



## POLİMERƏ İMMOBİLİZƏ OLUNMUŞ NANOHOHİSSƏCİKLƏR VƏ ONLARIN KATALİZDƏ TƏDQİQI

**Nərgiz Təhmasib qızı Rəhimli, Nigar Tağı qızı Şixverdiyeva, Nizami Allahverdi oğlu Zeynalov, Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova**

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
E-mail: narciss.rehim93@mail.ru

*Müasir katalizdə çox vaxt homogen və heterogen kataliz arasında ara sahə kimi qəbul edilən nanokataliz (xüsusən də polimerlərlə əhatə olunmuş metal nanohissəciklər) fəal inkişaf edən sahələrdəndir. Belə ki, homogen və heterogen kataliz sahələrinin birbaşa əlaqəsi nəticəsində nanokataliz əmələ gəlmişdir. Sintez edilmiş nanokatalizatorlar həm homogen, həm də heterogen katalitik proseslərdə katalizatorlar kimi istifadə edilir. Kataliz, elektronika, sensorlar və tibb kimi müxtəlif sahələrdə nanostruktur adlanan metal nanohissəciklər geniş tətbiqi imkanlarına görə aktiv tədqiqat obyektləridir. Metal nanohissəciklər yüksək xüsusi səth sahəsinə malikdirlər və buna görə də homogen katalizatorlar qədər effektivdirlər. Digər tərəfdən, onlar adi heterogen katalizatorlardan əhəmiyyətli dərəcədə yüksək olan potensial aktiv sahələr rolunu oynaya bilən səthdəki metal atomlarının yüksək nisbəti ilə xarakterizə olunur. Nanokompozitin alınmasının müxtəlif metodları mövcuddur və perspektivlik baxımından nanohissəciklərin və polimerləşmənin eyni zamanda baş verməsi metodundan ən çox istifadə edilir. Polimerin nanohissəciklərlə qarşılıqlı təsiri prinsipi iki üsulla həyata keçirilir: fiziki (Van-der-Vaals qüvvələri, dipol qarşılıqlı təsir və ya zəif, asan qırılan hidrogen rabitələri) və kimyəvi adsorbsiya ilə. Bu katalizatorlar daxilində metal nanohissəciklərlə yanaşı daşıyıcı kimi nanomaterialları da saxlayır. Alınmış katalizatorların bir sıra xassələri tədqiq olunur, bunlara yüksək effektivlik, seçicilik, davamlılıq, asan bərpa, təkrar emal kimi xassələr aiddir. Təqdim olunan qısa icmalda polimerə immobilizə olunmuş nanohissəciklərin sintez metodları, onların katalizator kimi xassələrinin öyrənilməsi öz əksini tapmışdır.*

**Açar sözlər:** polimer, immobilizə, nanokatalizator

### GİRİŞ

Nanotexnologiya müasir elmin yeni sahəsi olaraq qəbul edilir və burada nanoölçülü sistemlərdən istifadə edilir. Bu elm özündə mikrondan aşağı ayrı-ayrı atom ölçüsünə qədər olan materialların istehsalı, manipulyasiyası və istifadəsi proseslərini birləşdirir. Nanotexnologiyanın fundamental elementləri isə nanohissəciklərdir. Nanomateriallar kimyəvi metodlarla sintez olunmaqla bərabər, hazırda bakteriya, göbələk və bitki kimi bioloji sistemlərin köməyi ilə də həmçinin sintez olunur. Polimerə immobilizə olunmuş nanohissəciklərin sintez metodları kataliz, ekstraksiya, zondlama və ayırma üçün sistemlərin bir çox strategiya ilə işlənilməsi məqsədi əsasında nəzərdən keçirilmişdir. Burada əsasən polimer zəncirinin, transplantların, monolitlərin, məsaməli polimer sistemlərin, təbii polimerlərin nanohissəciklərin bərkidilməsi üçün platforma olaraq alınması üsullarına fokuslanılır. Polimerlər nanohissəciklərin paylanması üçün əla platformadır və onların katalitik xassələrinə təsir edir eyni zamanda da polimerlərin fiziki-kimyəvi xassələri (məsələn, zondlama və ayırma) nanohissəciklərin bərkidilməsi ilə yaxşılaşır [1].

