

سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیستی نانو چند سازه‌های اصلاح‌پذیر نقره

معصومه عباسی بوجی، معصومه قربانلو*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

چکیده: سامانه‌های کاتالیستی ناهمگن پلی(۱-وینیل ایمیدازول)-نقره، $p(VI)-Ag$ و پلی(۱-وینیل ایمیدازول)-نقره-کواترنیزه، $Q-p(VI)-Ag$ ، متشکل از نانوذره‌های بارگذاری شده درون ماتریس‌های $p(VIm)$ و $Q-p(VIm)$ در اکسایش گزینشی الکل‌های بنزیلی، کاهش نیتروفلن مورد مطالعه قرار گرفتند. نانو کامپوزیت‌های $p(VI)-Ag$ و $Q-p(VI)-Ag$ توسط فناوری‌های گوناگونی همچون طیف‌سنجی $FT-IR$ ، SEM ، TEM و AA شناسایی شدند. فعالیت کاتالیستی این ترکیب‌ها با در نظر گرفتن پارامترهای گوناگونی همچون دما، مقدار کاتالیست و غیره بررسی شد. کاتالیست مورد استفاده پس از اتمام واکنش از مخلوط واکنش جدا شد و ۳ بار دیگر بدون این که کاهش چشمگیری در رفتار کاتالیستی آن مشاهده شود مورد استفاده قرار گرفت.

واژگان کلیدی: نانو کامپوزیت نقره، ۱-وینیل ایمیدازول، کواترنیزه کردن، دی‌آلکیل هالید، اکسایش بنزیل الکل، کاهش نیتروفلن

KEYWORDS: Silver nanocomposite; 1-vinylimidazole; Quaternization; di-alkyl halide; benzyl alcohol oxidation; Nitrophenol reduction.

مقدمه

مونومر آب‌گریز با ماهیت بازی ضعیف است [۳]. مواد بر پایه پلی(۱-وینیل ایمیدازول) به دلیل داشتن نیتروژن در ساختارشان و قابلیت اصلاح و عامل‌دار شدن بالا، بسیار مورد توجه هستند زیرا این هیدروژل‌ها می‌توانند به روش کواترنیزه شدن دارای بار مثبت شوند [۴]. پلی(۱-وینیل ایمیدازول) N^- آلکیلی یک پلی‌الکترولیت کاتیونی آمفی‌پاتیک با ویژگی‌های جالب شیمیایی می‌باشد [۵]. این پلیمر یک بار قراردادی مثبت در همه pHها نشان می‌دهد [۶]. از طرف دیگر، خصلت آب‌گریزی-آب‌دوستی این ترکیب از روش کواترنیزه شدن گروه ایمیدازولی توسط آلکیل هالیدهای گوناگون قابل کنترل و تغییر است.

هیدروژل‌ها ماتریس‌های پلیمری تورم‌پذیر هستند که قابل انحلال در آب نمی‌باشند. این مواد نرم و انعطاف‌پذیر به خاطر طبیعت زیست سازگارپذیری و قابل کنترل بودن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، بسیار مورد توجه بوده به همین دلیل در تهیه واکنشگاه نانوذره‌های فلزی کاربرد فراوانی یافته [۱] و از اهمیت ویژه‌ای در زمینه‌های گوناگون همچون کاتالیست واکنش‌های گوناگون مانند اکسایش الکل‌ها، اولفین‌ها و کاهش ترکیب‌های نیترو برخوردار می‌باشند. زیرا در این حالت می‌تواند اثر هم‌زیستی ترکیب‌های آلی-ترکیب‌های معدنی فلزی را به خوبی بروز داده و نتیجه‌های چشمگیری را رقم بزنند [۲]. ۱-وینیل ایمیدازول یک

*E-mail: m_ghorbanloo@znu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

آن در زمینه حذف رنگ‌ها استفاده کردند [۲۱]. در سال ۲۰۱۹ میلادی نیز، نظر/الاسلام و همکارانش پلیمر ۱-وینیل ایمیدازول را سنتز کرده و برای افزایش کارایی آن در زمینه حذف یون‌های کروم، ترکیب به دست آمده را با کیتوسان اصلاح نمودند و رفتار کاتالیستی آن را بررسی نمودند [۲۲].

استفاده از یک کاتالیست در زمینه‌های گوناگون کاتالیستی، همچون اکسایش الکل‌ها و کاهش ترکیب‌های نیتروآروماتیک، نوآوری این کار محسوب می‌شود. علاوه بر این، در این کار برای اولین بار نانوکامپوزیت نقره-وینیل ایمیدازول به عنوان کاتالیست و اکسایش الکل‌ها مورد استفاده قرار گرفت و نشان داده شد اصلاح وینیل ایمیدازول با گروه‌های آلیفاتیک باعث تغییر آبدوستی کاتالیست شده و با تغییر حلال از آب به اتانول، به عنوان حلال سبز دیگر، روند کاتالیستی نانوکامپوزیت به دست آمده در واکنش اکسایش الکل‌ها بهبود می‌یابد. همین مسئله زمینه پژوهشی جالب توجهی در زمینه اکسایش سوبستراهای آبریز در حضور کاتالیست اصلاح شده با گروه‌های آلیفاتیک را می‌گشاید که در کارهای پسین سعی خواهد شد مطالعه و اکسایش آن دسته از ترکیب‌ها بررسی شود. همچنین با سنتز یک کاتالیست کارآمد و اصلاح ساده آن توسط ترکیب‌های دی‌آلکیل هالید، کاربرد کاتالیستی آن گسترش یافت. همچنین کاتالیست سنتز شده در این کار در شرایط سبز و دوستدار محیط‌زیست اکسایش الکل‌ها را انجام داد. همان‌گونه که در بخش کاتالیستی قابل مشاهده است حلال مورد استفاده در این کار در فرایند اکسایش حلال آب بوده که در حضور اکسیژن به عنوان اکسنده فعالیت خود را انجام داد که هیچ گونه آلودگی برای محیط‌زیست در پی ندارد. همچنین حذف آلاینده‌های نیتروآروماتیک نیز یکی از دغدغه‌های محیط‌زیست محسوب می‌شود که کاتالیست گزارش شده در این کار، کارایی خوبی در این زمینه نشان داده است.

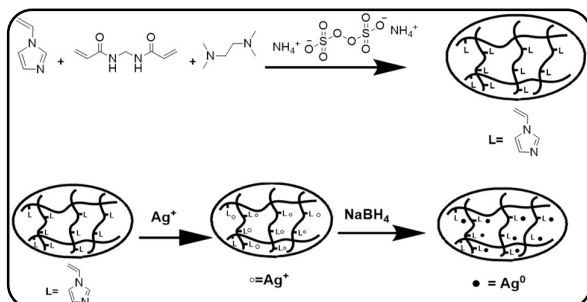
بخش تجربی

مواد و تجهیزات مورد استفاده

تکپار ۱-وینیل ایمیدازول (۹۹٪ Sigma-Aldrich)، اتسالگر عرضی متیلن بیس آکریل آمید (۹۹٪ Across)، آغازگر آمونیوم پرسولفات (۹۹٪ Sigma-Aldrich)، تترامیل متیلن بیس آکریل آمید (۹۹٪ Across) در تهیه هیدروژل به کار گرفته شد. نمک نقره استات به عنوان منبع یون فلزی و سدیم بورهیدرید به عنوان عامل کاهنده به کار گرفته شدند. ۸۰۱-دی برمواکتان برای اصلاح هیدروژل‌ها استفاده شدند. برای ثبت طیف‌های کاهش نیتروفلن، دستگاه طیف

اکسایش الکل‌ها جزء واکنش‌های بسیار مهم در شیمی محسوب می‌شود [۸،۷]. در کل، توسعه و بسط فرایندهای اکسایشی توسط اکسیژن مولکولی در شرایط اتمسفر عادی در حضور حلال سبز بسیار مهم و حایز اهمیت است [۹]. اخیراً اکسایش الکل‌ها در حضور اکسیژن مولکولی توسط نانو کاتالیست‌های ناهمگن فلزهای نجیب به دلیل جلوگیری از ایجاد و نشر مواد سمی و آلاینده بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. از بین نانو کاتالیست‌های فلزهای نابل، نانو کاتالیست‌های فلز نقره از جذابیت بیشتری برخوردار است. زیرا احتمال فروشست و تغییر عدد اکسایش در این ترکیب‌ها کم‌تر از بقیه فلزها است [۱۱]. به همین دلیل، در این پژوهش از هیدروژل‌های پلی (۱-وینیل ایمیدازول) برای تهیه نانو کاتالیست‌های نقره برای اکسایش بنزین الکل و استخلاف‌های آن در حلال آب استفاده شد.

