

## نانوذره‌های پالادیم بارگذاری شده درون هیدروژل کاتیونی: تهیه، شناسایی و فعالیت کاتالیستی

معصومه قربانلو\*

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

دریافت: آذر ۱۳۹۶، بازنگری: بهمن ۱۳۹۶، پذیرش: اسفند ۱۳۹۶

**چکیده:** هیدروژل کاتیونی پلی(۳-آکریل‌آمیدوپروپیل) تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید با استفاده از ۳-آکریل‌آمید و پروپیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید (APTMACl) به‌عنوان تکپار، متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید (MBA) به‌عنوان پیونددهنده عرضی و آمونیم پرسولفات (APS) به‌عنوان آغازگر، سنتز شد. نانوجندسازه p(APTMACl)-Pd با بارگذاری یون پالادیم درون هیدروژل (APTMACl) سنتز شده، تهیه و کاهش آن در حضور عامل کاهنده سدیم بورهیدرید انجام شد. تخلخل و ریخت‌شناسی حفره‌های هیدروژل تهیه‌شده با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. درصد تورم هیدروژل‌ها در آب مورد بررسی قرار گرفت. مقدار پایداری گرمایی نانوجندسازه به‌دست آمده با تجزیه گرمایی TGA بررسی شد. اندازه و ریخت‌شناسی نانوذره‌های پالادیم با روش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام و مقدار فلز بارگذاری شده درون هیدروژل با استفاده از روش جذب اتمی (AAS) تعیین شد. در ادامه، فعالیت کاتالیستی نانوجندسازه تهیه‌شده در کاهش نیتروفلن و اکسایش گزینشی بنزیل الکل مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، کاتالیست ناهمگن p(APTMACl)-Pd به‌راحتی از محیط واکنش جدا و تا ۵ بار به‌کارگرفته شد، بدون اینکه کاهش قابل‌توجهی در فعالیت کاتالیستی مشاهده شود.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژل، نانوکاتالیست سبز، نیتروفلن، بنزیل الکل، ناهمگن

### مقدمه

و کاربرد هستند. همچنین، هیدروژل‌ها را می‌توان با شکل‌ها، اندازه حفره‌ها و اندازه‌های متنوع تهیه کرد. این ترکیب‌ها به دلیل تخلخل بالا و داشتن حفره‌های قابل تنظیم، کاربردهای گسترده‌ای هستند که برای مثال، می‌توان به ذخیره‌سازی انرژی، کاتالیست‌ها، محیط زیست، جذب و حذف فلزهای سنگین و رادیواکتیو، انتقال دارو و ستون‌های تفکیک دارند. افزون بر این، با صرف‌نظر از اندازه حفره‌های هیدروژل (بزرگ، متوسط و یا نانو) و شکل ظاهری آن‌ها (کروی، استوانه‌ای، کپسولی، توخالی و غیره)، می‌توان از آن‌ها به‌عنوان قالب و پایدارکننده نانوذره‌های فلزی و در نهایت

هیدروژل‌ها شبکه سه‌بعدی از بسپارهای دارای پیوندهای عرضی هستند که قابلیت متورم‌شدن در محیط‌های آبی را دارند [۱]. این ترکیب‌ها دارای گروه‌های عاملی متنوعی مانند  $-COOH$ ،  $-CONH_2$ ،  $-NH_2$ ،  $-SO_3H$  و  $-PO_3H$  هستند. به دلیل سادگی روش تهیه این ترکیب‌ها، تنوع گروه‌های عاملی و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ذاتی، انعطاف‌پذیری، ظرفیت بالای نگهداری آب آن‌ها، هیدروژل‌ها در طراحی مواد پیشرفته برای کاربردهای مهندسی محیط زیست و زیست-دارویی بسیار موردتوجه

دلیل اهمیت زیادی که در تهیه مواد شیمیایی و حد واسطها دارند، به‌طور گسترده‌ای مورد توجه هستند [۱۰]. در نتیجه، برای رشد هرچه بیشتر شیمی سبز و فرایندهای شیمیایی سبز تلاش‌های زیادی برای اکسایش الکل در حضور اکسند اکسیژن در حلال آب انجام گرفته است [۱۱]. در این پژوهش، با همین هدف و به منظور حذف آلاینده‌های فنلی و اکسایش سبز الکل‌ها، نانوذره‌های فلزی پالادیم درون هیدروژل کاتیونی (APTMA/Cl)/Pd تهیه شد. در ادامه، برای کاهش ۴-نیتروفل و ۲-نیتروفل و اکسایش گزینشی بنزین الکل به‌کار گرفته می‌شوند.

### بخش تجربی

مواد و تجهیزات مورد استفاده

تکپار کاتیونی ۳-آکریل آمید و پر و پیل تری متیل آمونیم کلرید، APTMA/Cl (۹۹٪ سیگما-آلدریج)، پیونددهنده عرضی متیلن بیس آکریل آمید، MBA (۹۹٪ آکروس)، آغازگر آمونیم پرسولفات، APS (۹۹٪ سیگما-آلدریج) و تترامیل متیلن دی آمین، TEMED (۹۸٪ آکروس)، در تهیه هیدروژل کاتیونی به‌کار گرفته شدند. نمک پالادیم کلرید،  $PdCl_2$ ، به‌عنوان منبع یون فلزی و سدیم بورهیدرید،  $NaBH_4$  (۹۸٪ مرک) به‌عنوان عامل کاهنده به‌کار گرفته شدند.

برای ثبت طیف‌های کاهش نیتروفل، دستگاه طیف‌نورسنج مدل Pharmacia Biotech Ultrospec 4000 به‌کار گرفته شدند. طیف فروسرخ تبدیل فوریه هیدروژل‌ها با استفاده از دستگاه FT-IR Mattson 1000 ثبت شد. ریخت‌شناسی و تخلخل هیدروژل‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل FE-SEM TESCAN MIRA II بررسی شدند. برای تعیین اندازه نانوذره‌های درون هیدروژل‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips CM120 استفاده شد. در نهایت، برای تعیین پایداری گرمایی هیدروژل‌ها و تعیین مقدار فلز بارگذاری شده درون هیدروژل به ترتیب از دستگاه TGA مدل PERKIN ELMER SII و دستگاه جذب اتمی مدل