### MATERIAL VƏ METODLAR

Nanokataliz, homogen və heterogen kataliz sahələrinin birbaşa əlaqəsi nəticəsində əmələ gəlmişdir və bu katalizatorların xassələrinin yenilənməsi üçün özü ilə bərabər unikal həll yolları da gətirdi. Heterogen katalizin özü də nanoelmdir hansı ki, metal nanohissəcikləri, oksidləri, yarım keçiriciləri və kimyəvi reaksiyada geniş istifadə olunan digər birləşmələri əhatə edir. Bu elmin prioriteti isə xü-



susi katalizatorların işlənməsinə yönəlmişdir. Bu katalizatorlar daxilində metal nanohissəciklərlə yanaşı daşıyıcı kimi nanomaterialları da saxlayır. Sözügedən nanokatalizatorlar həm homogen, həm də heterogen katalitik proseslərdə katalizatorlar kimi istifadə edilir və onların bir sıra yüksək effektivlik, seçicilik, davamlılıq, asan bərpa/təkrar emal kimi xassələri tədqiq olunur [2].

Metal nanohissəcikləri bir çox üzvi reaksiyaların katalizində istifadə edilən polimerlərə immobilizə olunur, bu da öz növbəsində klasterlərin sintezində istifadə edilir. Həmçinin bu icmalda son dövrdə bu sahədə əldə edilmiş nəaliyyətlər haqqında da məlumat verilmişdir. Polimerə immobilizə, həmçinin metal nanohissəciklərinin klasterlərini saxlayan polimerlər, qeyri-üzvi daşıyıcılara bərkidilmiş polimerlər və gellərə immobilizə edilən katalizatorların əsas növləri tədqiq olunmuşdur. Burada əsas diqqət ediləcək məqam polimer matrisidir. O, həm homogen və heterogen katalizatorların üstün cəhətlərini özündə birləşdirən bir katalizatorun yaradılması üçün metal mərkəzlərində koordinasiya liqandları kimi, həm də nanohissəciklərin aqreqasiyasının və onların reaksiya mühitinə keçməsinin qarşısını alan stabilləşdirici bir agent olaraq fəaliyyət göstərir [3].

Bu işdə, funksional metal oksidlərinin nanohissəciklərini saxlayan polimer nanokompozitlərinin qeyri-üzvi doldurucular olaraq rol oynaması haqqında məlumat verilmişdir. Optoelektronika, elektromaqnit, optik cihazlarda, qida qablaşdırmasında, biotibbdə, fotokatalizdə və digər müxtəlif sahələrdə geniş tətbiq olunduğuna görə oksid metal/polimer nanokompozitlər çox maraq doğururlar. Biz bu nanokompozitlərin arzu edilən xassələrini nanoquruluşun polimerin matrisində yaxşı dispersiya olunmasından istifadə edərək əldə edə bilərik [4].

Sintetik polimerlərin keçid metal ionları ilə qarşılıqlı təsirinin tədqiqi alimlərin böyük diqqətini cəlb etmişdir. Bu, həm keçid metalının polimer zəncirinin konformasiyasına təsirini nəzərə alan nəzəri aspektlərlə, həm də qarışıqdan dəqiq şəkildə müəyyən edilmiş metalın çıxarılması üçün yeni spesifik ionların yaradılması ilə bağlı tətbiq olunan aspektlərlə, yeni polimer katalizatorlarının yaradılması və s. ilə bağlıdır. Metal ionlarının tikilmiş polimerlərin makromolekulları ilə qarşılıqlı təsirinə dair işlərin əksəriyyəti polimer-liqand-metal qarışığında tarazlığın öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Keçid metal ionlarının polimer liqandları ilə qarşılıqlı təsirinin kimyəvi tarazlıq baxımından təsvir edilə biləcəyini dəqiq şəkildə müəyyən etmək olar. Polimerin kimyəvi quruluşundan və keçid metal ionunun növündən asılı olaraq, tarazlıq həm reaksiya məhsulunun - polimer - metal kompleksinin əmələ gəlməsinə, həm də qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərə doğru sürüşdürilə bilər. Bir sıra sistemlər üçün bir polimer keçid metal liqand ionu, məsələn, sistemlər üçün: poli-4-vinilpiridin-Ni və poli-4-vinilpiridin-Mn, bir metal ionunun polimer zənciri ilə bağlanması prosesləri müşahidə olunur. Bağlanmanın səbəbi, çox güman ki, liqand makromolekullarında onun kompleks əmələgətirici agent ilə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verən konformasiya dəyişiklikləridir. Buna baxmayaraq, ədəbiyyatda polimer zəncirinin kompleks əmələgətirici agent ilə qarşılıqlı təsiri zamanı xassələrinin dəyişməsi ilə bağlı məsələlər hələ kifayət qədər dərindən nəzərdən keçirilməmişdir. Amma məhz bu sual polimer-metal komplekslərinin xassələrinin təsviri üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Buna baxmayaraq, ədəbiyyatda polimer zəncirinin kompleks əmələgətirici ilə qarşılıqlı təsiri zamanı xassələrinin dəyişməsi ilə bağlı məsələlər hələ kifayət qədər dərindən nəzərdən keçirilməmişdir. Lakin bu məsələ polimer-metal komplekslərinin xassələrinin təsviri üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Kompleks əmələgətirən ionun bağlanması şəraitində əmələ gələn polimer-metal kompleksləri fərdi birləşmələrdir və ion polimerlərinin yeni sinfi kimi qəbul edilməlidir. Bu birləşmələrin xassələri reaksiyanın ilkin komponentinin xassələrindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir və əsasən metalın tərkibinə, həmçinin polimer-metal kompleksinin hissəciyindəki polimer liqandının konformasiyasına və konfiqurasiyasına bağlıdır. Xətti polimerlərin və onların iştirakı ilə polimer-metal komplekslərinin hissəciklərinin xassələrindəki ən bariz fərq kimyəvi cəhətdən tamamlayıcı makromolekullarla reaksiyalarda özünü göstərir. Polimer-metal komplekslərinin polimer anionları ilə qarşılıqlı təsiri vəziyyətində üçqat polimer-metal kompleksləri əmələ gəlir ki, onların aşağı molekulyar çəkili elektrolitlərin təsirinə və məhlulun pH səviyyəsinə görə, keçid metal ionlarının iştirakı olmadan eyni kimyəvi cəhətdən tamamlayıcı cüt tərəfindən əmələ gələn polielektrolit kompleksləri ilə müqayisədə artır. Po-