فاضلاب‌ها اغلب توسط پساب‌های صنعتی کارخانه‌های نساجی آلوده می‌شوند [۱۶-۱۲]. از بین این آلاینده‌ها، ترکیب‌های فنولی و مشتق‌های آن‌ها به دلیل سمیت بالا، ماهیت سرطانزایی و زیست تخریب پذیری پایین بیش‌ترین دلیل آلودگی محسوب می‌شوند [۱۷]. ۴-نیتروفلن یکی از مشتق‌های فنل هستند که از سمیت بالایی برخوردار هستند [۱۸]. فناوری‌ها و روش‌های متعددی مانند تخریب زیستی، اکسایش کاتالیستی برای از بین بردن آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹]. اما اخیراً استفاده از هیدروژل‌های با شبکه پلیمری سه بعدی به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. در مطالعه حاضر، هیدروژل‌های $p(\text{VIm}), 1,8\text{-BO-p}(\text{VIm})$ سنتز و از آن‌ها برای بارگذاری نانوذره‌های نقره استفاده شد. در ادامه فعالیت کاتالیستی این دسته ترکیب‌ها در فرایندهای متنوعی مانند اکسایش گزینشی بنزین الکل و مشتق‌های آن در حضور اکسیژن به عنوان عامل اکسنده و در حلال آب و اتانول به عنوان حلال سبز و زیست سازگار استفاده شده است. همچنین این نانوکامپوزیت‌ها در فرایند کاتالیستی کاهش ۴-نیتروفلن در حضور سدیم بورهیدرید به عنوان عامل کاهنده استفاده شده است. مطالعه‌های دیگری در زمینه سنتز هیدروژل ۱-وینیل ایمیدازول و کامپوزیت‌های فلزی آن انجام و گزارش شده است. به عنوان مثال تاکفوجی و همکارانش در سال ۲۰۰۴ میلادی پلیمر (۱-وینیل ایمیدازول) را سنتز کرده و از روش کوپل کردن آن با نانوذره‌های مغناطیسی، رفتار کاتالیستی آن را در زمینه حذف آلاینده‌های فلزی مطالعه کردند [۲۰]. همچنین دراجی و همکارانش در سال ۲۰۲۰ میلادی نانوکامپوزیت پالادیم پلیمر ۱-وینیل ایمیدازول را سنتز و با انجام اصلاحاتی از



طرح‌واره ۱- مسیر سنتز هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) و بارگذاری نانوذره‌های نقره

هیدروژل‌های به‌دست آمده در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شدند (طرح‌واره ۱). تصویر هیدروژل سنتز شده پس از خشک شدن در شکل ۱-الف قابل مشاهده است.

تهیه نانوذره‌های نقره درون هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) p(1-VIm)-Ag
 برای بارگذاری نانوذره‌های فلزی درون هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول)، ۰/۵ گرم هیدروژل خشک درون ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آبی نقره استات به غلظت ۵۰۰ ppm به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. پس از شستشو، کاهش یون‌های نقره به نانوذره‌های نقره، هیدروژل به‌دست آمده در محلول ۰/۱ مولار عامل کاهشدهنده سدیم بورهیدرید انجام گرفت. سرانجام نانوذره‌ساز p(1-VIm)-Ag از صافی رد و شستشو داده و خشک شد (طرح‌واره ۱). مقدار نانوذره‌های فلزی نقره به دام افتاده درون شبکه هیدروژل‌ها با استفاده از روش طیف سنجی جذب اتمی تعیین شد.

بررسی رفتار تورمی هیدروژل

رفتار تورمی هیدروژل p(1-VIm)-Ag در آب و اتانول (در دمای اتاق) مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، ابتدا یک قطعه از هیدروژل خشک با وزن مشخص درون حلال مورد نظر قرار داده و در گستره زمانی متناوب هیدروژل متورم شده، توزین شد. این کار تا زمانی ادامه یافت که وزن هیدروژل متورم، ثابت شد و تغییر وزنی با گذشت زمان مشاهده نشد.

اصلاح هیدروژل با دی آلکیل هالیدها

برای ایجاد بار مثبت روی هیدروژل p(1-VIm)، از عامل اصلاح کننده ۸و۱-دی برمواکتان استفاده شد. طی واکنش نمک چهارتایی، ۰/۱ گرم هیدروژل خشک با ۰/۴ میلی‌لیتر (۲/۱۷ میلی‌مول) ۸و۱-دی برمواتان در حلال اتانول به حجم ۲۰ میلی‌لیتر در دمای



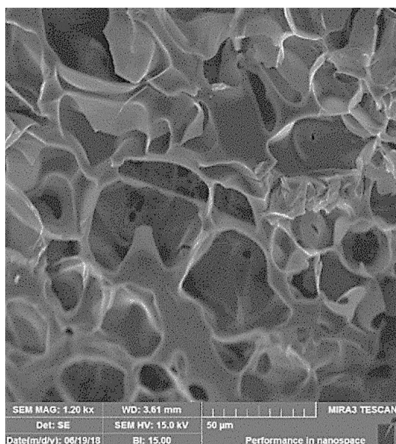
شکل ۱- تصویر دیجیتالی هیدروژل (الف) پلی (۱-وینیل ایمیدازول)، (ب) پلی (۱-وینیل ایمیدازول)-کواترنیزه شده

نورسنج مدل Pharmacia Biotech Ultrospec 4000 به کارگرفته شدند. طیف فروسرخ تبدیل فوریه هیدروژل‌ها با استفاده از دستگاه فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Mattson 1000 ثبت شد. ریخت‌شناسی و تخلخل هیدروژل‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل FE-SEM TESCAN MIRA II بررسی شدند. برای تعیین اندازه نانوذره‌های درون هیدروژل‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM120 استفاده شد. پایداری تفاضلی گرمایی (TGA) کامپوزیت‌های نقره توسط دستگاه ترموگراویمتری STA409PC Netzsch تحت جو نیتروژن با برنامه دمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه بررسی شد و در نهایت، برای تعیین مقدار فلز بارگذاری شده درون هیدروژل از دستگاه جذب اتمی (AA) مدل Varian 110 استفاده شد.