به‌عنوان کاتالیست استفاده کرد [۲]. از بین نانوکاتالیست‌های فلزهای متفاوت، نانوذره‌های پالادیم به دلیل فعالیت کاتالیستی بالایی که دارند، بسیار مورد توجه هستند. با این وجود، نانوذره‌های پالادیم مانند سایر نانوذره‌های فلزی تمایل بالایی برای کلوخه‌شدن دارند که در نتیجه، مساحت سطح آن‌ها کم شده و فعالیت کاتالیستی آن‌ها به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. برای غلبه بر این مشکل، نانوذره‌های فلزی را به‌طور رایج درون یک بستر (قالب) جامد، برای مثال، بسترهای (قالب‌های) بسیاری مانند هیدروژل‌ها [۳] و اکسیدهای معدنی مانند سیلیکا [۴] و آلومینا پخش می‌کنند. از بین این بسترها، هیدروژل‌ها از اهمیت بیشتری برخوردارند که به‌تازگی به‌عنوان سامانه‌های حامل در تهیه نانوذره‌های فلزی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵]. در حقیقت، هیدروژل‌های متورم شده فضای آزاد مورد نیاز برای هسته‌زایی و رشد نانوذره‌های فلزی را تأمین می‌کنند. همچنین، هیدروژل‌ها فواید دیگری نیز در مقایسه با سایر بسترهای جامد دارند، به‌ویژه وقتی به‌عنوان بستر تثبیت‌کننده نانوذره‌های کاتالیستی به‌کار می‌روند. برای مثال، سطح نانوذره‌های به‌دام افتاده درون هیدروژل پوشیده نمی‌شود و به همین دلیل فعالیت کاتالیستی آن‌ها طی فرایند تثبیت تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. همچنین، قابلیت متورم شدن هیدروژل‌ها نفوذ سریع و آسان واکنشگرها را به درون هیدروژل تسهیل کرده و سرعت فعالیت کاتالیستی را افزایش می‌دهد [۶]. ترکیب‌های فنلی از جمله آلاینده‌های رایج فاضلاب‌ها بشمار می‌روند و حتی در مقادیر بسیار ناچیز و کم، یک خطر جدی برای سلامتی انسان‌ها و ریزاندامگان<sup>۱</sup> به‌شمار می‌روند. ۴-نیتروفل و ۲-نیتروفل دو آلاینده مشکل‌ساز در طبیعت هستند که کاهش و تبدیل آن‌ها به ترکیب‌های آمینی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا آمینوفل‌ها کاربردهای گسترده‌ای در زیست‌پزشکی، مانند تهیه داروهای مسکن و تب‌رها، دارند [۷ و ۸]. همچنین، آمینوفل‌ها در صنایع رنگ و عکاسی نیز به‌کار می‌روند. همچنین، کاهش نیتروفل به‌عنوان یک واکنش مدل در مطالعه فعالیت کاتالیستی نانوذره‌ها برای تأیید تهیه نانوذره‌های کاتالیستی کارآمد استفاده می‌شود [۹]. اکسایش گزینشی الکل‌ها به ترکیب‌های کربونیل مربوط به

1. Microorganism

تهیه نانوجندسازه پالادیم درون پلی(۳-آکریل آمیدوپروپیل)

تری متیل آمونیم کلرید  $P(APTMACI)-Pd$

برای بارگذاری نانوذره‌های پالادیم درون هیدروژل (APTMACI) p، ابتدا یون‌های پالادیم درون شبکه هیدروژل بارگذاری شد. برای این منظور، ۰٫۴ گرم ژل خشک شده درون ۵۰ میلی لیتر از محلول اتانولی ۵۰۰ ppm پالادیم کلرید قرار گرفته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. در ادامه، برای حذف یون‌های فلزی بارگذاری نشده درون هیدروژل، ژل‌های به دست آمده با اتانول شسته شد. سپس، برای کاهش یون‌های پالادیم به نانوذره‌های پالادیم،  $Pd^{2+}$  (APTMACI)-p در محلول ۰٫۱ مولار عامل کاهنده سدیم بورهیدرید قرار گرفت. در نهایت، نانوجندسازه  $Pd$  (APTMACI)-p صاف و با آب یون زدوده شسته و پس از آن، مورد شناسایی و استفاده قرار گرفت (شکل ۱). مقدار نانوذره‌های فلزی پالادیم به دام افتاده درون شبکه سه بعدی هیدروژل‌ها با استفاده از روش طیف سنجی جذب اتمی تعیین شد.

Selected FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) for p(APTMACI)-Pd:

3458 (br, strong),

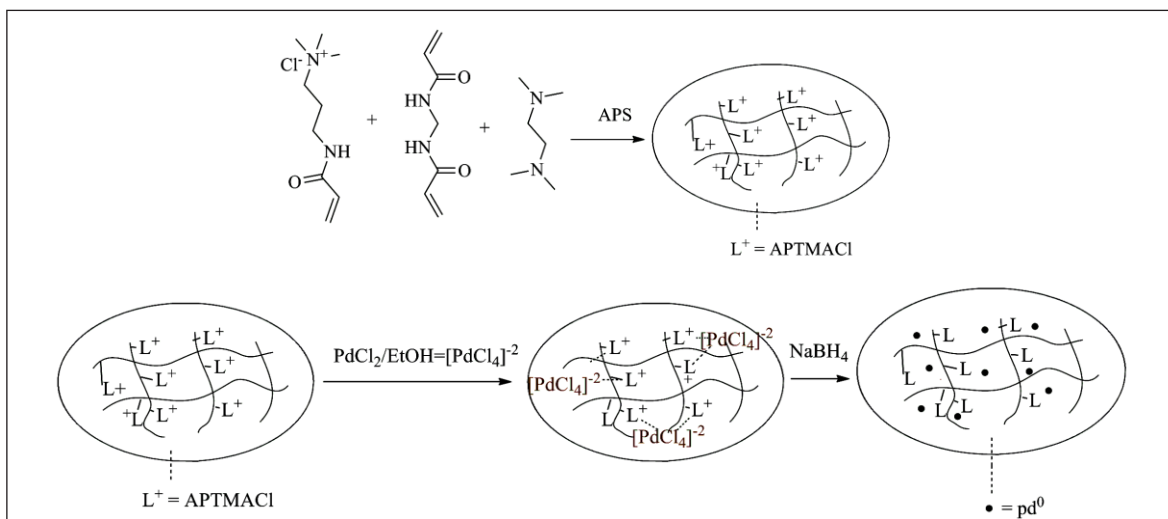
3263 (m), 3081 (w), 2955 (w), 1679 (s), 1552 (m),

1489 (m), 1353 (m), 1101 (w), 973 (w), 868 (w), 721

(w), 548 (w), 459 (w)

