionalized graphene oxide nanoparticles: synthesis, identification and investigation of its catalytic activity

Ali Javid*¹

1-Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran

Received: 2024/02/23

Revised: 2024/05/23

Accepted: 2024/05/27

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33116.2034](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33116.2034)

Keywords:

Nanoparticle, Graphene oxide, Polyoxometalate, Preysler, Oxime

Abstract

Introduction: In the last two decades, nanoparticles obtained from graphene oxide (GO) have been of great interest to researchers in various sciences, including chemistry. Also, the functionalization of graphene oxide can improve its functional properties. In industrial chemistry, one of the most important applications of functionalized graphene oxide is its use as a catalyst.

Methods: In this project, after preparing graphene oxide nanoparticles, they were grafted by functionalized polyamine (GO-NH₂), and then by Preysler's heteropolyacid (Pr@GO-NH₂). Preysler is one of the types of polyoxometalate clusters, which has unique characteristics and is used as a Lewis acid catalyst due to having a large number of acidic protons. The structure of these new nanoparticles was investigated by spectral methods such as XRD, FTIR, SEM, TEM, EDX and TGA. Also, after preparing Pr@GO-NH₂, its catalytic activity was measured in the reaction of producing oxime from aldehyde and hydroxylamine.

Findings: By using the mentioned spectral methods and comparing some spectra of Pr@GO-NH₂ with GO-NH₂ and GO, the structure of Pr@GO-NH₂ nanoparticles was identified and confirmed. Also, the preparation of oxime in the presence of these nanoparticles confirmed its high catalytic activity. Based on the obtained results, this reaction was carried out in the presence of 0.03 grams of catalyst at 50°C for 30 minutes and in the presence of water as an environmentally friendly solvent.

Citation: Ali Javid. Preysler Polyoxometalate supported on functionalized graphene oxide nanoparticles: synthesis, identification and investigation of its catalytic activity, Quarterly Journal of New Materials. 2024; 14 (54): 1-16.

* **Corresponding author:** Ali Javid

Address: Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran

Tell: +989155194534

Email: alijavids@yahoo.com

Extended Abstract

Introduction

Oximes are a family of organic compounds with the general structure of imine (C=N) from which other substances can be prepared [1,2,3,4]. The most important method of preparing oximes is the condensation reaction of aldehydes or ketones with hydroxylamine. Generally, this reaction is catalyzed by Brønsted acids or Lewis acids [5,6,7,8,9,10]. The methods that were expressed, along with advantages, also have disadvantages; including the use of oleic solvents, long times, low efficiency, the use of bio-incompatible catalysts, the impossibility of recycling and reuse of the catalyst, and performing the reaction at high temperatures.

Polyoxometalates are a large group of mineral clusters [11]. In recent years, various applications of polyoxometalates have been reported. But one of the most important applications of these compounds is their use as a catalyst [12]. The acids of these compounds are known as heteropolyacids. One of the types of heteropolyacids is Preysler, which has important features such as high stability in the pH range of zero to twelve, insensitivity to water, high thermal stability, high catalytic activity level, and having a large number of acidic protons [13, 14]. The set of these properties has distinguished Preysler from other structures of this group of mineral clusters, and its selection as a catalyst for this research project was based on these characteristics.

In recent years, numerous studies have been carried out in the field of nanoparticle synthesis and their application [15, 16, 17, 18]. Among the various nanoparticles, graphene oxide (GO) is one of the most widely used, for which useful and diverse applications have been provided in medicine, electronics, agriculture, pharmaceutical compounds and also as a catalyst [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Also, in recent years, many articles have been reported on the use of graphene oxide as a suitable substrate for the deposition of metals or metal compounds to make nanomaterials with different properties such as catalytic properties.

In continuation of our research work in the field of catalysts and nanocatalysts [13, 34, 35, 36], in this article, the synthesis method of a new nano catalyst from graphene oxide functionalized with polyamine, intercalated with Preysler's heteropolyacid (Pr@GO-NH₂), is reported, and its structure is confirmed by spectroscopic methods. In the following, the catalytic activity of this nanoparticle in the oxime production reaction from aromatic aldehydes and hydroxylamine has been investigated.

Materials and Methods

First, graphene oxide (GO) was synthesized from graphite powder according to the reported method [37]. Then the obtained graphene oxide was exposed to ultrasonic waves for one hour in the presence of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC) and polyethyleneimine (PEI) and then The mixture was refluxed for 48 hours and the resulting precipitate (GO-NH₂) was separated by centrifugation [38].

In order to implant Preysler's heteropolyacid (H₁₄NaP₅W₃₀O₁₁₀) on GO-NH₂ nanostructure, 0.3 grams of functionalized graphene oxide (GO-NH₂), 0.2 grams of Preysler's heteropolyacid and 10 ml of toluene solvent was added. The resulting mixture was stirred for 24 hours at a temperature of 40-50 degrees Celsius. Then the resulting precipitate was filtered, washed by toluene, and dried in an oven at 50 °C for 24 hours (Figure 1).

In order to investigate the catalytic activity of Pr@GO-NH₂ nanoparticles, the process of preparing oxime derivatives from the reaction of aromatic aldehydes with hydroxylamine was used (Figure 2). For this purpose, water solvent was added to 1 mmol of aromatic aldehyde, 1 mmol of hydroxylamine and 0.03 g of nanocatalyst, and the resulting mixture was stirred for 20-30 minutes at a temperature of about 50 degrees Celsius. The progress of the reaction was monitored by thin layer chromatography (TLC). Also, at the end of the reactions, the nanocatalyst was washed, dried and reused up to three times, and no noticeable change was observed in its catalytic activity.

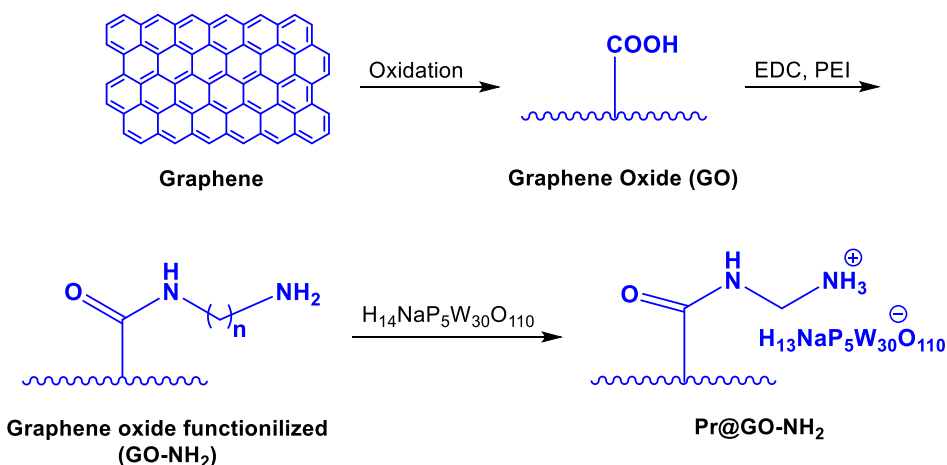


Figure 1: Synthesis steps of Preysler polyoxometalate embedded on functionalized graphene oxide nanoparticles (Pr@GO-NH₂)

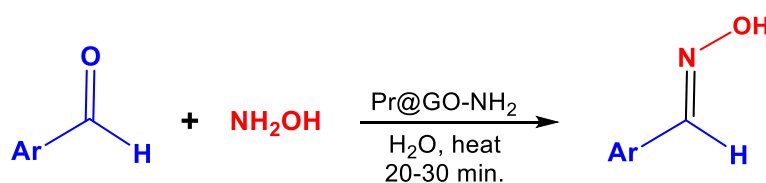


Figure 2: Synthesis of oxime derivatives in the presence of Pr@GO-NH₂ nanoparticles in the role of a new acid catalyst

Findings and Discussion

At first, graphene oxide (GO) was synthesized from graphite powder according to the reported method. Then, the obtained graphene oxide was functionalized (GO-NH₂). Next, functionalized graphene oxide was developed by Preysler. The structure of these new nanoparticles was investigated by spectral methods such as XRD, FTIR, SEM, TEM, EDX and TGA.

In order to investigate the catalytic activity of Pr@GO-NH₂ nanoparticles, the process of preparing oxime derivatives from the reaction of aromatic aldehydes with hydroxylamine was used. Based on the obtained results, the best reaction conditions are in the presence of 0.03 grams of catalyst at a temperature of 50 degrees Celsius, a time of 30 minutes, and in the presence of water as an environmentally friendly solvent. Also, after the end of the reactions, the nano catalyst was recycled, washed, dried and reused up to three times, and no significant change was observed in its catalytic activity.

