



So sánh hoạt tính xúc tác của hệ keo Ni(0)NPs và Pd(0)NPs trong các quá trình hydro hóa chọn lọc alkyne  
 Comparative study on catalytic reactivity of colloidal Ni(0)NPs and Pd(0)NPs towards semi-hydrogenation of alkynes

Phan Hồng Phương<sup>1,2</sup>, Nguyễn Thị Hồng Phương<sup>3</sup>, Lâm Hoa Hùng<sup>1,2</sup>, Đặng Bảo Trung<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

\*Email: [dbtrung@hcmut.edu.vn](mailto:dbtrung@hcmut.edu.vn)

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 30/5/2021

Keywords:

Nickel, palladium, nanoparticles, catalysis, semi-hydrogenation

ABSTRACT

In this study, nickel nanoparticles (Ni(0)NPs) and palladium nanoparticles (Pd(0)NPs) were prepared in neat glycerol under hydrogen pressure by the bottom-up approach. The formation of zero-valent metal nanospheres was evidenced by transmission electron microscopy (TEM) and powder X-ray diffraction (XRD) analyses. Regarding their catalytic behaviors, Ni(0)NPs permitted to obtain the corresponding (Z)-alkenes in the semi-hydrogenation of both internal and terminal alkynes. In contrast, over-hydrogenations of such alkynes towards the alkanes were observed over Pd(0)NPs after only 2 hours of reaction. Interestingly, the catalytic phase of Ni(0)NPs in glycerol could be recycled up to 5 times, preserving their catalytic activity and selectivity.

**Giới thiệu chung**

Các quá trình hydro hóa chọn lọc các liên kết  $C\equiv C$  (chẳng hạn chuyển hóa các alkyne thành alkene) đóng một vai trò quan trọng trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ, điển hình là các quá trình polymer hóa. Nhìn chung, các quá trình hydro hóa này vẫn còn tồn tại hai thách thức nổi bật: độ chọn lọc các đồng phân lập thể của alkene và kiểm soát quá trình hydro hóa hoàn toàn alkyne thành alkane. Thông thường, độ chọn lọc của alkene sẽ giảm khi độ chuyển hóa của alkyne tăng, vì khả năng hydro hóa tiếp tục alkene thành alkane trong cùng điều kiện phản ứng và xúc tác [1-3].

Trong thực tế, để tổng hợp alkene từ các alkyne tương ứng, xúc tác thương mại Lindlar (xúc tác trên cơ sở

palladium trên chất mang  $CaCO_3$  và được đầu độc bởi  $Pb(OAc)_2$  và quinoline) được sử dụng phổ biến nhất [3,4]. Tuy nhiên, sự có mặt của các chất độc hại, như các hợp chất chì, lại có tác động xấu đến môi trường. Hơn nữa, xúc tác Lindlar cho thấy kém ổn định trong các điều kiện phản ứng khắc nghiệt và nhiều trường hợp kém hiệu quả trong các quá trình hydro hóa các alkyne đầu mạch. Với mục đích tăng cường độ chọn lọc alkene, việc bổ sung các chất ức chế phản ứng (như các dẫn xuất chứa các dị tố lưu huỳnh, nitơ, hoặc các muối kim loại  $Mn^{2+}$  và  $Pb^{2+}$ ) thường được xem xét, song lại gây ra các tác hại đến môi trường và làm tăng giá thành [5]. Bên cạnh đó, các xúc tác trên cơ sở palladium ngày càng được cải tiến và phát triển, đặc biệt là các hợp kim của palladium [6]. Việc bổ sung kim loại thứ hai (chẳng hạn Ag, Ni, Zn, Cu) vào cấu trúc

