

## 4-Nitrofenol ile Boyar Madde Çözelti Karışımlarını Aynı Anda İndirgeme ve Bozundurma Reaksiyonları için Poli(4-Vinil Piridin)-Co İyonik Sıvı Kriyojel Kompozit Katalizörü

Şahin Demirci<sup>1</sup>, Sema Yıldız<sup>1</sup>, Nurettin Şahiner<sup>1-2\*</sup>

<sup>1</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

<sup>2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Nanobilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi

14.10.2018 Geliş/Received, 05.11.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Bu çalışmada, poli(4-vinil piridin) (p(4-VP)) süper gözenekli kriyojelleri serbest radikal polimerizasyon tekniği ile kriyojenik koşullarda sentezlenmiştir ve hidroklorik asit ile muamele edilerek protonlanmıştır (p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>). Hazırlanan kriyojeller, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işımalı spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz cihazı (TGA), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve optik mikroskop ile karakterize edilmişlerdir. P(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojellerine CoCl<sub>2</sub>'nin etanol çözeltisinden metal tuzu yüklenerek NaBH<sub>4</sub> varlığında indirgenerek iyonik sıvı (IL) kriyojeller içinde Co metal nanopartikül sentezi yapılmıştır. Kriyojeller içindeki metal miktarları atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlenmiştir ve p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitinin 121,6±7,3 mg/g Co nanopartikülü içerdiği belirlenmiştir. Hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kompozit kriyojelleri 4-nitro fenol (4-NP), eosin Y (EY), ve metilen mavisi (MM) çözeltilerinin karışımlarını aynı anda indirgeme ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Buna göre, 4-NP/EY, 4-NP/MB ve 4-NP/EY/MB karışımlarındaki herbir molekül için p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizör varlığında %85'in üzerinde dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca, 4-NP, EY ve MM bileşiklerinin çözeltilerinin karışımlarında p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü kullanılarak indirgenme ve/ya bozunma reaksiyonları gerçekleştirilerek dönüşüm% ve bir mol katalizörün dakikada katalizlediği molekülün mol sayısı (TOF) değerleri hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** süpergözenekli kriyojel, p(4-VP) kriyojel, iyonik sıvı kriyojel, kriyojel-metal kompozit, katalizör, eş zamanlı indirgenme/bozunma reaksiyonları

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Nurettin Şahiner  
(e-posta: sahin71@gmail.com)

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2015-441

## Poly (4-Vinyl Pyridine)-Co Ionic Liquid Cryogel Composite Catalyst for Simultaneous Reduction and Degradation Reactions of 4-Nitrophenol and Dye Mixtures

### Abstract

In this study, superporous poly(4-vinyl pyridine) (p(4-VP)) cryogels were synthesized via free radical polymerization technique at cryogenic conditions and were protonated (p(4-VP)<sup>+</sup>) by the treated of hydrochloric acid solution. The prepared cryogels were characterized by using Fourier Transform Infrared Radiation (FT-IR) spectrometer, Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscope (SEM), and optic microscope. Metal salt of CoCl<sub>2</sub> from ethanol solution was loaded into p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> cryogels and reduced in the presence of NaBH<sub>4</sub> to obtain Co metal nanoparticles within ionic liquid (IL) cryogels and the amount of Co nanoparticle within cryogels was determined by using Atomic Absorption Spectrometer (AAS) and found as 121.6±7.3 mg/g within p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co cryogel composites. Furthermore, the prepared p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co cryogel composites were used as a catalyst in reduction and degradation reaction of the mixtures of 4-nitro phenol (4-NP), eosin Y (EY), and methylene blue (MB) solutions simultaneously. Accordingly, for the each components of 4-NP/EY, 4-NP/MB and 4-NP/EY/MB mixtures over 85% conversion obtained in the presence of p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co cryogel composite catalyst. It was also calculated the % conversion and the numbers of moles of molecules catalyzed by one mole of catalyst (TOF) for the catalytic reduction and/or degradation of each one of the components 4-NP, EY and MM catalyzed by of p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co cryogel composite catalyst.

**Keywords:** superporous cryogel, p(4-VP) cryogel, ionic liquid cryogel, cryogel-metal composite, catalyst, simultaneous reduction/degradation reaction

### 1. Giriş

Son zamanlarda yaygın bir şekilde kullanılan ve oldukça dikkat çeken kriyojelasyon yöntemi ile makro boyutlarda gözeneklere sahip kriyojeller olarak bilinen üstün fiziksel özelliklere sahip üç boyutlu polimerik malzemeler sentezlenmektedir (Ak ve ark., 2013; Karacan ve Okay, 2013; Lozinsky ve ark., 2014). Kriyojellerin sentezi genel olarak, ağırlıkça büyük bir kısmının çözücünden oluştuğu, monomer konsantrasyonunun ise çözücüye göre çok düşük kaldığı ve çapraz bağ derecesinin normal hidrojellere oranla yüksek olduğu bir çözelti ortamında gerçekleşir. Çift bağ içeren monomerler genelde serbest radikal polimerizasyonu ile çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklarda polimerleşme ve çapraz bağlanması ile gerçekleşir (Petrova ve ark., 2011; Pons ve ark., 2012; Stoyneva ve ark., 2014). Kriyojelleşme yönteminde reaksiyonlar suyun donma noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilirken, kullanılan monomere ve diğer parametrelere bağlı olarak yaklaşık -6 °C ve -27 °C arasında değişebilir (Dinu ve ark., 2007; Topuz ve Okay, 2009). Dondurucu koşullardaki polimerizasyon ortamında çözücünün donmasıyla bir yandan buz kristalleri oluşurken, diğer yandan monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve diğer çözünen türlerin konsantrasyonu donmayan sıvı fazda ise polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonu başlar ve üç boyutlu kriyojel ağ yapıları buz kristalleri etrafında oluşurlar (Chang ve ark., 2013; Zheng ve ark., 2013; Reichelt ve ark., 2014a). Reaksiyon tamamlandığında polimerizasyon sırasında kriyojel ağ yapıları arasında kalan buz kristalleri oda sıcaklığında erir ve yerini aynı boyut ve hacimdeki gözenek şeklindeki boşluklara bırakır. Kriyopolimerizasyon yönteminde, buz kristalleri gözenek yapıcı ajan olarak davranır ve gözenek boyutları polimerizasyon esnasında

oluşan buz kristallerinin büyüklerine göre genel olarak 1-100 µm arasında değişebilir (Dainiak ve ark., 2010; Reichelt ve ark., 2014b).

Kriyojellerin gözenek yapıları, gözenek boyutları, gözenek duvar kalınlıkları, elastikiyetleri ve mekanik dayanımları gibi bazı spesifik özellikleri çözücü miktarı, reaksiyon sıcaklığı, soğuma hızı, çözünen türlerin konsantrasyonu gibi çözelti bileşimi ve sentez koşullarına bağlı olarak oldukça değişken karakter gösterebilir (Orakdogan ve ark., 2011; Dogu ve Okay, 2008; Lozinsky ve ark., 2003; Gupta ve ark., 2011). Süper gözenekli kriyojeller de hidrojeller gibi pH, sıcaklık, çözücü, elektriksel ve manyetik alan gibi fiziksel dış uyaranlara karşı tepki verebilirler (Lee ve ark., 2011; Sahiner, 2013). Kriyojeller, birbirine bağlantılı makro boyutlardaki gözenekleri, oldukça kısa difüzyon yolu, yüksek mekanik dayanım ve elastikiyetleri gibi bazı spesifik özellikleriyle karakterize edilebilirler. Ayrıca kriyojeller büzülme-geri şişme döngüsüne sahiptirler yani, şişmiş halde bulunan kriyojeller, harici olarak uygulanan mekanik bir güç altında gözenekleri içerisinde barındırdıkları suyu bırakabilir ve bu güç kaldırıldığında etrafındaki suyu absorbe ederek tekrar şişmiş bir duruma geçebilirler (Sahiner ve Seven, 2014; Yıldız ve ark., 2014; Seven ve Sahiner, 2014a). Süper gözenekli kriyojeller bu eşsiz özellikleri nedeniyle bugüne kadar ağır metal ve toksik boyar maddelerin giderimi gibi bazı çevre uygulamaları (Seven ve Sahiner, 2014b; Sahiner ve ark., 2015a), ilaç salımı, biyomateryallerin kromatografik ayırımı, antibakteriyel çalışmalar ve doku mühendisliği gibi birçok biyomedikal uygulamalarda (Dragan ve ark., 2016; Petrov ve ark., 2016; Bakhshpour ve ark., 2016) ve metal nanopartiküller için destek materyal olarak kullanılarak katalizör uygulamalarında kullanılmıştır (Sahiner ve ark., 2015b; Sahiner ve Demirci, 2016).

