

تهیه نانوکاتالیست مغناطیسی ناهمگن بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته با ذره‌های نیکل و کبالت و بررسی فعالیت آن در واکنش‌های جفت‌شدن هک، سونوگاشیرا و احیای ۴-نیتروفل

عبدالرضا ابری^{۱*} و فروغ مطلوبی^۲

۱. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران
۲. دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

دریافت: آبان ۹۸ بازنگری: مهر ۹۹ پذیرش: آذر ۹۹

چکیده

در این پژوهش، نانوذره‌های فلزی نیکل و کبالت به روش تک‌ظرفی و سبز بر روی بستر گرافن اکسید تهیه و با روش‌های طیف‌شناسی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) شناسایی و کارایی آن در واکنش کاهش ۴-نیتروفل، واکنش‌های جفت‌شدن هک و سونوگاشیرا بررسی شد. درصد تبدیل واکنش‌دهنده‌ها با به‌کارگیری طیف‌شناسی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و سوانگاری گازی (GC) محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان داد که ذره‌های مغناطیسی نیکل و کبالت با اندازه در حدود ۲۰ تا ۴۰ نانومتر به‌طور یکنواخت بر نانوصفحه‌های گرافن اکسید قرار گرفته و واکنش‌های آلی تحت تاثیر کاتالیست حاوی نیکل و کبالت در شرایط بهینه با بازده بالا قابل انجام است. با توجه به رفتار فرومغناطیس این نانوکاتالیست‌ها، قابلیت جدا شدن و چندین مرتبه استفاده را داشتند و در نتیجه می‌توان از آن به‌عنوان یک کاتالیست مطمئن و موثر در واکنش‌های جفت‌شدن آلی بهره برد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره نیکل، نانوذره کبالت، گرافن اکسید، جفت‌شدن هک، جفت‌شدن سونوگاشیرا، واکنش کاهش ۴-

نیتروفل

مقدمه

می‌کنند. از این رو مطالعه نانوکاتالیست‌های مغناطیسی در سال‌های اخیر رشد چشمگیری داشته است. به منظور جبران کمبود سطح فعال در این‌گونه ترکیب‌ها به‌علت تجمع ذره‌ها، استفاده از یک بستر ضروری است. بستر به‌طور معمول یک ساختار متخلخل با سطح فعال بالاست [۱ تا ۴]. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن، استفاده از آن به‌عنوان

نانوذره‌های مغناطیسی به‌طور معمول از عنصرهای مغناطیسی مانند آهن، نیکل و کبالت و همچنین، ترکیب‌های شیمیایی آن‌ها تشکیل شده‌اند و به‌دلیل جذب شدن با یک میدان مغناطیسی در صورت استفاده به‌عنوان کاتالیست، امکان جمع‌آوری و خارج‌شدن از محیط واکنش را تسهیل

کاتالیست با نسبت ۳ به ۲ از نیکل و کبالت بیشترین کارایی را در واکنش جفت‌شدن متقاطع سوزوکی در مخلوط حلال DMF و آب، پتاسیم کربنات به‌عنوان باز و دمای ۱۱۰ °C دارد. افزون‌بر آن، کاتالیست قابلیت ۵ مرتبه استفاده با بازدهی ۹۸٪ بدون کوچکترین تغییر و تخریب در نانوذره‌ها را دارد که نشان‌دهنده کارایی بسیار بالای کاتالیست تهیه شده است [۳۰]. حسین^۳ و همکارانش (۲۰۱۵)، کاتالیست ناهمگن نیکل و گرافن اکسید کاهش‌یافته را برای واکنش جفت‌شدن سونوگاشیرا تهیه کردند. نتیجه کار آن‌ها نشان داد، ذره‌های نیکل با اندازه ۱ تا ۴ نانومتر به‌صورت یکنواخت بر گرافن اکسید توزیع و در حضور آن‌ها، انواع متفاوت آریل-هالیدها و فنیل‌استیلن‌ها با بازده بسیار بالا با یکدیگر جفت شدند. از طرفی به‌علت ویژگی فرومغناطیس، نانوکاتالیست به سادگی قابل خارج‌شدن از محیط را داشت [۳۱]. کریشنا^۴ و همکارانش (۲۰۱۶) نانوجندسازه گرافن اکسید و نانوذره‌های کبالت با شکل کروی و اندازه در حدود ۱۱/۲ نانومتر را به‌منظور کاهش و تخریب رنگ متیلن‌بلو با سدیم‌بورهایدرید، تهیه کردند. نتیجه پژوهش آن‌ها نشان داد نانوکاتالیست تهیه‌شده بسیار پایدار بود و کارایی بسیار بالایی در حذف رنگ متیلن‌بلو داشت [۳۲].

امروزه واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن و کربن-هترواتم نقش بزرگ و مهمی در سنتز ترکیب‌های شیمیایی دارند. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته و کارایی بالای نانوذره‌های نیکل و کبالت، در این کار پژوهشی، نانوکاتالیست حاوی نیکل و کبالت بر سطح گرافن اکسید به روش تک-ظرفی و سبز تهیه و با روش‌های FTIR، FESEM، XRD و VSM^۵ شناسایی شد. سپس کارایی کاتالیستی آن در واکنش کاهش ۴-نیتروفنل و واکنش‌های جفت‌شدن متقاطع هک و

بستر، دریچه جدیدی برای ساخت نانوجندسازه‌های جدید با ویژگی‌های متمایز گشوده است. صفحه‌های گرافن حاوی نانوذره‌های فلزی یک نمونه از چندسازه‌های فلز-کربن جدید است که امروزه به‌علت قابلیت بالا، پژوهش‌های ویژه‌ای بر آن‌ها در حال انجام است. بیشترین مقدار چندسازه‌های گزارش شده در منابع علمی به‌طور عمده شامل فلزهای نجیب همانند طلا [۵ تا ۷]، پلاتین [۸ تا ۱۰] پالادیم [۱۱ تا ۱۳]، نقره [۱۴ تا ۱۶]، روتنیم [۱۷ و ۱۸]، رودیم [۱۹] و ایریدیم [۱۹] است. از طرفی نانوذره‌های فلزهای ارزان‌تر همانند آهن [۲۰ و ۲۱] مس [۲۲ و ۲۳]، نیکل [۲۴] کبالت [۲۵]، ژرمانیم [۲۶] و قلع [۲۷] نیز به منظور تهیه نانوجندسازه‌های فلز-گرافن بررسی شده‌اند. در سال‌های اخیر، نانوذره‌های مغناطیسی نیکل و کبالت به‌دلیل داشتن خواص ویژه مانند ویژگی‌های مغناطیسی، رسانایی گرمایی، فعالیت ویژه شیمیایی و کاربرد بسیار وسیع در تهیه باتری‌های قابل شارژ، کاتالیست و افزودنی به آلیاژها برای افزایش استحکام آن‌ها، در دو دهه اخیر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده‌اند به‌طوری‌که نانوذره‌های بسیار زیادی از نیکل و کبالت با ریخت و ویژگی‌های مغناطیسی متفاوت تهیه شده است [۲۸].