روش‌ها

تهیه هیدروژل پلی (۳-آکریل آمیدوپروپیل) تری متیل آمونیم کلرید هیدروژل پلی (۳-آکریل آمیدوپروپیل) تری متیل آمونیم کلرید از طریق بسپارش رادیکالی تکپار کاتیونی ۳-آکریل آمیدوپروپیل تری متیل آمونیم کلرید در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد برپایه مراجع گزارش شده تهیه شد [۱۲]. به طور خلاصه، ۵ میلی لیتر تکپار APTMACI، ۰٫۰۲ گرم متیلن بیس آکریل آمید به عنوان پیونددهنده عرضی، ۱۰ میکرو لیتر تترامیل متیلن دی آمین به عنوان شتابگر واکنش در ۴ میلی لیتر آب مخلوط شد. سپس، به آن ۰٫۳/ گرم آغازگر رادیکالی آمونیم پرسولفات حل شده در ۱ میلی لیتر آب افزوده و مخلوط به مدت ۳۰ ثانیه هم زده شد. سپس، بلافاصله درون نی‌هایی با قطر ۴ میلی متر منتقل و به مدت ۴ ساعت درون حمام آب ۴۰ درجه سانتیگراد 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، هیدروژل‌های به دست آمده در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.



شکل ۱ طرحواره تهیه هیدروژل p (APTMACI) و بارگذاری و کاهش پالادیم درون آن

### هیدروژل (APTMACI) p

رفتار تورمی هیدروژل (APTMACI) p در آب (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. سپس، با استفاده از معادله ۱ مقدار درصد تورم هیدروژل در آب محاسبه شد که برابر با ۹۸٪ بود.

$$S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

که  $m_t$  جرم هیدروژل در زمان  $t$  و  $m_0$  جرم هیدروژل در زمان صفر است.

### روش کاهش ۴-نیتروفنل و ۲-نیتروفنل

فعالیت کاتالیستی نانوذره‌سازه p(APTMACI)-Pd در کاهش ترکیب‌های نیتروفنل مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ۰/۰۱ مولار از محلول نیتروفنل به حجم ۵۰ میلی‌لیتر تهیه و به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۳۵ مولار از سدیم‌پورهیدرید 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 نیتروفنل از طریق سنجش بیشینه پیک جذبی موجود در ناحیه ۴۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت [۱۳]. ثابت سرعت کاهش نیتروفنل از کاهش شدت پیک موجود در ناحیه ۴۰۰ نانومتر تعیین شد. به منظور بررسی اثر دما در کاهش نیتروفنل، واکنش در دماهای متفاوت ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. همچنین، اثر مقدار کاتالیست، مقدار کاهنده و غلظت نیتروفنل نیز در واکنش کاهش نیتروفنل مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور بررسی قابل بازیافت بودن کاتالیست، پس از اتمام نخستین دور واکنش کاتالیستی، کاتالیست از محیط واکنش جدا و با آب یون‌زدوده شسته و خشک شد. دوباره برای کاهش نیتروفنل در دور دوم وارد محیط واکنش شد. این کار ۵ مرتبه تکرار شد. همه واکنش‌ها ۳ بار تکرار و مقادیر میانگین با انحراف استاندارد مربوط

گزارش شده است.

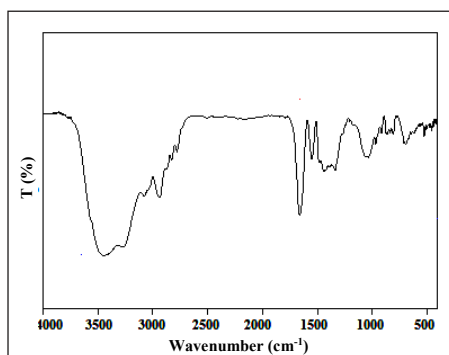
### روش اکسایش بنزین الکل

در فرایند، بنزین الکل در حضور مقدار معینی از نانوذره‌سازه تهیه شده به عنوان کاتالیست و پتاسیم کربنات به عنوان کمک کاتالیست در آب، به عنوان حلال، تحت جو اکسیژن، به عنوان اکسنده، ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از انجام واکنش برای بازپس داده شدن فراورده از داخل ژل، کاتالیست واکنش پس از صاف شدن در داخل ۲ میلی‌لیتر متانول به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از رهاش بنزین الکل و فراورده‌های اکسایش از درون هیدروژل، فراورده‌های واکنش با تزریق ۵ میکرولیتر از مخلوط واکنش در سوانگاری گازی بررسی شد. فراورده‌های اکسایش در مقایسه با زمان بازاری آن‌ها با نمونه‌های استاندارد مربوط شناسایی شدند.

### نتیجه‌ها و بحث

#### شناسایی نانوذره‌سازه p(APTMACI)-Pd

طیف FTIR نانوذره‌سازه p(APTMACI)-Pd در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، نوارهای کششی گروه NH آمیدی در نواحی  $3263 \text{ cm}^{-1}$  و  $3081 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده هستند. نوارهای کششی گروه‌های CH آلیفاتیک و گروه C=O آمیدی به ترتیب در نواحی  $2927 \text{ cm}^{-1}$  و  $1679 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. همچنین، نوار خمشی گروه N-H در  $1552 \text{ cm}^{-1}$  و نوار مربوط به یون آمونیم نیز در  $1489 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند [۱۴ تا ۱۶].