روش‌ها

تهیه هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول)

هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) از روش بسپارش رادیکالی تکپار ۱-وینیل ایمیدازول در دمای ۴۰ درجه سلسیوس بر پایه مراجع گزارش شده سنتز شد [۲۳]. به طور خلاصه، ۲/۶ گرم ۱-وینیل ایمیدازول (۲۷/۶ میلی‌مول)، ۰/۰۴۳ گرم (۰/۰۴۳ میلی‌مول) متیلن بیس آکریل آمید به عنوان پیوند دهنده عرضی، ۵۰ میکرولیتر (۰/۳۳ میلی‌مول) تترامتیل متیلن دی آمین به عنوان شتابگر واکنش در ۲ میلی‌لیتر آب مخلوط شد. سپس، به آن ۰/۰۶۳ گرم (۰/۲۸ میلی‌مول) آغازگر رادیکالی آمونیوم پرسولفات حل شده در ۱ میلی‌لیتر آب افزوده و مخلوط به مدت ۳۰ ثانیه همزده شد. سپس بلافاصله درون نی‌هایی با قطر ۴ میلی‌لیتر منتقل و به مدت ۴ ساعت درون حمام آب ۳۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از پایان فرایند بسپارش، هیدروژل‌های سه بعدی تهیه شده به قطعه‌های مساوی بریده شدند. سپس، به مدت ۴۸ ساعت در آب مقطر شسته شدند تا واکنشگر واکنش نداده از محیط واکنش حذف شود. در نهایت،



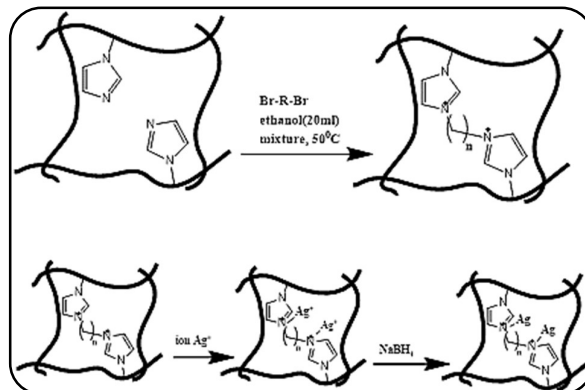
شکل ۲ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) با دی وینیل ایمیدازول

دیونیزه شسته و خشک شد. دوباره برای اکسایش بنزیل الکل در دور دوم وارد محیط واکنش شد. این کار ۳ مرتبه تکرار شد.

نتیجه‌ها و بحث

سنتر و شناسایی هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) و اصلاح آن

شناسایی هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) و کامپوزیت‌های فلزی آن توسط فناوری‌های گوناگون همچون SEM، FT-IR، TEM و AA دستگاه جذب اتمی انجام شد. میانگین اندازه حفره‌ها و تخلخل ساختار هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. ترکیب به دست آمده دارای ساختار متخلخل با حفره‌ها در اندازه ماکرو می‌باشد (شکل ۲). رفتار تورمی هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) در آب و اتانول مورد بررسی قرار گرفت. ژل مورد نظر در آب تورم ۱۷۵ درصدی و در اتانول ۳۸۰ درصدی نشان داده است. طیف FT-IR ترکیب p(1-VIm) در شکل ۳ نمایش داده است. مطابق این شکل، نوارهای ویژه گروه‌های آلیفاتیک و آروماتیک مانند نوار کششی گروه C-H، نوار خمشی گروه C-H و ارتعاش‌های کششی گروه‌های C=N و C=C به ترتیب در بازه ۳۲۰۰-۲۸۰۰، ۱۴۱۵، ۱۶۵۰ و ۱۵۰۰ cm^{-1} قابل مشاهده هستند [۲۴]. همچنین نوار جذبی موجود در ناحیه ۱۷۴۵ cm^{-1} نیز مربوط به گروه کربونیل آکریل آمید اتصال‌گر عرضی متیلن بیس آکریل آمید می‌باشد [۲۵]. همچنین نوار ارتعاشی مربوط به گروه NH اتصال‌گر عرضی نیز توسط نوار مربوط به گروه OH در بازه ۳۲۰۰ cm^{-1} پوشیده شده است و پیک مربوطه انحراف از حالت عادی را نشان می‌دهد [۲۶].



طرح‌واره ۲ - مسیر اصلاح هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) با دی برمواکتان و بارگذاری نانوذره‌های نقره

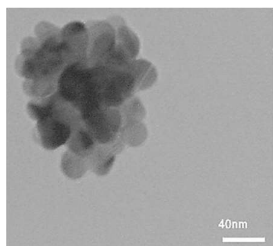
۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. سپس هیدروژل p-Q(1-VIm) به دست آمده از محلول واکنش جدا شد و به دفعه‌ها با آب دیونیزه شده شستشو داده شد و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد (طرح‌واره ۲). تصویر هیدروژل اصلاح‌شده با دی آلکیل هالید پس از خشک شدن در شکل ۱-ب قابل مشاهده است.

کاهش-4 نیتروفل

فعالیت کاتالیستی نانوجندسازه p(1-VIm)-Ag در کاهش ترکیب‌های نیتروفل مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ۰/۰۱ مولار از محلول نیتروفل به حجم ۵۰ میلی‌لیتر تهیه و به محلول ۰/۳۵ مولار از سدیم بورهیدرید افزوده شد. سپس، مقدار مشخصی از کاتالیست به مخلوط به دست آمده افزوده و در مدت زمان‌های معین ۰/۳ میلی‌لیتر از محلول واکنش برداشته و تا ۱۵ برابر رقیق شد. فرایند کاهش نیتروفل از روش سنجش بیشینه پیک جذبی موجود در ناحیه ۴۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت.

روش اکسایش بنزیل الکل

مخلوطی از کاتالیست p(1-VIm)-Ag، پتاسیم هیدروکسید و بنزیل الکل در ۳ میلی‌لیتر آب دیونیزه تحت جو اکسیژن به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. پس از اتمام واکنش برای باز پس داده شدن فراورده از داخل ژل، کاتالیست واکنش پس از جدا شدن از محیط واکنش، درون حلال دی کلرومتان به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از رهاش بنزیل الکل و فراورده‌های اکسایش از درون هیدروژل، فراورده‌های واکنش توسط سوانگاری گازی بررسی شد. به منظور بررسی قابل بازیافت بودن کاتالیست، پس از اتمام نخستین دور واکنش کاتالیستی، کاتالیست از محیط واکنش جدا و با آب



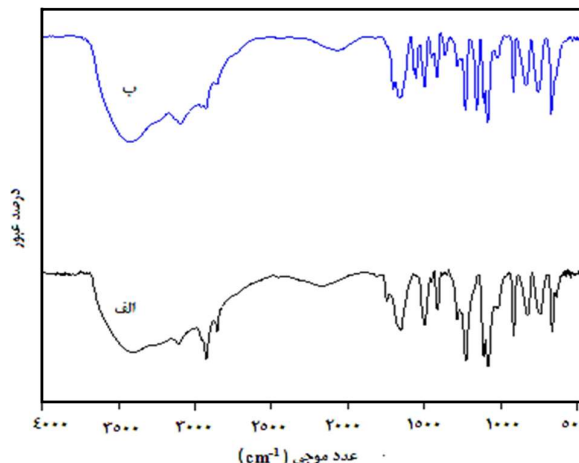
شکل ۴ - تصویرهای میکروسکوپ عبوری الکترونی نانوذره‌های نقره بارگذاری شده در هیدروژل، p(1-VIm)-Ag

آروماتیک ایمیدازول و اتم نیتروژن ایمیدازول جذب و بارگذاری می‌شود. اما در هیدروژل‌های کوآترنیزه جذب یون نقره از روش تشکیل آرایش ساندویچی نوع π بین نقره و حلقه ایمیدازول و یون نقره و بروم انجام می‌گیرد. و طبق قاعده اسید و باز سخت-نرم، بروم در مقایسه با نیتروژن تمایل زیادی برای جذب یون نقره دارد [۲۸].