آگنو^۱ و همکارانش (۲۰۱۲) نانوکاتالیست حاوی ۳ درصد وزنی نیکل با اندازه ۲ تا ۳ نانومتر را بر گرافن اکسید تهیه و از آن به‌عنوان فوتوکاتالیست در واکنش اکسایش متانول و تولید گاز هیدروژن استفاده کردند. نتیجه کار آنها نشان داد، کاتالیست از کارایی بالایی برای واکنش فوتوکاتالیستی برخوردار است [۲۹]. متین^۲ و همکارانش (۲۰۱۳) ساختار هسته-پوسته نیکل و پالادیم با اندازه ۱۰ نانومتر بر بستر گرافن را برای به‌کارگیری در واکنش جفت‌شدن سوزوکی-میائورا تهیه کردند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد،

1. Agegnehu

2. Metin

3. Hussain

4. Krishna

5. Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

فسفریک اسید با نسبت ۱:۹، ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات کم کم افزوده شد تا رنگ محلول از سیاه به سبز تیره تغییر یابد. محلول در دمای ۴۰ تا ۵۰ °C به مدت ۴۸ ساعت همزده شد. رنگ محلول از سبز تیره به قهوه‌ای تغییر یافت. محلول پس از سرد شدن به ۳۰۰ گرم یخ مقطر افزوده و در حین همزدن، آب اکسیژنه به آرامی افزوده شد تا تغییر رنگ آلبالویی به زرد پرتقالی مشاهده شود. محلول گرافن اکسید به دست آمده با گریزان جدا و به ترتیب ۲ مرتبه با محلول ۳۰ درصد هیدروکلریک اسید، اتانول و آب مقطر شسته شد تا pH محلول بالای رسوب به ۴ رسید. رسوب در دمای ۴۰ °C در اون خلأ خشک و گرافن اکسید به رنگ قهوه‌ای تیره به دست آمد.

تهیه نانوکاتالیست‌های حاوی نیکل و کبالت

برای تهیه نانوکاتالیست‌های حاوی نیکل و کبالت، ابتدا ۰/۱ گرم گرافن اکسید تهیه شده در ۳۵ میلی لیتر آب بدون یون به صورت کامل پراکنده شد. سپس کبالت (II) کلرید شش آبه و نیکل (II) کلرید شش آبه در مجموع ۰/۵ گرم با سه نسبت متفاوت شامل ۷۵٪ کبالت کلرید و ۲۵٪ نیکل کلرید (RGO/Co₇₅Ni₂₅)، ۵۰٪ کبالت کلرید و ۵۰٪ نیکل کلرید (RGO/Co₅₀Ni₅₀) و ۲۵٪ کبالت کلرید و ۷۵٪ نیکل کلرید (RGO/Co₂₅Ni₇₅)، به محلول افزوده و پس از همزدن کامل، به آن ۰/۲ گرم پلی‌وینیل‌پیرولیدون افزوده و مخلوط به مدت ۱ ساعت همزده شد. در ادامه محلول ۰/۲ مولار سدیم بورهیدرید در اتانول تا زمانی که خروج هیدروژن از محلول مشاهده شود، افزوده شد. پس از پایان واکنش نانوکاتالیست تشکیل شده با گریزان جداسازی و چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد. سپس در اون خلأ در دمای ۶۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۳۱ و ۳۲]. با تهیه درصد‌های متفاوت از ذره‌های نیکل و کبالت و بررسی فعالیت آن بر برخی از واکنش‌ها، بهترین نتیجه با مقدار مساوی از ذره‌های

سونوگاشیرا بررسی شد. درصد تبدیل واکنش دهنده‌ها با UV-Vis و GC به دست آمد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

پودر گرافیت با خلوص ۹۹/۹٪ و ذره‌های کوچکتر از ۱۵۰ میکرون از شرکت مرک خریداری شد. سایر مواد مورد استفاده نیز از شرکت مرک، فلوکا و آلدریج با خلوص آزمایشگاهی، خریداری و به همان صورت اولیه و بدون خلص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. برای شناسایی کاتالیست تهیه شده از روش FTIR در گستره ۴۰۰ تا ۴۰۰۰^۱ cm⁻¹، با دستگاه شرکت Perkin Elmer، مدل RXI و تهیه قرص‌های پتاسیم برمید، میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی مدل TESCAN vega3 با ولتاژ شتاب‌دهی ۱۵ کیلوولت، پراش پرتو ایکس با دستگاه Broker، مدل D8 advance و با طول موج K α Cu برابر با ۱/۵۴ آنگستروم، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل Lake Shore Cryotronics 7407 در دمای محیط استفاده شد. برای اطمینان از تشکیل فراورده در واکنش کاتالیستی و تعیین درصد تبدیل واکنش دهنده از طیف‌سنج UV-Vis مدل Perkin Elmer Lambda 25 و روش سوانگاری گازی با دستگاه GC مدل 6890N ساخت شرکت Agilent Technologies مجهز به آشکارساز FPD^۱ استفاده شد. وزن مولکولی نمونه‌ها با دستگاه جرم‌سنجی سوانگاری مایع (LCMS^۲) ساخت Thermo Fisher Scientific آلمان تعیین شد.

تهیه گرافن اکسید

گرافن اکسید با روش هامر بهبود یافته تهیه شد [۳۳]. به مخلوط ۱ گرم گرافیت و ۶۰ میلی لیتر سولفوریک اسید و

1. Flame photometric detector (FPD)

2. Liquid chromatography–mass spectrometry (LCMS)

پس از پایان واکنش، کاتالیست با آهن ربای قوی از محیط واکنش خارج و مخلوط واکنش به داخل آب ریخته و با اتیل-استات استخراج شد. فاز آلی با کلسیم کلرید خشک و حلال با دستگاه تبخیرکن چرخان حذف و درصد تبدیل با سوانگاری گازی تعیین شد [۳۳].

نتیجه‌ها و بحث

روش آماده‌سازی نانو کاتالیست RGO/Co_xNi_{100-x} در ادامه فعالیت گروه پژوهشی در خصوص تهیه و طراحی انواع بسترهای مناسب، کارا و ارزان برای انجام واکنش‌های متفاوت، گرافن اکسید کاهش یافته انتخاب و نانوذره‌های کبالت و نیکل تهیه و بر این بستر تثبیت شدند. با تهیه درصد‌های متفاوت از ذره‌های نیکل و کبالت و بررسی فعالیت آن در برخی از واکنش‌ها، بهترین نتیجه با مقدار مساوی از ذره‌های کبالت و نیکل به دست آمد.

آزمون FTIR نانو کاتالیست RGO/Co_xNi_{100-x} به منظور تایید ساخت و شناسایی گرافن اکسید و کاتالیست از FTIR استفاده شد. پیک‌های مشخصه گرافن - اکسید شامل، ارتعاش کششی C=O در 1728 cm^{-1} ، ارتعاش خمشی و کششی گروه‌های O-H در 1428 cm^{-1} و 3391 cm^{-1} و پیک‌های ارتعاشی مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه آلکوکسی در کربوکسیلیک اسیدها در 1044 cm^{-1} و 1250 cm^{-1} ، نشان‌دهنده عامل‌دارشدن موثر و تشکیل گروه‌های متفاوت حاوی اکسیژن بر سطح گرافن اکسید است [۳۴]. در طیف $RGO/Co_{50}Ni_{50}$ عدم مشاهده پیک‌های 1728 cm^{-1} و 1428 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های گروه‌های اکسیژن‌دار نشان‌دهنده کاهش صفحه‌های گرافن است. از طرفی نبود پیک مربوط به پیوندهای Co-O و Ni-O در ناحیه 600 cm^{-1} تا 952 cm^{-1} نشان‌دهنده کاهش کامل این فلزها بر صفحه‌های گرافن است (شکل ۱).