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.033>

của xúc tác palladium có khả năng điều chỉnh hiệu ứng điện tử và cấu trúc hình học, làm thay đổi hoạt tính xúc tác của chúng [1,2,6]. Tuy vậy, việc kiểm soát cấu trúc vật liệu trong quá trình tổng hợp và khảo sát các đặc trưng này lại không hề dễ dàng; trong khi hoạt tính của các hạt nano hợp kim có thể thay đổi do cấu trúc bị tái tổ hợp trong suốt quá trình phản ứng. Điều này dễ dàng giải thích cho việc hạn chế sử dụng loại xúc tác này trong ứng dụng công nghiệp sản xuất alkene từ các quá trình hydro hóa alkyne tương ứng. Dĩ nhiên, việc sử dụng xúc tác dị thể palladium hoặc các hạt nano palladium lại gây trở ngại đến độ chọn lọc của phản ứng, vì việc kiểm soát các quá trình khử hoàn toàn và phản ứng đồng phân hóa là rất khó khăn.

Gần đây, xúc tác trên cơ sở nickel đang thu hút nhiều sự chú ý vì khả năng ức chế tốc độ phản ứng, dẫn đến tăng cường độ chọn lọc cho quá trình hydro hóa alkyne thành alkene [2]. Các nghiên cứu này chủ yếu phát triển các hệ xúc tác nickel trên các chất mang rắn (xúc tác phức amine-nickel cố định trên các hạt nano từ tính Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [7], các hạt nano nickel trên polyaniline/graphite oxide [8]), các hợp kim nickel (nano NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [9], nano NiGa [10], nano Rh-Ni cố định trên chất mang cơ kim MOF-74-Ni [11]) hoặc các hạt nano nickel phosphide (P đóng vai trò là chất đầu độc, làm giảm hoạt tính của các hạt nano nickel và ngăn chặn sự hình thành của alkane) [12]. Rất ít các công trình liên quan đến các hạt nano nickel (NiNPs) phân tán trong dung dịch, có thể là do sự oxy hóa dễ dàng các hạt Ni(0) thành các dạng oxide như NiO. Chẳng hạn, các hạt nano NiNPs được tổng hợp bằng việc khử các muối Ni(II) trong sự có mặt của Li<sub>(rắn)</sub>, di-*tert*-butylbiphenyl và alcohol trong dung môi THF [13]. Mặc dù các hạt NiNPs này đều cho hoạt tính tốt đối với các quá trình hydro hóa chọn lọc các alkyne (bao gồm alkyne đầu mạch và giữa mạch) thành alkene, hệ xúc tác này vẫn không thể tái sử dụng và đặc trưng vật liệu cho thấy các hạt NiNPs đã bị oxy hóa một phần thành oxide.

Mục tiêu của nghiên cứu này là tổng hợp các hệ keo nano kim loại bền (Ni(0)NPs và Pd(0)NPs) và có hoạt tính xúc tác cao đối với quá trình hydro hóa alkyne. Hoạt tính cao của các hệ này thông thường là do khả năng kết hợp các đặc tính ưu việt giữa xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể. Gần đây, Prechtl và cộng sự đã tổng hợp hệ xúc tác NiNPs phân tán trong chất lỏng ion cho các quá trình hydro hóa chọn lọc alkyne thành (Z)-alkene [14]. Ngoài các ưu điểm nổi bật như tính khử phù hợp cho các quá trình khử tiền chất thành các hạt nano kim loại và khả năng ổn định các hạt nano này trong mạng lưới, ngăn chặn các quá trình lớn lên và