برای تعیین ویژگی‌های گرمایی و میزان نقره بارگذاری شده درون شبکه هیدروژل‌ها، آنالیز توزین گرمایی کامپوزیت‌ها انجام شد. برای این کار نمونه‌ها تحت جو نیتروژن با برنامه دمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در محدوده دمایی ۳۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس گرما داده شدند. با توجه به شکل ۵، اولین مرحله کاهش وزن نمودار مربوط به از دست دادن آب جذب شده توسط کامپوزیت‌ها می‌باشد و مرحله‌های مهم بعدی که در بازه دمایی ۲۵۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس رخ داده مربوط به تجزیه بخش آلی هیدروژل‌ها می‌باشد. با توجه به نمودار TGA نمونه‌ها درصد فلز بارگذاری شده درون هیدروژل p(1-VIm) و Q-p(1-VIm) به ترتیب حدود ۴/۵ درصد و ۹/۸ درصد است. پایداری گرمایی بالای کامپوزیت Q-p(1-VIm) نسبت به هیدروژل p(1-VIm) مربوط به میزان بیشتر فلز نقره بارگذاری شده درون Q-p(1-VIm) و همچنین حضور گروه‌های دی‌آکیل در این کامپوزیت می‌باشد.

بررسی میزان فعالیت نانوکاتالیستی P(VI)-Ag و P(VI)-BO-Ag در اکسایش بنزیل الکل

اکسایش گزینشی الکل‌ها به ویژه در حضور اکسیژن به عنوان اکسنده، یکی از واکنش‌های بسیار مهم در شیمی به شمار می‌آید. در این پژوهش اکسایش الکل‌ها در حضور P(VI)-BO-Ag و Q-p(1-VIm) به عنوان نانوکاتالیست و اکسیژن به عنوان اکسنده در حلال آب و اتانول مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار ابتدا اکسایش بنزیل الکل در حضور ۵ میلی‌گرم کاتالیست، P(VI)-Ag در ۴ میلی‌لیتر آب، به عنوان حلال، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس



شکل ۳ - طیف FT-IR پلی‌وینیل ایمیدازول (ب) ژل اصلاح شده با ۱و۸-دی بروم اکتان

طرح‌واره نمایشی بارگذاری و فرایند احیای یون فلزی برای تشکیل نانوذره‌های فلزی درون شبکه هیدروژل در طرح‌واره ۱ نشان داده شده است. برای بررسی و شناسایی ساختار نانومونه، ترکیب مورد نظر با TEM مطالعه شد (شکل ۴). با توجه به شکل، نانوذره‌های نقره با شکل کروی با اندازه کم‌تر از ۵۰ نانومتر در ماتریس هیدروژل پخش (توزیع) شده‌اند.

روش اصلاح هیدروژل پلی(۱-وینیل ایمیدازول) در طرح‌واره ۲ نمایش داده شده است. پس از اصلاح، تغییرهای شیمیایی ایجاد شده در ساختار هیدروژل، توسط طیف سنجی FT-IR تایید شد. با توجه به شکل ۳، پس از کوآترنیزه، باندهای ارتعاشی مربوط به پیوندهای جدید N-C و C-H که متعلق به C_8H_{16} (R: C_8H_{16}) هستند در ناحیه‌ها ۱۵۶۰ و 1360 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. همچنین باند جذبی جدید ظاهر شده در ناحیه 1160 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C-N می‌باشد. این پیک جدید، نشانگر برهمکنش بین گروه متیل و اتم نیتروژن حلقه می‌باشد [۲۷]. همچنین ارتعاش‌های کششی گروه‌های C=N و C=C حلقه آروماتیک در طیف هر دو پلیمر اصلاح شده با آکیل هالید قابل مشاهده است. مقدار فلز بارگذاری شده درون هیدروژل‌ها توسط طیف سنجی جذب اتمی اندازه گیری شد. که این مقادیر برای p(1-VIm) و Q-p(1-VIm)، به ترتیب برابر با ۰/۴۴۴ میلی‌مول نقره بر گرم هیدروژل و ۰/۹۸۷ میلی‌مول نقره بر گرم هیدروژل می‌باشد. طبق نتیجه‌های به دست آمده، میزان فلز بارگذاری شده در هیدروژل‌های عامل‌دار شده بیش از هیدروژل پلی(۱-وینیل ایمیدازول) است، زیرا در هیدروژل اولیه، یون نقره از روش برهمکنش با سامانه π حلقه

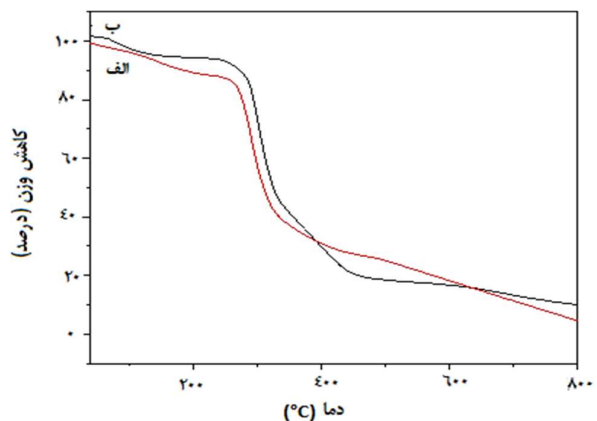
جدول ۱ - فعالیت نانوکاتالیست P(VI)-Ag و Q-P(VI)-Ag در فرایند اکسایش بنزیل الکل

شماره	ماده	کاتالیست	درصد تبدیل	فراورده ^b	TON ^c	TOF ^d
۱		P(VI)-Ag	۹۵		۴۳۱/۸	۱۸
۲		P(VI)-Ag	۱۰۰		۴۵۴/۵	۱۸/۹
۳		P(VI)-Ag	۷۶		۳۴۵/۴	۱۴/۴
۴		P(VI)-Ag	۴۳		۱۹۵/۵	۸/۱
۵		Q-p(VI)-Ag	۲۲		۱۰۰	۴/۲
۶		Q-p(VI)-Ag ^e	۷۸		۳۴۵/۵	۱۴/۸

شرایط واکنش: کاتالیست ۰/۰۰۲۲ میلی مول نقره، سوبسترا ۱ میلی مول، حلال ۴ میلی لیتر آب، کمک کاتالیست ۱.۲ میلی مول، دما ۶۰ درجه سلسیوس تحت جو اکسیژن به مدت ۲۴ ساعت.
^b فراورده‌ها توسط کروماتوگرافی شناسایی شدند. ^c TON = میلی مول فراورده/میلی مول نقره، ^d TOF = میلی مول فراورده/میلی مول نقره/زمان واکنش(ساعت)، ^e حلال اتانول

تبدیل، اکسایش بنزیل الکل با ۲۵ میلی گرم از نانوکاتالیست نقره P(VI)-Ag انجام شد. که در این شرایط واکنش میزان تبدیل ۷۵/۵٪ بود، به همین دلیل مقدار ۵ میلی گرم از کاتالیست به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. برای بررسی هر چه بیشتر فعالیت کاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده P(VI)-Ag، از این ترکیب برای اکسایش استخلاف‌های گوناگون بنزیل الکل مانند ۴-متوکسی بنزیل الکل، ۴-کلروبنزیل الکل و ۴-نیتروبنزیل الکل استفاده شد (جدول ۱).