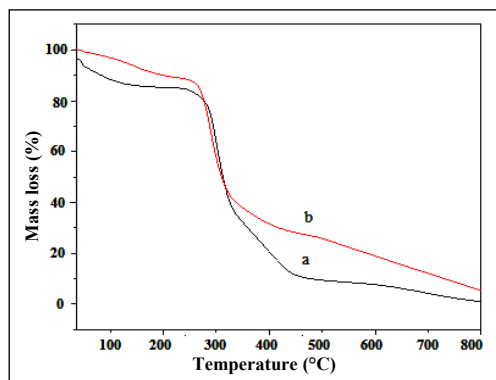


شکل ۲ طیف فرورسرخ نانوذره‌سازه p(APTMACI)-Pd

#### 1. Chromatography

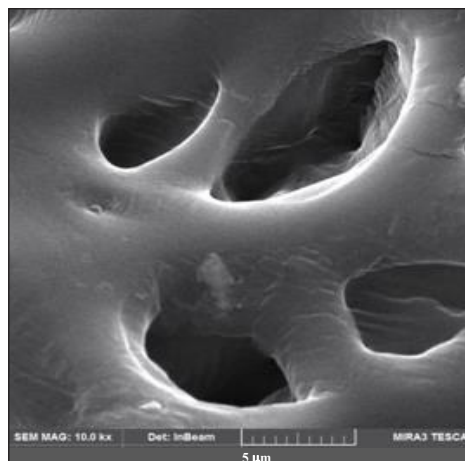
است. دومین تخریب که مهم‌ترین و شاخص‌ترین تخریب است، در دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که مربوط به تخریب ساختار کربنی هیدروژل است. همان‌طور که در نمودار دیده می‌شود، مقدار ماده باقی‌مانده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نزدیک به صفر است [۱۸]. از مقایسه پایداری گرمایی هیدروژل پایه و هیدروژل نانوجندسازه پالادیم این نتیجه به‌دست آمد که پایداری گرمایی هیدروژل فلزدار در مقایسه با هیدروژل پایه افزایش یافته و تخریب ساختار هیدروژل فلزدار با شیب ملایم‌تری نسبت به ژل پایه رخ داده است. همچنین، از مقایسه این دو نمودار می‌توان مقدار فلز پالادیم بارگذاری شده را نیز تعیین کرد که به‌طور تقریبی ۵/۰۱ درصد است. همچنین، مقدار پالادیم بارگذاری شده درون هیدروژل با طیف‌سنجی جذب اتمی تعیین شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده مقدار پالادیم موجود در هیدروژل برابر با ۰٫۴۷ میلی‌مول پالادیم در هر گرم از هیدروژل است.

برای تعیین اندازه نانوذره‌های پالادیم درون هیدروژل، از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. برای این کار، نمونه در حلال اتانول با دستگاه فراصوت پخش شده و یک قطره از محلول بر سطح مسی پوشش داده‌شده با کربن، قرار داده شد. سپس، در دمای محیط یا با لامپ فروسرخ خشک و از نمونه تصویربرداری شد. با توجه به تصاویر به‌دست آمده در شکل ۵، نانوذره‌های پالادیم به‌صورت ذره‌های سیاه رنگ با اندازه تقریبی ۲۰ نانومتر درون هیدروژل توزیع شده‌اند.



شکل ۴ تجزیه گرمایی هیدروژل پایه (a) و نانوجندسازه (b) p(ATPMACI)-Pd

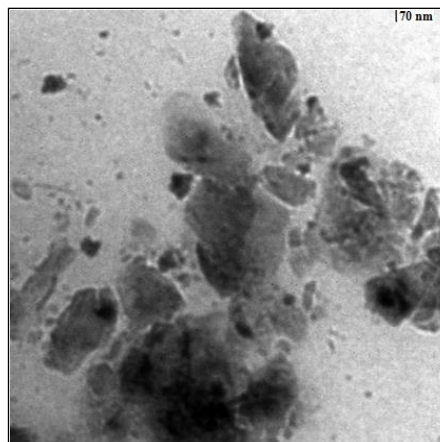
در ادامه برای بررسی تخلخل و اندازه حفره‌های هیدروژل تهیه‌شده، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آن تهیه و در شکل ۳ آورده شده است. برای این کار، هیدروژل به مدت چند ساعت درون آب متورم شد. سپس، منجمد و خشک شد. برای تصویربرداری از نمونه، ابتدا روی سطوح ویژه، چسب کربنی چسبانده شد و قسمت کمی از نمونه بر این سطوح قرارداده شد. سپس، این سطوح برای انجام لایه نشانی طلا داخل دستگاه قرار داده تا رسانا و برای تصویربرداری آماده شود. پس از لایه‌نشانی بر سطوح مخصوص، چسب مسی زده و نمونه برای تصویربرداری آماده شد. با توجه به تصویر، ترکیب دارای تخلخل ناهمگن با اندازه حفره‌های ماکرو است [۱۷].



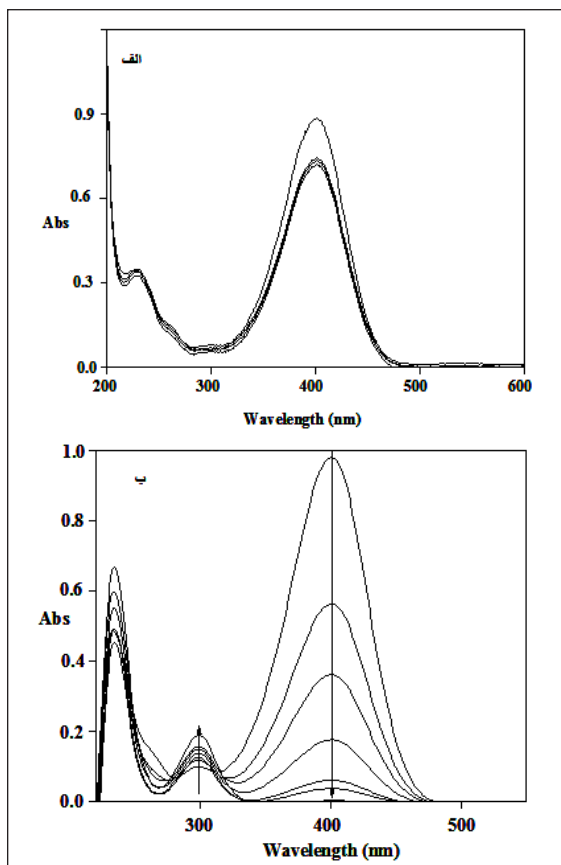
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هیدروژل

در ادامه، برای بررسی پایداری گرمایی نانوجندسازه تهیه‌شده و تأیید بارگذاری ذره‌های فلزی پالادیم و تعیین تقریبی مقدار فلز بارگذاری شده درون هیدروژل از روش TGA استفاده شد که در شکل ۴ آورده شده است. از مقایسه طیف‌های TGA مربوط به هیدروژل پایه و p(ATPMACI)-Pd نتایج زیر به‌دست آمد. تجزیه گرمایی برای هیدروژل پایه p(ATPMACI) و هیدروژل نانوجندسازه پالادیم p(ATPMACI)-Pd انجام شد. دما از ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد تحت جو نیتروژن افزایش داده شد. نخستین تخریب هیدروژل پایه در دمایی نزدیک به ۲۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به حذف آبی است که جذب فیزیکی شده

کاتالیست به محیط واکنش سرعت کاهش نیتروفلن افزایش یافته و واکنش در مدت ۶ دقیقه به پایان رسید. پیک نیتروفلن در گستره ۴۰۰ نانومتر به طور کامل حذف و پیک جدیدی در گستره ۳۰۰ نانومتر مشاهده شد که مربوط به گروه آمینی ترکیب آمینوفلن است (شکل ۶-ب).