kết tụ của chúng, chất lỏng ion thông thường có giá thành cao, độ nhớt cao và tính độc hại lại chưa rõ ràng [15,16]. Do đó, các quá trình tổng hợp các hạt nano kim loại trong các dung môi thân thiện môi trường nên được phát triển, đặc biệt là các phương pháp polyol [16,17]. Trong nghiên cứu này, các hạt nano Ni(0)NPs và Pd(0)NPs được tổng hợp từ các tiền chất kim loại trong glycerol, dưới áp suất hydro và sử dụng polyvinylpyrrolidone (PVP) làm chất ổn định. So với các dung môi hữu cơ thông dụng, glycerol có các đặc tính nổi bật, tiệm cận với nhiều tiêu chí dung môi xanh như rẻ tiền, không độc hại, áp suất hơi bão hòa không đáng kể, có khả năng phân hủy sinh học [17-19]. Bên cạnh đó, hoạt tính xúc tác khác biệt giữa Ni(0)NPs và Pd(0)NPs đối với quá trình hydro hóa alkyne cũng sẽ được làm sáng tỏ.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được mua và sử dụng trực tiếp bao gồm: [Ni(cod)<sub>2</sub>], Pd(OAc)<sub>2</sub>, polyvinylpyrrolidone (PVP, FW = 10,000), glycerol.

Tổng hợp và khảo sát đặc trưng các hạt nano kim loại Ni(0)NPs và Pd(0)NPs: hỗn hợp tiền chất kim loại và PVP (tỉ lệ mol kim loại/monomer là 1/1 và nồng độ của kim loại là 0,01 mol/L) được hòa tan trong 5 mL glycerol tại nhiệt độ phòng để thu được dung dịch đồng nhất. Hệ phản ứng được nạp hydro (3 atm) và khuấy liên tục ở 80 °C cho đến khi thu được hệ dung dịch keo bền màu đen, chứng tỏ có sự hình thành các hạt nano kim loại. Các hạt nano kim loại ở dạng rắn thu được bằng cách ly tâm với tốc độ 6.000 vòng/phút. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD), đo trên thiết bị D8 BRUCKER ADVANCE với nguồn bức xạ Cu-K $\alpha$  ( $\lambda$  = 1,5406 Å). Kích thước tinh thể được tính toán dựa trên phương trình Debye-Scherrer (1). Kích thước và hình thái học của các hạt nano kim loại được quan sát trên thiết bị kính hiển vi điện tử JEOL JEM-1400 (120 kV).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó: k là hằng số Scherrer (k = 0,94);  $\lambda$  là bước sóng của tia X;  $\beta$  bề rộng tại một nửa chiều cao peak (radian); và  $\theta$  góc nhiễu xạ (radian).

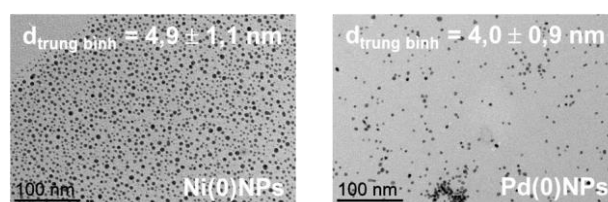
Phản ứng hydro hóa alkyne: 1 mmol alkyne được thêm vào 1 mL dung dịch xúc tác nano kim loại trong glycerol. Hệ phản ứng được nạp hydro (3 atm) và khuấy liên tục ở 100 °C trong thời gian 24 giờ, sau đó làm lạnh ở nhiệt độ phòng. Các sản phẩm hữu cơ được trích ly từ glycerol sử dụng dichloromethane. Độ

chuyển hóa và độ chọn lọc của phản ứng được xác định bằng sắc ký khí (GC-MS), sử dụng *n*-decane làm chất nội chuẩn.

