مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی
۵:۱٤ (۱۳۹۵) ۳۷-٤٤
Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy (JQCS)

طیف سنجی فرابنفش و مرئی برای نظارت بر احیای ۲ و ٤- دی نیتروفنیل هیدرازین با استفاده از نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت بیوسنتز شده به عنوان کاتالیست قابل بازیافت

محمود نصرالله زاده[۱،۲]، مهدی مهام[۳]*

[۱]گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، ۳۷۱۸۵۳۵۹ قم، ایران
[۲]مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه قم، قم، ایران
[۳]گروه شیمی، واحد علی آباد کتول، دانشگاه آزاد اسلامی، علی آباد کتول، ایران

تاریخ ثبت اولیه:۱۳۹۴/۳/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده:۱۳۹۴/۴/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی:۱۳۹۴/۶/۱۱

چکیده

نانوکامپوزیت پالادیوم/ ناترولیت زئولیت با استفاده از عصاره آبی میوه‌های گیاه پیپر لانگوم (piper longum) به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده با موفقیت سنتز شد. بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. نانوکامپوزیت تهیه شده فعالیت کاتالیتیکی خوبی برای احیا ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین در آب، از طریق اندازه گیری λmax در ۳۵۳ نانومتر نشان داد. کاتالیست می‌تواند از مخلوط واکنش جدا شود و تا ۵ مرتبه بدون آنکه کاهش قابل ملاحظه‌ای در فعالیت کاتالیتیکی آن مشاهده شود، مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

واژه های کلیدی: بیوسنتز، نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت، احیاء، ۲ و ٤-دی نیتروفنیل هیدرازین.

۱. مقدمه

حذف موثر ترکیبات نیتروآروماتیک سمی و خطرناک، در طول چند سال گذشته، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این آلاینده ها به طور شیمیایی و بیولوژیکی پایدار بوده، در نتیجه تخریب طبیعی آنها غیرممکن است [۱]. ترکیبات نیتروآروماتیک زمانی‌که وارد آب‌های طبیعی شوند، خطرات زیست محیطی جدی را ایجاد می‌کنند. بنابراین توسعه فن‌آوری‌های تجدیدپذیر برای حذف این قبیل آلاینده‌ها بسیار حائز اهمیت است.

***عهده دار مکاتبات:** مهدی مهام
نشانی: دانشگاه آزاداسلامی، واحد علی آباد کتول، علی آباد کتول، ایران
تلفن: ۰۱۱۱-۳۲۳۱۵۴۱ **پست الکترونیک:** E-Mail: mehdimaham@gmail.com

معمولا تخریب ترکیبات نیتروآروماتیک با استفاده از نانوذرات فلزی, از طریق تخریب کاتالیتیکی و تبدیل به آمین‌های آروماتیک با ارزش در حضور $NaBH_4$ به عنوان عامل پایدارکننده انجام می‌شود [۴-۲]. هرچند به دلیل انرژی سطحی زیاد نانوذرات، تراکم این ذرات اجتناب‌ناپذیر است [۵]. همچنین جداسازی نانو ذرات به عنوان کاتالیست از مخلوط واکنش بسیار مشکل است. اخیرا برای غلبه بر این محدودیت‌ها، نگه‌دارنده-های جامدی از قبیل زئولیت،گرافن اکسید، Fe_3O_4 ,CuO ,TiO_2 به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸-۶].

روش‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی برای سنتز نانوذرات فلزی استفاده شده‌اند، هرچند این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی از قبیل شرایط واکنش سخت همچون دما و فشار بالا، استفاده از مواد شیمیایی سمی و گران‌قیمت، حلال‌های شیمیایی قابل اشتعال و خطرناک بوده و تولید محصولات فرعی می‌نمایند که سمی و برای محیط زیست مخاطره‌آمیز است [۹]. سنتز سبز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهان یکی از جذاب‌ترین جنبه‌های نانوتکنولوژی بوده و به عنوان یک جایگزین اقتصادی و ارزشمند برای تولید مقادیر زیاد نانوذرات می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۸-۶]. سنتز بیولوژیکی نانوذرات با استفاده از عصاره گیاه در مقایسه با سنتز فیزیکی و شیمیایی ساده‌تر و ارزانتر بوده و نیازی به استفاده از واکنشگرهای شیمیایی سمی و خطرناک و همچنین دما و فشار بالا ندارد. روش‌های بیولوژیکی از عوامل کاهنده طبیعی موجود در عصاره گیاه برای احیای یون‌های فلزی استفاده می‌نمایند. مطالعات اخیر ما نشان داد که نانوذرات سنتز شده با استفاده از عصاره گیاهان در طولانی مدت پایدارتر بوده و نیاز به افزودن عوامل پایدارکننده, احتمالا به دلیل حضور پایدارکننده‌های طبیعی از قبیل پروتئین‌ها و پلی‌ال‌ها ندارند [۱۲-۱۰].

اخیرا گروه تحقیقاتی ما سنتز سبز نانوذرات پالادیوم را با استفاده از میوه های گیاه piper longum بدون استفاده از پایدارکننده یا سورفکتانت گزارش نمود [۱۰]. در تحقیق حاضر، ما یک پروتکل برای تهیه نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت با استفاده از عصاره میوه‌های گیاه piper longum به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده ارائه نمودیم. همچنین فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت سنتز شده در احیای ۲ و ۴- دی نیتروفنیل هیدرازین در آب از طریق اندازه‌گیری λmax آنالیت مورد نظر با استفاده از اسپکتروسکوپی فرابنفش و مرئی (UV-visible) مورد بررسی قرار گرفت.