در اکسایش ترکیب‌های ۴-متوکسی بنزیل الکل، ۴-نیتروبنزیل الکل و ۴-کلروبنزیل الکل، تنها فراورده گزارش شده به ترتیب ۴-متوکسی بنزوئیک اسید، ۴-نیتروبنزوئیک اسید و ۴-کلروبنزوئیک اسید است. با توجه به نتیجه‌های جدول ۱، استخلاف‌های الکترون‌دهنده مانند متوکسی در موقعیت پارا، میزان تبدیل را افزایش داده اما حضور استخلاف‌های الکترون‌کشنده مانند نیتر و کلرو میزان تبدیل را کمی کاهش داده است. این روند با نتیجه‌های نمودار هامت مطابقت دارد [۲۹]. در ادامه اکسایش الکل‌ها در حضور ۰/۰۰۲۲ گرم از کاتالیست P(VI)-BO-Ag معادل ۰/۰۰۲۲ میلی مول نقره به عنوان نانوکاتالیست و اکسیژن به عنوان اکسنده مورد بررسی قرار گرفت. ولی به دلیل آگریزی بالای این ترکیب‌ها نسبت به نانوکامپوزیت پلی(۱-وینیل ایمیدازول)-نقره درصد تبدیل کم‌تری مشاهده شد. طبق نتیجه‌های گزارش شده در جدول ۱،



شکل ۵ - طیف آنالیز گرماسنجی گرمایی (الف) نانوکامپوزیت P(VI)-Ag (ب) نانوکامپوزیت Q-p(VI)-Ag

بررسی شد که مطابق نتیجه‌های نشان داده شده در جدول ۱، پس از ۲۴ ساعت میزان تبدیل حدود ۹۵/۴ درصد بود. در این واکنش پتاسیم کربنات نقش کمک کاتالیستی دارد و حضور کاتالیست و کمک کاتالیست برای انجام واکنش الزامی است.

برای بررسی اثر دما بر میزان تبدیل، واکنش در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس انجام شد که با این شرایط دمایی هیچ فراورده‌ای مشاهده نشد. به همین دلیل دمای ۶۰ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. برای بررسی تاثیر مقدار کاتالیست بر میزان

گرفت. کاهش ترکیب‌های نیترو به آمین‌ها، یک روش سنتزی مهم برای تهیه مواد اولیه و حد واسط‌های ارزشمند می‌باشد. تاکنون واکنشگرهای بسیاری برای کاهش ترکیب‌های نیترو به آمین‌های متناظرشان استفاده شده‌اند. با توجه به مطالعه‌های ترمودینامیک، کاهش نیتروفلن به آمینوفلن در حضور مقدار اضافی از یک عامل کاهنده مانند محلول سدیم بورهیدرید، با سد سینتیکی بزرگ، قابل انجام است. خوشبختانه حضور کاتالیست میزان سد انرژی را کاهش داده و انجام واکنش در شرایط متعادل همچون دمای اتاق را ممکن کرده است. در این پژوهش واکنش کاهش ۴-نیتروفلن از روش کاهش شدت جذب پیک مربوط به گروه نیترو در بازه ۴۰۰ نانومتر تایید می‌شود. در غیاب کاتالیست مقدار بسیار کمی از ترکیب نیترو-فنل پس از ۴ ساعت احیا شد (شکل ۶-الف)؛ اما با افزودن کاتالیست به محیط واکنش سرعت احیاء نیتروفلن افزایش یافت و واکنش در مدت ۱۲۰ دقیقه به اتمام رسید و پیک نیتروفلن در بازه ۴۰۰ نانومتر به‌طور کامل حذف و پیک جدیدی در بازه ۳۰۰ نانومتر مشاهده شد که مربوط به گروه آمینی ترکیب آمینوفلن می‌باشد (شکل ۶-ب).

برای بررسی اثر دما بر فعالیت کاتالیستی p(1-VIm)-Ag، روند کاهش نیتروفلن در دمای ۳۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس بررسی شد. به دلیل انجام واکنش در حضور مقدار زیاد عامل کاهنده بور-هیدرید، سینتیک واکنش از نوع شبه مرتبه اول فرض شده است؛ بنابراین مطابق سینتیک مرتبه اول، نمودار $\ln(C_t/C_0)$ برحسب زمان رسم شد و ثابت سرعت از روی نمودار به‌دست آمده محاسبه شد (شکل ۷). با توجه به شکل ۷ با افزایش دما سرعت واکنش به‌صورت خطی افزایش یافت؛ زیرا در دماهای بالا، سرعت نفوذ واکنشگر به درون هیدروژل افزایش یافته و تعداد برخوردهای مؤثر زیاد شده در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

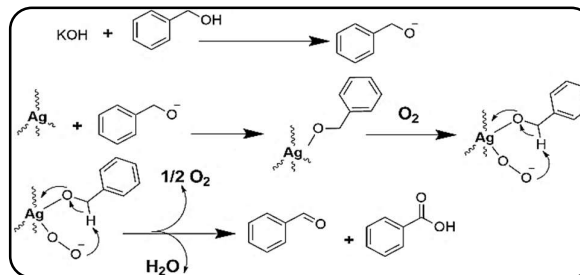
در ادامه پارامترهای اکتیواسیون برای کاتالیست موردنظر محاسبه شد. انرژی اکتیواسیون مطابق معادله آرنیوس، معادله (۱)، محاسبه شد.

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (1)$$

مطابق معادله آرنیوس، $\ln k_{app}/T$ برحسب $1/T$ رسم شد، (شکل ۸) و انرژی اکتیواسیون که برابر ۲۵/۴۹ کیلوژول بر مول بود، از روی شیب نمودار محاسبه شد. در ادامه آنتالپی اکتیواسیون و آنتروپی اکتیواسیون با توجه به معادله (۲) محاسبه شد.

$$\ln k/T = \ln (k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/(1/T) \quad (2)$$

مطابق معادله (۲) نمودار $\ln(k_{app}/T)$ برحسب $1/T$ رسم شد و مقدار ΔH^\ddagger از روی شیب این نمودار محاسبه شد (شکل ۸) که برابر



طرح‌واره ۳ - اکسایش بنزیل الکل توسط نانوذره‌های نقره بارگذاری شده درون هیدروژل

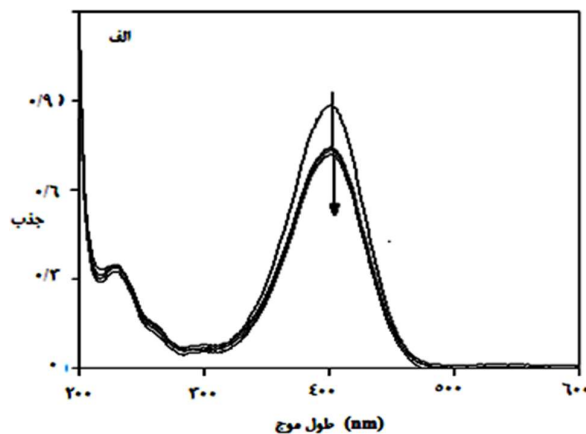
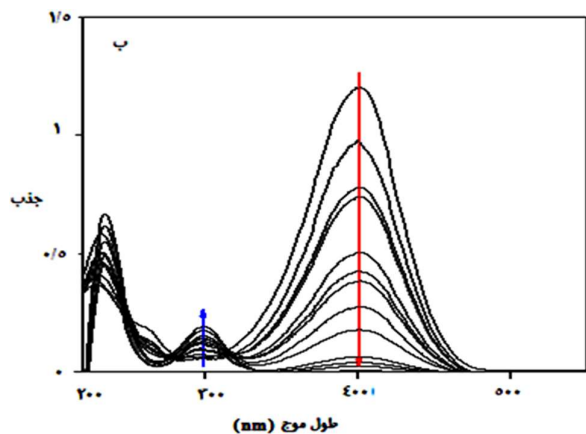
فعالیت کاتالیستی P(VI)-BO-Ag کم‌تر از P(VI)-Ag است. زیرا به دلیل حضور گروه‌های آلکیلی در هیدروژل‌های کوتاه‌تر شده، خصلت آبریزی آن‌ها افزایش یافته بنابراین میزان نفوذ سوپسترا و کمک کاتالیست از روش حلالیت در آب به درون شبکه این کاتالیست‌ها کاهش یافته و در نتیجه تعداد برخوردهای مؤثر بین سایت فعال کاتالیست و سوپسترا کاهش یافته و نهایتاً درصد تبدیل کاهش می‌یابد. با افزایش طول زنجیره کربنی آلکیلی این خصلت افزایش یافته و بنابراین کاتالیست P(VI)-BO-Ag نسبت به کاتالیست دیگر فعالیت کم‌تری از خود نشان داده است.