کبالت و نیکل به دست آمد. بنابراین، واکنش‌های موردنظر در این طرح پژوهشی با کاتالیست $RGO/Co_{50}Ni_{50}$ انجام شد. واکنش کاهش ۴- نیتروفنل

برای بررسی فعالیت کاتالیستی $RGO/Co_{50}Ni_{50}$ در واکنش کاهش ۴-نیتروفنل، ۳ میلی‌گرم کاتالیست به ۲۰ میلی‌لیتر محلول واکنش ۰/۱ میلی‌مولار ۴-نیتروفنل افزوده و سپس به آن، سدیم‌بوروهیدرید با غلظت ۰/۰۱ مولار و pH برابر با ۱۲ افزوده شد. پس از پایان واکنش، کاتالیست با آهنربا از محیط جدا و فراورده واکنش با طیف‌سنج UV-Vis شناسایی شد. برای اطمینان از عدم انجام واکنش در غیاب کاتالیست، محلول واکنش شامل ۴-نیتروفنل و سدیم-بوروهیدرید به مدت ۵ ساعت در ظرف در بسته با همزن مکانیکی هم‌زده شد. پس از این مدت، جذب نمونه با روش UV-Vis اندازه‌گیری شد.

واکنش هک

در واکنش هک، از واکنش آریل‌هالیدهای متفاوت با استایرن و متیل‌اکریلات استفاده شد. در یک بالن ته‌گرد، به ۰/۱ میلی‌مول آریل‌هالید، ۰/۱ میلی‌مول متیل‌اکریلات یا استایرن، ۲ میلی‌لیتر حلال، ۰/۲ میلی‌مول سدیم کربنات و ۳ میلی‌گرم کاتالیست افزوده و در دمای اتاق به مدت ۱ تا ۳ ساعت قرار داده شد. پیشرفت واکنش با TLC پایش و پس از تکمیل واکنش، کاتالیست از مخلوط واکنش جدا و با اتیل-استات و آب استخراج و فاز آلی با کلسیم کلرید خشک شد. حلال با دستگاه تبخیرکن چرخان حذف و درصد تبدیل با سوانگاری گازی تعیین شد.

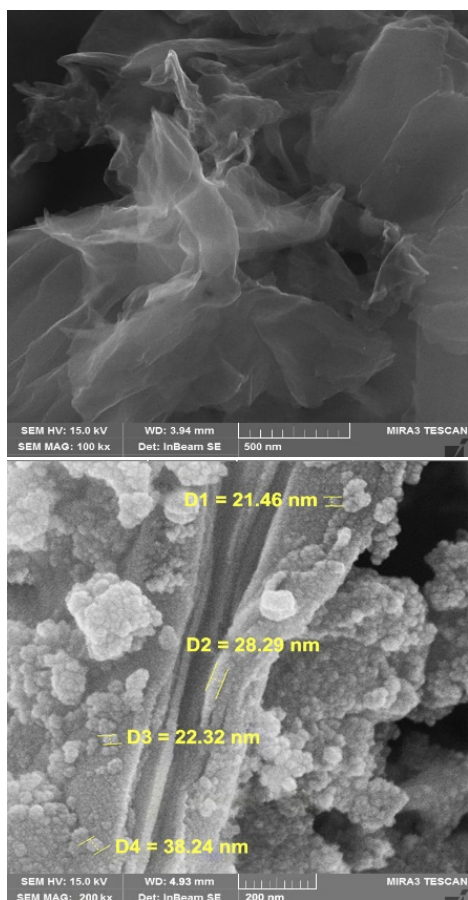
واکنش سونوگاشیرا

به یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، یک میلی‌مول آریل‌هالید، ۱/۱ میلی‌مول فنیل‌استیلن، ۳ میلی‌مول پتاسیم کربنات، به همراه سوسپانسیون ۲۰ میلی‌گرم کاتالیست در حلال متیل‌پیرولیدون افزوده و مخلوط واکنش در دمای اتاق ۱ تا ۳ ساعت هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با سوانگاری لایه نازک مورد بررسی قرار گرفت.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۰

شده است که می‌تواند بیشترین میزان کارایی را از خود نشان دهد.

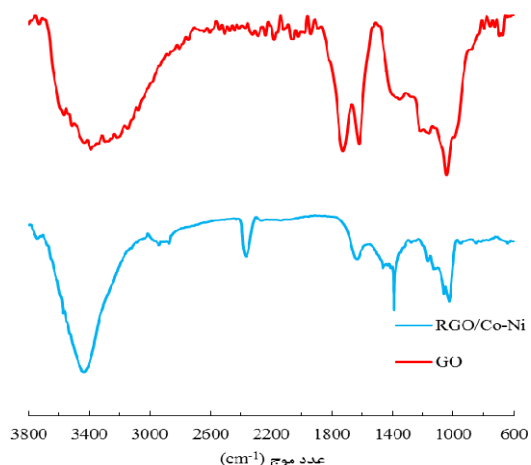


(الف)

(ب)

شکل ۲ تصویرهای FESEM نمونه گرافن اکسید (الف) و کاتالیست RGO/Co_xNi_{100-x} (ب)

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانو کاتالیست RGO/Co_xNi_{100-x} برای اثبات وجود ذره‌های نیکل و کبالت در نانوکاتالیست از XRD استفاده شد. برپایه گزارش بای^۳ و همکارانش الگوی پراش RGO/Co شامل پنج پیک در 2θ های 41.9° ، 44.7° ، 47.3° ، 50.7° و 76.2° است که متعلق به صفحه‌های (100) ، (002) ، (101) ، (200) و (220) در ساختار بلوری hcp کبالت



شکل ۱ طیف FTIR نمونه‌های $RGO/Co_{50}Ni_{50}$ و GO

تصویر FESEM نانو کاتالیست RGO/Co_xNi_{100-x}

برای مشاهده ساختار لایه‌ای گرافن و اندازه ذره‌ها از FESEM استفاده شد. تصاویر الف تا ج شکل ۲ ساختار لایه‌به‌لایه گرافن اکسید و تصاویر د تا و، تشکیل نانوذره‌های نیکل و کبالت بر این صفحه‌ها را نشان می‌دهد. این صفحه‌ها پس از کاهش نیز ضخامت ۳۰ نانومتر را دارند که نشان‌دهنده نبود تجمع آن‌ها است. از طرفی تشکیل ذره‌ها با اندازه ۲۰ تا ۴۰ نانومتر با توزیع به‌طور کامل یکنواخت نشان‌دهنده احیای کامل و موفق کبالت و نیکل بر صفحه-های گرافن اکسید کاهش‌یافته است [۳۱]. اندازه کوچک نانوذره‌های کبالت و نیکل و توزیع یکنواخت آن‌ها به دلیل برهم‌کنش قوی بین سطح RGO و نانوذره‌ها است. لو^۱ و همکاران گزارش کردند که برهم‌کنش قوی بین گرافن و نیکل به اوربیتال‌های d نیمه‌پر نیکل که در مجاور تراز فرمی^۲ متمرکز شده است، ارتباط دارد [۳۵]. با توجه به این نتیجه‌ها می‌توان مشاهده کرد که نانوکاتالیست با اندازه ذره-های بسیار کوچک و نسبت سطح به حجم بسیار بالا تهیه