Conclusion

In this research, the synthesis method of a new nanoparticle was reported using Preysler's heteropolyacid grafting on functionalized graphene oxide and the structure of nanoparticles was

confirmed through spectroscopic methods. The catalytic activity of these nanoparticles was investigated through the synthesis reaction of oxime derivatives. The proper performance of the catalyst in the green water solvent, the ability to recycle and reuse the catalyst, the possibility of performing the reaction at low temperature, the possibility of progressing the reaction in the presence of a small amount of catalyst, and the high efficiency of the obtained products, are all the advantages of using nanoparticles.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The present study had only one author.

Funding

This project was done with the financial support of Islamic Azad University of Mashhad branch and the author of the article.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Ali Javid
 Results and Data analysis: Ali Javid
 Supervision and final writing: Ali Javid

Conflicts of interest

The article has only one author and there is no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

پلی اکسومتالات پرایسلر نهش یافته بر نانو ذرات گرافن اکسید عامل دار: سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن

علی جاوید*

۱- گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

چکیده

مقدمه: نانو ذرات حاصل از گرافن اکسید (GO) در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه محققان علوم مختلف از جمله شیمی بوده‌اند. همچنین عامل‌دار نمودن گرافن اکسید می‌تواند سبب بهبود خواص کاربردی آن شود. در شیمی صنعتی، یکی از مهم‌ترین کاربردهای گرافن اکسید عامل دار شده استفاده از آن به عنوان کاتالیزور است.

روش: در این پروژه پس از تهیه نانوذرات گرافن اکسید، آنها توسط پلی آمین عامل‌دار ($GO-NH_2$) و در ادامه به وسیله هتروپولی اسید پرایسلر نهش داده شدند ($Pr@GO-NH_2$). پرایسلر یکی از انواع کلاسترهای پلی اکسومتالات است که دارای ویژگی‌های منحصر به فردی است و به دلیل داشتن تعداد زیادی پروتون اسیدی، از آن به عنوان کاتالیزور اسید لویس استفاده می‌شود. ساختار این نانوذرات جدید به وسیله روش‌های طیفی مانند پراش اشعه ایکس، طیف سنج مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز توزین حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین پس از تهیه $Pr@GO-NH_2$ ، میزان فعالیت کاتالیستی آن در واکنش تهیه اکسیم از آلدهید و هیدروکسیل آمین سنجیده شد.

یافته‌ها: با استفاده از روش‌های طیفی نام برده و مقایسه برخی از طیف‌های $GO-NH_2$ با $Pr@GO-NH_2$ ، ساختار نانوذرات $Pr@GO-NH_2$ شناسایی و تایید گردید. همچنین تهیه اکسیم در حضور GO و NH_2 ، ساختار نانوذرات $Pr@GO-NH_2$ شناسایی و تایید گردید. همچنین تهیه اکسیم در حضور این نانوذرات مؤید فعالیت کاتالیستی بالای آن بود. براساس نتایج به دست آمده، این واکنش در حضور مقدار 0.03 گرم از کاتالیزور در دمای 50 درجه سانتی گراد، زمان 30 دقیقه و در حضور آب به عنوان حلال سازگار با محیط زیست انجام شد.

نتیجه‌گیری: امکان استفاده از حلال سبز آب، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزور، انجام واکنش در دمای پایین، نیاز به مقدار کم کاتالیزور برای پیشرفت واکنش و راندمان بالای محصولات به دست آمده، همگی از مزایای استفاده از نانوذرات $Pr@GO-NH_2$ در نقش کاتالیزور اسیدی می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۰۴

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۰۳/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۷

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33116.2034](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33116.2034)

واژه‌های کلیدی:

نانوذره، گرافن اکسید، پلی اکسومتالات، پرایسلر، اکسیم.

* نویسنده مسئول: علی جاوید

نشانی: گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران.

تلفن: ۰۹۱۵۵۱۹۴۵۳۴

پست الکترونیکی: alijavids@yahoo.com

مقدمه

اکسیمها از خانواده ترکیبات آلی با ساختار کلی ایمین ($C=N$) هستند که می توان از آنها مواد دیگری را تهیه نمود. برای مثال اکسیمها یک حدواسط در تولید صنعتی کاپرولاکتام هستند که پیش ماده تهیه پلیمر معروفی به نام نایلون ۶ (پلی کاپرولاکتام) است [۱]. در سالهای اخیر برای مشتقات اکسیم، خواص دارویی نیز مشاهده شده است. برای مثال، گروهی از اکسیمهای استروئیدی از خود اثرات ضد سرطانی نشان داده اند [۲]. یا سفالوسپورین های مبتنی بر اکسیم از گروه داروهای آنتی بیوتیک هستند که به طور گسترده برای مقابله با انواع مختلفی از عفونت های باکتریایی مورد استفاده قرار می گیرند [۳]. به تازگی از اکسیمها به عنوان لیگاند در جداسازی فلزات از سبابها نیز استفاده شده است [۴].

مهم ترین روش تهیه اکسیمها، واکنش تراکمی آلدئیدها یا کتون ها با هیدروکسیل آمین است. عموماً این واکنش توسط اسیدهای برونشده یا اسیدهای لوئیس کاتالیست می شوند. برخی از کاتالیزورهایی که به این منظور استفاده شده اند عبارتند از اکسید بیسموت [۵]، اکسید کلسیم [۶]، اکسید تیتانیوم [۷]، پلی اکسومتالات ها [۸]، مایعات یونی [۹]، و مس نهش یافته بر سیلیکا [۱۰]. روش هایی که بیان شدند، در کنار مزایا، دارای معایبی نیز هستند؛ از جمله استفاده از حلال های آلی، زمان های طولانی، بهره عمل پایین، استفاده از کاتالیزورهای زیست-ناسازگار، عدم امکان بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزور، و انجام واکنش در دماهای بالا.

پلی اکسومتالاتها (یا پلی اکسی آنیون ها) گروه بزرگی از کلاسترهای معدنی هستند که ویژگی مهم آنها داشتن پیوندهای فلز-اکسیژن است. یک پلی اکسومتالات کلاسیک شامل اتم های اکسیژن، اتم های هیدروژن، و اتم هایی از حداقل دو عنصر دیگر با حالات اکسیداسیونی مثبت است. این کمپلکس ها عموماً در شرایط ترمودینامیکی، پایداری نسبی بالایی از خود نشان می دهند [۱۱]. در دو دهه اخیر از پلی اکسومتالاتها کاربردهای متنوعی را در پزشکی، شیمی دارویی، صنعت، نانومواد و بیوشیمی مشاهده شده است و هر روزه نیز بر تنوع کاربردی آن ها افزوده می شود. یکی از مهم ترین کاربردهای پلی اکسومتالات ها و مشتقات شان، استفاده از آنها در نقش کاتالیزور بوده است. اسید این ترکیبات به هتروپولی اسیدها معروف اند. شاید بتوان گفت یکی از موارد مصرف فراوان هتروپولی اسیدها، استفاده مستقیم یا استفاده از آنها در ترکیب با مواد دیگر، به عنوان کاتالیزور است؛ به ویژه در واکنش هایی که نیازمند حضور یک اسید لوئیس هستند [۱۲].

یکی از انواع پلی اکسومتالات ها، پرایسلر $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ است که هتروپولی اسید آن $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ دارای ویژگی های مهمی است همچون پایداری زیاد در محدوده pH صفر تا دوازده، عدم حساسیت نسبت به آب، پایداری گرمایی بالا، داشتن سطح فعال کاتالیستی بالا و داشتن تعداد زیادی پروتون های اسیدی. تاجایی که قدرت اسیدی پرایسلر در حد اسیدهای معدنی قوی همچون اسیدکلریدریک، اسید سولفوریک و اسیدفسفوریک است، اما بدون ایجاد خطرات و آلودگی های آن اسیدهای مایع [۱۳]. مجموعه این خواص سبب تمایز پلی اکسومتالات/هتروپولی اسید پرایسلر نسبت به دیگر ساختارهای این گروه از کلاسترهای معدنی شده است و مسلماً انتخاب آن به عنوان کاتالیزور جهت انجام این پروژه تحقیقاتی نیز با توجه به همین ویژگی - ها بوده است. البته شایان ذکر است که هتروپولی اسید پرایسلر در برخی

حلالها حل شده، به عنوان کاتالیزور هموزن عمل می کند که همین سبب دشوار شدن مراحل جداسازی و خالص سازی محصول در پایان واکنش می - گردد و همچنین، امکان جداسازی کاتالیزور در انتهای فرایند و استفاده مجدد از آن را منتفی می نماید [۱۴]. اما چنان چه بتوان پرایسلر را روی یک بستر جامد مناسب نهش داد، می توان آن را از کاتالیزوری هموزن به هتروژن تبدیل نمود. در این صورت، پرایسلر نهش یافته در پایان واکنش قابل بازیافت و استفاده مجدد طی چند مرحله است که این باعث می گردد نه تنها مراحل جداسازی و خالص سازی محصول واکنش بسیار راحت تر گردد، بلکه به دلیل امکان بازیافت و استفاده چندین باره از کاتالیزور، آن را از نظر سازگاری با محیط زیست و همچنین مسائل اقتصادی نسبت به کاتالیزورهای دیگر متمایز می سازد.