## Kết quả và thảo luận

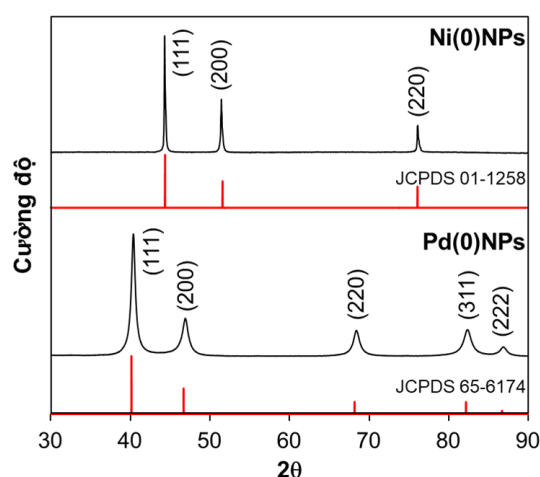
Các hạt nano kim loại Ni(0)NPs và Pd(0)NPs được tổng hợp theo phương pháp từ dưới lên (bottom-up), bằng cách khử các tiền chất kim loại dưới áp suất hydro trong glycerol, sử dụng PVP làm chất ổn định, dẫn đến hình thành các dung dịch keo màu đen. Bên cạnh đó, hệ phản ứng chỉ thu được các kết tủa màu đen nếu không sử dụng PVP, chứng tỏ vai trò của PVP trong việc bảo toàn các cấu trúc có kích thước nanomet nhờ hiệu ứng không gian ("steric stabilization", do cấu trúc mạch C cồng kềnh và liên kết yếu với bề mặt kim loại) [20]. Các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [21] cho thấy, sử dụng cùng một phương pháp tổng hợp trên các loại dung môi hữu cơ thông dụng (chẳng hạn toluene) không cho phép thu được các hệ keo tương tự. Điều này chứng tỏ glycerol đóng vai trò quan trọng trong việc phân tán và ổn định các hạt nano kim loại trong mạng lưới glycerol, ngăn chặn các quá trình kết tụ của chúng do năng lượng bề mặt lớn dựa vào cấu trúc siêu phân tử của glycerol (được tạo nên bởi liên kết hydro liên phân tử của các nhóm hydroxy liên kề) [22]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ rõ, PVP có thể được xem là một tác nhân kiểm soát hình dạng, thúc đẩy sự phát triển các mặt tinh thể cụ thể, dựa vào tương tác chọn lọc giữa PVP và các mặt tinh thể có năng lượng thấp, chẳng hạn (100) hoặc (111), thông qua lực van der Waals và các liên kết hóa học, đặc biệt là trong các dung môi polyol. Hơn nữa, khả năng hình thành liên kết hydro giữa nguyên tử oxy (nhóm carbonyl) của PVP và nguyên tử H (nhóm hydroxy) của glycerol cho thấy tác động tương hỗ giữa chúng, cho phép các hạt nano kim loại phân tán tốt trong mạng lưới của glycerol, thúc đẩy nhiều nghiên cứu tổng hợp nano kim loại bằng phương pháp polyol, có sự hỗ trợ của PVP [17,20,23,24]. Kích thước và hình dạng của vật liệu được quan sát bằng phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, Hình 1), cho thấy sự hình thành các hạt nano kim loại hình cầu, phân tán tốt trong glycerol với các đường kính hạt trung bình lần lượt là 4,9 nm (Ni(0)NPs) và 4,0 nm (Pd(0)NPs). Đối với tiền chất cơ kim Ni(0), [Ni(cod)<sub>2</sub>], quá trình khử cyclooctadiene thành cyclooctene và/hoặc cyclooctane được diễn ra dưới áp suất H<sub>2</sub>, giải phóng các nguyên tử Ni(0), sau đó phát triển thành các mầm tinh thể và quá trình lớn lên của chúng thành các hạt nano Ni(0)NPs. Trong khi đó, với tiền chất Pd(II), quá trình khử Pd(II) thành Pd(0) có thể được diễn ra trong điều kiện áp suất H<sub>2</sub> tương

tự. Cần lưu ý về thế khử tiêu chuẩn của các cặp E°(Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>0</sup>) = -0,23 V và E°(Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup>) = +0,92 V; điều này đã giải thích được vì sao không thể điều chế được các hạt nano Ni(0)NPs từ các muối Ni(II), chẳng hạn Ni(OAc)<sub>2</sub> hoặc NiCl<sub>2</sub>, trong cùng điều kiện tổng hợp.