limer-metal komplekslərinin alınmasının müstəsna sadəliyi onları bir sıra texnoloji proseslər üçün, məsələn, kolloidlərin flokulyasiyası və sabitləşməsi üçün çox perspektivli edir və polimer molekulların keçid metal ionları ilə kompleksləşməsi prosesi də xətti makromolekulların xassələrini dəyişdirmək üçün effektiv üsul kimi nəzərdən keçirilməlidir. Polimer-metal komplekslərinin polimer birləşmələrinin xüsusi sinfi olması tədqiqatçılar qarşısında yeni həlli vacib olan məsələlər qoyur: bu yeni polimer birləşmələrinin molekulyar xüsusiyyətlərinin, məsələn, molekulyar çəki, hissəciklərin ölçüləri, tərkibinin heterogenliyi və s. polimer-metal kompleks hissəciyində metal ionlarının funksiyası kimi. Bununla əlaqədar olaraq, bu iş nikel və manqanın metal ionlarının poli-4-vinilpiridin zəncirləri ilə bağlanması nəticəsində əmələ gələn dördləşmiş, tikilmiş bağlı polimer-metal komplekslərinin hissəciklərinin xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir [5-13].

Polimerə immobilizə olunmuş klasterlərin və metal nanohissəciklərin sintezində son nəəliyyətlər və onların bir çox üzvi katalitik reaksiyalarda istifadəsi təqdim edilmişdir. Polimerə immobilizə olunmuş katalizatorların əsas növləri, o cümlədən klaster tərkibli polimerlər, qeyri-üzvi modifikatorlara bərkidilmiş polimerlə qorunan metal nanohissəciklər və gələcə immobilizə olunmuş katalizatorlar nəzərdən keçirilmişdir. Burada polimer matrisinin roluna xüsusi diqqət yetirilmişdir. O, tək-cə nanohissəciklərin birləşməsinin və onların reaksiya mühitinə sızmasının qarşısını alan stabilizasiya agent kimi deyil, həm də metal sahəsinin koordinasiya sferasında liqand kimi fəaliyyət göstərir ki, bu da homogen və heterogen katalizatorların üstünlüklərini bir yerdə birləşdirməyə imkan verir [14].

Nanoklasterlər və ya nanostruktur adlanan metal nanohissəciklər kataliz, elektronika məlumatlarının qeydə alınması və saxlanması, sensorlar və tibb kimi müxtəlif sahələrdə geniş tətbiqi imkanlarına görə aktiv tədqiqat obyektləridir [15-18]. Metal nanohissəciklərin katalizdə istifadəsinə artan marağı aşağıdakı səbəblər diktə edir. Bir tərəfdən, onlar yüksək xüsusi səth sahəsinə malikdirlər və buna görə də homogen katalizatorlar qədər effektivdirlər. Digər tərəfdən, onlar adi heterogen katalizatorlardan əhəmiyyətli dərəcədə yüksək olan potensial aktiv sahələr rolunu oynaya bilən səthdəki metal atomlarının yüksək nisbəti ilə xarakterizə olunur. Heterogen katalizatorların təkrar emal imkanlarını geniş əhatəyə malik katalitik reaksiyalar və homogen katalizatorların yüksək seçiciliyi ilə birləşdirən yeni katalitik sistemlərin inkişafı bu gün ən əsas məsələlərdəndir.

## NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Müasir katalizdə fəal inkişaf edən sahə kimi nanokataliz (xüsusən də polimerlərlə əhatə olunmuş metal nanohissəciklər) çox vaxt homogen və heterogen kataliz arasında ara sahə kimi qəbul edilir [19-21]. Polimerə immobilizə edilmiş metal komplekslərini götürsək, adi homogen və heterogen katalizatorların üstünlüklərinin birləşdirilməsi və onların çatışmazlıqlarının aradan qaldırılması tendensiyası artıq hibrid fazalı katalitik sistemlərin yaradılmasına gətirib çıxarmışdır [22-27]. Onlar reaksiya kütləsindən asan ayrılma və tipik heterogen katalizatorlar kimi təkrar istifadə imkanı ilə xarakterizə olunur. Bunlara homogen katalizatorlara xas olan yüksək səmərəlilik və daha yaxşı təkrar istehsal qabiliyyəti, heterogen katalizatorlar kimi quruluş sintez və emal prosedurundan əhəmiyyətli dərəcədə asılılığı; həmçinin polimer matrisinin hidrofob təbiətinə görə oksigen və nəm izlərinə daha aşağı həssaslığı və s. aiddir.

Çoxfunksiyalı nanomateriallar həm də metal nüvənin assosiasiyası və üzvi liqandın stabilizasiya qabığının, polimerin, ion maye, qeyri-üzvi birləşmə və modifikator hesabına mürəkkəb hibrid nanostrukturaların dizayn edilməsi yolu ilə əldə edilə bilər. Bu assosiasiyalar və qarşılıqlı təsirlər nanostrukturun səth xassələrinə və dolayısı ilə hibrid nanokompozitin katalitik səmərəliliyinə incə dəqiqliklə nəzarət üçün çox vacibdir. Belə sistemlərdə qeyri-metal komponentin rolu ikili ola bilər. Bir tərəfdən, polimer matrisi, məsələn, yüksək dispersli, asanlıqla oksidləşə bilən metal nanohissəcikləri sabitləşdirir, onların oksidləşməsinin və ətraf mühitə sızmasının qarşısını alır. Digər tərəfdən, o, bir katalizator kimi çıxış edə bilər: onun xassələri metal nüvənin reaktivliyinə və seçiciliyinə birbaşa nəzarət etmək üçün müəyyən bir şəkildə dəyişdirilə bilər. Beləliklə, poliamidamin matrisində



alınan metal nanohissəciklərin ölçüsü dendrimerdəki funksional qrupların sayından və onun strukturdan asılıdır [28]. Daxili amin qruplarının sayı nanohissəciklərin ölçüsünə nəzarət etmək üçün polimer matrisində kapsullaşdırıla bilən metal ionlarının maksimum sayını müəyyən edir. Dendrimer-kapsullaşdırılmış  $\text{Au/SiO}_2$  nanohissəciklərin hibrid katalizatorun iştirakı ilə tsiklopropanın izomerləşməsi zamanı seçiciliyi homogen analoquna müqayisədə beş dəfə artmışdır ki, bu da dendrimer matrisinin sterik təsiri ilə izah olunur [29].

Çoxsaylı təcrübi məlumatlar və nəzəri hesablamalar göstərir ki, ayrı-ayrı modifikatorlu atomların, metal klasterlərin və nanohissəciklərin elektron və həndəsi strukturlarındakı fərqlər onların ölçüsünə, modifikator və reagentlərlə qarşılıqlı təsirinin təbiətinə, ölçülərinə görə katalitik prosesin seçiciliyinə, aktivliyinə və katalitik reaksiya zamanı onların təkamülünün mümkünlüyünə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir [30]. 1 nm-dən az olan nanohissəciklər üçün atomların 90%-dən çoxu klasterin səthində lokallaşmışdır ki, bu da koordinasiya sayının azalmasına, metal-metal bağının qısalmasına, oksidləşmənin asanlaşmasına və s. səbəb ola bilər. Subnanometrin bu xüsusiyyətləri metal hissəciklərinin, eləcə də yüksək səth enerjisinin və səth/həcm nisbətlərinin olması bir çox üzvi reaksiyalarda onların müstəsna katalitik aktivliyini və seçiciliyini təmin edir.