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوجندسازه p(APTMACl)-pd



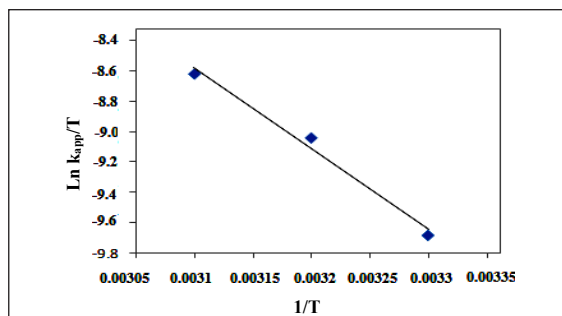
شکل ۶ طیف UV-Vis کاهش نیتروفلن در غیاب کاتالیست و در حضور  $\text{NaBH}_4$ . (ب) طیف UV-Vis کاهش نیتروفلن در حضور کاتالیست و  $\text{NaBH}_4$  (شرایط واکنش: ۴-نیتروفلن ۰/۰۱ مولار، ۵۰ میلی‌لیتر،  $\text{NaBH}_4$  ۰/۲۵ مولار و کاتالیست ۰/۰۲۴ میلی‌مول در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد)

برای بررسی اثر دما بر فعالیت کاتالیستی p(APTMACl)-pd، روند کاهش نیتروفلن در دمای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. به دلیل انجام واکنش در حضور مقدار زیاد عامل کاهنده بورهیدرید، سینتیک واکنش از نوع شبه‌مرتبه اول فرض شده است. بنابراین، مطابق سینتیک مرتبه اول، نمودار

استفاده از هیدروژل غنی‌شده با پالادیم در فرایند کاهش ۴-نیتروفلن فعالیت کاتالیستی نانوجندسازه p(APTMACl)-pd در واکنش کاهش ۴-نیتروفلن به ۴-آمینوفلن مورد بررسی قرار گرفت. کاهش ترکیب‌های نیترو به آمین‌ها یک روش تهیه مهم برای تهیه واکنشگرها و حدواسط‌های بارز است. تاکنون واکنشگرهای بسیاری برای کاهش ترکیب‌های نیترو به آمین‌های متناظرشان استفاده شده‌اند. کاهش ترکیب‌های نیترو به خاطر اهمیت کلیدی این ترکیب‌ها در تهیه ترکیب‌های آلی بارز مانند مواد شیمیایی، رنگ و مواد دارویی جایگاه ویژه‌ای دارد. برای مثال، بسیاری از داروهای ضد درد و ضد تب مهم مانند استانیلید از ترکیب ۴-آمینوفلن که از کاهش ۴-نیتروفلن به دست آمده، تهیه می‌شود. با توجه به بررسی‌های ترمودینامیک کاهش نیتروفلن به آمینوفلن در حضور مقدار اضافی از یک عامل کاهنده مانند محلول سدیم بورهیدرید ولی با سد سینتیک بزرگ قابل انجام است. خوشبختانه حضور کاتالیست مقدار 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 طریق کاهش شدت جذب پیک مربوط به گروه نیترو در گستره ۴۰۰ نانومتر تأیید می‌شود. در غیاب کاتالیست مقدار بسیار کمی از ترکیب نیتروفلن پس از ۴ ساعت کاهش یافت (شکل ۶-الف). اما با افزودن





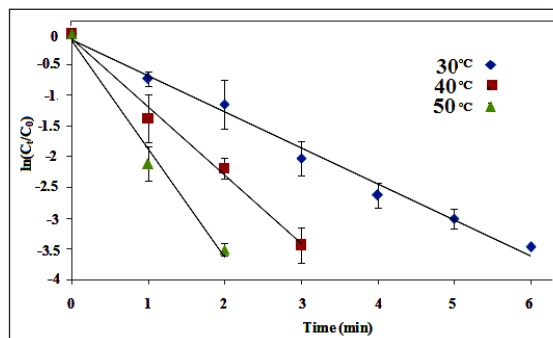
شکل ۹ نمودار  $\ln(k_{app}/T)$  برحسب  $1/T$  برای کاهش ۴-نیتروفنل در حضور کاتالیست در دماهای متفاوت

بر پایه معادله ۳، نمودار  $\ln(k_{app}/T)$  برحسب  $1/T$  رسم (شکل ۹) و مقدار  $\Delta H^\ddagger$  از شیب این نمودار محاسبه شد که برابر با  $44.06$  کیلوژول بر مول بود. مقدار مثبت آنتالپی فعال سازی نشان داد که تشکیل کمپلکس فعال شده در کاهش نیتروفنل یک فرایند گرماگیر است. مقدار  $\Delta S^\ddagger$  نیز از عرض از مبدأ نمودار گرفته شده، محاسبه شد که دارای مقدار عددی  $-197.52$  کیلوژول بر مول بود. مقدار منفی آنتروپی فعال سازی بیانگر این مطلب است که این واکنش از دید بی نظمی یک فرایند نامطلوب است که با افزودن کاتالیست به محیط واکنش به یک فرایند مطلوب تبدیل شده است [۱۹].

برای بررسی تأثیر مقدار کاتالیست بر واکنش کاهش نیتروفنل، واکنش در حضور  $0.012$ ،  $0.024$  و  $0.06$  میلی مول کاتالیست انجام شد. با افزایش کاتالیست سرعت واکنش افزایش یافت که این نتیجه را می توان به افزایش مکان های فعال کاتالیستی نسبت داد. در نهایت، به منظور بررسی اثر مقدار کاهنده بر سرعت واکنش، مقادیر متفاوتی از سدیم بورهیدرید به کار گرفته شد. با افزایش نسبت سدیم بورهیدرید به نیتروفنل از ۱۵ برابر به ۳۵ برابر سرعت واکنش افزایش یافت ولی با افزایش مقدار کاهنده به بیشتر از این نسبت سرعت واکنش تغییری نشان نداد.

در ادامه کاهش ترکیب ۲-نیتروفنل مورد بررسی قرار گرفت. بر پایه داده های به دست آمده از واکنش کاهش ۴-نیتروفنل و ۲-نیتروفنل با کاتالیست که در جدول ۱ نشان داده شده است، می توان نتیجه گرفت سرعت کاهش ۲-نیتروفنل نسبت به

$\ln(C_t/C_0)$  برحسب زمان رسم و ثابت سرعت از نمودار به دست آمده در شکل ۷ محاسبه شد.



شکل ۷ تعیین ثابت سرعت برای کاهش ۴-نیتروفنل در حضور  $p(\text{APTMACI})\text{-pd}$  در دماهای متفاوت

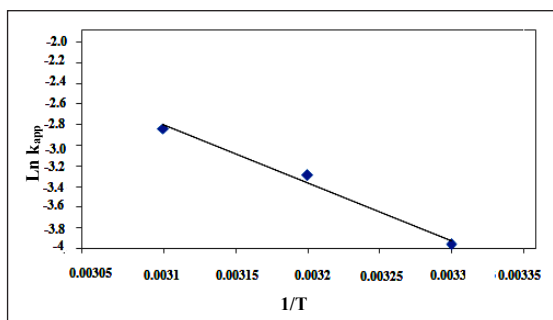
با توجه به شکل ۷، با افزایش دما سرعت واکنش به صورت خطی افزایش یافت. زیرا در دماهای بالا، سرعت نفوذ واکنشگر به درون هیدروژل افزایش و تعداد برخوردهای مؤثر زیاد شده، در نتیجه سرعت واکنش افزایش می یابد.