در سال های اخیر مطالعات بیشماری در زمینه ی سنتز نانوذرات و کاربرد آنها در زمینه های پزشکی، کشاورزی، الکترونیک، آرایشی و بهداشتی انجام گرفته است [۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۱۸]. در بین نانوذرات مختلف، گرافن اکسید (GO) یکی از پرمصرف ترین ها می باشد که بیش از ۱۵۰ سال از کشف آن می گذرد [۱۹] و برای آن کاربردهای مفید و متنوعی در پزشکی [۲۰]، الکترونیک و مکانیک [۲۱]، کشاورزی و دامپروری [۲۲]، ترکیبات دارویی [۲۳] و همچنین به عنوان کاتالیزور [۲۴، ۲۵ و ۲۶] ارائه شده است. همچنین در دهه اخیر مقالات زیادی در زمینه ی استفاده از گرافن اکسید به عنوان یک بستر مناسب برای نهش فلزات و یا ترکیبات فلزی جهت ساخت نانومواد با خصوصیات مختلف همچون ویژگی کاتالیستی گزارش شده است؛ مانند $CuO-GO$ [۲۷]، $ZnO-GO$ [۲۸]، $Zn/Co-GO$ [۲۹]، $HPA-GO$ [۳۰]. در گزارش های جدید، با تغییر گروه عاملی کربوکسیلیک اسید گرافن اکسید به گروه های عاملی دیگر، پیشرفت های خوبی در تهیه نانومواد با ویژگی کاتالیستی حاصل شده است. یکی از این گروه های عاملی، گروه آمید (AMGO) است که به این منظور کاتالیزورهایی همچون $AMGO-Fe_3O_4$ [۳۱]، $Co@RGO-NH_2$ [۲۵]، $AgNPs@GO-NH_2$ [۳۲]، $Pd@GO-NH_2$ [۳۳] تهیه و در واکنش های آلی به عنوان تسهیل گر از آن ها استفاده شده است.

با توجه به این که در دهه اخیر بهینه کردن خواص پلی اکسومتالاتها از جمله پرایسلر مورد توجه دانشمندان بوده است، در ادامه کارهای تحقیقاتی در زمینه کاتالیزورها و نانوکاتالیزورها [۱۳، ۳۴، ۳۵ و ۳۶]، در این مقاله روش سنتز یک نانو کاتالیزور جدید از گرافن اکسید عامل دار شده با پلی آمین ($GO-NH_2$) که با هتروپولی اسید پرایسلر نهش یافته ($Pr@GO-NH_2$)، گزارش و ساختار آن توسط روش های طیف سنجی تایید شده است. در ادامه، فعالیت کاتالیزوری این نانوذره در واکنش تولید اکسیم از آلدئیدهای آروماتیک و هیدروکسیل آمین مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

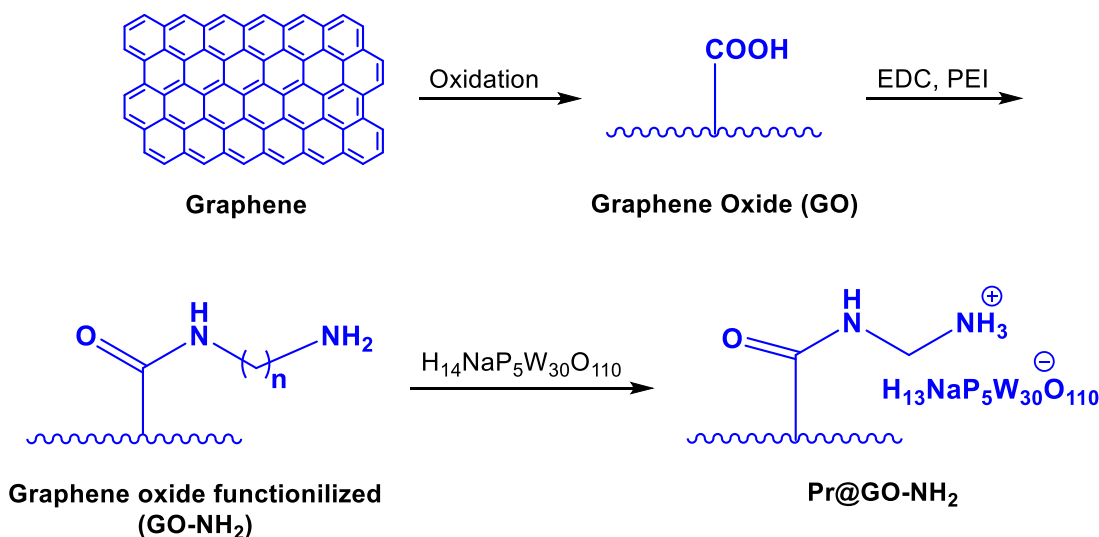
مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

در این پروژه کلیه مواد شیمیایی و حلال های به کار رفته از محصولاتی با درجه خلوص بالا از شرکت های فلوکا یا مرک تأمین شدند. به منظور شناسایی ساختار نانوذره، طیف سنجی پراش اشعه X (XRD) از دستگاه فیلیپس با لامپ مس، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از دستگاه زایس مدل LEO 912AB، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از دستگاه

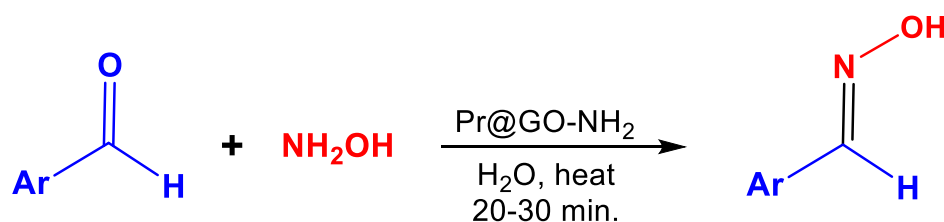
دمای ۵۰-۴۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. پس از این مدت رسوب حاصل صاف، توسط تولوئن شسته، و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد (شکل ۱). ساختار نانوذره به دست آمده توسط روش-های طیف سنجی تایید گردید.

تهیه اکسیم در حضور نانوذرات Pr@GO-NH₂ در نقش کاتالیزور اسیدی

به منظور بررسی فعالیت کاتالیستی نانوذرات Pr@GO-NH₂، از فرایند تهیه مشتقات اکسیم از واکنش آلدهیدهای آروماتیک با هیدروکسیل آمین استفاده شد (شکل ۲). به این منظور به ۱ میلی مول آلدهید آروماتیک، یک میلی مول هیدروکسیل آمین و ۰/۰۳ گرم نانوکاتالیزور، حلال آب افزوده، مخلوط حاصل به مدت ۳۰-۲۰ دقیقه در دمای حدود ۵۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. میزان پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) کنترل گردید. برای تعیین راندمان واکنش، معادل مولی وزن اکسیم به دست آمده با مقدار مول آلدهید به کار رفته سنجیده و به درصد (%) بیان گردید. همچنین نانوکاتالیزور در پایان واکنش‌ها پس از بازیافت، شسته، خشک و تا سه مرتبه از آن استفاده مجدد شد که در میزان فعالیت کاتالیزوری آن تغییر محسوسی مشاهده نگردید.



شکل ۱- مراحل سنتز پلی اکسومتالات پرایسلر نهش یافته بر نانو ذرات گرافن اکسید عامل دار (Pr@GO-NH₂)



شکل ۲- سنتز مشتقاتی از اکسیم در حضور نانوذرات Pr@GO-NH₂ در نقش کاتالیزور اسیدی جدید

Benzaldehyde Oxime: yellow solid; Yield 82%; m.p. 33-35 °C; ¹H NMR spectrum (300 MHz,

فیلیپس مدل X130، طیف سنج مادون قرمز (FTIR) از دستگاه Bruker مدل 470، و آنالیز توزین حرارتی (TGA) از دستگاه NETZSC استفاده شد. همچنین تعیین نقاط ذوب اکسیم، توسط دستگاه Electrothermal مدل 9100 انجام شد.

روش تهیه ی گرافن اکسید عامل دار (GO-NH₂)

در ابتدا گرافن اکسید (GO) از پودر گرافیت مطابق با روش گزارش شده سنتز شد [۲۷]. سپس گرافن اکسید به دست آمده در حضور ۱- اتیل-۳-دی متیل آمینو پروپیل) کربو دی ایمید هیدروکلراید (EDC) و پلی اتیلن ایمین (PEI) به مدت یک ساعت در معرض امواج التراسونیک قرار گرفت و در ادامه این مخلوط به مدت ۴۸ ساعت رفلکس و رسوب حاصل (GO-NH₂) توسط سانتریفیوژ جداسازی شد [۳۸].