Heterogen katalizdə monodispers katalitik sistemlərin yaradılması əsas prinsipdir. Kimya sənayesində, energetikada və ekoloji sistemlərdə istifadə olunan katalizatorların əksəriyyəti modifikasiya olunmuşdur: ölçüsü 1-100 nm olan aktiv hissəciklər adətən məsaməli modifikatorun daxili səthində yerləşir. Bu, dəstəklənən katalizatorların xassələrinin aktiv fazanın strukturundan və ölçüsündən asılı olması ilə izah olunur; onun tərkibi azaldıqda, çökdürülmüş metalın hissəcik ölçüsünün azalması katalitik prosesdə iştirak edən eyni kompozisiyanın aktiv sahələrinin sayının artmasına səbəb olur ki, bu da reaksiya sürətinin və seçiciliyin artmasına səbəb olur. Son on ildə çoxsaylı üzvi sintez proseslərinin katalizatorları kimi istifadə edilən metal nanohissəciklər üçün polimer stabilizatorlarının istifadəsində mühüm irəliləyiş əldə edilmişdir [31-37]. Katalitik aktiv sahələrin sabitləşməsi ilə yanaşı, digər effektiv strategiya isə katalizatorların ayrılması və təkrar emal edilə bilməsidir. Məsələn, həll olunan polimerlərin istifadəsi katalitik reaksiyanın sürətində diffuziya məhdudiyyətlərinin qarşısını almağa imkan verir. Bu yaxınlarda inkişaf etdirilən yavaşmalardan biri polimer modifikatorların ion mayelərinin kovalent rabitəsi vasitəsi ilə bağlanmış molekulların istifadəsinə əsaslanır, bu yavaşmada katalizatorların effektiv sabilləşməsi və aktivləşdirilməsi kimi üstünlüklərdən istifadə edilməsi, reaksiya sürətinin və seçiciliyin, katalitik sistemlərin səmərəli təkrar emal edilməsi kimi xüsusiyyətlərin artmasına gətirib çıxarır. Bu strategiyanın katalitik aktiv metal nanohissəciklərin uğurlu immobilizasiyasına dair çoxsaylı nümunələr var [38-41].

Polimerin nanohissəciklərlə qarşılıqlı təsiri prinsipi iki üsulla həyata keçirilir: fiziki (Van-der-Vaals qüvvələri, dipol qarşılıqlı təsir və ya zəif, asan qırılan hidrogen rabitələri) və kimyəvi adsorbsiya ilə. Nanohissəciklərin makromolekul ilə qeyri-kovalent qarşılıqlı təsiri qüvvəsi olduqca zəifdir ( $10^{-4}$  C/m<sup>2</sup>). Xemosorbsiyada isə bu qarşılıqlı təsirin effektivliyi adsorbsiya olunmuş polimerlərin polyar qruplarının vahid səthdəki miqdarı ilə təyin olunur. Bu makromolekulun qlobulyar və ya çevrilmiş formada olmasından asılı deyil [42]. Elektron donoru kimi polimerlərin effektivliyi o zaman əhəmiyyətli dərəcədə artır ki, eyni zamanda həm sterik həm də energetik mexanizm ilə sabilləşə bilən qarşılıqlı təsir mərkəzləri olsun.

Xətti homopolimerlər nanohissəciklərin sabilləşdirilməsinin nəzəri əsaslarını öyrənmək üçün rahat model olsa da adətən bu məqsədlərlə sopolimerlər istifadə olunur. Bu zaman sabilləşdirici təsirə yalnız onların funksional qruplarının təbiəti deyil, eyni zamanda sopolimerin zəncirindəki zvenoların tərkibi və yerləşməsi də təsir göstərir (statik, növbəli, blok, calaq) [43].

Nanoquruluşlu metal (Pd, Sn, Cu, Al) – polimer (poli-paraksilen) və metal-oksidi-polimer kompozitləri ilkin komponentlərin sinergizm xüsusiyyətlərini aşkar edir, bu da matrisin həcmində nanohissəciklərin qanunauyğun şəkildə paylanması ilə əlaqədar olan spesifik elektrik, mexaniki, optik və kimyəvi xassələrin əmələgəlməsinə gətirib çıxarır. Nanokompozitin alınmasının müxtəlif me-



todları mövcuddur və perspektivlik baxımından nanohissəciklərin və polimerləşmənin eyni zamanda baş verməsi metodundan ən çox istifadə edilir [44].

Bu sahədə perspektiv istiqamətlərdən biri, polimer daşıyıcılara metal komplekslərin bərkidilməsi yolu ilə alınan katalizatorların işlənməsi hesab edilir. Polimer liqandlar metal komplekslərin nəinki, səthdə bərkidilməsinə imkan yaradır, həm də onların nisbi quruluş mütəhərrikliyini saxlayır. Belə sistemlər həm yaxşı texnoloji keyfiyyətləri ilə, həm də yüksək aktivliyi ilə xarakterizə olunur. Nəticədə prinsipcə “ağıllı” sistemlərə oxşar təsirə malik heterogen katalizatorlar alınır [45].