İyonik sıvılar, metal nanopartiküller için stabilizatör olarak kullanılabilen araştırılarda mevcuttur (Venkatesan ve ark., 2011; Migowski ve Dupont, 2007). Polimerik iyonik sıvı mikrojelleri içine Palladyum nanopartikülleri katalizör olarak kullanılarak aktivite kaybı olmadan en az on defa yeniden kullanılabilen hidrojenasyon sistemleri olarak kullanılabilirdiği gösterilmiştir (Zhanga ve ark., 2013). Kısa alkil zincirlerine sahip olan iyonik sıvılar (Liangb ve ark., 2013), organik kimyada "yeşil" bir çözücü (Welton, 1999; Avery ve ark., 2002) ve/ya katalizör olarak (Yang ve Pan, 2005), elektrokimyada (Ohno, 2005; Sun ve ark., 2009) ve kimyasal ekstraksiyon ve ayırma işlemlerinde de (Cocalia ve ark., 2006) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dolayısı ile IL literatürde birçok kullanımı mevcuttur. Yapılan çalışmalarda p(4-vinilpiridin) çok yönlü bir materyal olduğunu göstermek için bulk hidrojel, mikrojel ve nanojelleri hazırlanarak çok değişik amaçlar için kullanılabilen rapor edilmiştir (Sahiner, 2009; Sahiner ve ark., 2011; Sahiner ve Ozay, 2011; Sahiner ve Yasar, 2013a). Örneğin p(4-vinilpiridin) bazlı modifiye nano ve bulk hidrojelleri ile arsenik (V) absorpsiyon çalışmaları bile gerçekleştirilmiştir (Sahiner ve ark., 2011). Ayrıca yine değişik uygulamalar için oldukça pozitif yüklü p-(4-vinilpiridin-ko-vinilimidazol) partikülleri biyomedikal, katalizör ve çevre uygulamaları için sentezlenmiştir (Sahiner ve Ozay, 2011). Modifiye edilmiş p(4-VP) mikrojellerinin içinde metal nanopartiküller hazırlanmıştır ve NaBH<sub>4</sub> hidrolizinden H<sub>2</sub> üretiminde kullanılabilenliği gösterilmiştir (Sahiner ve Yasar, 2013a). Ayrıca, modifiye edilmiş p(VI) mikrojelleri H<sub>2</sub> üretiminde kullanılmıştır (Sahiner ve Yasar, 2013b). Başka bir çalışmada p(VI) esaslı yapıların çok yönlü olduğunu kanıtlamak için bunlar kolayca kimyasal olarak modifiye edilerek iyonik sıvı formları hazırlanmıştır (Zhanga ve ark., 2013).

Bu çalışmada, poli(4-vinil piridin) (p(4-VP)) ve protonlanmış p(4-VP) (p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) kriyojelleri hazırlandıktan sonra metal nanopartikül sentezi için kalıp olarak kullanılmıştır. Daha sonra hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitleri 4-NP, EY, ve MM boyalarının karışım halinde hazırlanan çözeltilerinin indirgenme ve bozunma reaksiyonlarında katalizör

olarak kullanılmıştır. Bunun için hazırlanan 4-NP/EY, 4-NP/MM, EY/MM ve 4-NP/EY/MM çözelti karışımları içinde  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$ -Co kriyojel kompozitleri varlığında indirgenme bozun reaksiyonları UV-Vis spektrometre cihazı ile incelenmiştir. Kullanılan 4-NP, EY, ve MM sırasıyla 398, 514 ve 664 nm dalga boylarında görülen absorbans piklerinde  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$ -Co katalizör varlığında zamanla meydana gelen azalmalar bu dalga boylarında oluşturulan kalibrasyon eğrileri sayesinde incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

P(4-Vinil piridin) p(4-VP) kriyojellerinin sentezinde monomer olarak 4-vinil piridin (4-VP, 95% Aldrich), çapraz bağlayıcı olarak p(EGDA) poly(etilen glikol) diakrilat (MA=700 g/mol, Aldrich) ve başlatıcı olarak da potasyum persulfat (KPS) kullanılmıştır. Metal iyon kaynağı olarak kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% Aldrich), indirgeme ajanı olarak da  $\text{NaBH}_4$  kullanılmıştır. 4-Nitro fenol (4-NP, 99%, Acros) organik nitro bileşik kaynağı, eosin Y (EY, 80%, Aldrich) ve metilen mavisi (MM, Aldrich) de organik boya kaynağı olarak kullanılmıştır.

### 2.2. P(4-VP) Kriyojellerinin Sentezi

P(4-VP) kriyojelleri serbest radikal polimerizasyonu ile kriyojenik şartlarda literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Sahiner ve ark., 2015b; Sahiner ve Yildiz, 2014). P(4-VP) kriyojellerini hazırlamak için 7 ml suya yaklaşık 5,3 mmol 4-VP monomeri, monomere göre molce yaklaşık %7,5 poli(etilenglikol) diakrilat p(EGDA) çapraz bağlayıcısı ve 50 µl TEMED eklenerek homojen karışım hazırlanmıştır. Karışım buz banyosunda soğutulduktan sonra molce yaklaşık %2 potasyum persulfat (KPS) çözeltisi eklenip hızlıca karıştırılıp pipetlenerek yaklaşık 24 saat boyunca  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kriyopolimerizasyon işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sentezlenen kriyojeller eşit boyutlarda kesilerek su ile yıkanmıştır ve daha sonraki kullanımlar için yaklaşık  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Daha sonra sentezlenen p(4-VP) kriyojelleri 1 M HCl sulu çözeltisi içerisinde 4 saat 250 rpm'de karıştırılmıştır. HCl ile muamele edilen  $\text{p(4-VP)}^+$  kriyojelleri de saf su ile 3 kere yıkandıktan sonra etanol ile yıkayıp  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde kurutulmuş ve daha sonraki çalışmalar için kapalı kaplarda saklanmıştır.

### 2.3. p(4-VP) Kriyojelleri İçerisinde Metal Nanopartikül Sentezi

Sentezlenen  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojellerinin belirli miktarları 250 mL 500 ppm etanol içinde moleküler halde çözülmüş  $\text{CoCl}_2$  metal tuzu çözeltileri içine konulmuş ve metal absorpsiyonu için 8 saat boyunca 500 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında karıştırılmışlardır. Daha sonra yüzeyde kalan metal tuzlarının uzaklaşması için 2 kez etanol ile yıkandıktan sonra 0,1 M 50 mL  $\text{NaBH}_4$  çözeltisine konulmuş ve oda sıcaklığında 1000 rpm döndürme hızında gaz çıkışı tamamlanana kadar karıştırılarak kriyojellere yüklenmiş metal tuzlarının metal nanopartiküllere indirgenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan bu  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$ -Co kompozit kriyojelleri, çeşitli organik kirleticilerin indirgenme reaksiyonlarında kullanılmıştır.