روش تهیه ی نانوذرات Pr@GO-NH₂

به منظور نهش دادن هتروپولی اسید پرایسلر (H₁₄NaP₅W₃₀O₁₁₀) بر روی نانو ساختار GO-NH₂، به یک بالن ۵۰ میلی لیتر، مقدار ۰/۳ گرم گرافن اکسید عامل دار شده (GO-NH₂)، ۰/۲ گرم هتروپولی اسید پرایسلر و ۱۰ میلی لیتر حلال تولوئن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در معرض امواج اولتراسونیک قرار گرفت و در ادامه، به مدت ۲۴ ساعت در

جهت تأیید انجام واکنش، طیف HNMR و IR بعضی مشتقات سنتز شده اکسیم گرفته شدند که اطلاعات طیفی آن ها در ادامه آمده اند:

بحث و نتایج

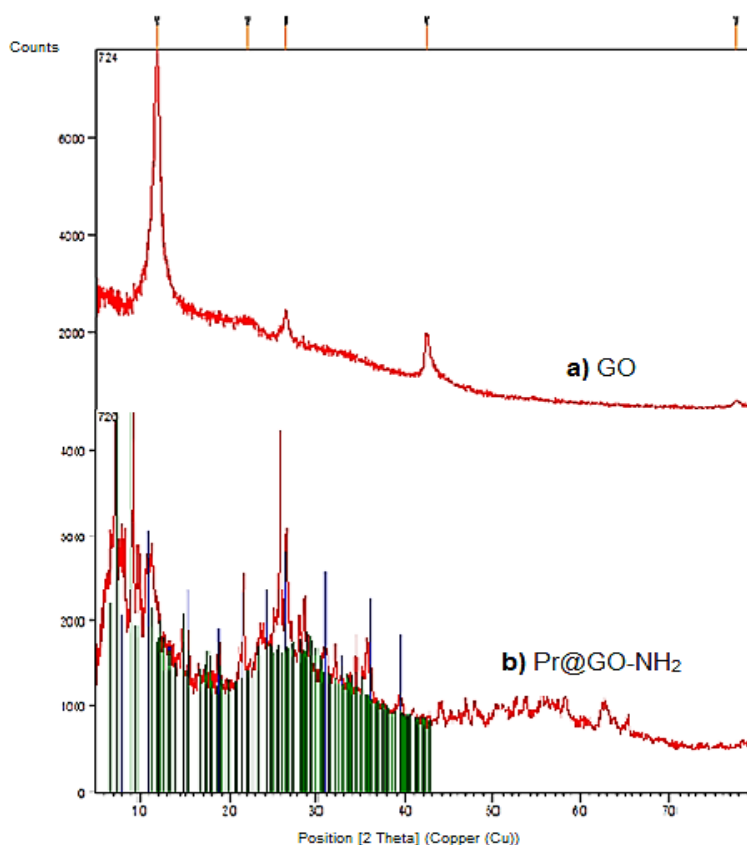
ساختار نانوذرات سنتز شده توسط روش‌های طیف سنجی تایید شد، که در ادامه تفسیر آنها ارائه می‌گردد. پراش پرتو ایکس (XRD) در تشخیص ساختار بلوری و تعیین ویژگی‌هایی چون هندسه شبکه کریستال، اندازه کریستال‌ها، و ثابت شبکه کریستالی کاربرد دارد. مواد مختلف به دلیل چیدمان و نظم‌های متفاوت اتمی دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. می‌دانیم که در این طیف، چنانچه نمونه حاوی فازهای مختلفی باشد، الگوی پراش شامل ترکیبی از طیف همه فازها است.

در شکل ۳، طیف XRD نانوذرات گرافن اکسید و Pr@GO-NH₂ نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌گردد، پیک‌های مرجع مربوط به گرافن اکسید، با اندکی جا به جایی (که معمولاً قابل اغماض است) در طیف Pr@GO-NH₂ نیز مشاهده می‌شوند؛ و پیک‌های جدید مربوط به هتروپلی‌اسید پرایسلر می‌باشند که الگوی پراش آن تعیین شده است [۱۴]، [۳۴]. البته در این جا چون هدف، تعیین ساختار بلوری ماده نمی‌باشد، از انجام محاسبات مربوط به معادله براگ صرف نظر شده است.

CDCl₃): δ , ppm: 9.85 (s, 1H, OH), 8.15 (s, 1H, CH), 7.70-7.42 (m, 5H, ArH); IR spectrum, ν_{\max} , cm⁻¹: 3136, 3046, 1622, 1406, 690.

4-Chlorobenzaldehyde Oxime: yellow solid; Yield 88%; m.p. 101-103 °C; ¹H NMR spectrum (300 MHz, CDCl₃): δ , ppm: 9.90 (s, 1H, OH), 8.18 (s, 1H, CH), 7.58 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, ArH), 7.40 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, ArH); IR spectrum, ν_{\max} , cm⁻¹: 3298, 3126, 1609, 1433, 972, 691.

4-Methoxybenzaldehyde Oxime: orange solid; Yield 87%; m.p. 134-136 °C; ¹H NMR spectrum (300 MHz, CDCl₃): δ , ppm: 9.90 (s, 1H, OH), 8.20 (s, 1H, CH), 7.60 (d, 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.10 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, ArH), 3.80 (s, 3H, OCH₃); IR spectrum, ν_{\max} , cm⁻¹: 3201, 3135, 1619, 1429, 960, 681.



شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات (a) گرافن اکسید، (b) Pr@GO-NH₂

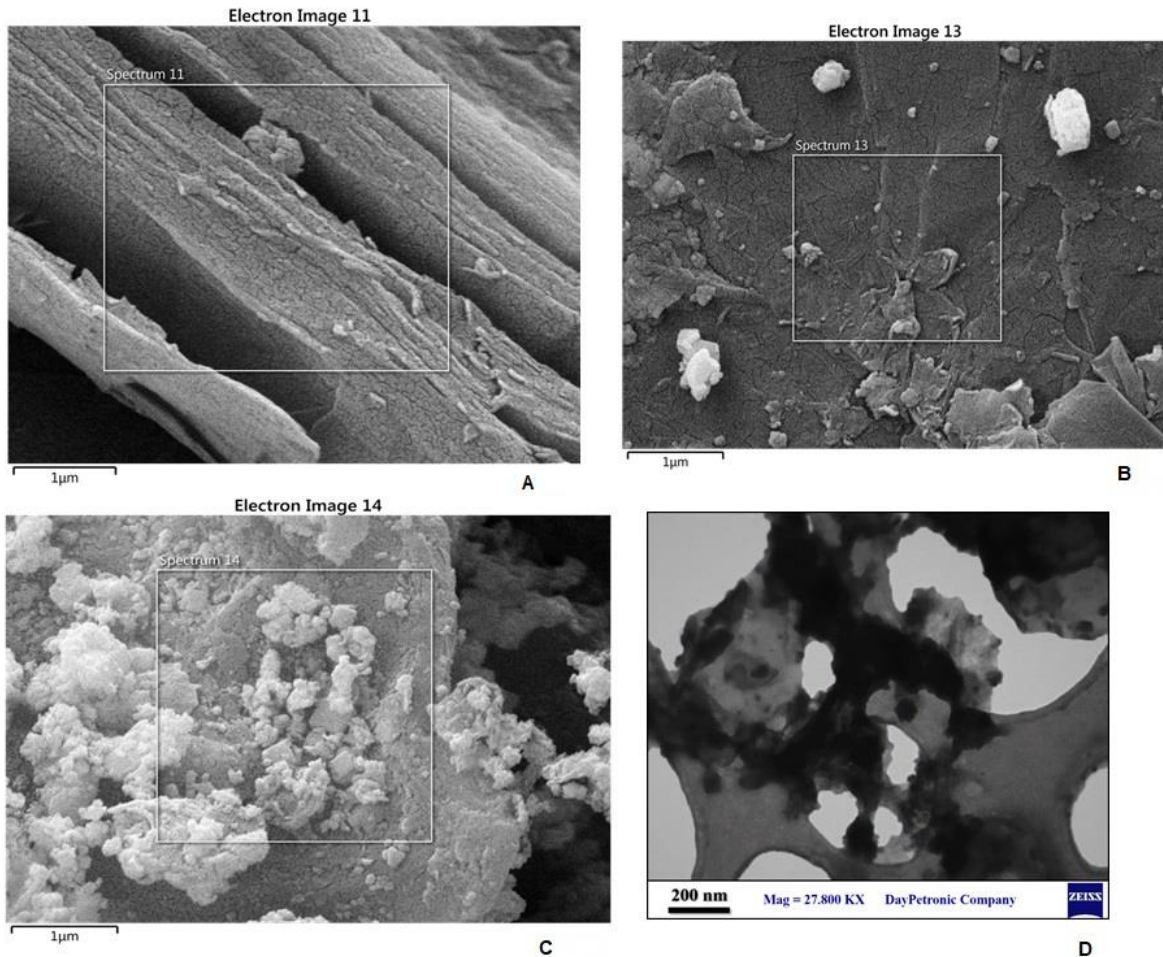
از ساختار عامل دار شده اکسید گرافن را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود گروه عاملی آمین به صورت یکنواخت در سطح گرافن پخش شده و سطح صاف و همواری را به وجود آورده است. شکل C مورفولوژی زبر و غیر هموارتری را نشان می‌دهد. در حالی که صفحات اکسید گرافن همچنان