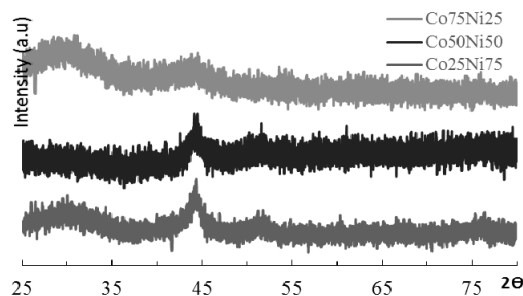
1. Lu

2. Fermi level

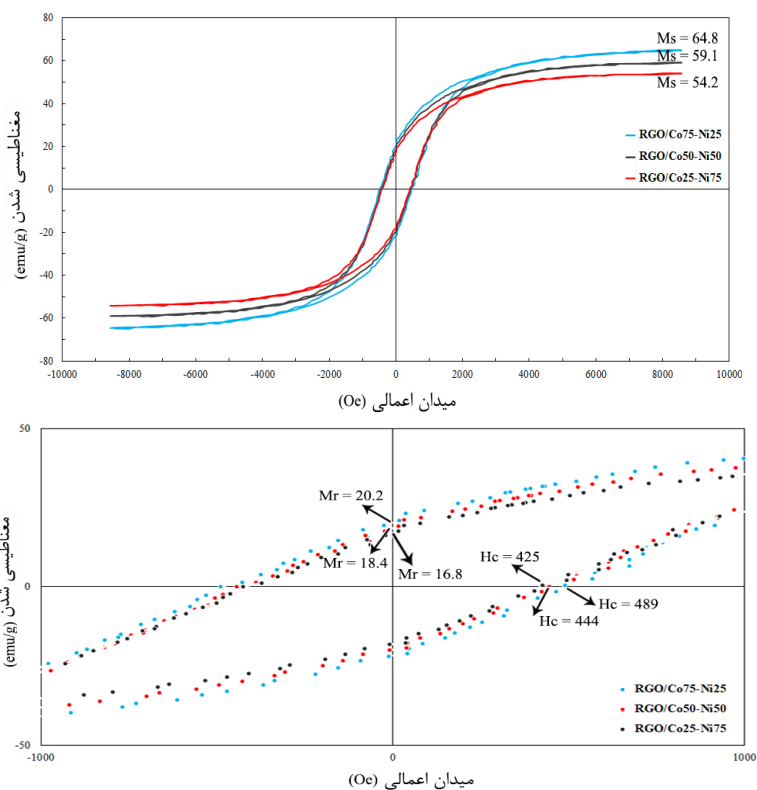
3. Bai

نمودار *VSM* نانوکاتالیست RGO/Co_xNi_{100-x} کبالت و نیکل به صورت فلزی، ویژگی فرومغناطیس نرم دارند. به همین دلیل برای اطمینان از تشکیل نیکل و کبالت فلزی بر صفحه‌های گرافن اکسید و عدم اکسایش آن‌ها، ویژگی مغناطیسی نانوکاتالیست‌ها با روش *VSM* بررسی شد [۳۸]. با توجه به نمودار *VSM* در شکل ۴ برای نمونه $RGO/Co_{75}Ni_{25}$ اشباع مغناطیسی $64/8 \text{ emu/g}$ گشتاور پسماند $20/2 \text{ emu/g}$ و نیروی وادارندگی 489 emu/g برای نمونه $RGO/Co_{50}Ni_{50}$ اشباع مغناطیسی $59/1 \text{ emu/g}$ گشتاور پسماند $18/4 \text{ emu/g}$ و نیروی وادارندگی 444 emu/g و برای نمونه $RGO/Co_{25}Ni_{75}$ اشباع مغناطیسی $54/2 \text{ emu/g}$ گشتاور پسماند $16/8 \text{ emu/g}$ و نیروی وادارندگی 425 emu/g قابل مشاهده است. همان‌گونه که نشان داده شده است برای نانوکاتالیست‌های $RGO/Co-Ni$ ویژگی فرومغناطیس نرم مشاهده شد که حضور نانوذره‌های فلزی کبالت و نیکل را بدون اکسایش تایید می‌کند. فلز کبالت نسبت به نیکل مقاومت کمتری در برابر اکسایش دارد، ولی در اینجا مشاهده شد که با افزایش غلظت نانوذره‌های کبالت در نانوکاتالیست، ویژگی‌های مغناطیسی افزایش می‌یابد که بیانگر عدم اکسایش کبالت و بهبود ویژگی‌های مغناطیسی در نانوکاتالیست است.

است [۳۶]. حسین و همکارانش گزارش کردند که الگوی *XRD* کاتالیست RGO/Ni شامل سه پیک در 2θ های $44/1$ ، $51/6$ و $76/2$ است که مربوط به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) ساختار *fcc* نیکل است [۳۱]. الگوهای *XRD* نمونه‌های RGO/Co_xNi_{100-x} (شکل ۳) مشابه با ساختار نیکل با اندکی تفاوت در موقعیت پیک‌ها است که نشان‌دهنده وجود ذره‌های کبالت در نمونه‌ها و تمایل ذره‌های نیکل و کبالت به تشکیل شبکه *fcc* است. با توجه به الگوهای *XRD* می‌توان نتیجه گرفت بر اثر کاهش هم‌زمان فلزهای نیکل و کبالت، آلیاژهای این دو فلز با ساختار Co_xNi_{100-x} تشکیل شده است [۳۷ و ۳۸].



شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های تهیه شده حاوی مقادیر متفاوت نیکل و کبالت



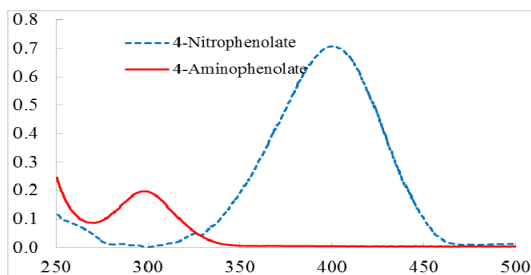
شکل ۴ نمودارهای VSM نانوکاتالیست‌های RGO/Co-Ni به همراه بزرگنمایی در محدوده میدان $+1000$ تا -1000 emu/g

بررسی واکنش کاهش ۴- نیتروفلن

واکنش کاهش ۴- نیتروفلن به ۴- آمینوفلن یک واکنش ساده و با مواد ارزان قیمت است که می‌تواند برای تعیین کارایی نانوکاتالیست به کار گرفته شود. محلول آبی ۴- نیتروفلن به صورت زرد کم‌رنگ با طول موج ۳۱۷ نانومتر در UV-Vis قابل مشاهده است. پس از افزودن محلول بازی سدیم بوروهیدرید، رنگ محلول به زرد مایل به سبز تغییر می‌کند که نشان‌دهنده تشکیل آنیون ۴- نیتروفنلات است و در طول موج ۴۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود. پس از افزودن کاتالیست و انجام واکنش این پیک از بین رفته و پیک جدیدی در ۳۰۰ نانومتر که مربوط به تشکیل ۴- آمینوفنلات است، نمایان می‌شود [۳۹ و ۴۰]. برای اطمینان از عدم انجام واکنش در غیاب کاتالیست، محلول