## 2.4 Katalizör Çalışmaları

Hazırlanan  $p(4\text{-VP})^+\text{Cl}^-$ -Co kriyojel kompozitlerinin katalizör özellikleri 4-NP, EY, MB çözeltilerinin 4 farklı şekilde hazırlanan çözelti karışımları üzerinde test edilmiştir. Buna göre hazırlanan 50 mL 0,002 M 4-NP çözeltisi 50 mL  $1.6 \times 10^{-4}$  M EY ve MB çözeltileri ile ayrı ayrı karıştırılarak toplam 100 mL hacime tamamlanmıştır. Daha sonra  $5 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-6}$  mol Co metal nanopartikülü içeren 25 mg  $p(4\text{-VP})^+\text{Cl}^-$ -Co kriyojel kompoziti ile beraber 150 mg  $\text{NaBH}_4$  eklenerek UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak indirgenme ve bozunma reaksiyonları, 4-NP için 398 nm, EY için 516 nm ve MM için 664 nm dalga boylarında takip edilmiştir. Ayrıca her bir çözelti için 33'er mL alınarak hazırlanan 4-NP/EY/MB çözeltisi için de aynı işlem uygulanarak indirgenme ve bozunma işlemleri takip edilmiştir. UV-Vis spektrometresinde yapılan okumalar 8 kat seyreltme işlemi yapılarak 3 tekrarlı şekilde gerçekleştirilmiştir.

## 2.5 Karakterizasyon

P(4-VP) kriyojellerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri (Joel, JSM-5600) cihazı kullanılarak çekilmiştir. İnce bir şekilde kesilip dondurarak kurutma tekniği ile kurutulduktan sonra alüminyum numune kaplarına yapıştırılmış karbon bant üzerine konulduktan sonra vakum altında birkaç nm kalınlığında altın ile kaplanarak 20 kV voltaj uygulanarak SEM görüntüleri alınmıştır.

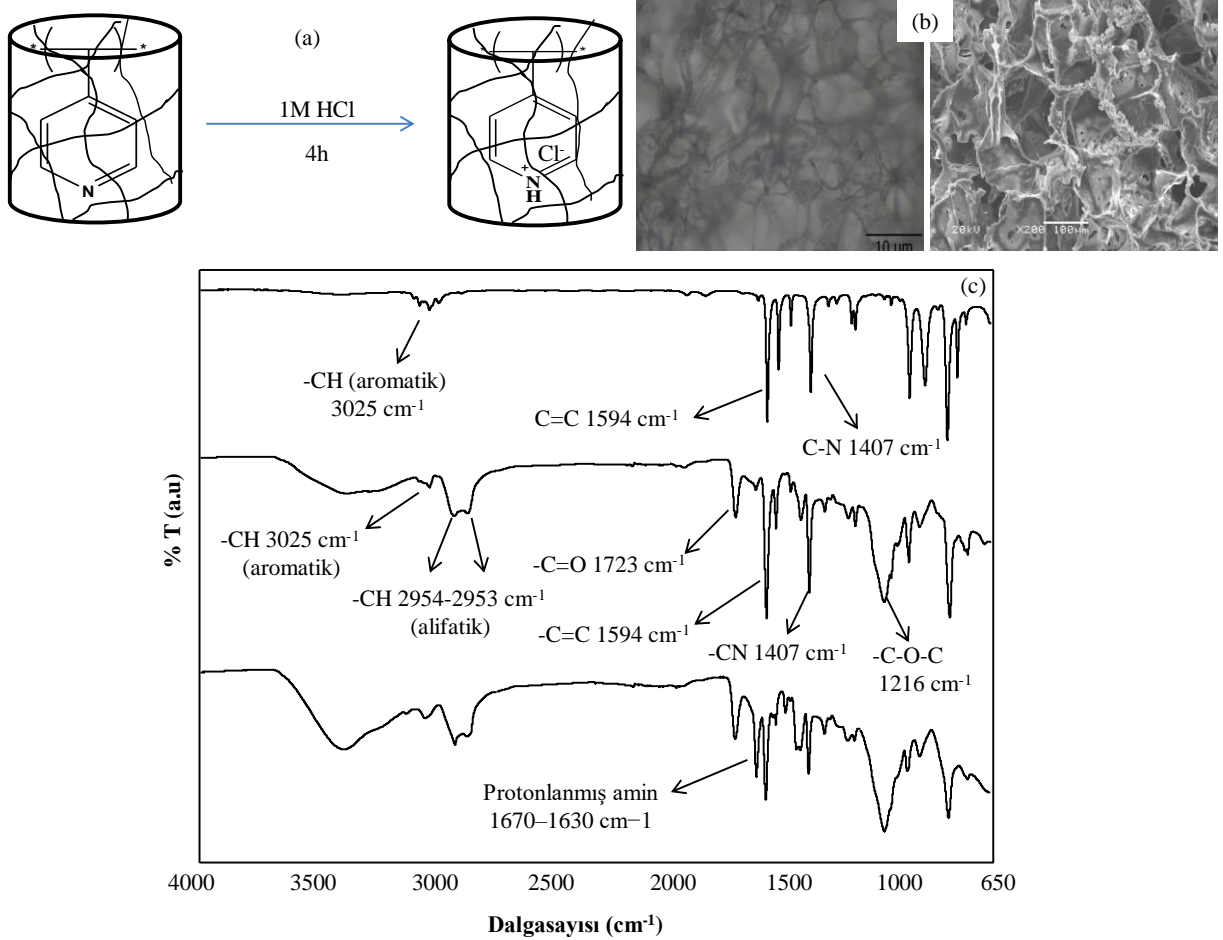
P(4-VP) kriyojellerin yapısal karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü kızılötesi ışınımlı (FT-IR, Thermo, Nicolet iS10) cihazı ile spektrumları çekilmiştir. FT-IR spektrumları, bir miktar kuru kriyojel örnekleri  $4 \text{ cm}^{-1}$  ayırım gücü olan ATR tekniği ile  $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında FT-IR cihazı ile elde edilmiştir.

$P(4\text{-VP})^+\text{Cl}^-$ -Co kriyojel metal kompozitlerinin içlerinde bulunan metal nanopartiküllerin miktarları atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Thermo, ICA 3500 AASPECTRO) analizleri ile belirlenmiştir. Metal nanopartikül içeren kriyojellerin belirli miktarları 5 M 30 ml HCl içerisine bırakılarak metal nanopartiküller ağ yapıdan çözününceye kadar karıştırılmıştır. Böylece metal nanopartiküller tekrar yükseltgenerek iyon formuna geçmiştir. Sulu ortamda çözülmüş metal olan Co(II) iyonlarında AAS analizleriyle belirlenerek kriyojeller içinde gram başına ne kadar metal nanopartikül hazırlandığı belirlenmiştir. Bütün analizler üç kez tekrarlanıp ortalamaları alınarak rapor edilmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1 P(4-VP) Esaslı İyonik Sıvı Kriyojel Sentezi, Karakterizasyonu ve İçerisinde Co Metal Nanopartikül Sentezi