در ادامه رفتار کاتالیستی این دو ترکیب در حلال اتانول بررسی شد. با توجه به داده‌های جدول ۱، P(VI)-BO-Ag فعالیت کاتالیستی بالایی در حلال اتانول نشان داد. این فعالیت بالا ممکن است به دلیل خصوصیت آبریزی این ترکیب باشد. در حقیقت، با اضافه شدن زنجیر آلکیل و با افزایش طول زنجیر آلکیل، آبریزی آن افزایش یافته و در نتیجه میزان برهمکنش آن با بخش آبریز اتانول افزایش یافته و اتانول به عنوان یک حلال آلی به راحتی درون شبکه این هیدروژل‌ها نفوذ کرده و باعث حلالیت بالای سوپسترا و کمک کاتالیست و نفوذ آن‌ها به داخل هیدروژل شده و برخورد مؤثر سایت فعال کاتالیستی و سوپسترا و کمک کاتالیست افزایش یافته و در نتیجه درصد تبدیل افزایش یافته است [۳۰].

مکانیسم احتمالی اکسایش بنزیل الکل توسط نانوکاتالیست‌های نقره P(VI)-Ag در طرح‌واره ۳ آورده شده است. KOH بنزیل الکل را به آلکوکسید تبدیل می‌کند؛ و در ادامه با نقره واکنش داده و تحت جو اکسیژن، فراورده‌ها بنزآلدئید و بنزوئیک اسید به‌دست آمد.

استفاده از هیدروژل غنی شده با نقره در فرایند کاهش ۴-نیتروفلن

فعالیت کاتالیستی نانو کامپوزیت p(1-VIm)-Ag در واکنش کاهش ۴-نیتروفلن به ۴-آمینوفلن مورد بررسی و مطالعه قرار

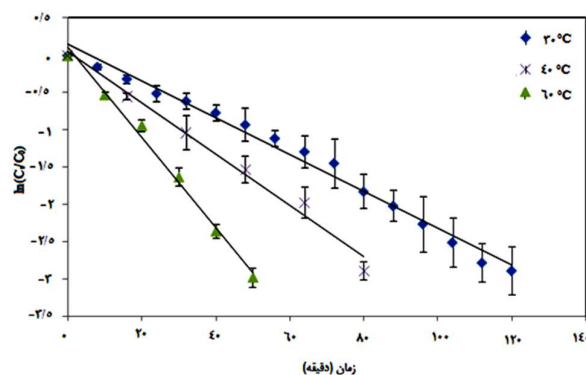


شکل ۶ - طیف فرابنفش - مرئی ۴-نیتروفلنل در الف) غیاب کاتالیست و در حضور سدیم بورهیدرید ب) طیف فرابنفش - مرئی برای کاهش ۴-نیتروفلنل در حضور نانو کامپوزیت p(1-VIm)-Ag و سدیم بورهیدرید (سدیم بورهیدرید ۰/۲ مولار، کاتالیست ۰/۰۱ گرم معادل ۰/۴۴ میلی مول نقره، ۴-نیتروفلنل ۰/۰۱ مولار، دما ۳۰ درجه سلسیوس)

کاتالیست انجام شد. با افزایش کاتالیست سرعت واکنش افزایش یافت که این امر به دلیل افزایش سایت‌های فعال کاتالیستی می‌باشد. و در نهایت به منظور بررسی اثر میزان کاهنده بر سرعت واکنش، مقادارها گوناگونی از سدیم بورهیدرید استفاده شد. با افزایش غلظت سدیم بورهیدرید سرعت کاهش نیتروفلنل افزایش یافته است که مشابه این نتیجه‌ها در مقاله‌های دیگر نیز گزارش شده است [۳۱]. در ادامه برای بررسی رفتار کاتالیستی هیدروژل‌های اصلاح شده با (۸-دی برمواکتان، واکنش کاهش نیتروفلنل در حضور ۰/۰۰۴۴ گرم از کاتالیست p(VIm)-BO-Ag معادل ۰/۰۴۴ میلی مول نقره هر کدام از این کاتالیست‌ها انجام شد. با توجه به شکل ۹، زمان واکنش به ۱۷۰ دقیقه برای BO-p(1-VIm)-Ag کاهش پیدا کرد. همان‌گونه که انتظار می‌رفت سرعت پایین واکنش در حضور هیدروژل‌های کوتاه‌تر شده به دلیل ماهیت آبرگریزی بالای آن‌ها نسبت به هیدروژل اولیه است.

بازیافت کاتالیست

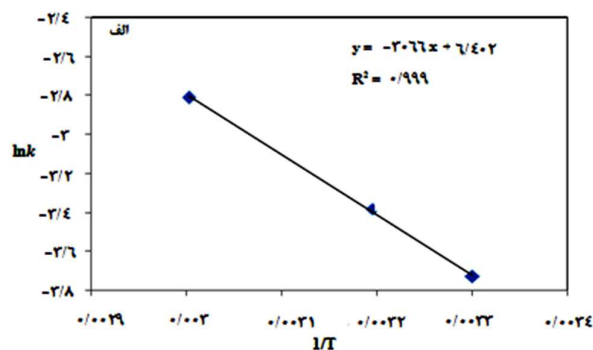
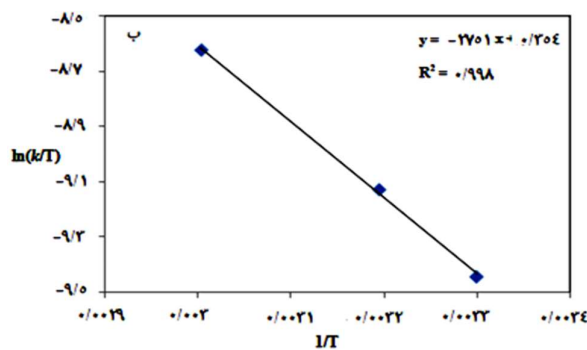
برای بررسی میزان پایداری کاتالیست و بازیابی آن، پس از اتمام واکنش کاتالیستی، کاتالیست p(VIm)-Ag از محیط واکنش جدا و شستشو داده شد و پس از خشک شدن مجدداً در واکنش کاتالیستی دیگر مورد استفاده قرار گرفت. این کار سه بار تکرار شد و پس از ۳ بار محلول زیر واکنش توسط طیف سنجی جذب اتمی بررسی شد و هیچ نقره‌ای توسط دستگاه جذب اتمی در محلول زیر واکنش شناسایی نشد که نشانگر پایداری کاتالیست است و اینکه هیچ فلزی در حین فرایند کاتالیستی دچار فرسودگی نشده است. در ادامه



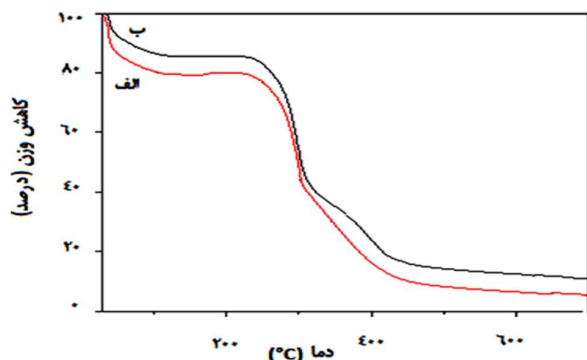
شکل ۷ - تعیین نسبت ثابت سرعت واکنش برای واکنش کاهشی ۴-نیتروفلنل در حضور نانو کاتالیست نقره در دماهای گوناگون (هر آزمایش ۳ بار تکرار شد)

با ۲۲/۸۷ کیلوژول بر مول است. مقدار مثبت آنتالپی اکتیواسیون نشان داد که تشکیل کمپلکس فعال شده در کاهش نیتروفلنل یک فرایند گرماگیر است. مقدار ΔS^\ddagger نیز از روی عرض از مبدأ نمودار مذکور محاسبه شد که دارای مقدار عددی $-۱۹۴/۵۰$ ژول بر مول کلورین است. مقدار منفی آنتروپی اکتیواسیون نشان‌گر این مطلب است که این واکنش از دید بی‌نظمی یک فرایند نامطلوب است که با افزودن کاتالیست به محیط واکنش به یک فرایند مطلوب تبدیل شده است؛ و در نهایت مقدار ΔG^\ddagger محاسبه شد که برای دماهای ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۳۳ درجه کلورین به ترتیب برابر با ۸۱/۸۰، ۸۳/۷۵ و ۸۷/۶۴ کیلوژول برمول است.