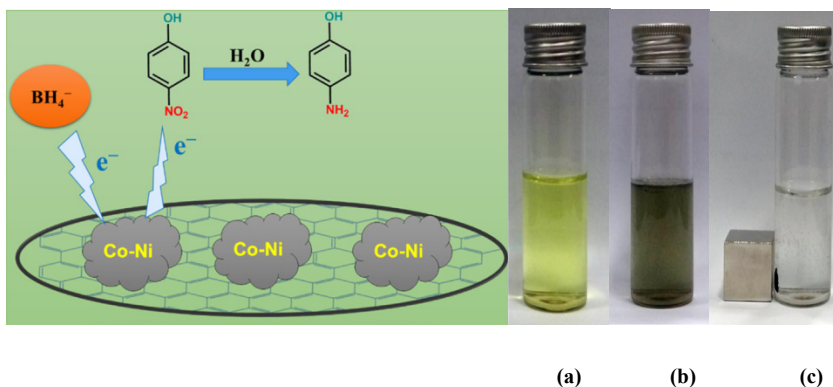
۴- نیتروفلن در حضور کاهنده و در غیاب کاتالیست به مدت ۵ ساعت در ظرف در بسته قرار گرفت. پس از گذشت این مدت، رنگ محلول تغییر نکرد و با بررسی جذب UV-Vis محلول در طول موج ۴۰۰ نانومتر، تغییری در عدد جذب مشاهده نشد. این عدم تغییر مشاهده شده در جذب نشان می‌دهد که واکنش در دمای محیط به کاتالیست نیاز دارد. واکنش موردنظر در حضور کاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). پس از افزودن کاتالیست و گذشت ۱۰ دقیقه، رنگ زرد محلول به طور کامل از بین رفت و محلول بی‌رنگ شد، سپس، کاتالیست با آهنربا از محیط واکنش جدا و فرآورده با UV-Vis شناسایی شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، پیک مربوط به واکنش‌دهنده در طول موج ۴۰۰ نانومتر به طور کامل حذف و پیک جدیدی در ناحیه

مناسب و گسترده ای برای تبادل الکترونی بین ۴-نیتروفنل و سدیم بوروهیدرید فراهم می‌کند، به گونه‌ای که واکنش در ۱۰ دقیقه کامل می‌شود و پس از اتمام واکنش نیز کاتالیست با آهنربای قوی به سادگی از محیط واکنش جدا می‌شود.



شکل ۵ طیف‌های UV-Vis نمونه‌های ۴-نیتروفنلات و ۴-آمینوفنلات

۳۰۰ نانومتر مربوط به ۴-آمینوفنلات ظاهر شده است. این داده‌ها نشان می‌دهند که واکنش به طور کامل انجام و کاتالیست تهیه شده فعالیت خوبی از خود نشان داده است که بیانگر تثبیت موفق نانوذره‌های نیکل و کبالت بر سطح گرافن اکسید است. با توجه به پیک‌های جذبی واکنش‌دهنده در ۴۰۰ نانومتر و فراورده در ۳۰۰ نانومتر برای هر کاتالیست، غلظت مواد در محلول پس از واکنش در طول موج‌های یاد شده اندازه‌گیری و مشاهده شد تبدیل واکنش‌دهنده به فراورده، تنها برای کاتالیست RGO/Co₅₀-Ni₅₀ به صورت کامل انجام می‌گیرد. از این رو، به منظور واکنش‌های بعدی از این کاتالیست استفاده شد. برای بررسی سازوکار واکنش، همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، کاتالیست گرافن اکسید کاهش یافته با ذره‌های نیکل و کبالت، بستر بسیار



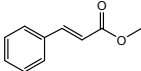


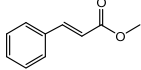


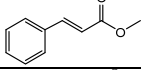


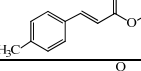


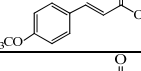


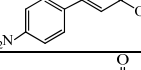


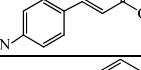


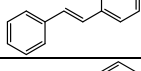


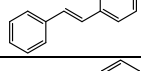


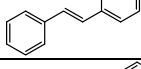


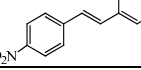


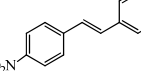


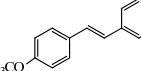


شکل ۶ کاهش ۴-نیتروفنل به ۴-آمینوفنل بر سطح کاتالیست، محلول ۴-نیتروفنل (a)، محلول ۴-نیتروفنل با کاتالیست (b) و تشکیل ۴-آمینوفنل و جداسازی کاتالیست با آهنربای قوی (c)

بیشترین کارایی را از خود نشان می‌دهد. واکنش آریل‌هالیدها با متیل‌اکریلات و یا استایرن در حضور کاتالیست تحت شرایط یاد شده انجام گرفت (شکل ۷). نتیجه‌های به دست آمده از این واکنش در جدول ۱ ارائه شده است [۴۱].

بررسی نقش کاتالیست در واکنش هک

کاتالیست تهیه شده (RGO/Co₅₀Ni₅₀) در واکنش جفت شدن هک، با توجه به نتیجه‌ها، در صورت انتخاب آب به عنوان حلال، پتاسیم کربنات به عنوان باز و در دمای اتاق،

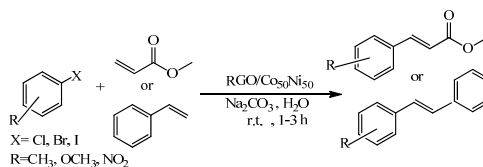
جدول ۱ واکنش جفت‌شدن هک آریل هالیدهای متفاوت در حضور متیل‌اکریلات و استایرن و کاتالیست $RGO/Co_{50}Ni_{50}$

بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	فراورده	آریل هالید	اولفین	ردیف
۹۵	۶۰				۱
۹۰	۱۰۰				۲
۷۵	۱۲۰				۳
۸۵	۱۱۰				۴
۸۰	۱۳۰				۵
۹۰	۵۰				۶
۹۰	۶۰				۷
۷۵	۱۲۰				۸
۷۰	۱۴۰				۹
۶۰	۱۷۰				۱۰
۷۵	۱۰۰				۱۱
۸۰	۸۰				۱۲
۶۰	۱۸۰				۱۳

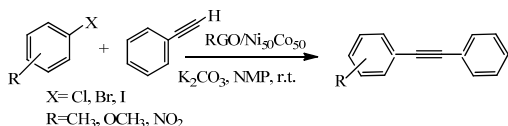
بهینه، بازده‌های به نسبت کمتری مشاهده می‌شود. در حضور کلروبنزن به علت بالابودن قدرت پیوندی کربن-کربن پایین‌ترین بازده مشاهده می‌شود. با قراردادن یک گروه گیرنده نیترو بر حلقه کلروبنزن و فعال کردن پیوند کربن-کربن، بازده واکنش تا ۹۰ درصد افزایش می‌یابد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود در واکنش آریل هالیدها با متیل‌اکریلات، به علت پایین بودن انرژی پیوند ید با کربن حلقه نسبت به سایر هالوژن‌ها، یدوبنزن بیشینه و کلروبنزن کمینه بازده را دارد. در واکنش آریل هالیدها با استایرن به دلیل فعالیت کم پیوند دوگانه در استایرن در همان شرایط

متیل پیرولیدون به عنوان حلال، پتاسیم کربنات به عنوان باز و در دمای اتاق، کارایی این واکنش در حضور کاتالیست یادشده بیشینه است. پیشرفت واکنش با TLC بررسی شد و نتیجه‌های به دست آمده از این واکنش به همراه فرآورده‌ها و طرحواره کلی واکنش در جدول ۲ و شکل ۸ ارایه شده است [۴۲].