### YEKUN NƏTİCƏ

Polimer mühitində stabilləşdirilmiş metal nanohissəciklərin sintezi və onların tibbdə, katalizdə və həmçinin bir çox sahələrdə tətbiqi alimlərdə bu istiqamətdə görülən işlərin miqyasının genişləndirilməsi üçün böyük zəmin yaradır. Həm nəzəri baxımdan həm də tətbiqi cəhətdən görülən işlər (qarışıqdan müəyyən bir metalın çıxarılması, polimer katalizatorlarının yaradılması və s.) maraq doğurur. Beləliklə, bütün bunlara əsaslanaraq metal-polimer əsaslı nanokatalizatorların alınması və onların katalizdə tətbiqi son dövrlərdə aktualdır.

### ƏDƏBİYYAT

1. Aslanova, H.F. Təbii polimer xitozan əsasında metal nanohissəciklərin sintezi və tətbiqi / H.F. Aslanova, N.T.Şıxverdiyeva, A.R.Rəcəbli [et al.] // Gənc Tədqiqatçı jurnalı, – 2021. №2, – s. 86-91.
2. Kərimova, N.A. Azot saxlayan makroliqand və nikel əsaslı nanostrukturlaşdırılmış katalizatorun sintezi və tətbiqi / N.A.Kərimova. – Bakı: – 2019. – 4 s.
3. Помогайло, А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Россия Химия Журнал, – 2002. – с. 64.
4. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д.Помогайло. – М.: Химия, – 2000. – 672 с.
5. <https://doi.org/10.1002/zaac.202100124>.
6. Borodko, Y. Spectroscopic study of platinum and rhodium dendrimer (pamam g4oh) compounds: structure and stability / Y.Borodko, C.M.Thompson, W.Huang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry, – 2011. – p. 4757-4763.
7. Burguete, M.I. Pd catalysts immobilized onto gel-supported ionic liquid-like phases (g-SILLPs): A remarkable effect of the nature of the support / M.I.Burguete, E.García-Verdugo, I.García-Villar [et al.] // Journal of Catalysis, – 2010. – p. 150-159.
8. Chavda, N. Size specific activity of polymer stabilized gold nanoparticles for transfer hydrogenation catalysis / N.Chavda, A.Trivedi, J.Thakarda [et al.] // Catalysis Letters, – 2016. – p. 1331-1338.
9. Crespo-Quesada, M. UV-ozone cleaning of supported poly(vinylpyrrolidone)-stabilized palladium nanocubes: effect of stabilizer removal on morphology and catalytic behavior / M.Crespo-Quesada, J.M.Andanson, A.Yarulin [et al.] // Langmuir, – 2011. – p. 7909-7914.
10. Dai, Y. Gold nanoparticles stabilized by amphiphilic hyperbranched polymers for catalytic reduction of 4-nitrophenol / Y.Dai, P.Yu, X.Zhang [et al.] // Journal of Catalysis, – 2016. – p. 65-69.
11. Dong, Y. The rational designed graphene oxide-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with low cytotoxicity / Y.Dong, Y.Jin, J.Wang [et al.] // Chemical Engineering Journal, – 2017. – p. 303-308.
12. Dzhardimalieva, G.I. Polymer-Immobilized Clusters and Metal Nanoparticles in Catalysis / G.I.Dzhardimalieva, A.K.Zharmagambetova [et al.] // Kinetics and Catalysis, – 2020. – p. 198–223.
13. Dzhardimalieva, G.I. Polymerization and catalytic properties of cluster-containing monomers and polymers / G.I.Dzhardimalieva, A.D.Pomogailo // Kinetics and Catalysis, – 1998, 39 (6), – p. 821-827.