مورفولوژی و خصوصیات ساختاری نانوذرات جدید سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. بررسی مورفولوژی تصویر A نمایانگر ساختار صفحات اکسید گرافنی لاملای^۱ یکنواخت و یکپارچه می‌باشد که نشانه‌هایی از فشار به صورت ترک و شیار بر سطح آن مشاهده می‌شود. تصویر B سطح مقطعی

¹- Lamella

ساختار و میکروتوپوگرافی کاتالیست توسط TEM مورد بررسی قرار گرفت. نواحی تیره در تصویر D نمایانگر گروه های پلی آمیدی قرار گرفته بر پوسته های (flake) چندلایه ای اکسید گرافنی می باشد.

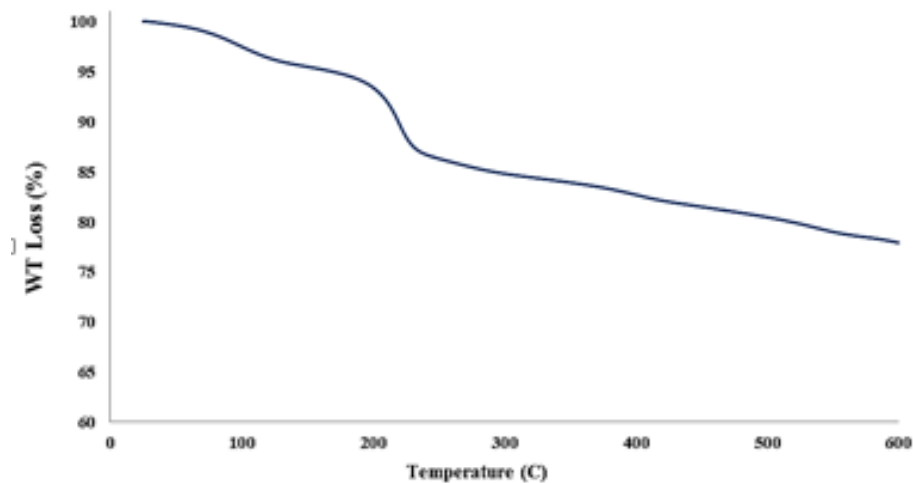
قابل مشاهده هستند. آگلومره شدن ذرات پرایسلر و همچنین نیروی پیوندی سبب می شود که ماتریس اکسید گرافن عامل دار شده تضعیف شود که همان گونه که مشاهده می شود باعث تغییر مورفولوژی ساختار شده است.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی، A: تصویر SEM نانو ذرات گرافن اکسید؛ B: تصویر SEM گرافن اکسید عامل دار؛ C: تصویر SEM نانو ذرات Pr@GO-NH₂؛ D: تصویر TEM نانو ذرات Pr@GO-NH₂

وزن دیگر در دمای حدود ۲۰۰ درجه ی سانتی گراد مربوط به تجزیه شدن پلی آمید می باشد (حدود ۱۰٪).

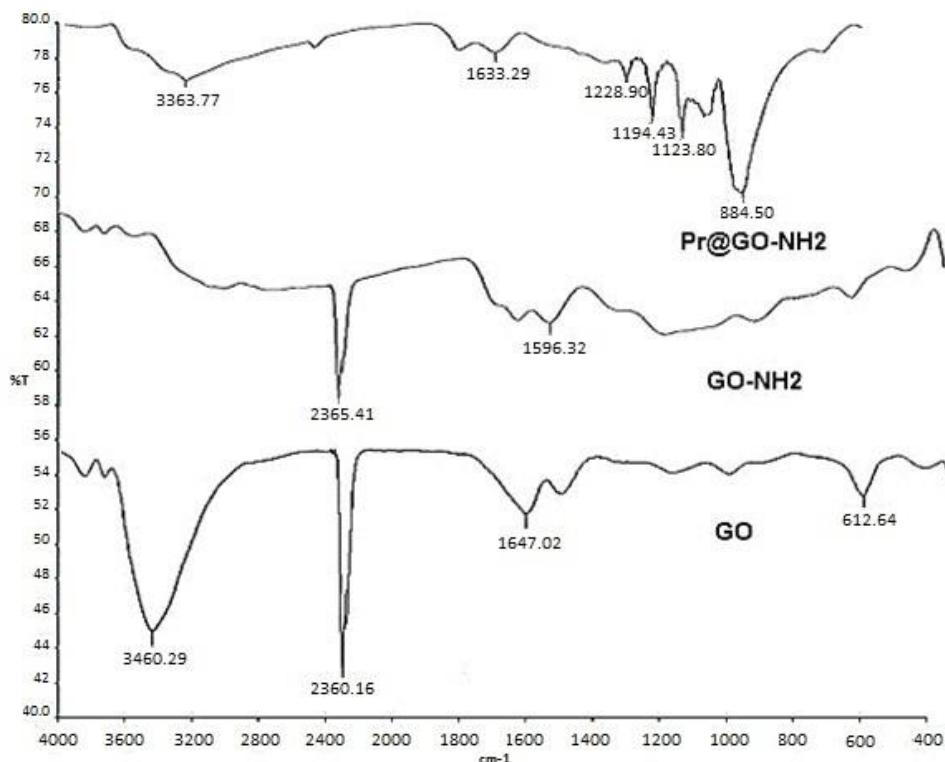
بررسی نمودار آنالیز توزین حرارتی TGA، چندین مرحله تغییر وزن در دماهای متفاوت را نشان می دهد (شکل ۵). کاهش وزن در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد مربوط به از حذف مولکول آب است (۵٪). کاهش



شکل ۵- نمودار TGA نانو ذرات Pr@GO-NH₂

۲۳۶۰ مربوط به پیوندهای C-H در ساختار گرافن می باشد. در طیف گرافن اکسید عامل دار شده با پلی آمین، حذف فرکانس ناحیه ی جذبی OH اسیدی، تأییدی بر تشکیل پلی آمید است. پیک های جدید در طیف FTIR مربوط به نانوذرات Pr@GO-NH₂ به خوبی نهش هتروپلی اسید پرایسلر بر روی گرافن اکسید عامل دار را نشان می دهد.

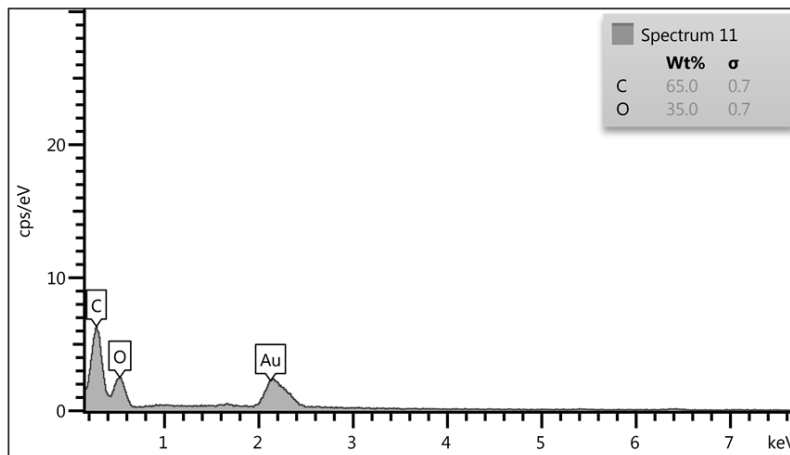
طیف های مادون قرمز (FTIR) برای سه ساختار گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید عامل دار (GO-NH₂) و نانوذرات (Pr@GO-NH₂) در شکل ۶ آورده شده است. در طیف گرافن اکسید، گروه عاملی اسید کربوکسیلیک به خوبی نمایان است. فرکانس های جذبی در ناحیه ی cm⁻¹ ۱۶۴۷ و ۳۴۶۰ به ترتیب مربوط به گروه کربونیل (C=O) و هیدروکسیل اسیدی (OH) می باشند. فرکانس جذبی در ناحیه ی cm⁻¹