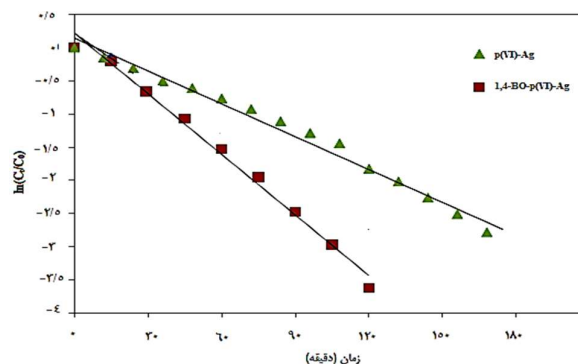
در ادامه تاثیر مقدار کاتالیست بر واکنش کاهش نیتروفلنل بررسی شد. برای این کار واکنش در حضور ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۴ گرم



شکل ۸ - تعیین نسبت ثابت سرعت (k_{app}) واکنش برای واکنش کاهش ۴-نیتروفنل در حضور نانو کاتالیست نقره در الف) $\ln(k_{app})$ vs. $1/T$ (ب) $\ln(k_{app}/T)$ vs. $1/T$



شکل ۱۱ - طیف آنالیز گرماسنجی گرمایی نانوکامپوزیت‌های بازیافت شده الف) $p(1-VIm)-Ag$ (ب) $Q-p(1-VIm)-Ag$

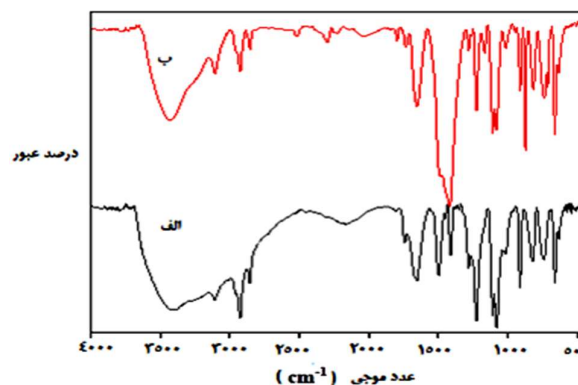


شکل ۹ - واکنش کاهش نیتروفنل در حضور ۰/۰۱ گرم کاتالیست $p(VIm)-Ag$ شامل ۰/۰۴۴ میلی‌مول ذره‌های نقره، و ۰/۰۴۴ گرم و ۸) $1,4-BO-p(VIm)-Ag$ شامل ۰/۰۴۴ میلی‌مول نقره در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ مولار سدیم بورهیدرید در دمای ۳۰ درجه سلسیوس

همچنین پایداری گرمایی کامپوزیت پیش و پس از فعالیت کاتالیستی اکسایش بنزیل الکل بررسی شد. با توجه به شکل‌های ۵ و ۱۱، پایداری گرمایی کامپوزیت نقره پیش و پس از فرایند کاتالیستی ثابت بوده و تغییر نکرده و این تاییدی بر پایداری ساختار کاتالیست در طول واکنش‌های کاتالیستی است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تهیه و اصلاح هیدروژل پلی (۱-وینیل ایمیدازول) با آلکان دی‌هالید گزارش شد. هیدروژل‌های سنتز شده به عنوان واکنش‌گاه برای بارگذاری نانوذره‌های نقره با استفاده از نمک نقره استات و کاهنده سدیم بورهیدرید مورد استفاده قرار گرفتند. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، میزان بارگذاری نقره در هیدروژل‌های اصلاح شده با آلکیل هالید بیشتر از هیدروژل پایه بود. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، اکسایش بنزیل الکل با درصد تبدیل ۹۵ درصد انجام شد ولی در حضور استخلافات الکترون‌دهنده مانند متوکسی، درصد تبدیل به ۱۰۰ درصد افزایش



شکل ۱۰ - طیف FT-IR الف) کاتالیست تازه تهیه شده و ب) کاتالیست بازیافت شده

کاتالیست بازیافت شده توسط طیف سنجی فروسرخ شناسایی شد که با توجه به شکل ۱۰، ساختار کاتالیست پس از بازیافت بدون تغییر باقی مانده است (شکل ۱۰).

یافت و گزینش پذیری مشابهی با بنزیل الکل مشاهده شد ولی در حضور گروه‌های الکترون‌کشنده همچون نیترو و کلر درصد تبدیل به ترتیب به ۴۳ و ۷۶ درصد کاهش یافت. با اصلاح هیدروژل وینیل ایمیدازول با گروه دی برمواکتان، میزان آبدوستی کاتالیست به دست آمده کاهش یافت و درصد تبدیل بنزیل الکل در محیط آب به ۲۲ درصد کاهش یافت ولی با تغییر حلال از آب به اتانول، درصد تبدیل به ۷۸ درصد افزایش نشان داد. همچنین کاهش نیتروفل در حضور کاتالیست سنتز شده در طی دو ساعت در دمای اتاق انجام شد که با توجه به نتیجه‌ها از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت کرد. انرژی اکتیواسیون، آنتالپی و آنتروپی واکنش کاهش نیتروفل به ترتیب

۲۵/۴۹ کیلوژول بر مول، ۲۲/۸۷ کیلوژول بر مول و ۱۹۴/۵۰- ژول بر مول کلین به دست آمد.

قدردانی

بدینوسیله از گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه زنجان و آزمایشگاه‌های مربوطه تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۲

مراجع

- [1] Ozay H., Kubilay S., Aktas N., Sahiner N., [Utilization of Environmentally Benign Hydrogels and Their Networks as Reactor Media in the Catalytic Reduction of Nitrophenols](#), *Int. J. Polym. Mater.*, **60**: 163-173 (2011).
- [2] Zhong M., Liu Y.T., Xie X.M., [Self-healable, Super Tough Graphene Oxide-Poly\(acrylic acid\) Nanocomposite Hydrogels Facilitated by Dual Cross-linking Effects Through Dynamic Ionic Interactions](#), *J. Mater. Chem. B*, **3**: 4001-4008 (2015).
- [3] Sahiner N., Ozay O., Aktas N., [The Removal of Cyanide Ions from Aquatic Environments by Quaternizable p\(4-VP\) Hydrogels of Different Dimensions](#), *Water Air Soil Pollut.*, **224**: 1393-1400 (2013).
- [4] Sahiner N., Ozay O., [Highly Charged P\(4-Vinylpyridine-co-Vinylimidazole\) Particles for Versatile Applications: Biomedical, Catalysis and Environmental](#), *React. Funct. Polym.*, **7**: 607-615 (2011).
- [5] Liu T., An Q.F., Zhao Q., Lee K.R., Zhu B.K., Qian J.W., Gao C.J., [Preparation and Characterization of Polyelectrolyte Complex Membranes Bearing Alkyl Side Chains for the Pervaporation Dehydration of Alcohols](#), *J. Membr. Sci.*, **429**: 181-189 (2013).
- [6] Toral M.I., González-Navarrete J., Leiva A., Ríos H.E., Urzúa M.D., [Chromium Retention Properties of N-Alkyl Quaternized Poly\(4-Vinylpyridine\)](#), *Eur. Polym. J.*, **45**: 730-737 (2009).
- [7] He X., Chen L., Zhou X., Ji H., [Recyclable Pd Supported Catalysts with Low Loading for Efficient Epoxidation of Olefins at Ambient Conditions](#), *Catal. Commun.*, **83**: 78-81 (2016).
- [8] طالب‌پور ر.، سروری ا.، صمدی س.، اکسایش گزینشی الکل‌های بنزیلی به آلدئیدها و کتون‌های مربوطه با استفاده از پراسر در مجاورت کاتالیست CuPF_6 . *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۹(۲)**: ۲۰۹ تا ۲۱۸ (۱۳۹۹).
- [9] Wang Y., Yan R., Zhang J., Zhang W., [Synthesis of Efficient and Reusable Catalyst of Size-Controlled Au Nanoparticles within a Porous, Chelating and Intelligent Hydrogel for Aerobic Alcohol Oxidation](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **317**: 81-88 (2010).