14. Dzhardimalievaa, G.I. Polymer-Immobilized Clusters and Metal Nanoparticles in Catalysis / G.I.Dzhardimalievaa, A.K.Zharmagambetova [et al.] // *Kinetics and Catalysis*, – 2020, 61 (2), – p. 198–223.
15. Sultanov, Yu.M. Metal polymer complex catalysts on the base of polyethyleneimone for the oxidation of sulfides / Yu.M.Sultanov, D.Wöhrle, A.A. Efendiev // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, – 2006. – p. 77–82.
16. Evangelisti, C. New monodispersed palladium nanoparticles stabilized by poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone): Preparation, structural study and catalytic properties / C.Evangelisti, N.Panziera, A.D'Alessio [et al.] // *Journal of Catalysis*, – 2010. – p. 246–252.
17. Galimov, R.A. Oxidation of alkanes to synthetic fatty acids / R.A.Galimov, A.A.Gaifullin, Kharlampidi – Kazan: KSTU, – 2007. – 140 p.
18. Gross, E. Polymer-Encapsulated Metallic Nanoparticles as a Bridge Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis / E.Gross, F.D.Toste [et al.] // *Catalysis Letters*, – 2015. – p. 126–138.
19. Gruttadauria, M. Multilayered supported ionic liquids as catalysts for chemical fixation of carbon dioxide: A high-throughput study in supercritical conditions / M.Gruttadauria, L.F.Liotta, A.M.Salvo [et al.] // *Advanced Synthesis and Catalysis*, – 2011. – p. 2119–2123.
20. Johansson, M.J. Gold(I)-Catalyzed Synthesis of Dihydropyrans / M.J.Johansson, D.J.Gorin Staben, F.D.Toste [et al.] // *Journal of American Chemical Society*, – 2005. – p. 1800–1809.
21. Kabanov, V.A. Selective polymer complexons prearranged for metal ions sorption / V.A.Kabanov, A.A.Efendiev // *Pure Applied Chemistry*, – 1982. – p. 2077–2092.
22. Qin, Q.H. Preparation of Au Nanoparticles Immobilized Cross-Linked Poly(4-vinylpyridine) Nanofibers and Their Catalytic Application for the Reduction of 4-Nitrophenol / Q.H.Qin, H.Na, C.Zhang [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, – 2015, 15 (5), – p. 3909–3912.
23. Li-Ping, Jiang. The Effect of Plasticizer on the Properties of Alkali Lignin/HDPE Composites / Li-Ping Jiang, Xu-Yang Zhou, Qiu-Fei Huang [et al.] // *Acta Polymerica Sinica*, – 2014. – p. 210–217.
24. Lijiao, Y. Anisotropic nanomaterials for shape-dependent physicochemical and biomedical applications / Lijiao Yang, Zijian Zhou [et al.] // *Chemical Social Reviews*, – 2019, 48 (19), – p. 5140–5176.
25. Liu, L. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticle sand / L.Liu, A.Corma // *Chemical Reviews*, – 2018. – p. 4981–4988.
26. Molochnikov, L.S. Coordination of Cu(II) and Ni(II) in polymers imprinted so as to optimize amine chelate formation / L.S.Molochnikov, E.G.Kovaleva, A.A.Zagorodni [et al.] // *Polymer*, – 2003. – p. 4805–4813.
27. Moreno-Marrodan. Green production of polymer-supported PdNPs: application to the environmentally benign catalyzed synthesis of cis-3-hexen-1-ol under flow conditions / Moreno-Marrodan, C.Barbaro, P.Catalano [et al.] // *National Library of Medicine*, – 2012. – p. 12666–12671.
28. Nanotechnology in Catalysis / B.Zhou, S.Han, R.Raja [et al.] – New York: Kluwer Academic, Plenum, – 2003. – 342 p.
29. Osyanin, V.A. Oxidation of alkanes and cycloalkanes / V.A.Osyanin, Yu.N.Klimochkin. – Samara: STU, – 2006. – 90 p.
30. Philippot, K. Organometallic Ruthenium Nanoparticles and Catalysis / K.Philippot, P.Lignier, B.Chaudret // *Topics in Organometallic Chemistry*, – 2014. – p. 319–370.
31. Pomogailo, A.D. Metallopolymer Nanocomposites / A.D.Pomogailo, V.N.Kestelman – Berlin: Springer, – 2005.
32. Pomogailo, A.D. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways / A.D.Pomogailo, G.Dzhardimalieva – Heidelberg: Springer, – 2014. – 460 p.
33. Pomogailo, A.D. Heterogenization of homogeneous catalysts by chelate formation with macroligands / A.D.Pomogailo, I.E.Uflyand // *Molecular Catalysis*, – 1989. – p. 429–434.



34. Pomogailo, A.D. Catalysis by Heterogenized Metal Polymers: Advances and Prospects // *Kinetics and Catalysis*, – 2004, 45 (1), – p. 61-68.
35. Pomogailo, A.D. Development of studies devoted to design of polymer-immobilized catalysts // *Polymer Science, Series A*, – 2008, 50 (12), –p. 1204-1213.
36. Pomogailo, A.D. Specific characteristics of catalysis by polymer-immobilised complexes // *Russian Chemical Reviews*, – 1992. – p. 133-138.
37. <https://doi.org/10.1002/9783527656875>.
38. Mahouche-Chergui, S. Polymer-immobilized nanoparticles / Samia Mahouche-Chergui, Mohamed Guerrouache [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, – 2013. – p. 43-68.
39. Savostyanov, V.S. Radiation-induced graft polymerization of metal-containing monomers / V.S.Savostyanov, A.D.Pomogailo [et al.] // *Kinetics and Catalysis*, – 1989, 30 (6), – p. 1414-1419.
40. Schmid, G. Nanoparticles. From Theory to Application / G.Schmid. – Weinheim: Wiley, – 2004. – 533 p.
41. Hayat, S. Polymer Nanocomposites With Decorated Metal Oxides / S.Hayat, S.Oğuzhan, O.Yusuf [et al.] // *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles, Synthesis, Properties and Applications Micro and Nano Technologies*, – 2019. – p. 287-323.
42. Somorjai, G.A. Advancing the frontiers in nanocatalysis, biointerfaces and renewable energy conversion by innovations of surface techniques / G.A.Somorjai, H.Frei, J.Park [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*, – 2009. – p. 16589-16594.
43. Tagiev, D. Immobilization of a quarterized polymer with immobilized transition metal ions / D.Tagiev, U.Mammadova, A.Isazade [et al.] // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, – 2020. – p. 275-280.
44. Uflyand, I.E. Nanomaterials Preparation by Thermolysis of Metal Chelates / I.E.Uflyand, G.I.Dzhardimalieva – Cham: Springer, – 2018. – p. 549.
45. Wohrle, D. Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties / D.Wohrle, A.D.Pomogailo – Wiley-VCH: Weinheim, – 2003.
46. Zavyalov, S.A. Metal-polymer Nanocomposites: Formation and Properties Near the Percolation Threshold / S.A.Zavyalov, A.A.Timofeev, A.N.Pivkina [et al.] // *Nanostructured Materials*, – 2002. – p. 97-113.
47. Zhao, Y. Unsupported PVA- and PVP-stabilized Pd nanoparticles as catalyst for nitrite hydrogenation in aqueous phase / Y.Zhao, J.A.Baeza, L.Calvo [et al.] // *Journal of Catalysis*, – 2014. – p. 162-169.