شکل ۷ طرحواره واکنش کاتالیستی هک



شکل ۸ طرحواره واکنش سونوگاشیرا

بررسی نقش کاتالیست در واکنش سونوگاشیرا

واکنش جفت شدن کربن-کربن سونوگاشیرا، تنها در حضور کاتالیست RGO/Co₅₀Ni₅₀ و بدون نیاز به کوکاتالیست کمکی انجام شد. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته مشخص شد که در صورت انتخاب

جدول ۲ واکنش جفت شدن کربن-کربن سونوگاشیرا در حضور آریل هالیدهای متفاوت با

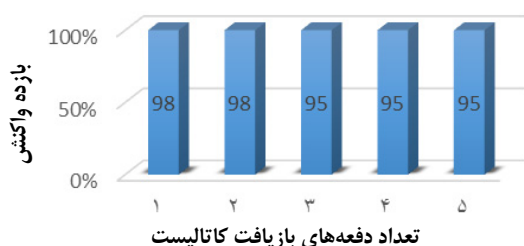
فنیل استیلین و کاتالیست RGO/Co₅₀Ni₅₀

بازده (درصد)	زمان (دقیقه)	فرآورده	آریل هالیدها	فنیل استیلین	ردیف
۹۵	۵۰				۱
۹۵	۳۰				۲
۸۵	۶۰				۳
۸۰	۶۵				۴
۸۰	۸۰				۵
۸۵	۳۰				۶
۶۵	۹۰				۷
۹۰	۷۵				۸
۷۰	۹۰				۹
۶۰	۱۰۰				۱۰
۷۰	۹۵				۱۱
۶۰	۱۰۰				۱۲

ادامه با حذف هیدروژن بتا، فرآورده مور نظر تشکیل می‌شود و در انتها با خروج هیدروژن هالید، ذره‌های نیکل و کبالت دوباره برای ادامه واکنش بازیابی می‌شوند.

بررسی بازیافت کاتالیست و مقایسه آن با سایر کاتالیست‌ها قابلیت بازیافت کاتالیست $\text{RGO}/\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ در واکنش هک بین یدوبنزن و متیل‌اکریلات بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست از مخلوط واکنش با آهن ربای قوی جدا، با اتیل استات شسته و در دمای 100°C خشک شد. کاتالیست جدا شده به صورت متوالی ۵ بار در واکنش مشابه به کار گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که کاهش چندانی در بازده واکنش مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۰).

برای بررسی و مقایسه کارایی نانوکاتالیست تهیه شده با سایر کاتالیست‌ها، واکنش جفت شدن سونوگاشیرا بین یدوبنزن و فنیل استیلین انتخاب شد. با توجه به جدول ۳ مشخص است که بیشتر کاتالیست‌های تهیه شده در دهه‌های اخیر در دماهای بالا صورت می‌گیرند و شرایط کاری سخت‌تری دارند. نانوکاتالیست گرافن اکسید کاهش یافته با نانوذره‌های نیکل و کبالت موجب انجام واکنش در دمای اتاق می‌شود و جداسازی و بازیافت آن نیز به آسانی انجام می‌گیرد.

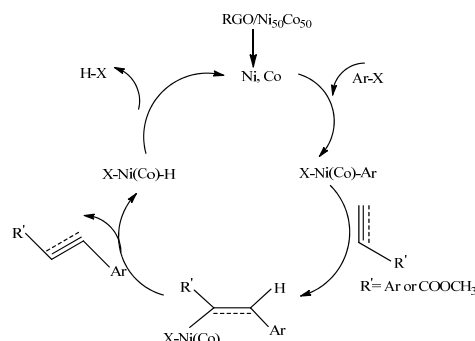


شکل ۱۰ بررسی بازیافت کاتالیست

با توجه به نتیجه‌های فوق مشاهده می‌شود در واکنش سونوگاشیرا، آریل‌یدیدها واکنش‌پذیری بیشتر و بازده بالاتری نسبت به آریل‌برومیدهای متناظر داشته و آریل‌برمیدها واکنش‌پذیری بیشتر و بازده بالاتری نسبت به آریل‌کلریدها دارند که مشابه واکنش‌های پیشین به قدرت پیوند هالید با بنزن بستگی دارد. افزون بر آن، در صورت افزودن استخلاف الکترون‌کشنده در موقعیت ۴- هالوژن، بازده واکنش به شدت افزایش می‌یابد که دلیل آن پایداری ابرالکترونی در حدواسط است. نتیجه‌های به دست آمده از این واکنش نشان‌دهنده کارایی بسیار خوب کاتالیست در واکنش سونوگاشیرا است.

بررسی سازوکار واکنش‌های هک و سونوگاشیرا

سازوکار واکنش‌های هک و سونوگاشیرا در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی ناهمگن برپایه گرافن اکسید کاهش یافته با ذره‌های نیکل و کبالت در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹ سازوکار پیشنهادی برای واکنش‌های هک و سونوگاشیرا در حضور کاتالیست $\text{RGO}/\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$

با توجه به سازوکار ارائه شده در ابتدا ذره‌های نیکل و کبالت پیوند کربن-هالوژن آری‌هالید را شکافته و به درون این پیوند انتقال پیدا می‌کند که به این مرحله افزایش اکسایشی گفته می‌شود. سپس ذره‌های نیکل و کبالت از یک سمت فضایی با آلکن یا آلکین پیوند برقرار می‌کنند. در

جدول ۳ مقایسه ویژگی کاتالیستی (تهیه دی فنیل استیلن) بین کاتالیست حاضر و سایر کاتالیست‌ها