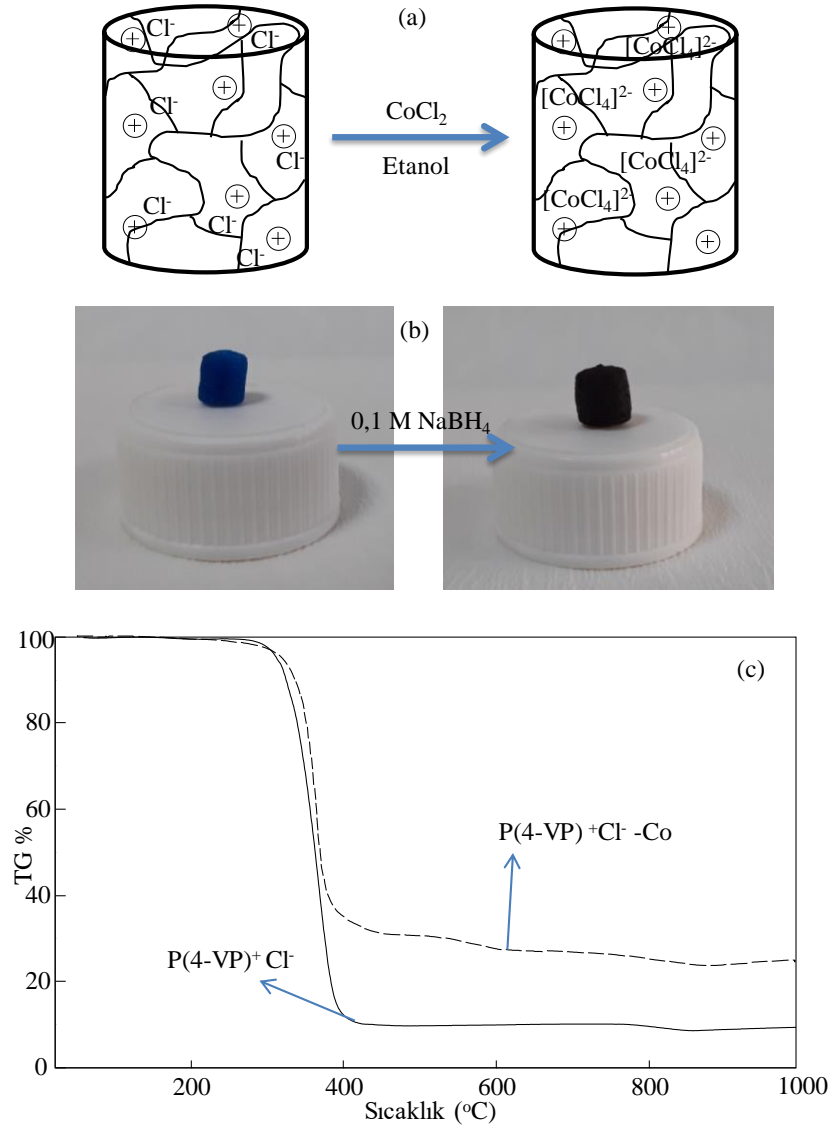
P(4-VP) kriyojelleri kullanılan çözücü yani suyun donma noktası altında kriyojenik şartlarda sentezlenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra eriyen buz kristalleri ile makro boyutlarda gözeneklere sahip  $p(4\text{-VP})$  kriyojelleri 1 M HCl ile muamele edilerek yapılarında bulunan tersiyer amin grupları protonlanarak  $p(4\text{-VP})^+\text{Cl}^-$  kriyojelleri elde edilmiştir ve şematik gösterimi Şekil 3.1 (a) verilmiştir. Ayrıca  $p(4\text{-VP})$  kriyojellerine ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri de Şekil 3.1 (b) ve verilmiş, ve sentezlenen  $p(4\text{-VP})$  kriyojellerinin sahip olduğu makro gözenekli yapı açıkça gösterilmiştir. Hazırlanan  $p(4\text{-VP})$  kriyojellerin birbirleri ile bağlantılı ve ortalama 10-100  $\mu\text{m}$  boyutlarında gözenekli bir yapı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.1 p(4-VP) kriyojellerinin (a) protonlanma reaksiyonunun şematik gösterimi, (b) optik mikroskop ve SEM görüntüleri ve (c) FT-IR spektrumları

Bunların yanı sıra p(4-VP) kriyojellerinin sentezlenip protonlandıktan sonra yapısında meydana gelen değişimlerin incelenmesi ve yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektrumları alınmış ve Şekil 3.1 (c)'de verilmiştir. Buna göre, 4-VP monomerine ait karakteristik pikler olan 3025 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında aromatik -CH, 1594 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C=C ve 1407 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C-N gerilme titreşim pikleri açıkça görülmektedir. Ayrıca, p(EGDA) ile çapraz bağlanmış p(4-VP) kriyojelinin FT-IR spektrumunda yine 3025 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında aromatik -CH, 1594 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C=C ve 1407 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C-N gerilme titreşim pikleri görülürken ayrıca p(EGDA)'dan ve vinil gruplarından gelen 2954-2923 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında alifatik -CH titreşimlerine ilaveten 1723 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C=O ve 1216 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C-O-C gerilme pikleri gözlenmiştir. Ayrıca p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojelleri içinde 1670-1630 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında protonlanmış amin grubuna ait karakteristik pik gözlenmiştir.

Daha sonra hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojelleri metal nanopartikül sentezi için matris olarak kullanılmıştır ve şematik gösterimi Şekil 3.2 (a)'da verilmiştir. Buna göre hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojelleri 250 ml ethanol içerisinde hazırlanmış 500 ppm CoCl<sub>2</sub> çözeltisi içerisine yerleştirilmiş ve 500 rpm karıştırma hızında 8 saat karıştırılarak metal tuzlarının [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> formunda p(4-VP)<sup>+</sup> kriyojelleri içerisine yüklenmesi sağlanmıştır (Sahiner ve ark., 2014).



Şekil 3.2 p(4-VP) kriyojellerinin (a) metal tuzu yüklemesinin şematik gösterimi (b)  $\text{CoCl}_2$  tuzu yüklenmiş ve indirgenmiş hallerinin dijital kamera görüntüleri ve (c) TGA termogramları.

Metal tuzları yüklemiş  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojelleri 50 mL 0,1 M  $\text{NaBH}_4$  çözeltisine atılmış ve gaz çıkışı bitene kadar 1000 rpm karıştırma hızında karıştırılarak  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$ -Co kriyojel kompoziteleri hazırlanmıştır. AAS cihazı ile  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojellerinin içerisinde  $121,6 \pm 7,3$  mg/g Co metal nanopartikülü sentezlendiği hesaplanmıştır ve Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1  $\text{p(4-VP)}^+$  kriyojelleri içerisinde sentezlenen Co metal nanopartikül miktarı

Materyal	Co nanopartikülü (mg/g)
$\text{P(4-VP)}^+-\text{Co}$	$121,6 \pm 7,3$

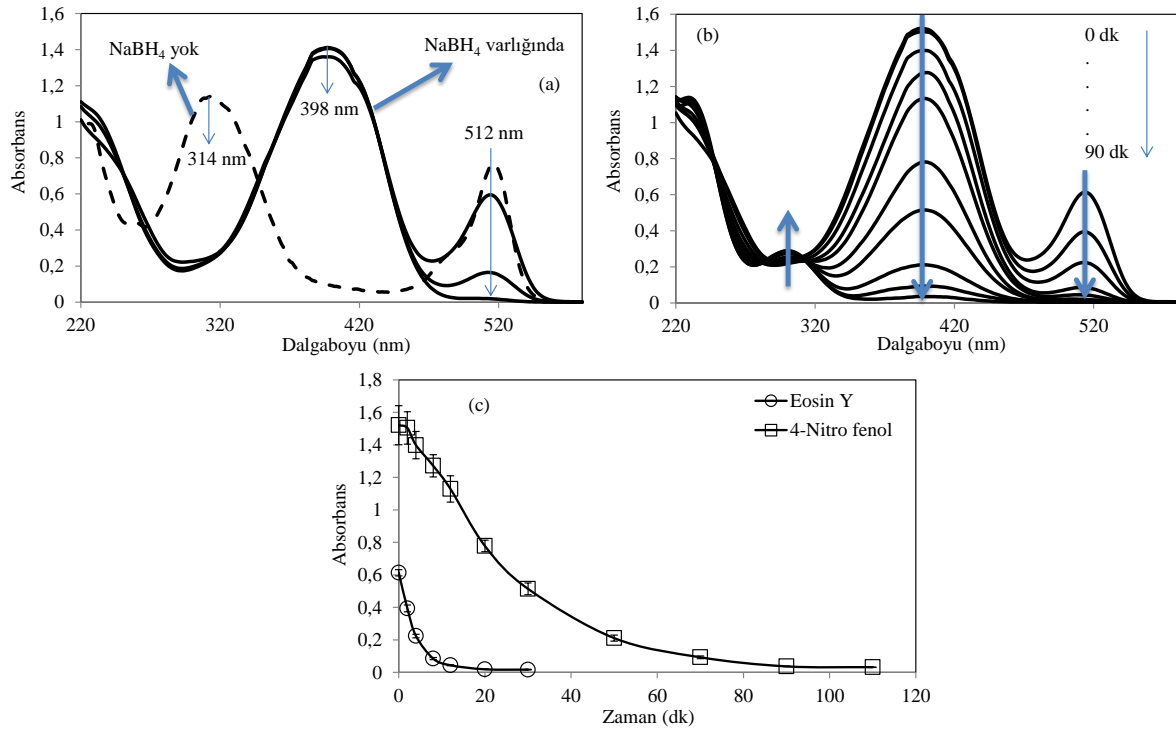
Metal tuzu yüklenmiş ve indirgenmiş metal içeren  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojellerinin dijital kamera görüntüleri Şekil 3.2. (b)’da verilmiştir. Dijital kamera görüntülerinden görüldüğü gibi sarı-kahverengi olan  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojelleri metal tuzu yüklendikten sonra mavi ve indirgenme

işleminde sonra siyah renge dönüşerek fiziksel değişimlere uğramıştır. Bununla beraber, termal davranışlarının incelenmesi için p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ve p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kompozit kriyojellerinin TGA analizleri yapılmış ve Şekil 3.2. (c)'de verilmiştir. TGA termogramlarından da görüleceği gibi p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojeli içerisinde metal nanopartikül sentezlenmesi kriyojellerin termal dayanımlarını arttırmıştır. p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojelinin 1000 °C'de kütlesinin %91'i bozulurken, p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kompozit kriyojellerinin kütlelerinin 74%'ü bozunmuştur. Bununda p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kompozit kriyojellerinin bozunmadan kalan Co metal nanopartiküllerini içerdiğini göstermektedir.