در ادامه، عامل های فعال سازی برای کاتالیست مورد نظر محاسبه شد. انرژی فعال سازی بر پایه معادله آرنیوس (معادله ۲) محاسبه شد.

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT) \quad (2)$$

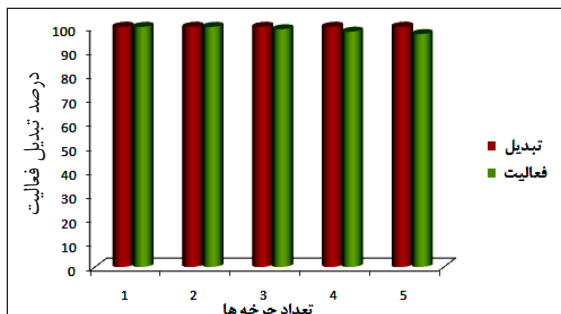
با رسم  $\ln k_{app}$  برحسب  $1/T$  (شکل ۸)، انرژی فعال سازی که برابر با  $46/56$  کیلوژول بر مول بود، بر پایه شیب نمودار محاسبه شد. در ادامه، آنتالپی و آنتروپی فعال سازی با توجه به معادله ۳ محاسبه شد.

$$\ln k/T = \ln (K_B/h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/R (1/T) \quad (3)$$

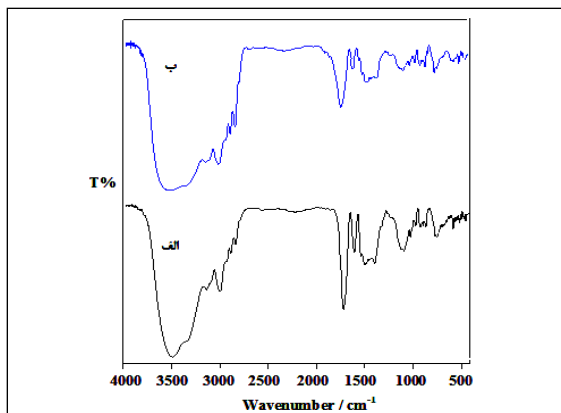


شکل ۸ نمودار  $\ln(k_{app})$  برحسب  $1/T$  برای کاهش ۴-نیتروفنل در حضور کاتالیست در دماهای متفاوت

پس از ۵ بار استفاده مجدد کاهش چشمگیری نشان نداد (شکل ۱۰). درصد فعالیت و درصد تبدیل برای کاهش ۴-نیتروفنل با کاتالیست p(APTMAcI)-Pd در شکل ۹ نشان داده شده است. فعالیت کاتالیست از طریق نسبت سرعت واکنش کاهش نیتروفنل در هر بار بازیافت به سرعت واکنش کاهش نیتروفنل در بار نخست با کاتالیست تازه به دست می‌آید. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، درصد تبدیل ۱۰۰ درصدی ۴-نیتروفنل پس از ۵ بار استفاده از کاتالیست به دست آمد. با این وجود ۳ درصد کاهش در فعالیت کاتالیست در پایان ۵ بار استفاده متوالی مشاهده شد. همچنین، برای بررسی پایداری کاتالیست، پس از بازیافت کاتالیست و شستشوی آن، از کاتالیست بازیافت شده طیف FTIR گرفته شد که در شکل ۱۱ آورده شده است. در مقایسه با طیف کاتالیست تازه، تفاوتی نشان نمی‌دهد که این امر پایداری ساختار کاتالیست پس از بازیافت و استفاده دوباره را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰ تغییرات درصد فعالیت و درصد تبدیل طی ۵ بار بازیافت کاتالیست و به کارگیری دوباره آن در کاهش نیتروفنل



شکل ۱۱ طیف فروسرخ (الف) تبدیل فوریه کاتالیست تازه و (ب) کاتالیست بازیافت شده

۴-نیتروفنل بیشتر است. نتایج مشابه در مقالات گزارش شده است [۲۰]. شاید بتوان این‌طور توجیه کرد که در ۲-نیتروفنل، گروه نیترو در موقعیت ارتو نسبت به گروه هیدروکسیل قرار گرفته و خیلی به گروه OH نزدیک است و تحت تأثیر الکترون کشندگی گروه OH از طریق اثر القایی و الکترون دهنده‌گی گروه OH از طریق اثر مزومتریکی قرار می‌گیرد. اما به دلیل فاصله کم، اثر القایی قالب خواهد بود و مهم‌تر است. در ۴-نیتروفنل، گروه نیترو در موقعیت پارا نسبت به گروه OH قرار گرفته و فاصله این دو گروه زیاد بوده و دوباره گروه نیترو تحت تأثیر الکترون کشندگی گروه OH قرار می‌گیرد ولی به دلیل زیاد بودن فاصله، این اثر کم‌تر است و الکترون دهنده‌گی گروه OH به واسطه اثر مزومتریکی زیادتر خواهد بود. در کل، در ۲-نیتروفنل، گروه نیترو تحت تأثیر الکترون کشندگی گروه OH قرار گرفته که در نتیجه کاهش آن را تسهیل و تسریع می‌کند. در ۴-نیتروفنل، اثر الکترون کشندگی گروه OH کم است که کاهش گروه نیترو را به‌طور نسبی، کند می‌کند.