منبع	بازده	شرایط واکنش	کاتالیست	ردیف
[۴۳]	۹۱	۸۰ °C و ۶ ساعت	کاتالیست پلادیم با 2,20,7,70-tetra(4-pyridyl)-9 و اسپیریوی فلورین-90	۱
[۴۴]	۸۹	۳ ساعت و تحت نور مرئی K ₂ CO ₃ , ETOH	نانوذرات CuO	۲
[۴۵]	۹۵	۱۲۰ °C، DMF و ۱ ساعت	گرافن اکسید کاهش یافته- نانوذره‌های آلیاز CuPd نشانه شده بر پایه	۳
[۴۶]	۸۲	۵۰ °C، O ₂ ، AcOH و ۱۲ ساعت	PdCl ₂ و PPh ₃	۴
[۴۷]	۸۹	۱۰۰ °C، Cs ₂ CO ₃ و ۹ ساعت و تحت آرگون	سامانه Ni-Cu	۵
[۴۸]	۹۶	۱۰۰ میلی گرم کاتالیست، بدون حلال، ۱۴۰ °C و ۶۰ دقیقه	آهن اکسید- نانوذره‌های مس اکسید نشانه شده بر پایه	۶
[۴۹]	۸۲	۱۰۰ °C، DMF، CuI، K ₂ CO ₃ و ۲۴ ساعت	کاتالیست CuI	۷
-	۹۵	دمای اتاق و ۵۰ دقیقه H ₂ O، K ₂ CO ₃	RGO/Ni ₅₀ Co ₅₀	۸

(m, 3H), 7.56–7.55 (m, 1H), 7.39–7.38 (m, 2H);
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 147.1,
 132.7, 132.4, 131.9, 130.1, 129.4, 128.6, 125.1,
 123.7, 94.80, 8.6; LCMS (ES): calculated:
 223.06, found: 223.09; isolated yield: 95%.

(1-Methyl-4-(phenylethynyl)benzene: white solid;
 reported m.p.: 118–122 °C; observed m.p.: 120 °C;
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.53–7.50
 (m, 4 H), 7.36–7.32 (m, 5 H), 2.56 (s, 3 H); ¹³C
 NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 141.4, 136.4,
 131.6, 129.2, 128.8, 128.7, 128.5, 128.3, 126.4,
 123.5, 91.8, 89.0, 21.6; LCMS (ES): calculated:
 192.09, found: 193.10; isolated yield: 85%.

نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از فلزهای مغناطیسی کبالت و نیکل، نانوکاتالیست مغناطیسی بر بستر گرافن اکسید تهیه و مشاهده شد این نانوکاتالیست ویژگی‌های بسیار خوب مغناطیسی و کاتالیستی در واکنش‌های متفاوت دارد و با استفاده از آن می‌توان واکنش‌های آلی شامل واکنش‌های اکسایش و کاهش، هک، سوزوکی، نگیشی، سونوگاشیرا و

ویژگی طیفی فراورده‌های تهیه شده همخوانی خیلی خوبی با منابع دارند که برای مثال، به چند نمونه اشاره می‌شود.

Diphenylacetylene: White solid; reported m.p.: 60–62 °C; observed m.p.: 60 °C; ¹H NMR (CDCl₃ 400 MHz) δ (ppm): 7.33–7.35 (m, 6H), 7.55–7.53 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 131.7, 128.5, 128.4 123.4, 89.5; LCMS (ES): calculated: 178.08, found: 179.06; isolated yield: 95%.

(4-Methoxyphenyl)phenyl acetylene: light yellow solid; reported m.p.: 57–61 °C; observed m.p.: 59 °C; ¹H NMR: (CDCl₃ 400 MHz) δ (ppm): 3.77 (s, 3H), 6.76-6.78 (m, 2H), 7.35–7.36 (m, 3H), 7.38–7.39 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 159.7, 133.1, 131.5, 128.4, 128.0, 123.7, 115.5, 114.1, 89.5, 88.2, 55.4; LCMS (ES): calculated: 208.09, found: 209.09; isolated yield: 80%.

(4-Nitrophenyl)phenyl acetylene: light yellow solid; reported m.p.: 120–122 °C; observed m.p.: 121 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.22-8.20 (d, 1H), 8.10–8.08 (d, 2H), 7.70–7.65

بهراحتی با آهن ربای قوی از محیط جدا می‌شود و کوچک‌ترین ناخالصی از خود در محیط به جا نمی‌گذارد و با قیمت به مراتب کمتری قابل‌تهیه هستند. هدف با ارزشی که برای صاحبان صنایع و شیمی‌دانان انگیزه زیادی برای ابداع روش‌ها و کاتالیست‌های نو به وجود می‌آورد، کارایی کاتالیست بازیافت‌شده از واکنش است که جذابیت آن را دو چندان می‌کند. کاتالیست تهیه‌شده پس از شش بار استفاده همچنان ویژگی خود را حفظ می‌کند.

واکنش‌های فعال‌سازی C-H را به آسانی تحت شرایط ملایم و بدون نیاز به مواد افزودنی زیاد انجام داد و بازده بسیار بالایی نیز برای فرآورده‌ها مشاهده کرد. از این‌رو، می‌توان از این کاتالیست به‌عنوان یک نانوکاتالیست با ویژگی‌ها و پایداری بسیار خوب، به همراه ویژگی کاتالیستی بسیار عالی در انجام واکنش‌های آلی نام برد. جداسازی و بازیافت کاتالیست‌ها و ارزان بودن آن، همیشه در صنایع و واکنش‌های سنتزی از موارد بسیار مهم و پایه‌ای است. این کاتالیست

مراجع

- [1] Astruc, D.; "Nanoparticles and catalysis", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [2] Bechara, R.; Balloy, D.; Vanhove, D.; Appl. Catal. A 207(1-2), 343-353, 2001.
- [3] Safari, J.; Gandomi-Ravandi, S.; C. R. Chim. 16(12), 1158-1164, 2013.
- [4] Xie, R.; Fan, G.; Ma, Q.; Yang, L.; Li, F.; J. Mater. Chem. A 2(21), 7880-7889, 2014.
- [5] Xiang, J.; Drzal, L. T.; ACS Appl. Mater. Interfaces. 3(4), 1325-1332, 2011.
- [6] Hu, Y.; Zhang, H.; Wu, P.; Zhang, H.; Zhou, B.; Cai, C; Phys. Chem. Chem. Phys. 13(9), 4083-4094, 2011.
- [7] Zhang, N.; Qiu, H.; Liu, Y.; Wang, W.; Li, Y.; Wang, X.; Gao, J.; J. Mater. Chem. 21(30), 11080-11083, 2011.
- [8] Guo, S.; Wen, D.; Zhai, Y.; Dong, S.; Wang, E.; ACS Nano. 4(7), 3959-3968, 2010.
- [9] Choi, S.M.; Seo, M.H.; Kim, H.J.; Kim, W.B.; Carbon 49(3), 904-909, 2011.
- [10] Kundu, P.; Nethravathi, C.; Deshpande, P.A.; Rajamathi, M.; Madras, G.; Ravishankar, N.; Chem. Mater. 23(11), 2772-2780, 2011.
- [11] Santos, A.S.; Mortinho, A.C.; Marques, M. M.B, Molecules, 2673(23), 1-16, 2018, Albano, G.; Aronica, L.A., Catalysts 10 (25), 1-36, 2020.
- [12] Bouakri, L.; Mansour, L.; Harrath, A.H.; Özdemir, I.; Yaşar, S.; Hamdi, N.; J. Coord. Chem. 71(2), 183-199, 2018.
- [13] Ueno, M.; Miyoshi, N.; Hanada, K.; Kobayashi, S.; Asian J. Org. Chem. 9, 267 – 273, 2020.
- [14] Shen, J.; Shi, M.; Yan, B.; Ma, H.; Li, N.; Ye, M.; J. Mater. Chem. 21(21), 7795-7801, 2011.
- [15] Zhang, Z.; Xu, F.; Yang, W.; Guo, M.; Wang, X.; Zhang, B.; Tang, J.; ChemComm. 47(22), 6440-6442, 2011.
- [16] Xu, Z.; Gao, H.; Guoxin, H.; Carbon. 49(14), 4731-4738, 2011.
- [17] Bong, S.; Kim, Y. R.; Kim, I.; Woo, S.; Uhm, S.; Lee, J.; Kim, H.; Electrochem. Commun. 12(1), 129-131, 2010.
- [18] Kim, H.J.; Choi, S. M.; Seo, M.H.; Green, S.; Huber, G.W.; Kim, W.B.; Electrochem. Commun. 13(8), 890-893, 2011.
- [19] Tang, Z.; Shen, S.; Zhuang, J.; Wang, X.; Angew. Chem. 122(27), 4707-4711, 2010.
- [20] Zou, Y.H.; Liu, H.B.; Yang, L.; Chen, Z.Z.; J. Magn. Magn. Mater. 302(2), 343-347, 2006.
- [21] Stein, M.; Wieland, J.; Steurer, P.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Breit, B.; Adv. Synth. Catal. 353(4), 523-527, 2011.
- [22] Bin, X.; Chen, J.; Cao, H.; Chen, L.; Yuan, J.; J. Phys. Chem. Solids 70(1), 1-7, 2009.