### 3.2 P(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co Kriyojel Kompozitlerinin Katalizör Olarak Kullanımı

Literatürde, içlerinde metal nanopartikül sentezlenmiş çeşitli yapılarıdaki hidrojel-metal kompozitleri sodyum borhidrür hidrolizi, nitro bileşiklerin indirgenmesi ve organik boyaların bozunması gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmışlardır (Demirci ve Sahiner 2014; Demirci ve Sahiner,2015; Sahiner ve Demirci, 2016; Seven ve Sahiner, 2014b; Sahiner ve ark., 2015a). Ayrıca, p(4-VP) kriyojelleri de literatürde bir çok kez metal nanopartikül sentezi için kalıp olarak kullanılmış ve çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır (Sahiner ve ark., 2015b; Sahiner ve Yıldız, 2014). Atıksularda bulunması muhtemel kirleticiler tek başlarına bulunmayabileceğinden dolayı bir kaç farklı kirleticinin birlikte bulunduğu sulu ortamlarda, birden fazla kirleticinin indirgenmesi, ve/ya bozunma reaksiyonlarında katalitik aktivite varlığı çok önemli hale gelmektedir. Bundan dolayı, hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitlerinin birden fazla bileşiğin bulunduğu çözeltilerdeki katalizör özelliği incelenmiştir. Bunun için öncelikle 4-NP/EY çözeltisi, 50 ml 0,002 M 4-NP ve 50 ml 1,6x10<sup>-4</sup> M EY çözeltileri karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumu Şekil 3.3 (a) görüldüğü gibi 4-NP için 314 nm ve EY için 512 nm dalga boyunda absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. Bunun yanısıra 150 mg NaBH<sub>4</sub> ekledikten sonra EY boyasının absorpsiyon piki aynı dalga boyunda gelirken, 4-NP bileşiğinin piki 398 nm'ye kaymıştır. Daha sonra 2 saat sonra alınan örnekler 8 kat seyreltildikten sonra UV-Vis spektrometresinde okunduğunda EY neredeyse tamamen bozunmasına rağmen, 4-NP bileşiğinin indirgenmediği açıkça görülmektedir.





Şekil 3.3 4-NP bileşiğinin ve EY boyasının aynı anda bulunduğu çözeltilerden indirgenme bozunma reaksiyonları (a) katalizörsüz ortamda, (b) p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co katalizörü varlığında ve (c) zamana bağlı olarak absorbans değerlerinde meydana gelen değişim.

Hazırlanan 4-NP/EY çözeltilerinin içerisine 150 mg NaBH<sub>4</sub> ve katalizör olarak 25 mg p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co kriyojel kompoziti eklendikten sonra 398 ve 512 nm dalga boylarındaki 4-NP ve EY piklerinin zamanla azaldığı gözlenmiştir ve ilgili UV-Vis spektumu Şekil 3.3 (b)'de verilmiştir. Şekil 3.3 (c)'de görüldüğü gibi karışım çözelti içerisindeki EY boyasının bozunması 12 dk'da biterken, 4-NP bileşiğinin indirgenmesi 90 dk sürmüştür. Şekil 3.3 (c)'deki verilerden yapılan hesaplamalar ile dönüşüm% ve 1 mol katalizörün 1 dakikada dönüştürdüğü molekülün mol sayısı (TOF) Çizelge 3.2'de verilmiştir.

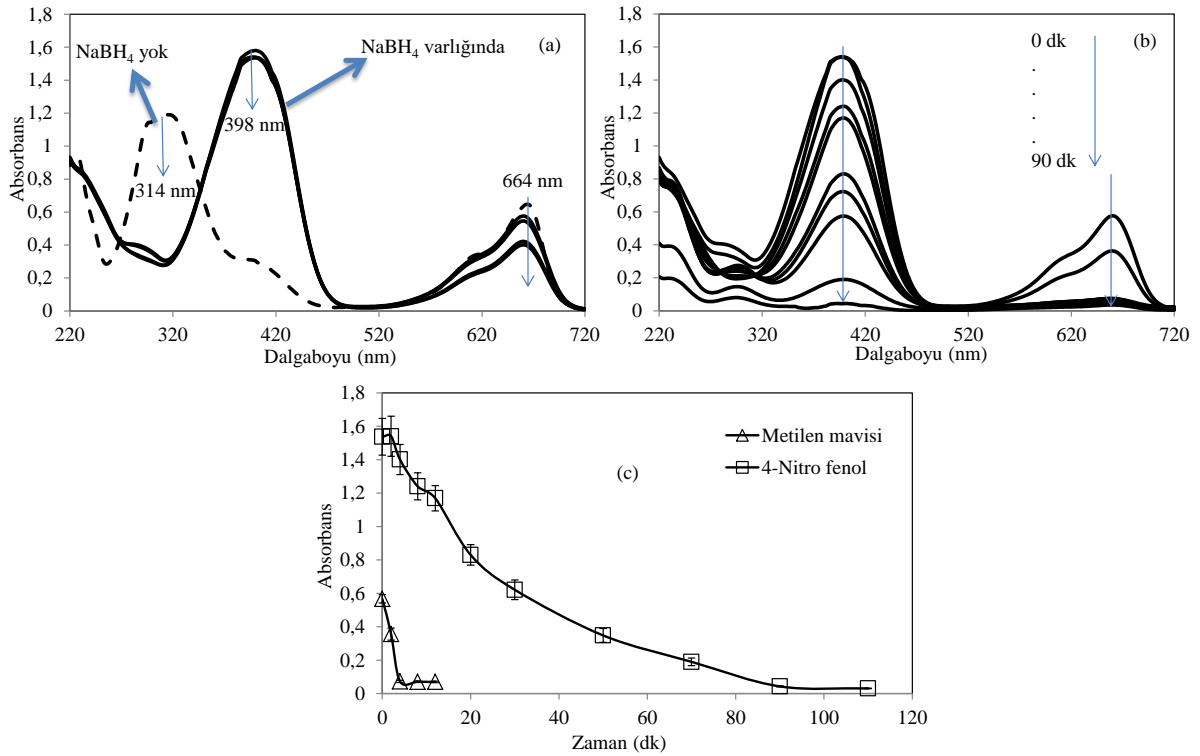
Çizelge 3.2 p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co katalizör varlığında 4-NP, EY, ve MM çözelti karışımlarında indirgenme ve bozunma reaksiyonlarının dönüşüm% ve TOF değerleri

Materyal	Dönüşüm (%)								
	TOF (mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk))								
	4-NP/EY		4-NP/MB		EY/MB		4-NP/EY/MB		
4-NP	EY	4-NP	MB	EY	MB	4-NP	EY	MB	
P(4-VP) <sup>+</sup> -Co	98±1	97±1	98±1	88±2	76±4	55±2	97±1	96±1	85±2
	0,043	0,012	0,04	0,03	0,05	0,001	0,03	0,01	0,03

Buna göre 4-NP/EY çözeltilerinde p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co kriyojel kompoziti ile katalizlenen 4-NP bileşiğinin indirgenme ve EY boyasının bozunma reaksiyonu sırasıyla 98±1 ve 97±1 dönüşüm miktarı ve 0,043 ve 0,012 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) şeklinde hesaplanmıştır. Burdan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co kriyojel kompozitinin 4-NP indirgenmesi ve EY

bozunması reaksiyonlarını aynı anda yüksek %dönüşüm değerleri katalizleyebildiği ancak 4-NP indirgenme reaksiyonunun TOF değerinin EY bozuma reaksiyonuna göre 4 kat daha fazla çıktığı gözlenmiştir.