- [10] Tsunoyama H., Sakurai H., Negishi Y., Tsukuda T., [Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 9374-9375 (2005).
- [۱۱] شقاقی م، رشتبری س، دهقان غ.ر، سیدمهدوی اقدم س.ه، اندازه‌گیری حساس، ساده و مستقیم داروی بتا- بلوکر کارودیلول در مقدارهای بسیار کم در نمونه‌های زیستی با استفاده از میله سنجش نانو حسگر لومینسنت تریبوم-فتانتترولین-نانوذره‌های نقره، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۹: ۱۳۷ تا ۱۵۱، (۱۳۹۹).
- [12] Ghorbanloo M., Heydari A., Yahiro H., [Ag-Nanoparticle Embedded p\(AA\) Hydrogel as an Efficient Green Heterogeneous Nano-Catalyst for Oxidation and Reduction of Organic Compounds](#), *Appl. Organomet. Chem.*, **32**: e3917 (2018).
- [13] Abad A., Corma A., Garcia H., [Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism](#), *Chem. Eur. J.*, **14**: 212-222 (2008).
- [14] Ghorbanloo M., Moharramkhani N., Mokary Yazdely T., Monfard H.H., [Cationic Hydrogel and Graphene Oxide Based Cationic Hydrogel with Embedded Palladium Nanoparticles in the Aerobic Oxidation of Olefins](#), *J. Porous Mat.*, **26**: 433-441 (2019)
- [15] Opre Z., Grunwaldt J.D., Maciejewski M., Ferri D., Mallat T., Baiker A., [Promoted Ru-Hydroxyapatite: Designed Structure for the Fast and Highly Selective Oxidation of Alcohols with Oxygen](#), *J. Catal.*, **230**: 406-419 (2005).
- [16] Soleimani F., Salehi M., [Synthesis and Characterization of Ni_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂O₄ Nanostructure for Discoloration of Aniline Dye Under Visible Light from Wastewater](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **39(2)**: 11-19 (2020).
- [17] Sahiner N., Kaynak A., Butun S., [Soft Hydrogels for Dual Use: Template for Metal Nanoparticle Synthesis and a Reactor in the Reduction of Nitrophenols](#), *J. Non-Cryst. Solid*, **358**: 758-764 (2012).
- [18] Chaudhary A.J., Grimes S.M., [A Combined Photolytic-Electrolytic System for the Simultaneous Recovery of Copper and Degradation of Phenol or 4-Chlorophenol in Mixed Solution](#), *Chemosphere*, **72**: 1636-1642 (2008).
- [19] Mirza-Aghayan M., Boukherroub R., Rahimifard M., Bolourtchian M., [Palladium-Catalyzed Reduction of Nitroaromatic Compounds to the Corresponding Anilines](#), *Appl. Organomet. Chem.*, **24**: 477-480 (2010).
- [20] Takafuji M., Ide S., Ihara H., Xu Z., [Preparation of Poly\(1-vinylimidazole\)-Grafted Magnetic Nanoparticles and their Application for Removal of Metal Ions](#), *Chem. Mater.*, **16**: 1977-1983 (2004).
- [21] Dorraj M., Sadjadi S., Heravi M.M., [Pd on Poly\(1-Vinylimidazole\) Decorated Magnetic S-Doped Graphitic Carbon Nitride: an Efficient Catalyst for Catalytic Reduction of Organic Dyes](#), *Sci Rep.*, **10**: 13440-13450 (2020).
- [22] Nazrul Islam Md., Abul A.K., Mohammed M., Rahman M., [Preparation of Bio-inspired Trimethoxysilyl Group Terminated Poly\(1-Vinylimidazole\)-Modified-Chitosan Composite for Adsorption of Chromium \(VI\) Ions](#), *J. Hazard. Mater.*, **379**: 120792-120802 (2019).

- [23] Wangyang L., Wenxing C., Nan L., Minhong X., Yuyuan Y., [Oxidative Removal of 4-Nitrophenol Using Activated Carbon Fiber and Hydrogen Peroxide to Enhance Reactivity of Metallophthalocyanine](#), *Appl. Catal. B*, **87**: 146-151 (2009).
- [24] Sahiner N., Seven F., Al-Lohedan H., [Super-fast Hydrogen Generation via Super Porous Q-P\(VI\)-M Cryogel Catalyst Systems from Hydrolysis of NaBH₄](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**: 4605-4616 (2015).
- [۲۵] دهقانی فیروزآبادی ا.ع، حسینی مقدم س.م، سنتز و شناسایی کمپلکس‌های نامتقارن باز شیف دارای دهنده تیواتری با یون‌های فلزی منگنز(II)، کبالت(III)، نیکل(II)، مس(II) و کادمیوم(II)، نشریه علمی پژوهشی شیمی و مهندسی شیمی، (۲) ۳۸: ۱۶۵ تا ۱۷۲ (۱۳۹۸).
- [۲۶] رحیمی ر.ا، بلوچ خسروی ح.، ربانی م.، ملکی ع.، سنتز و شناسایی منگنز پورفیرین عامل‌دار شده با آمین، تثبیت شده بر روی سیلیکا-زیرکونیوم فریت و بررسی عملکرد کاتالیستی آن در اکسایش سیکلوهگزان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، (۴) ۴۰: ۱۲۹ تا ۱۳۸ (۱۴۰۰).
- [27] Demirci S., Sahiner N., [The Use of Metal Nanoparticle-Embedded Poly\(ethyleneimine\) Composite Microgel in the Reduction of Nitrophenols](#), *Water Air Soil Pollut.*, **226**: 64-69 (2015).
- [28] Genc F., Uzun C., Guven O., [Quaternized Poly\(1-Vinylimidazole\) Hydrogel for Anion Adsorption](#), *Polym. Bull.*, **73**: 179-190 (2015)
- [29] Sahiner N., Ozay O., Aktas N., [Utilization of Environmentally Benign Hydrogels and their Networks as Reactor Media in the Catalytic Reduction of Nitrophenols](#), *Water Air Soil Pollut.*, **224**: 1393-1400 (2013).
- [30] Harada T., Ikeda S., Hashimoto F., Sakata T., Ikeue K., Torimoto T., Matsumura M., [Catalytic Activity and Regeneration Property of a Pd Nanoparticle Encapsulated in a Hollow Porous Carbon Sphere for Aerobic Alcohol Oxidation](#), *Langmuir*, **26**: 17720-17725 (2010).
- [31] Mokary Yazdely T., Ghorbanloo M., Monfared H.H., [Polymeric Ionic Liquid Material-Anchored Mn-Porphyrin Anion: Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Olefins](#), *Appl. Organomet. Chem.*, **32**: e4388 (2018).