- [23] Hassan, H.M.; Abdelsayed, V.; Abd El Rahman, S.K.; AbouZeid, K.M.; Terner, J.; El-Shall, M.S.; El-Azhary, A.A.; *J. Mater. Chem.* 19(23), 3832-3837, 2009.
- [24] Zhang, K.; Yue, Q.; Chen, G.; Zhai, Y.; Wang, L.; Wang, H.; Li, H.; *J. Phys. Chem. C.* 115(2), 379-389, 2010.
- [25] Yang, S.; Cui, G.; Pang, S.; Cao, Q.; Kolb, U.; Feng, X.; Müllen, K.; *ChemSusChem.* 3(2), 236-239, 2010.
- [26] Paul, H.; Mohanta, D.; *Appl. Phys. A.* 103(2), 395-402, 2011.
- [27] Wang, G.; Wang, B.; Wang, X.; Park, J.; Dou, S.; Ahn, H.; Kim, K.; *J. Mater. Chem.* 19(44), 8378-8384, 2009.
- [28] Hu, H.; Xin, J.H.; Hu, H.; Wang, X.; Miao, D.; Liu, Y.; *J. Mater. Chem. A.* 3(21), 11157-11182, 2015.
- [29] Agegnehu, A.K.; Pan, C.J.; Rick, J.; Lee, J.F.; Su, W.N.; Hwang, B.J.; *J. Mater. Chem.* 22(27), 13849-13854, 2012.
- [30] Metin, Ö.; Ho, S.F.; Alp, C.; Can, H.; Mankin, M.N.; Gültekin, M.S.; Sun, S.; *Nano Res.* 6(1), 10-18, 2013.
- [31] Hussain, N.; Gogoi, P.; Khare, P.; Das, M.R.; *RSC Adv.* 5(125), 103105-103115, 2015.
- [32] Krishna, R.; Fernandes, D.M.; Dias, C.; Freire, C.; Ventura, J.; Titus, E.; *Mater. Today* 3(8), 2814-2821, 2016.
- [33] Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Tour, J.M.; *ACS Nano.* 4(8), 4806-4814, 2010.
- [34] Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G.; *Carbon.* 64, 225-229, 2013.
- [35] Lu, Y.H.; Zhou, M.; Zhang, C.; Feng, Y.P.; *J. Phys. Chem. C.* 113(47), 20156-20160, 2009.
- [36] Bai, S.; Shen, X.; Zhu, G.; Li, M.; Xi, H.; Chen, K.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4(5), 2378-2386, 2012.
- [37] Wei, X.W.; Zhou, X.M.; Wu, K.L.; Chen, Y.; *CrystEngComm.* 13(5), 1328-1332, 2011.
- [38] Hu, M.; Lin, B.; Yu, S.H.; *Nano Res.* 1(4), 303-313, 2008.
- [39] Krishna, R.; Fernandes, D.M.; Dias, C.; Ventura, J.; Ramana, E.V.; Freire, C.; Titus, E.; *Int. J. Hydrog. Energy.* 40(14), 4996-5005, 2015.
- [40] Ikeda, Y.; Nakamura, T.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 124(23), 6514-6515, 2002.
- [41] Gavryushin, A.; Kofink, C.; Manolikakes, G.; Knochel, P.; *Tetrahedron* 62(32), 7521-7533, 2006.
- [42] Nakao, Y.; Kanyiva, K.S.; Hiyama, T.; *J. Am. Chem. Soc.* 130(8), 2448-2449, 2008.
- [43] Zhang, J.; Li, T.; Zhao, X.; Zhao, Y.; Li, F.; Li, X.; *J. Colloid Interface Sci.* 463, 13-21, 2016.
- [44] Deol, H.; Pramanik, S.; Kumar, M.; Khan, I.A.; Bhalla, V.; *ACS Catal.* 6, 3771-3783, 2016.
- [45] Diyarbakir, S.; Can, H.; Metin, Ö.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 3199-3206, 2015.
- [46] Zhao, Y.; Song, Q.; *ChemComm.* 51, 13272-13274, 2015.
- [47] Mukherjee, N.; Kundu, D.; Ranu, B.C.; *ChemComm.* 50, 15784-15787, 2014.
- [48] Shelke, S.N.; Bankar, S.R.; Mhaske, G.R.; Kadam, S.S.; Murade, D.K.; Bhorkade, S.B.; *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2, 1699-1706, 2014.
- [49] Ma, D.; Liu, F.; *ChemComm.* 17, 1934-1935, 2004.

Preparation of heterogeneous magnetic nanocatalysts based on reduced graphene oxide with nickel and cobalt particles and investigation of its activity in Heck and sonogashira cross-coupling reactions and 4-nitrophenol reduction

Abdolreza Abri^{1,*}, Forough Matloubi²

1. Associate Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.
2. M.Sc. in Organic Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.

Abstract: In this work, nickel and cobalt nanoparticles were synthesized with a green and one-pot method on graphene oxide substrate for reduction reaction of 4-nitrophenol, Heck and Sonogashira cross-coupling reactions. Several characterization techniques such as FTIR, FESEM, XRD, and VSM were employed to characterize the Co and Ni nanoparticle reduced graphene oxide composites which indicates that nickel and cobalt magnetic particles with a size of about 20-30 nanometers were uniformly anchored on graphene oxide nanosheets. In addition, results showed that incorporation of Co and Ni nanoparticles and GO produced much higher activity in cross-coupling and reduction reactions. The soft-ferromagnetic behavior of the RGO/Co_xNi_{100-x} nanocomposite demonstrated the easy separable from the reaction mixture and several times reusable without losing its catalytic activity, Hence, the RGO/Co_xNi_{100-x} composites can be a potential promising material to catalyze the cross-coupling reactions.

Keywords: Ni nanoparticle, Co nanoparticle, Graphene oxide, Heck cross-coupling reaction, Sonogashira cross-coupling reaction