Daha sonra  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompozitinin 4-NP bileşiğinin indirgenmesi ve MM boyasının bozunması reaksiyonlarıdaki katalitik etkileri 4-NP/MM çözelti karışımları üzerinde test edilmiştir ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Şekil 3.4 (a)'da görüldüğü gibi 50 ml 0,002 M 4-NP ve 50 mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M MM çözeltilerin karıştırılmasıyla elde edilen çözeltinin UV-Vis spektrumunda 4-NP 314 nm, MM 664 nm dalga boyunda absorban pikleri vermiştir, ancak  $NaBH_4$  eklendiği zaman 4-NP bileşiğinin piki yine 398 nm dalga boyunda absorban vermiştir.

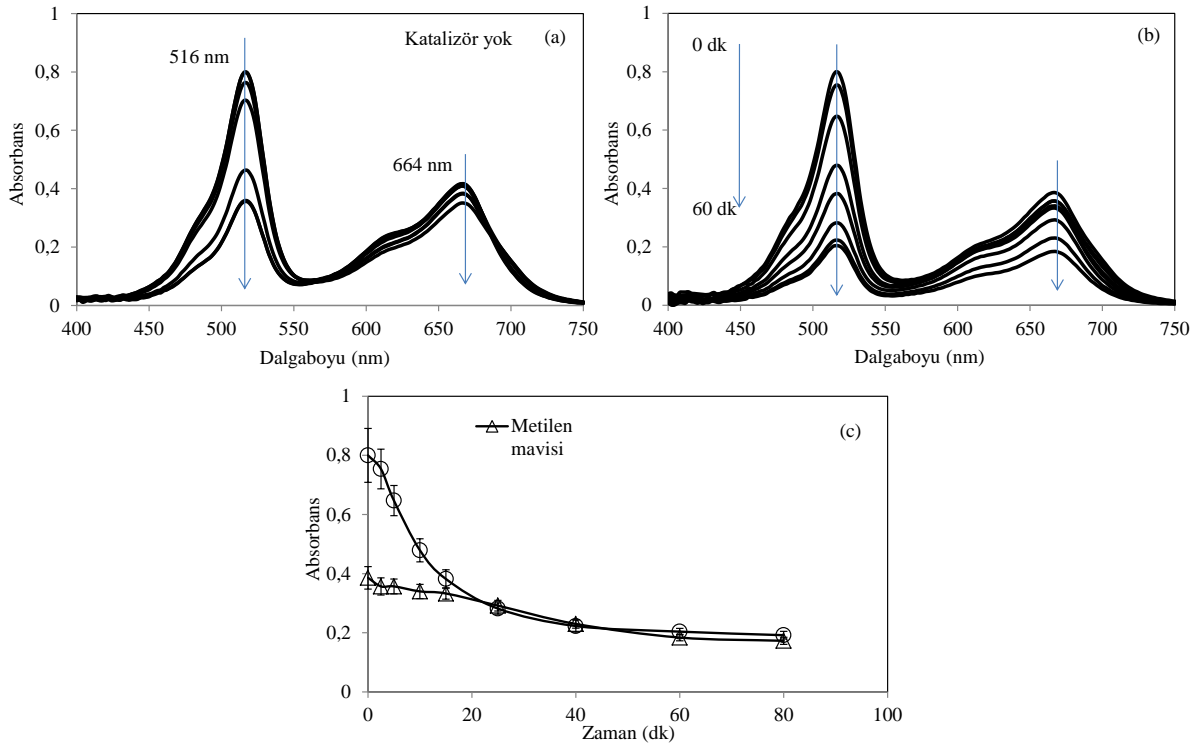


Şekil 3.4 4-NP bileşiğinin ve MM boyasının aynı anda bulunduğu çözeltiden indirgenme bozunma reaksiyonları (a) katalizörsüz ortamda, (b)  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  katalizörü varlığında ve (c) zamana bağlı olarak absorban değerlerinde meydana gelen azalma.

Ayrıca,  $NaBH_4$  varlığında katalizör yokken 4-NP bileşiğinin indirgenmediği and MM boyasının 2 saat sonunda neredeyse tamamen bozunduğu gözlenmiştir. Daha sonra 50 mL 0,002 M 4-NP ve 50 mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M MM çözeltilerini içeren karışıma 25 mg  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompoziti katalizör olarak eklenmiş ve üzerine 150 mg  $NaBH_4$  eklenmiştir. Şekil 3.4 (b)'de  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompoziti ile katalizlenen 4-NP indirgenmesi ve MM bozunması reaksiyonları aynı anda gerçekleştirilmiştir ve 398 ve 664 nm dalga boylarında görülen 4-NP ve MM boyalarının absorban pikleri sırasıyla indirgenme ve bozunma reaksiyonları ile zamanla azalmaya başlamıştır. Katalizör olarak  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompoziti kullanılan 4-NP bileşiğinin indirgenmesi ve MM boyasının bozunması reaksiyonlarına bağlı olarak absorbanstaki değişim zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 3.4 (c)'de verilmiştir. Buradan yapılan hesaplamalar ile  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompozitleri ile katalizlenen 4-NP indirgenmesi reaksiyonu  $98 \pm 1$  % dönüşüm ve 0,04 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerlerine

sahipken, MM bozunması reaksiyonu  $88 \pm 2$  % dönüşüm ve 0,03 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerlerine sahip olduğu bulunmuştur ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

P(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitlerinin EY/MM boya çözeltilerinin karışımları içerisinde NaBH<sub>4</sub> ile birlikte eklemesiyle bozunma reaksiyonu üzerinde katalitik etkisi de incelenmiştir. Buna göre 514 ve 664 nm dalga boylarında görülen sırasıyla EY ve MM boya boyalarının absorban piklerinde meydana gelen azalmalar zamana karşı incelenmiş ve Şekil 3.5’te verilmiştir. Buna göre p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co katalizörü içermeyen sadece 150 mg NaBH<sub>4</sub> eklenmiş 50’şer mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M EY ve MM çözeltilerinin karışımına ait UV-Vis pikleri Şekil 3.5 (a)’da verilmiştir. Buna göre 2 saat sonunda EY ve MM çözeltilerin 514 ve 664 nm dalga boylarındaki absorban piklerinde azalmalar gözlenmiş ancak tamamen bozunma gerçekleşmemiştir.

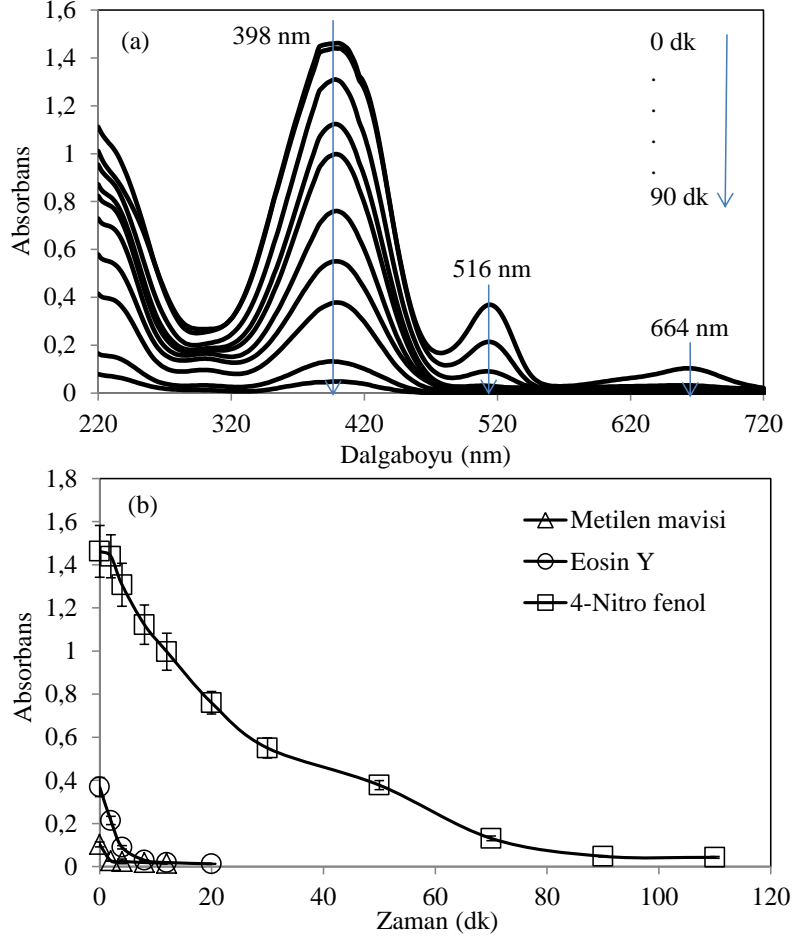


Şekil 3.5 EY ve MM boyasının aynı anda bulunduğu çözeltilerden indirgenme bozunma reaksiyonları (a) katalizörsüz ortamda, (b) p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co katalizörü varlığında ve (c) zamana bağlı olarak absorban değerlerinde meydana gelen azalma