Hình 1: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của Ni(0)NPs và Pd(0)NPs

Cấu trúc tinh thể của các hạt nano kim loại được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Hình 2). Kết quả cho thấy sự hình thành của cấu trúc lập phương tâm diện (fcc) của các tinh thể Ni(0) (với các nhiễu xạ (hkl) lần lượt là (111), (200) và (220) tại các góc nhiễu xạ tương ứng là 44,3°, 51,2° và 76,0°) và Pd(0) (với các nhiễu xạ (hkl) lần lượt là (111), (200), (220), (311) và (222) tại các góc nhiễu xạ tương ứng là 40,4°, 46,9°, 68,3°, 82,2° và 86,8°). Hơn nữa, trong cả hai trường hợp, các pha tinh thể của Ni(II) và Pd(II) không được phát hiện, chứng tỏ vai trò của glycerol trong việc ngăn chặn các quá trình oxi hóa phát sinh. Bên cạnh đó, kích thước tinh thể được tính toán dựa trên phương trình Debye-Scherrer (1) cho kết quả lần lượt là 18,1 nm (đối với Ni(0)NPs) và 12,7 nm (đối với Pd(0)NPs), tính theo nhiễu xạ (111).

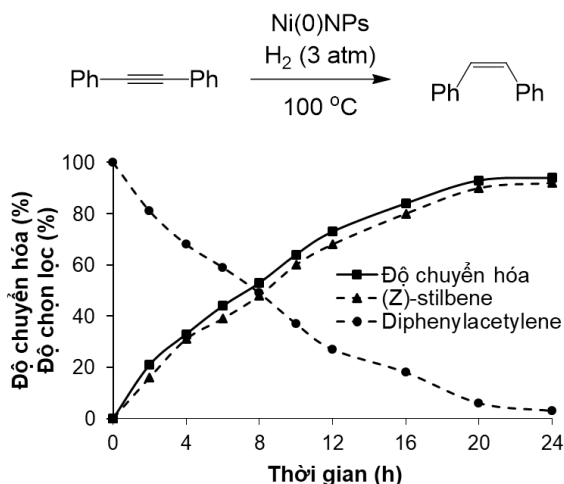


Hình 2: Nhiễu xạ tia X (XRD) của Ni(0)NPs và Pd(0)NPs

Sự khác biệt giữa kích thước hạt từ hai phương pháp (TEM và XRD) được giải thích do sự kết tụ của các hạt nano kim loại trong pha rắn (tách từ dung dịch glycerol bằng ly tâm) do sự vắng mặt của PVP và glycerol trên bề mặt hạt nano, phù hợp với phân tích hồng ngoại (FT-IR). Cần lưu ý về tương tác yếu giữa

PVP và bề mặt các hạt nano kim loại cho phép các tác nhân phản ứng dễ dàng tiếp cận đến tâm hoạt động, từ đó tăng cường hoạt tính xúc tác.