## POLYMER-IMMOBILIZED NANOPARTICLES AND THEIR STUDY IN CATALYSIS

N.T. Rahimli, N.T. Shikhverdiyeva, N.A. Zeynalov, U.A. Mammedova

Nanocatalysis, particularly metal nanoparticles surrounded by polymers, is an actively developing field in modern catalysis. It is often considered an intermediate field between homogeneous and heterogeneous catalysis. Thus nanocatalysis emerged from the direct relationship between these two forms of catalysis. Synthesized nanocatalysts are used as catalysts in both homogeneous and heterogeneous catalytic processes. Nanoparticles made of metals, often referred to as nanostructures are actively researched due to their wide range of applications in various fields, such as catalysis, electronics, sensors, and medicine. Metal nanoparticles have a high specific surface area and are therefore as effective as homogeneous catalysts. On the other hand, they are characterized by a high ratio of metal atoms on the surface, which can act as potential active sites that is significantly higher than conventional heterogeneous catalysts. There are various methods of



synthesis of nanocomposites, and from a view of perspectiveness, the method of simultaneous occurrence of nanoparticles and polymerization is most often used. The principle of interaction of the polymer with nanoparticles is carried out in two ways: physical (Vander-Waals forces, dipole interaction or weak, easily broken hydrogen bonds) and chemical adsorption. These catalysts contain nanomaterials as carriers along with metal nanoparticles. A number of properties of the obtained catalysts are studied, such as high efficiency, selectivity, durability, easy recovery, recyclability. Synthesis methods of polymer-immobilized nanoparticles and the study of their properties as catalysts are reflected in the presented brief review.

**Keywords:** *polymer, immobilization, nanocatalyst*

## ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В КАТАЛИЗЕ

Н.Т. Рагимли, Н.Т. Шихвердиева, Н.А. Зейналов, У.А. Мамедова

Нанокатализ (особенно наночастицы металлов окруженных полимерами)- активно развивающееся направление современного катализа часто рассматриваемая, как промежуточная область между гомогенным и гетерогенным катализом. Так, нанокатализ образовался в результате соединения гомогенной и гетерогенной областей катализа. Синтезированные нанокатализаторы используются в качестве катализаторов как в гомогенных, так и в гетерогенных каталитических процессах. Наночастицы металла из-за широкого спектра применения используются, как активные объекты исследования в различных областях катализа, электроники, сенсоров и медицины. Наночастицы металла имеют высокую удельную площадь поверхности и поэтому так же эффективны, как гомогенные катализаторы. С другой стороны, они характеризуются высокой долей атомов металлов на поверхности, которые могут действовать как потенциально активные домены, что значительно выше, чем у обычных гетерогенных катализаторов. Существуют различные методы получения нанокомпозитов, и с точки зрения перспективности наиболее часто используется метод одновременного получения наночастиц и полимеризации. Принцип взаимодействия полимера с наночастицами реализуется двумя методами: физическим (силами Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями или слабыми, легко разрывающимися водородными связями) и химическим адсорбционным. Внутри этих катализаторов наряду с наночастицами металла, как носители содержатся наноматериалы. Исследовано ряд свойств полученных катализаторов, такие, как высокая эффективность, селективность, долговечность, регенерация, возможность вторичной переработки. В данном кратком обзоре представлены методы синтеза иммобилизованных на полимер наночастиц и изучение их свойств как катализаторов.

**Ключевые слова:** *полимер, иммобилизация, нанокатализатор.*