Ancak Şekil 3.5 (b)’de görüldüğü gibi, 50’şer mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M EY ve MM boya çözeltilerinin karışımına 150 mg NaBH<sub>4</sub> ile birlikte eklenen 25 mg p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü ile birlikte 514 ve 664 nm dalga boylarında görülen EY ve MM’ye ait absorban piklerinde azalmalar gözlenmiştir. Şekil 3. (c)’de verilen zamana karşı EY ve MM absorban piklerinde görülen azalmalar 60 dakika sürmüştür ancak tam bozunma reaksiyonu gerçekleşmemiştir. Yapılan hesaplamalar EY ve MM boya boyalarının bozunma reaksiyonlarının p(4-VP)<sup>+</sup>-Co katalizörü varlığında  $76 \pm 4$  ve  $55 \pm 2$ % dönüşüm ve 0,05 ve 0,001 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerlerine sahip olduğu bulunmuştur ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Son olarak 33 mL 0,003 M 4-NP bileşiği ile 33’er mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M EY ve MM boya boyaları karıştırılarak hazırlanan çözelti içerisinde 4-NP bileşiğinin indirgenme, EY ve MM boya boyalarının ise bozunma reaksiyonları 150 mg NaBH<sub>4</sub> ve p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığı

ğında denenmiş ve ilgili UV-Vis spektrumları Şekil 3.6 (a)'da verilmiştir. Buna göre 400 nm dalga boyunda gözlenen 4-NP absorbands piki, 514 nm dalga boyunda gözlenen EY absorbands piki ve 664 nm dalga boyunda gözlenen MM absorbands pikinde zamanla meydana gelen azalmalar açıkça görülmektedir.



Şekil 3.6 4-NP bileşiği ile EY ve MM boyaalarının aynı anda bulunduğu çözeltilerden indirgenme bozunma reaksiyonları (a) p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co katalizörü varlığında ve (b) zaman bağı olarak absorbands değerlerinde meydana gelen azalma.

Şekil 3.6 (b)'den görüleceği gibi p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co katalizörü varlığında, çözelti ortamında bulunan 4-NP bileşiğinin indirgenme reaksiyonu 90 dk'da, EY ve MM boyaalarının bozunma reaksiyonları ise sırasıyla 12 ve 4 dk'da sonlanmıştır. 4-NP, EY ve MM bileşiklerinin birlikte bulunduğu çözeltilerde yapılan indirgenme ve bozunma reaksiyonları için p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığında sırasıyla 97±1, 96±1, ve 85±2% dönüşüm ile tamamlandığı, ayrıca yine sırasıyla 0,03, 0,01, ve 0,03 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerlerine sahip olduğu bulunmuştur ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışma kapsamında, p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitleri literatürdeki aksine çevresel sularda kirlilik yaratan moleküllerin indirgenme ve/ya bozunma reaksiyonların tek bir molekül için değil birden fazla kirleticinin bulunduğu

çözeltilerde birden fazla moleküle birden katalitik etki göstererek %85'in üzerinde dönüşüm yüzdesi ile reaksiyonları tamamlamıştır. 4-NP-EY ve 4-NP-MM çözeltilerinde 4-NP indirgenme reaksiyonları p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığında 90 dk'da %97'de fazla dönüşüm ve ortalama 0,04 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değeri ile tamamlanırken, EY ve MM boyaalarının bozunma reaksiyonları sırasıyla 97 ve 88% dönüşüm ile 0,012 ve 0,03 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerleri ile 12 ve 4 dk'da tamamlanmıştır. Bunun aksine, sadece EY ve MM çözeltilerinin karışımlarında bozunma reaksiyonları p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığında sırasıyla 76 ve 55% dönüşüm ile tamamlanmıştır. Üç farklı bileşiği birden içeren 4-NP/EY/MM çözeltilisinde indirgenme ve bozunma reaksiyonları p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığında sırasıyla 4-NP için 97%, 96% ve 85% dönüşüm ile 90, 12 ve 4 dk'da tamamlanmıştır. Sonuç olarak, hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitleri çevresel suları kirletebilecek toksik maddelerin indirgenme ve/ya bozunma reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. İyonik sıvı kriyojellerin ve daha farklı metal nanopartikül içeren kompozit formlarının çevre uygulamalarında, daha farklı toksik fenol bileşikleri ve boyar maddelerin ya da herbisit ve insektisit gibi diğer toksik maddelerin karışım çözeltilerinde etkili olabileceği sonucuna varılmıştır.

### **Teşekkür**

Bu araştırma projesi FYL-2015-441 Nolu proje olarak ÇOMÜ-BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma teşekkür ederim.

**Kaynakça**

- Ak F., Oztoprak Z., Karakutuk I, Okay O., 2013. Macroporous Silk Fibroin Cryogels. *Biomacromolecules*, 14: 719-727.
- Avery T.D., Jenkins N.F., Kimber M.C., Lupton D.W., Taylor D.K., 2002. First examples of the catalytic asymmetric ring-opening of meso 1,2-dioxines utilising cobalt(II) complexes with optically active tetradentate Schiff base ligands: formation of enantio-enriched cyclopropanes. *Chemical Communications* 28-29.
- Bakhshpour M., Derazshamshir A., Bereli N., Elkak A., Denizli A., 2016. [PPHEMA/PEI]-Cu(II) based immobilized metal affinity chromatography cryogels: Application on the separation of IgG from human plasma *Materials Science and Engineering: C* 61: 824-831.
- Chang K-H., Liao H-T., Chen J-P., 2013. Preparation and Characterization of Gelatin/hyaluronic Acid Cryogels for Adipose Tissue Engineering: In Vitro and In Vivo Studies. *Acta Biomaterialia*, 9: 9012-9026.
- Cocalia V.A., Gutowsky K.E., Rogers R., 2006. The coordination chemistry of actinides in ionic liquids: A review of experiment and simulation. *Coordination Chemistry Reviews* 250: 755-764.
- Dainiak M. B., Allan I. U., Savina I. N., Cornelio L., James E. S., James S. L., Mikhalovsky S. V., Jungvid H., Galaev I. Y., 2010. Gelatin–fibrinogen Cryogel Dermal Matrices for Wound Repair: Preparation, Optimisation and In Vitro Study. *Biomaterials*, 31: 67-76.
- Demirci S., Sahiner N., 2014. Superior reusability of metal catalysts prepared within poly(ethylene imine) microgels for H<sub>2</sub> production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Fuel Processing Technology* 127:88-96.
- Demirci S., Sahiner N., 2015. The use of metal nanoparticle-embedded poly(ethyleneimine) composite microgel in the reduction of nitrophenols. *Water, Air, and Soil Pollution* 226:64-76.
- Dinu M. V., Ozmen M. M., Dragan E. S., Okay O., 2007. Freezing as a Path to Build Macroporous Structures: Superfast Responsive Polyacrylamide Hydrogels. *Polymer*, 48: 195-204.