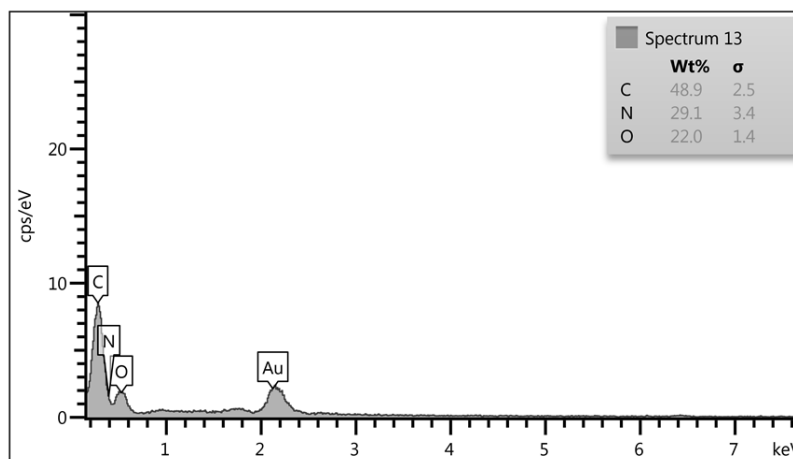
شکل ۶- طیف های مقایسه ای FTIR مربوط به ساختارهای تشکیل دهنده ی نانوذرات

بیشتری از آن عنصر در نمونه مشاهده می شود. چنان چه در شکل ۷ مشاهده می گردد، تفاوت عنصری طیف های a، b و c که به ترتیب به گرافن اکسید، گرافن اکسید عامل دار و پرایسلر نهش یافته بر گرافن اکسید عامل دار مربوط می شوند، گویای تشکیل مرحله به مرحله نانو ذرات Pr@GO-NH₂ از گرافن اکسید می باشد.

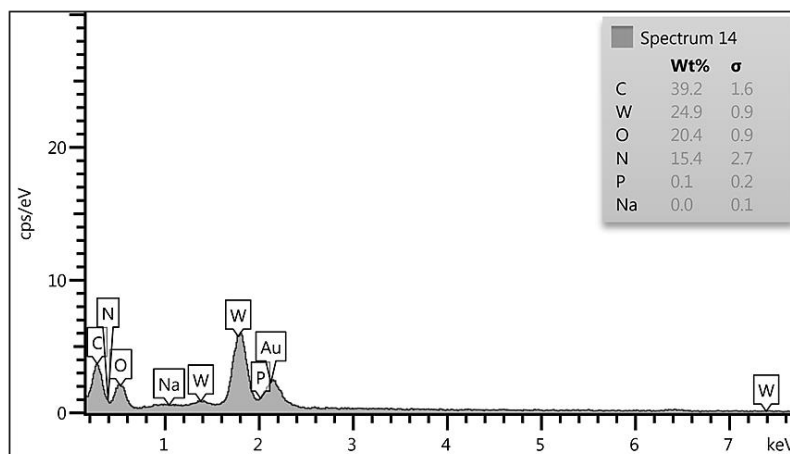
طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) روشی است برای آنالیز عنصری ساختار ترکیب مورد نظر که در واقع مکمل میکروسکوپ الکترونی روشی SEM است و توسط این دستگاه انجام می شود. این طیف سنجی روشی است برای تخمین میزان غلظت عناصری که می دانیم در نمونه وجود دارند. هر چه پیک مشاهده شده برای عنصر در نمودار بالاتر باشد، غلظت



(a)



(b)



(c)

شکل ۷- طیف EDX (a) گرافن اکسید، (b) گرافن اکسید عامل دار و (c) پرایسلر نهش یافته بر گرافن اکسید عامل دار (Pr@GO- NH_2)

مختلف از کاتالیزور در دماهای مختلف و در حضور حلال- های متفاوت وارد واکنش شدند. نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

جهت بهینه نمودن شرایط انجام واکنش تهیه اکسیم، واکنش ۴-کلروبنزالدهید با هیدروکسیل آمین برای تولید اکسیم انتخاب گردید. به این منظور ۱ میلی مول ۴-کلرو بنزالدهید و ۱ میلی مول هیدروکسیل آمین در حضور مقادیر

در ادامه، تأثیر کاتالیزور و نوع آن در این کار و سایر روش های گزارش شده بررسی گردید (جدول ۲). چنان چه ملاحظه می گردد، واکنش در صورت عدم استفاده از کاتالیزور Pr@GO-NH₂ بهره عمل بسیار کم تری دارد (جدول ۲؛ ردیف ۱). همچنین، هر چند در صورت استفاده از هتروپلی اسید پرایسلر به تنهایی نیز واکنش انجام می گردد، اما در صورت استفاده از این نانوکاتالیزور، مقدار محصول به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد (جدول ۲؛ ردیف ۲). همچنین چنان چه ملاحظه می گردد، استفاده از نانوکاتالیزور Pr@GO-NH₂ نسبت به سایر روش ها مزیت هایی دارد از قبیل زمان کوتاه تر، عدم استفاده از حلال های آلی، راندمان بالاتر، شرایط انجام راحت تر، و امکان بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزور.

بر اساس نتایج به دست آمده، بهترین شرایط انجام واکنش در حضور مقدار ۰/۰۳ گرم از کاتالیزور در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، زمان ۳۰ دقیقه و در حضور آب به عنوان حلال سازگار با محیط زیست می باشد (جدول ۱؛ ردیف ۴). مقدار کمتر کاتالیزور سبب افت بهره عمل (جدول ۱؛ ردیف ۲) می شود و مقدار بیشتر کاتالیزور تقریباً بی تأثیر است (جدول ۱؛ ردیف ۸). با بررسی تأثیر دما نیز مشخص گردید دمای کمتر از ۵۰ درجه، باعث افت بهره عمل (جدول ۱؛ ردیف ۶) شده، و دماهای بالاتر با افزایش قابل توجه محصول همراه نخواهند بود (جدول ۱؛ ردیف ۷). همچنین در همین شرایط، چندین حلال متداول دیگر نیز استفاده شدند که هیچ یک، بهره عمل حلال آب را نداشتند (جدول ۱؛ ردیف های ۹-۱۲).

جدول ۱- بهینه سازی شرایط واکنش در حضور نانوذرات Pr@GO-NH₂ در نقش کاتالیزور اسیدی^۱

ردیف	مقدار کاتالیزور (gr)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	حلال	راندمان (%)
۱	۰/۰۱	۶۰	۵۰	آب	۳۰
۲	۰/۰۲	۶۰	۵۰	آب	۶۱
۳	۰/۰۳	۶۰	۵۰	آب	۸۹
۴	۰/۰۳	۳۰	۵۰	آب	۸۸
۵	۰/۰۳	۲۰	۵۰	آب	۷۵
۶	۰/۰۳	۳۰	۲۵	آب	۵۴
۷	۰/۰۳	۳۰	۸۰	آب	۸۷
۸	۰/۰۵	۳۰	۵۰	آب	۸۸
۹	۰/۰۳	۳۰	۵۰	کلروفرم	ناچیز
۱۰	۰/۰۳	۳۰	۵۰	استونیتریل	۳۲
۱۱	۰/۰۳	۳۰	۵۰	اتانول	۴۹
۱۲	۰/۰۳	۳۰	۵۰	اتیل استات	۳۵

^۱ واکنش ۱ میلی مول ۴-کلرو بنزالدهید با ۱ میلی مول هیدروکسیل آمین در حضور مقادیر مختلف از کاتالیزور در دماهای مختلف و در حضور حلال های متفاوت

جدول ۲- بررسی تأثیر نوع کاتالیزور و شرایط انجام واکنش^۱

ردیف	کاتالیزور	شرایط انجام واکنش	زمان انجام واکنش	راندمان (%)	مرجع
۱	—	حلال آب/ ۵۰ درجه سانتی گراد	۳۰ دقیقه	۲۷	
۲	پرایسلر	حلال آب/ ۵۰ درجه سانتی گراد	۳۰ دقیقه	۶۶	پروژه حاضر
۳	Pr@GO-NH ₂	حلال آب/ ۵۰ درجه سانتی گراد	۳۰ دقیقه	۸۸	پروژه حاضر
۴	Cu-SiO ₂	حلال اتانول/ دمای اتاق	۳ ساعت	۹۲	[۱۰]
۵	Bi ₂ O ₃	بدون حلال/ دمای اتاق	۲ ساعت	۹۶	[۵]
۶	CaO	بدون حلال / ۱۳۰ درجه سانتی گراد	۱ دقیقه	۸۰	[۶]
۷	پلی اکسومتالات	بدون حلال / ۱۰۰ درجه سانتی گراد	۴۰ دقیقه	۸۵	[۸]

^۱ واکنش ۱ میلی مول ۴-کلرو بنزالدهید با ۱ میلی مول هیدروکسیل آمین در حضور انواع کاتالیزور و شرایط مختلف.