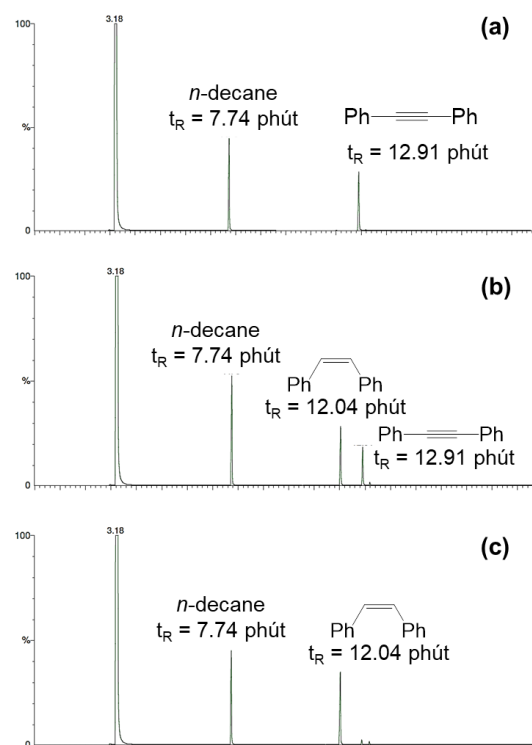
Để khảo sát hoạt tính xúc tác của các hạt nano kim loại trong glycerol, Ni(0)NPs được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng hydro hóa diphenylacetylene dưới áp suất H<sub>2</sub> trong khoảng thời gian 24 giờ (Hình 3). Sản phẩm sau phản ứng được phân tích bằng sắc ký khí (GC-MS), sử dụng *n*-decane làm chất nội chuẩn (Hình 4). Cần lưu ý rằng, dung dịch Ni(0)NPs sau tổng hợp được sử dụng trực tiếp mà không qua bất kỳ giai đoạn xử lý nào; trong trường hợp này, glycerol đóng vai trò là dung môi của phản ứng hydro hóa. Ngược lại với hoạt tính cao của xúc tác Pd(0)NPs, quá trình hydro hóa liên kết C=C không thể xảy ra khi sử dụng xúc tác Ni(0)NPs trong điều kiện phản ứng tương tự. Trong khi đó, (Z)-stilbene là sản phẩm chính của quá trình hydro hóa chọn lọc diphenylacetylene với xúc tác Ni(0)NPs (độ chuyển hóa 94% và độ chọn lọc (Z)-stilbene là 92% sau 24 giờ phản ứng). Trong mọi trường hợp, độ chọn lọc của sản phẩm (E)-stilbene luôn nhỏ hơn 10%, trong khi sản phẩm của quá trình hydro hóa hoàn toàn (1,2-diphenylethane) không đáng kể hoặc không được ghi nhận.



Hình 3: Phản ứng hydro hóa chọn lọc diphenylacetylene thành (Z)-stilbene sử dụng xúc tác Ni(0)NPs trong glycerol

So sánh hoạt tính xúc tác giữa Ni(0)NPs và Pd(0)NPs được tiến hành trên quá trình hydro hóa diphenylacetylene trong điều kiện phản ứng tương tự (Bảng 1). Rõ ràng, sản phẩm chủ yếu thu được từ quá trình hydro hóa hoàn toàn (độ chuyển hóa là 100%, độ chọn lọc của 1,2-diphenylethane là 100% sau 2 giờ phản ứng) khi sử dụng xúc tác Pd(0)NPs, thậm chí là xúc tác thương mại Lindlar. Trong khi đó, sản phẩm (Z)-stilbene thu được là chủ yếu (độ chuyển hóa 94%, độ chọn lọc 92%) khi sử dụng xúc tác Ni(0)NPs trong

thời gian phản ứng dài hơn (24 giờ). Các kết quả tương tự được quan sát trong các quá trình hydro hóa alkyne đầu mạch (phenylacetylene) và alkyne giữa mạch (diphenylacetylene).



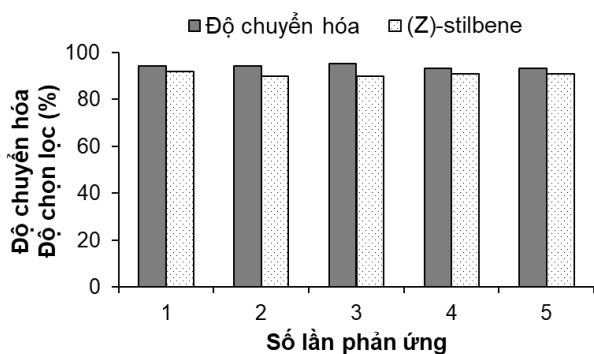
Hình 4: Sắc ký đồ của hỗn hợp phản ứng hydro hóa chọn lọc diphenylacetylene thành (Z)-stilbene sử dụng xúc tác Ni(0)NPs trong glycerol, sau các khoảng thời gian khác nhau: (a) 0 giờ, (b) 8 giờ và (c) 24 giờ