- Dogu S., Okay O., 2008. Tough organogels based on polyisobutylene with aligned porous structures. *Polymer*, 49: 4626-4634.
- Dragan E.S., Loghin D.F.A., Cocarta A.I., Doroftei M., 2016. Multi-stimuli-responsive semi-IPN cryogels with native and anionic potato starch entrapped in poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) matrix and their potential in drug delivery. *Reactive and Functional Polymers* 105: 66-77.
- Gupta S., Webster T.J., Sinha A., 2011. Evolution of PVA gels prepared without crosslinking agents as a cell adhesive surface. *Journal of Materials Science* 22: 1763-1772.
- Karacan P., Okay O., 2013. Ethidium Bromide Binding to DNA Cryogels. *React. Funct. Polym.*, 73: 442-450.
- Lee Y., Lee H.J., Son K.J., Koh W.G., 2011. Fabrication of hydrogel-micropatterned nanofibers for highly sensitive microarray-based immunosensors having additional enzyme-based sensing capability. *Journal of Materials Chemistry* 21: 4476-4483.
- Liang C. H., Hob W. Y., Yeha L. H., Chenga Y. S., Choua T. H., 2013. Effects of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium ionic liquids on the physicochemical characteristics and cytotoxicity of phosphatidylcholine vesicles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436: 1083-1091.
- Lozinsky V. I., Damshkaln L. G., Kurochkin I. N., Kurochkin I. I., 2014. Cryostructuring of polymeric systems. 36. Poly(vinyl alcohol) cryogels prepared from solutions of the polymer in water/low-molecular alcohol mixtures., *Eur. Polym. J.*, 53: 189-205.
- Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., 2003. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology* 21: 445-541.
- Migowski P., Dupont J., 2007. Catalytic Applications of Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *Chemistry a European Journal* 13: 32-39.
- Ohno H., 2005. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley-VCH. Weinheim.
- Orakdogan N., Karacan P., Okay O., 2011. Macroporous, responsive DNA cryogel beads. *Reactive and Functional Polymers* 71: 782-790.

- Petrov P., Mokreva P., Kostov I., Uzunova V., Tzoneva R., 2016. Novel electrically conducting 2-hydroxyethylcellulose/polyaniline nanocomposite cryogels: Synthesis and application in tissue engineering. *Carbohydrate Polymers* 140: 349-355.
- Petrov P., Utrata-Wesolek A., Trzebicka B., Tsvetanova C. B., Dworak A., Aniol J., Sieron A., 2011. Biocompatible Cryogels of Thermosensitive Polyglycidol Derivatives with Ultra-rapid Swelling Properties. *Eur. Polym. J.*, 47: 981-988.
- Pons A., Casas L.I., Estop E., Molins E., Harris K.D.M., Xu M., 2012. A New Route to Aerogels: Monolithic Silica Cryogels. *J. Non-Cryst. Solids*, 358: 461-469.
- Reichelt S., Becher J., Weisser J., Prager A., Decker U., Möller S., Berg A., Schnabelrauch M., 2014 a. Biocompatible Polysaccharide-based Cryogels. *Mater. Sci. Eng., C*, 35: 164-170.
- Reichelt S., Prager A., Abe C., Knolle W., 2014 b. Tailoring the Structural Properties of Macroporous Electron-beam Polymerized Cryogels by Pore Forming Agents and The Monomer Selection. *Radiat. Phys. Chem.*, 94: 40-44.
- Sahiner N., 2013. Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis. *Progress in Polymer Science* 38: 1329-1356.
- Sahiner N., Demirci S., 2016. PEI-based hydrogels with different morphology and sized: Bulkgel, microgel, and cryogel for catalytic energy and environmental catalytic applications. *European Polymer Journal* 76: 156-169.
- Sahiner N., 2009. A facile method for the preparation of poly(4-vinylpyridine) nanoparticles and their characterization, *Turkish Journal of Chemistry* 33: 23-31.
- Sahiner N., Ozay O., 2011. Highly charged p(4-vinylpyridine-co-vinylimidazole) particles for versatile applications: Biomedical, catalysis and environmental. *Reactive and Functional Polymer* 71: 344-352.
- Sahiner N., Ozay O., Aktas N., Blaked D. A., John V. T., 2011. Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels: The effect of hydrogel sizes and quarternization agents. *Desalination*, 279: 344-352.



Sahiner N., Seven F., 2014. The use of superporous p(AAc (acrylic acid)) cryogels as support for Co and Ni nanoparticle preparation and as reactor in H<sub>2</sub> production from sodium borohydride hydrolysis. *Energy* 71: 170-179.

Sahiner N., Seven F., Al-Lohedan H., 2015a. Super-fast hydrogen generation via super porous Q-P(VI)-M cryogel catalyst systems from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* 40: 4605-4616.

Sahiner N., Turhan T., Lyon A.A., 2014. ILC(ionic liquid colloids) based on p(4-VP)(poly(4-vinyl pyridine) microgels: Synthesis, characterization and use in hydrogel production. *Energy* 66: 256-263.

Sahiner N., Yasar A. O., 2013a. Metal nanoparticle preparation within modifiable p(4-VP) microgels and their use in hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38: 6736-6743.

Sahiner N., Yasar A.O., 2013b. Synthesis and modification of p(VI) microgels for in situ metal nanoparticle preparation and their use as catalyst for hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Fuel Processing Technology* 111: 14-21.

Sahiner N., Yildiz S., 2014. Preparation of superporous poly(4-vinyl pyridine) cryogel and their templated metal nanoparticle composites for H<sub>2</sub> production via hydrolysis reaction. *Fuel Processing Technology* 126: 324-331.

Sahiner N., Yildiz S., Al-Lohedan H., 2015b. The resourcefulness of p(4-VP) cryogels as template for in situ metal nanoparticle preparation of various metals and their use in H<sub>2</sub> production, nitro compound reduction and dye degradation. *Applied catalysis B-Environmental* 166: 145-154.

Seven F., Sahiner N., 2014a. Enhanced catalytic performance in hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis by super porous cryogel supported Co and Ni catalysts. *Journal of Power Sources* 272: 128-136.

Seven F., Sahiner N., 2014b. Superporous P(2-hydroxyethyl methacrylate) cryogel-M (M:Co, Ni, and Cu) composites as highly effective catalysts in H<sub>2</sub> generation from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 1545-1563.

- Stoyneva V., Momekova D., Kostova B., Petrov P., 2014. Stimuli Sensitive Super-macroporous Cryogels Based on Photo-crosslinked 2-Hydroxyethylcellulose and Chitosan. *Carbohydr. Polym.*, 99: 825-830.
- Sun W., Li X., Jiao K., 2009. Direct electrochemistry of myoglobin in a nafion-ionic liquid composite film modified carbon ionic liquid electrode. *Electroanalysis* 21: 959–964.
- Topuz F., Okay O., 2009. Macroporous Hydrogel Beads of High Toughness and Superfast Responsivity. *React. Funct. Polym.*, 69: 273-280.
- Venkatesan R., Prechtel M.H.G., Scholten J.D., Pezzi R.P., Machado G., Dupont J., 2011. Palladium nanoparticle catalysts in ionic liquids: synthesis, characterisation and selective partial hydrogenation of alkynes to Z-alkenes. *Journal of Materials Chemistry* 21: 3030-3036.
- Welton T., 1999. Room-temperature ionic liquids Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews* 35: 2071-2083.
- Yang Z., Pan W., 2005. Ionic liquids: green solvents for nonaqueous biocatalysis. *Enzyme and Microbial Technology* 37: 19–28.
- Yildiz S., Aktas N., Sahiner N., 2014. Metal nanoparticle-embedded super porous poly(3-sulfopropyl methacrylate) cryogel for H<sub>2</sub> production from chemical hydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 14690-14700.
- Zhanga Y., Queka X.Y., Wua L., Guana Y., Hensen E. J., 2013. Palladium nanoparticles entrapped in polymeric ionic liquid microgels as recyclable hydrogenation catalysts. *Applied Catalysis A*, 379: 53-58.
- Zheng S., Wang T., Liu D., Liu X., Wang C., Tong Z., 2013. Fast Deswelling and Highly Extensible Poly(N-isopropylacrylamide)-hectorite Clay Nanocomposite Cryogels Prepared by Freezing Polymerization. *Polymer*, 54: 1846-1852.