جدول ۱ تغییرات ثابت سرعت کاهش ۴-نیتروفنل و ۲-نیتروفنل در محیط آبی در حضور کاتالیست p(APTMAcI)-Pd

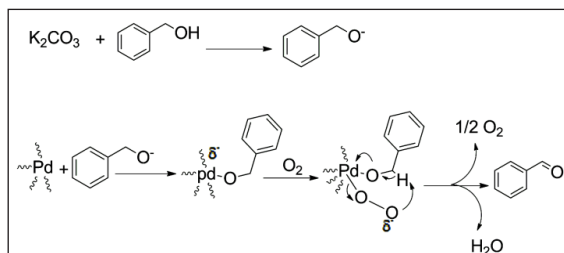
نام ترکیب	دما (درجه سانتیگراد)	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
۴-نیتروفنل	۳۰	۰٫۰۱۹	۰٫۹۸۸
۴-نیتروفنل	۴۰	۰٫۰۳۷	۰٫۹۹۱
۴-نیتروفنل	۵۰	۰٫۰۵۸	۰٫۹۸۶
۲-نیتروفنل	۳۰	۰٫۰۴۲	۰٫۹۸۲
۲-نیتروفنل	۴۰	۰٫۰۸۱	۰٫۹۹۰
۲-نیتروفنل	۵۰	۰٫۱۳۹	۰٫۹۸۷

بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیست از مهم‌ترین مراحل کار کاتالیستی سامانه‌های ناهمگن است. در این پژوهش، نیز به منظور بررسی پایداری و قابل بازیافت بودن کاتالیست تهیه شده، پس از اتمام واکنش فرایند کاتالیستی، کاتالیست p(APTMAcI)-Pd از محیط واکنش خارج و چندین بار شسته شد و پس از خشک شدن دوباره وارد محیط واکنش کاهش نیتروفنل شد. این کار تا ۵ بار انجام شد. در نهایت فعالیت کاتالیستی نانوذره‌ساز تهیه شده



واکنش در دمای اتاق و ۴۰ درجه سانتیگراد نیز انجام شد که درصد تبدیل کمی به دست آمد.

سازوکار احتمالی اکسایش بنزیل الکل با کاتالیست p(APTMACI)-Pd در شکل ۱۳ آورده شده است. بنزیل الکل با  $K_2CO_3$  به آلکوکسید تبدیل می‌شود و در ادامه با پالادیم واکنش می‌دهد و تحت جو اکسیژن، بنزآلدهید به دست می‌آید.



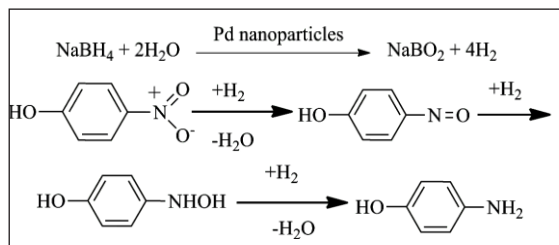
شکل ۱۳ طرحواره سازوکار احتمالی اکسایش بنزیل الکل در حضور کمک کاتالیست و p(APTMACI)-Pd

مقایسه فعالیت کاتالیستی p(APTMACI)-Pd با مقالات گزارش شده

در ادامه کاتالیست تهیه شده در این مقاله با سامانه‌های کاتالیستی گزارش شده در مقالات مقایسه شد که نتایج مقایسه‌ها در جدول ۲ و ۳ آورده شده است. با توجه به گزارش‌های موجود در جدول‌ها می‌توان مشاهده کرد که کاتالیست p(APTMACI)-Pd در مقایسه با برخی از کاتالیست‌ها ضعیف عمل کرده و در مقایسه با بیشتر کاتالیست‌های گزارش شده از نقاط قوت خوبی برخوردار است. جدول ۲ مقایسه ثابت سرعت در کار حاضر با مقالات گزارش شده

مرجع	کاتالیست	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	ردیف
[۲۱]	Pd/MN200	۰٫۰۱۱	۱
	Pd/MN100	۰٫۰۱۱	
	Pd/XAD4	۰٫۰۰۸	
	Pd/IRA910	۰٫۰۱۱	
[۲۲]	rGS/Pd hydroge	۰٫۰۲۱	۲
[۲۳]	Microgel-1-Pd9	۰٫۰۹۰	۳
[۲۴]	PVA/PS-PEGMA/Ag	۰٫۰۰۵	۴
[۲۵]	PS-NIPA-Ag composite	۰٫۰۰۲	۵
کار حاضر	P(APTMACI)-Pd	۰٫۰۱۹	۶

طرحواره سازوکار احتمالی کاهش نیتروفلن با کاتالیست p(APTMACI)-Pd در شکل ۱۲ آورده شده است. سدیم بورهیدرید در حضور آب و نانوذره‌های پالادیم به  $H_2$  و  $NaBO_2$  تبدیل شده و طی فرایند نشان داده شده در شکل، مولکول هیدروژن ترکیب نیتروفلن را به آمینوفلن تبدیل می‌کند.



شکل ۱۲ طرحواره کاهش نیتروفلن با سدیم بورهیدرید در حضور کاتالیست پالادیم

بررسی فعالیت کاتالیستی p(APTMACI)-Pd در اکسایش گزینشی بنزیل الکل

اکسایش گزینشی الکل‌ها به ویژه در حضور اکسیژن، به عنوان اکسنده، یکی از واکنش‌های بسیار مهم در شیمی بشمار می‌آید. در این پژوهش، اکسایش بنزیل الکل در حضور p(APTMACI)-Pd به عنوان نانو کاتالیست و اکسیژن به عنوان اکسنده در حلال آب مورد بررسی قرار گرفت.

برای این کار اکسایش بنزیل الکل در حضور ۰٫۰۲۴ میلی مول کاتالیست p(APTMACI)-Pd در ۵ میلی لیتر آب، به عنوان حلال، در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. که پس از ۲۴ ساعت مقدار تبدیل حدود ۳۸ درصد بود با گزینش پذیری ۱۰۰ درصد نسبت به بنزآلدهید به دست آمد. در این واکنش پتاسیم کربنات نقش کمک کاتالیستی دارد که با حذف این ترکیب از محیط مقدار تبدیل بنزیل الکل به ۵٪ کاهش یافت که با توجه به این نتایج حضور کاتالیست و کمک کاتالیست برای انجام واکنش الزامی است. برای اثبات این مسئله که این فعالیت کاتالیستی متعلق به نانوذره‌های پالادیم درون هیدروژل است. واکنش در حضور هیدروژل پایه بدون فلز انجام شد ولی مقدار تبدیل بنزیل الکل قابل چشم‌پوشی بود. برای بررسی اثر دما بر مقدار تبدیل،

جدول ۳ مقایسه اکسایش بنزیل الکل در کار حاضر با مقالات گزارش شده

ردیف	شرایط واکنش	تبدیل (%)	کاتالیست	مرجع
۱	H <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 24 h, 90 °C	۱۴	Pd@PMO-IL	[۲۶]
۲	H <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 24 h, 90 °C	۴۳	Pd@U-B20	[۲۶]
۳	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 24 h, 120 °C	۲۷	Pd/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ads-H	[۲۷]
۴	CH <sub>3</sub> CN, NHPI, 24 h, 80 °C	۳۳	AgNPs	[۲۸]
۵	H <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 24 h, 60 °C	۳۸	P(APTMACI)-Pd	کار حاضر

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تهیه هیدروژل p(APTMACI) به روش بسیار رادیکالی انجام شد. سپس، هیدروژل تهیه‌شده به‌عنوان

قالب و پایدارکننده در تهیه نانوذره‌های پالادیم مورد استفاده قرار گرفت. نانوذره‌های p(APTMACI)-Pd تهیه‌شده به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر تحت شرایط سبز، یعنی در حضور حلال آب و اکسند هوا، در کاهش نیتروفل و اکسایش گزینشی بنزیل الکل ایفای نقش کرد. همچنین، نانوجندسازه تهیه‌شده به‌عنوان یک کاتالیست ناهمگن پس از اتمام واکنش از محیط واکنش جدا و شسته شد و دوباره به‌عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. این کار تا ۵ بار تکرار شد و کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های پالادیم مشاهده نشد.