Bảng 1: Phản ứng hydro hóa alkyne sử dụng xúc tác Ni(0)NPs và Pd(0)NPs trong glycerol

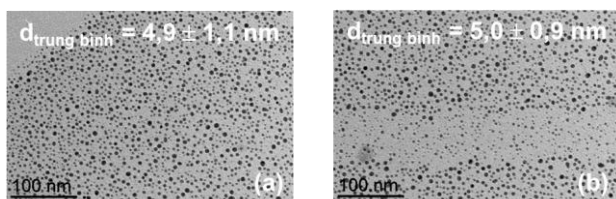
STT	Xúc tác (Thời gian)	Sản phẩm	
		Độ chuyển hóa (Độ chọn lọc) [%]	
		Ph-C≡C-Ph	Ph-CH=CH-Ph
1	Ni(0)NPs (24 giờ)	94 (92)	99 (95)
2	Pd(0)NPs (2 giờ)	100 (100)	100 (100)
3	Xúc tác Lindlar (2 giờ)	100 (100)	-

Điều thú vị nhất khi sử dụng các hệ xúc tác nano kim loại phân tán trong các polyol là cho phép tách các sản phẩm hữu cơ bằng kỹ thuật trích ly hai pha lỏng-lỏng và khả năng tái sử dụng xúc tác của chúng. Thật

vậy, xúc tác Ni(0)NPs trong glycerol được thu hồi sau khi trích ly hoàn toàn các sản phẩm hữu cơ bằng dichloromethane và được tái sử dụng cho phản ứng hydro hóa chọn lọc diphenylacetylene thành (Z)-stilbene trong cùng điều kiện phản ứng (Hình 5). Sau 5 lần sử dụng, hoạt tính xúc tác hầu như không thay đổi (bao gồm cả độ chuyển hóa và độ chọn lọc của (Z)-stilbene), đồng thời không phát hiện sự rò rỉ kim loại trong suốt quá trình phản ứng (hàm lượng Ni trong pha hữu cơ sau trích ly được phân tích bằng kỹ thuật ICP-AES, cho thấy không phát hiện được vết kim loại). Kết quả này củng cố vai trò quan trọng của glycerol với việc cố định cấu trúc nano kim loại trong suốt quá trình phản ứng, nhờ vào cấu trúc siêu phân tử của chúng. Điều này còn có thể được chứng minh thông qua hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các hạt Ni(0)NPs sau 5 lần phản ứng, cho thấy kích thước và hình thái học của chúng không thay đổi (Hình 6).



Hình 5: Quá trình tái sử dụng xúc tác Ni(0)NPs trong phản ứng hydro hóa chọn lọc diphenylacetylene thành (Z)-stilbene trong glycerol trong 24 giờ



Hình 6: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của Ni(0)NPs: (a) xúc tác mới và (b) xúc tác sau 5 lần sử dụng

## Kết luận

Nghiên cứu đã trình bày một phương pháp đơn giản và hiệu quả cho việc tổng hợp các hạt nano kim loại hình cầu Ni(0)NPs (đường kính hạt trung bình là 4,9 nm) và Pd(0)NPs (đường kính hạt trung bình là 4,0 nm) trong glycerol theo phương pháp polyol. Trong khi xúc tác Pd(0)NPs có hiệu quả rất tốt cho phản ứng hydro hóa hoàn toàn các alkyne (bao gồm đầu mạch và giữa mạch) thành các alkane tương ứng, xúc tác Ni(0)NPs lại

là một sự lựa chọn hợp lý cho các quá trình hydro hóa chọn lọc alkyne thành (Z)-alkene. Hơn nữa, các đặc tính ưu việt từ cấu trúc siêu phân tử của glycerol cho phép cố định các hạt nano kim loại trong mạng lưới của chúng; do đó, dung dịch keo Ni(0)NPs trong glycerol có thể được tái sử dụng nhiều lần mà độ chuyển hóa phản ứng và độ chọn lọc sản phẩm không thay đổi đáng kể.