این پروژه به دلیل استفاده از آلدئیدهای آروماتیک، منظور از Ar در جدول ۳، ترکیبات آروماتیک دارای استخلاف های مختلف هستند.

در نهایت و پس از تعیین شرایط بهینه برای فرایند، دیگر مشتقات اکسیم از واکنش آلدئیدهای مختلف با هیدروکسیل آمین سنتز شدند (جدول ۳). در

مولکول آب و تشکیل پیوند $C=N$ (ایجاد محصول نهایی اکسیم) کمک نماید. مکانیسم پیشنهاد شده در شکل ۸ ارائه شده است.

نتیجه گیری

در این تحقیق، روش سنتز یک نانوذره جدید با استفاده از نهش هتروپلی اسید پرایسلر بر روی گرافن اکسید عامل دار گزارش شد. ساختار نانوذرات از طریق روش‌های طیف سنجی تایید گردید. فعالیت کاتالیزوری این نانوذرات از طریق واکنش سنتز مشتقاتی از اکسیم بررسی شد. عملکرد مناسب کاتالیزور در حلال سبز آب، قابلیت بازیافت و امکان استفاده مجدد از کاتالیزور، امکان انجام واکنش در دمای پایین، امکان پیشرفت واکنش در حضور مقدار کم کاتالیزور و راندمان بالای محصولات به دست آمده، همگی از مزایای استفاده از نانوذرات $Pr@GO-NH_2$ می باشد.

حامی مالی

این پروژه با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد و نویسنده مقاله انجام شده است.

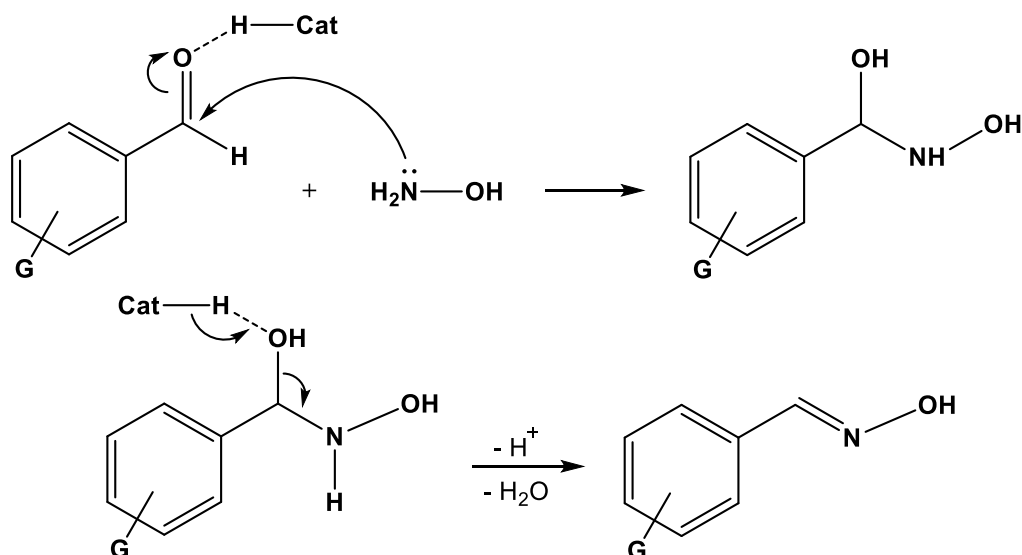
لازم به ذکر است عموماً تحقیق‌های انجام شده در تهیه اکسیم‌ها، با استفاده از آلدهیدهای آروماتیک انجام شده اند که دلایل مختلفی دارند از جمله کاربرد بیشتر اکسیم‌های آروماتیک و نیز سهولت تهیه آن‌ها نسبت به سایر آلدهیدهای اکسیم‌ها. به همین دلایل، در این تحقیق نیز برای تهیه اکسیم‌ها با استفاده از نانوکاتالیزور $Pr@GO-NH_2$ ، از آلدهیدهای آروماتیک استفاده گردید. البته برای اطمینان از واکنش سایر آلدهیدهای اکسیم‌ها، فقط یک تست با استفاده از استالدهید در همین شرایط انجام شد که جواب قابل قبولی داشت (راندمان واکنش بیش از ۷۵ درصد بود).

مشابه بسیاری از واکنش‌های افزایشی نوکلئوفیلی در آلدهیدها و کتون‌ها که توسط کاتالیزورهای اسیدی تسهیل می شوند، در این واکنش نیز پیش بینی می شود ابتدا مولکول آلدهید توسط نانوذرات $Pr@GO-NH_2$ که نقش کاتالیزور اسیدی دارند پروتونه شده، برای حمله نوکلئوفیل نیتروژن (مولکول هیدروکسل آمین) آماده می شود (کاهش انرژی فعال سازی و افزایش سرعت واکنش). در ادامه کاتالیزور اسیدی مجدد می تواند به حذف

جدول ۳- تهیه مشتقات اکسیم در حضور نانوذرات $Pr@GO-NH_2$ در نقش کاتالیزور اسیدی^۱

ردیف	Ar	راندمان (%)	نقطه ذوب (°C) (به دست آمده)	نقطه ذوب (°C) (گزارش شده [۲۷، ۲۸])
۱	Ph	۸۲	۳۳-۳۵	۳۲-۳۴
۲	4-ClPh	۸۸	۱۰۱-۱۰۳	۱۰۴-۱۰۶
۳	2-ClPh	۸۶	۷۸-۸۰	۷۵-۷۷
۴	4-BrPh	۸۵	۱۰۳-۱۰۵	۱۰۲-۱۰۴
۵	4-NO ₂ Ph	۹۱	۱۲۶-۱۲۸	۱۳۰-۱۳۲
۶	3-NO ₂ Ph	۸۴	۱۲۱-۱۲۳	۱۱۹-۱۲۱
۷	4-OHPh	۸۳	۷۵-۷۷	۷۴-۷۶
۸	4-OMePh	۸۷	۱۳۴-۱۳۶	۱۳۱-۱۳۳
۹	4-MePh	۹۳	۷۲-۷۴	۷۳-۷۵

^۱ واکنش ۱ میلی مول آلدهید آروماتیک با ۱ میلی مول هیدروکسیل آمین در حضور ۰/۰۳ گرم کاتالیزور در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، در حضور حلال آب و ۲۰-۳۰ دقیقه زمان.



شکل ۸- مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات اکسیم در حضور نانوذرات Pr@GO-NH₂ در نقش کاتالیزور اسیدی

References

1. E. Rubin, "Synthetic Socialism: Plastics and Dictatorship in the German Democratic Republic", The University of North Carolina Press, 2014.
2. C. Canario, S. Silvestre, A. Falcao, G. Alves, "Steroidal Oximes: Useful Compounds with Antitumor Activities", *Current Medicinal Chemistry*, vol. 25(6), pp. 660-686, 2018. doi.org/10.2174/09298673246661710031154003.
3. J.D. Campagna, M.C. Bond, E. Schabelman, B.D. Hayes, "The use of cephalosporins in penicillin-allergic patients: a literature review", *Journal of Emergency Medicine*, vol. 42(5), pp. 612-620, 2012.
4. A.G. Smith, P.A. Tasker, D.J. White, "The structures of phenolic oximes and their complexes". *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 241, pp. 61-85, 2003. doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00310-7
5. L. Saikia, J.M. Baruah, A.J. Thakur, "A rapid, convenient, solvent less green approach for the synthesis of oximes using grindstone chemistry". *Organic and Medicinal Chemistry Letters*, vol. 1, pp. 12, 2011. doi.org/10.1186/2191-2858-1-12
6. H. Sharjhi, M.H. Sarvari, "A mild and versatile method for the preparation of oximes by use of calcium oxide". *Journal of Chemical Research*, vol. 1, pp. 24-25, 2000. doi.org/10.3184/030823400103165545
7. J.J. Guo, T.S. Jin, S.L. Zhang, T.S. Li "TiO₂/SO₄²⁻: an efficient and convenient catalyst for preparation of aromatic oximes". *Green Chemistry*, vol. 3, pp. 193-195, 2001. doi.org/10.1039/b102067f.
8. D. Sloboda-Rozner, R. Neumann, "Aqueous biphasic catalysis with polyoxometalates: oximation of ketones and aldehydes with aqueous ammonia and hydrogen peroxide". *Green Chemistry*, vol. 8, pp. 679-681, 2006. doi.org/10.1039/b604837d.
9. H.M. Luo, Y.Q. Li, W.J. Zheng, "A novel ionic liquid/water biphasic system for the preparation of oximes". *Chinese Chemical Letters*, vol. 16(7), pp. 906-908, 2005.
10. K. Ramanjaneyulu, P. Seshagiri Rao, T. Rambabu, K. Jayarao, Ch.B.T. Sundari Devi, B. Venkateswara Rao, "Copper supported silica promoted one-pot synthesis of aromatic oxime derivatives". *Der Pharma Chemica*, vol. 4(1), pp. 473-478, 2012.
11. I. Kozhevnikov, "Catalysts for fine chemical synthesis: catalysis by polyoxometalates", vol 2. Wiley, Chichester, 2002.
12. C. Louis, W. Baker, Diana C. Glick, "Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation". *Chemical Reviews*, vol. 98, pp. 3-49, 1998. doi.org/10.1021/cr960392l