### مراجع

- [1] Ghorbanloo, M.; Heidary, A.; Physical Chemistry Research 5, 185-193, 2017.
- [2] Nurettin, S.; Demirci, S.; European Polymer Journal 76, 156-169, 2016.
- [3] Wong, J.E.; Gaharwar, A.K.; Muller-Schulte, D.; Bahadur, D.; Richtering, W.; Journal of Colloid and Interface Science 324, 47-54, 2008.
- [4] Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Safavi, A.; Motevalli, S.; Doroodmand, M.M.; Applied Organometallic Chemistry 26, 417-424, 2012.
- [5] Gils, P.S.; Ray, D.; Sahoo, P.K.; International Journal of Biological Macromolecules 46, 237-244, 2010.
- [6] Ghorbanloo, M.; Heydari, A.; Yahiro, H.; Applied Organometallic Chemistry 32(1), 1-11, 2017.
- [7] Aditya, T.; Pal, A.; Pal, T.; Chemical Communications 51, 9410-9431, 2015.
- [8] Panigrahi, S.; Basu, S.; Praharaj, S.; Pande, S.; Jana, Pal, A.; Ghosh, S.K.; Pal, T.; Journal of Physical Chemistry C 111, 4596-4605, 2007.
- [9] Shang, L.; Bian, T.; Zhang, B.; Zhang, D.D.; Wu, L.Z.; Tung, C.H.; Yin, Y.; Zhang, T.; Angewandte Chemie 126, 254-258, 2014.
- [10] Guo, H.; Liu, W.D.; Yin, G.; Applied Organometallic Chemistry 25, 836-842, 2011.
- [11] Miyamura, H.; Matsubara, R.; Miyazaki, Y.; Kobayashi, S.; Angewandte Chemie 46, 4151-4154, 2007.
- [12] Sahiner, N.; Seven, F.; Energy 71, 170-178, 2014.
- [13] Ahn, S.K.; Kasi, R.M.; Kim, S.C.; Sharma, N.; Zhou, Y.; Soft Matter 46, 1151-1157, 2008.
- [14] Ozay, O.; Aktas, N.; Sahiner, N.; Separation Science and Technology 46, 1450-1461, 2011.
- [15] Sahiner, N.; Singh, M.; De Kee, D.; Jhon, V.T.; McPherson, G.L.; Polymer 47, 1124-1131, 2006.
- [16] Sahiner, N.; Demir, S.; Yildiz, S.; Colloids and Surfaces A 449, 87-95, 2014.
- [17] Velusamy, S.; Ahmad, M.; Punniyamurthy, T.; Organic Letters 6, 4821-4824, 2004.

- [18] Sahiner, N.; Demirci, S.; Sahiner, M.; Yilmaz, S.; Al-Lohedan, H.; Journal of Environmental Economics and Management 152, 66-74, 2015.
- [19] Ajmal, M.; Demirci, S.; Siddiq, M.; Aktas, N.; Sahiner, N.; New Journal of Chemistry 40, 1485-1496, 2016.
- [20] Sahiner, N.; Kaynak, A.; Butun, S.; Journal of Non-Crystalline Solids 358, 758-764, 2012.
- [21] Jadbabaei, N.; James Slobodjian, R.; Shuai, D.; Zhang, H.; Applied Catalysis A: General 543, 5 209-217, 2017.
- [22] Guan, C.; Yao, T.; Zhang, J.; Zhang, X.; Wu, J.; Inorganic Chemistry Communications 86, 26-30, 2017.
- [23] Mei, Y.; Lu, Y.; Polzer, F.; Ballauff, M.; Chemistry of Materials 19, 1062-1069, 2007.
- [24] Lu, Y.; Spyra, P.; Mei, Y.; Ballauff, M.; Macromolecular Chemistry and Physics 208, 254, 2007.
- [25] Lu, Y.; Mei, Y.; Drechsler, M.; Ballauff, M.; Angewandte Chemie 45, 813, 2006.
- [26] Karimi, B.; Khorasani, M.; Vali, H.; Vargas, C.; Ruque, R.; ACS Catalysis 5, 4189-4200, 2015.
- [27] Qi, B.; Wang, Y.; Lou, L-L.; Yang, Y.; Liu, S.; Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 108, 519-529, 2013.
- [28] Zahed, B.; Monfared, H.H.; Applied Surface Science 328, 536-547, 2015.

## Palladium nanoparticles embedded within cationic hydrogel: Synthesis, characterization and catalytic activity

Massomeh Ghorbanloo\*

Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, chemistry department, faculty of science, university of Zanjan, Zanjan, Iran

Received: November 2017, Revised: January 2018, Accepted: February 2018

**Abstract:** Cationic poly(3-acrylamido propyl) tri methyl ammonium chloride hydrogel was synthesized from (3-acrylamidopropyl) trimethyl ammonium chloride (APTMACl) as monomer, N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as a crosslinker, ammonium persulfate (APS) as an initiators, and N,N,N',N'-tetramethylmethylenediamine as an accelerator via free radical polymerization reaction techniques in mild condition. The morphology and porosity of the p(APTMACl) hydrogel was characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The swelling percent of hydrogel was investigated in water. Palladium ions were loaded into hydrogel network, then, to reduced metal ions within hydrogel network, metal ions loaded hydrogels were treated with NaBH<sub>4</sub> as reducing agent. Thermal properties of prepared nano-composit were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA). To investigate the nanostructure, the sample was examined with TEM observations. The amounts of metal nanoparticles entrapped in hydrogels were calculated by AA spectroscopy. Catalytic activity of p(AA)-Ag catalyst was investigated in the aerobic oxidation of primary alcohols and reduction of nitro compounds. The catalyst was easily recovered from the reaction medium and it could be re-used for other five runs without significant loss of activity.

**Keywords:** Hydrogel, Green nanocatalyst, Nitrophenol, Benzyl alcohol, Heterogeneous