## Lời cảm ơn

Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ thời gian, phương tiện và cơ sở vật chất cho nghiên cứu này.

## Tài liệu tham khảo

- Z. Wang, L. Yang, R. Zhang, L. Li, Z. Cheng, Z. Zhou, *Catal. Today* 264 (2016) 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.018>
- J.A. Delgado, O. Benkirane, C. Claver, D. Curulla-Ferré, C. Godard, *Dalton Trans.* 46 (2017) 12381-12403. <https://doi.org/10.1039/C7DT01607G>
- M. Crespo-Quesada, F. Cárdenas-Lizana, A.-L. Dessimoz, L. Kiwi-Minsker, *ACS Catal.* 2 (2012) 1773-1786. <https://doi.org/10.1021/cs300284r>
- H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 446-450. <https://doi.org/10.1002/hlca.19520350205>
- N. López, C. Vargas-Fuentes, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1379-1391. <https://doi.org/10.1039/C1CC14922A>
- A. Yarulin, I. Yuranov, F. Cárdenas-Lizana, D.T.L. Alexander, L. Kiwi-Minsker, *Appl. Catal. A* 478 (2014) 186-193. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.003>
- V. Polshettiwar, B. Baruwatia, R.S. Varma, *Green Chem.* 11 (2009) 127-131. <https://doi.org/10.1039/B815058C>
- V. Panwar, A. Kumar, R. Singh, P. Gupta, S.S. Ray, S.L. Jain, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 11493-11499. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02888>
- S. Payra, A. Saha, S. Banerjee, *RSC Adv.* 6 (2016) 52495-52499. <https://doi.org/10.1039/C6RA09659J>
- K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Wiktor, C. Gemel, G. Tendeloo, R.A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* 6 (2014) 5532-5544. <https://doi.org/10.1039/C4NR00111G>
- L. Chen, H. Li, W. Zhan, Z. Cao, J. Chen, Q. Jiang, Y. Jiang, Z. Xie, Q. Kuang, L. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 31059-31066. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11567>

12. S. Carencó, A. Leyva-Pérez, P. Concepción, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, A. Corma, *Nano Today* 7 (2012) 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.12.003>
13. F. Alonso, I. Osante, M. Yus, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 305-308. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505327>
14. H. Konnertha, M.H.G. Prechtel, *Chem. Commun.* 52 (2016) 9129-9132. <https://doi.org/10.1039/C6CC00499G>
15. J. Dupont, J.D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1780-1804. <https://doi.org/10.1039/B822551F>
16. D. Astruc (Ed.), *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
17. H. Dong, Y.-C. Chen, C. Feldmann, *Green Chem.* 17 (2015) 4107-4132. <https://doi.org/10.1039/C5GC00943J>
18. Y. Gu, F. Jérôme, *Green Chem.* 12 (2010) 1127-1138. <https://doi.org/10.1039/C001628D>
19. S. Tagliapietra, L. Orio, G. Palmisano, A. Penoni, G. Cravotto, *Chem. Pap.* 69 (2015) 1519-1531. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0166>
20. K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, *Dalton Trans.* 44 (2015) 17883-17905. <https://doi.org/10.1039/C5DT02964C>
21. T.B. Dang, A.T.K. Tran, *J. Sci. Tech.* 17 (2019) 21-23. <http://doi.org/10.31130/JST-UD2019-093E>
22. T. Kusakawa, G. Niwa, T. Sasaki, R. Oosawa, W. Himeno, M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 86 (2013) 351-353. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20120300>
23. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009) 60-103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>
24. C.N.R. Rao, H.S.S.R. Matte, R. Voggu, A. Govindaraj, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5089-5120. <https://doi.org/10.1039/C2DT12266A>