13. A. Javid, A. Khojastehnezhad, H. Eshghi, F. Moeinpour, F.F. Bamoharram, J. Ebrahimi, "Synthesis of Pyranopyrazoles using a Magnetically Separable Modified Preyssler Heteropoly Acid". *Organic Preparations and Procedures International*, vol. 48, pp. 377-384, 2016. doi.org/10.1080/00304948.2016.1206424
14. O. Neogi, "Preyssler Polyoxometalate an Overview". *International Journal of Innovative Science and Research Technology*, vol. 8, pp. 142-160, 2023.
15. J. Ahmad, "Lipid Nanoparticles Based Cosmetics with Potential Application in Alleviating Skin Disorders" *Cosmetics*, vol. 8, pp. 84, 2021. doi.org/10.3390/cosmetics8030084
16. Y. Dang, J. Guan, "Nanoparticle-based drug delivery systems for cancer therapy". *Smart Materials in Medicine*, vol. 1, pp. 10-19, 2020. doi.org/10.1016/j.smaim.2020.04.001
17. R.F. do Nascimento, V. de Oliveira, P.B.A. Fechine, "Nanomaterials and Nanotechnology", Springer, 2021.
18. N. Sadeghpour, M. Vadi, N. Bagheri, "Efficient Removal of Omeprazole from Water Samples by Utilizing of Carbon Nanotubes as Powerful nanoadsorbent and Comprising with Graphite: Kinetic and Thermodynamic studies", *Journal of New Materials*, vol. 12 (46), pp. 1-18, 2022. doi.org/10.30495/jnm.2022.28354.1925
19. B.C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite". *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, vol. 149, pp. 249-259, 1859. doi.org/10.1098/rstl.1859.0013
20. G. Gonçalves, M. Vila, M.T. Portoles, M. Vallet-Regi, J. Gracio, "Nano-graphene oxide: a potential multifunctional platform for cancer therapy". *Advanced Healthcare Materials*, vol. 2, pp. 1072-1090, 2013. doi.org/10.1002/adhm.201300023
21. H.M. Ali, "Analysis of heat pipe-aided graphene-oxide based nanoparticle-enhanced phase change material heat sink for passive cooling of electronic components". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 146, pp. 277-286, 2021. doi.org/10.1007/s10973-020-09946-8
22. Y. Yang, R. Zhang, X. Zhang, Z. Chen, "Effects of Graphene Oxide on Plant Growth: A Review". *Plants*, vol. 11(21), pp. 2826-2838, 2022. https://doi.org/10.3390/plants11212826
23. L. Liu, Q. Ma, J. Cao, Y. Gao, S. Han, Y. Liang, T. Zhang, Y. Song, Y. Sun, "Recent progress of graphene oxide-based multifunctional nanomaterials for cancer treatment". *Cancer Nanotechnology*. Vol. 12, pp. 18-49, 2021. doi.org/10.1186/s12645-021-00087-7
24. A. Al-Nayili, M. Albdiry, "AuPd bimetallic nanoparticles supported on reduced graphene oxide nanosheets as catalysts for hydrogen generation from formic acid under ambient temperature". *New Journal of Chemistry*, vol. 45, pp. 10040, 2021. doi.org/10.1039/D1NJ01658J
25. E.M. Abd El-Monaem, M. Abd El-Latif, A.S. Eltaweil, G.M. El-Subruiti, "Cobalt Nanoparticles Supported on Reduced Amine-Functionalized Graphene Oxide for Catalytic Reduction of Nitroanilines and Organic Dyes". *Nano*, vol. 16, pp. 2150039, 2021. doi.org/10.1142/S1793292021500399
26. A. Rahman, S. Zulfiqar, A.U. Haq, I.A. Alsafari, U.Y. Qazi, M.F. Warsi, M. Shahid, "Cd-Gd-doped nickel spinel ferrite nanoparticles and their nanocomposites with reduced graphene oxide for catalysis and antibacterial activity studies". *Ceramics International*, vol. 47, pp. 9513-9521, 2021. doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.085
27. K. Ganesan, V.K. Jothi, A. Natarajan, A. Rajaram, S. Ravichandran, "Green synthesis of Copper oxide nanoparticles decorated with graphene oxide for anticancer activity and catalytic applications". *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, pp. 6802-6814, 2020. doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.033
28. B. Jain, A. Hashmi, S. Sanwaria, A.K. Singh, M.A.B.H. Susan, A. Singh, "Zinc oxide nanoparticle incorporated on graphene oxide: an efficient and stable photocatalyst for water treatment through the Fenton process". *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 3, pp. 231-242, 2020. doi.org/10.1007/s42114-020-00153-5
29. W. Yang, G. Chata, Y. Zhang, Y. Peng, J. En Lu, N. Wang, R. Mercado, J. Li, S. Chen, "Graphene oxide-supported zinc cobalt oxides as effective cathode catalysts for microbial fuel cell: High catalytic activity and inhibition of biofilm

- formation". *Nano Energy*, vol. 57, pp. 811-819, 2019. doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.089
30. A. Khodadadi Dizaji, H.R. Mortaheb, B. Mokhtarani, "Extractive-Catalytic Oxidative Desulfurization with Graphene Oxide-Based Heteropolyacid Catalysts: Investigation of Affective Parameters and Kinetic Modeling". *Catalysis Letters*, vol. 149, pp. 259, 2019. doi.org/10.1007/s10562-018-2595-x
31. D. Zhao, X. Gao, C. Wu, R. Xie, S. Feng, C. Chen, "Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption of Cr(VI)". *Applied Surface Science*, vol. 384, pp. 1-9, 2016. doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.022
32. J.N. Jebaranjitham, C. Mageshwari, R. Saravanan, N. Mu, "Fabrication of amine functionalized graphene oxide – AgNPs nanocomposite with improved dispersibility for reduction of 4-nitrophenol". *Composites Part B: Engineering*, vol. 171, pp. 302-309, 2019. doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.018
33. V.B. Saptal, M.V. Spatal, R.S. Mane, T. Sasaki, B.M. Bhanage, "Amine-Functionalized Graphene Oxide-Stabilized Pd Nanoparticles (Pd@APGO): A Novel and Efficient Catalyst for the Suzuki and Carbonylative Suzuki–Miyaura Coupling Reactions". *ACS Omega*, vol. 4, pp. 643-649, 2019. doi.org/10.1021/acsomega.8b03023
34. A. Javid, A. Khojastehnezhad, A. Pombeiro, "Preparation, Characterization, and Application of Preyssler Heteropoly Acid Immobilized on Magnetic Nanoparticles as a Green and Recoverable Catalyst for the Synthesis of Imidazoles". *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 87, pp. 3000-3005, 2017. doi.org/10.1134/S1070363217120453
35. A. Khojastehnezhad, M. Bakavoli, A. Javid, M.M. Khakzad Siuki, M. Shahidzadeh, "Synthesis, characterization, and investigation of catalytic activity of copper(II) porphyrin graphene oxide for azide-alkyne cycloaddition". *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, pp. 4473-4485, 2019. https://dx.doi.org/10.1007/s11164-019-03843-y
36. A. Khojastehnezhad, F. Moeinpour, A. Javid, "NiFe₂O₄ @ SiO₂-PPA Nanoparticle: A Green Nanocatalyst for the Synthesis of β-Acetamido Ketones." *Polycyclic Aromatic Compounds*, vol. 39, pp. 404, 2019. doi.org/10.1080/10406638.2017.1335218
37. B. Paulchamy, G. Arthi, B.D. Lignesh, "A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial". *Jornal of Nanomedicine and Nanotechnology*, vol. 6, pp. 1, 2015. doi.org/10.4172/2157-7439.1000253
38. H. Kim, R. Namgung, K. Singha, W.J. Kim, "Graphene Oxide–Polyethylenimine Nanoconstruct as a Gene Delivery Vector and Bioimaging Tool". *Bioconjugate chemistry*, vol. 22, pp. 2558-2567, 2011. doi.org/10.1021/bc200397j