۲. بخش تجربی

۲-۱. دستگاه‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده

تمام مواد شیمیایی از شرکت های مرک و آلدریچ خریداری شدند. ناترولیت زئولیت از منطقه حرمک (استان سیستان و بلوچستان) تهیه شد. آنالیز طیفی UV-visible با استفاده از اسپکتروفتومتر دو پرتوی (Hitachi , U-2900) انجام شد. مورفولوژی نانوذرات سنتز شده از طریق آنالیز SEM (Cam scan MV2300) تعیین شد. ترکیب شیمیایی نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از EDS (S3700N) مشخص شد. همچنین اندازه نانوذرات پالادیم در نانوکامپوزیت پالادیوم/ ناترولیت زئولیت از طریق آنالیز TEM (Philips EM208) با یک ولتاژ شتاب‌دهنده ۹۰ کیلو ولت انجام شد.

۲-۲. تهیه عصاره میوه‌های گیاه piper longum

۵۰ گرم پودر خشک‌شده میوه‌های گیاه piper longum به ۳۰۰ میلی‌لیتر محلول متانولی ۳۰٪ در یک بالن ۵۰۰ میلی‌لیتر اضافه شد. سپس مخلوط در دمای $70^{o}C$ به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. عصاره تهیه شده در ۶۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ و صاف شد و در نهایت در یخچال تا قبل از استفاده نگهداری شد.

۲-۳. تهیه نانوذرات پالادیوم

برای تهیه نانوذرات پالادیوم، ۱۵ میلی‌لیتر عصاره تهیه شده، قطره قطره ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۰۰۳ مولار $PdCl_2$ با سرعت هم زدن ثابت در دمای ۸۰°C اضافه شد. احیای یون‌های پالادیوم (Pd^{II}) به پالادیوم (Pd^0) در طی ۳۰ دقیقه با تغییر رنگ محلول انجام شد. تائید تشکیل نانو ذرات پالادیوم با استفاده از آنالیز UV-visible (شکل ۱) انجام شد. جمع‌آوری نانوذرات پالادیوم از طریق سانتریفیوژکردن محلول رنگی به دست آمده در ۷۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه انجام شد.

۲-٤. تهیه نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت

برای تهیه نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت، ۵۰ میلی‌لیتر عصاره تهیه شده به ۲۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۰۸ مولار $PdCl_2$ و ۱/۰ گرم ناترولیت زئولیت اضافه شد و سپس مخلوط در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱۵ ساعت هم زده شد. رسوب تشکیل‌شده صاف و در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۵ ساعت خشک شد.

۲-۵. احیا کاتالیتیکی ۲ و ٤-دی نیتروفنیل هیدرازین در حضور نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت

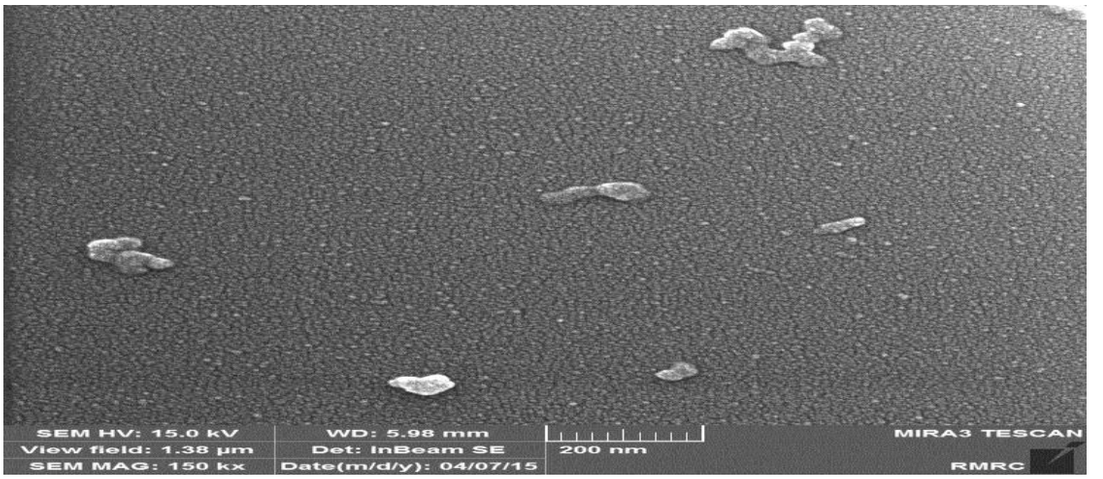
در روش ارائه شده، ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۲ و ۴-دی نیتروفنیل هیدرازین (۰/۰۷۶ میلی مولار) با ۵/۰ میلی‌گرم نانوکامپوزیت مخلوط و به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس، ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی تازه تهیه شده $NaBH_4$ (۷/۹۱ میلی‌مولار) به مخلوط، تحت هم‌زدن در دمای محیط، اضافه شد. پیشرفت واکنش با مشاهده تغییرات در رنگ محلول و اسپکتروسکوپی UV-visible از طریق اندازه گیری λmax در ۳۵۳ نانومتر نظارت شد. ناپدید شدن تدریجی رنگ زرد محلول نشان‌دهنده احیای ۲ و ۴-دی نیتروفنیل هیدرازین و تشکیل ۲ و ۴-دی آمینوفنیل هیدرازین بود. واکنش بعد از ۱۲۰ ثانیه تکمیل شد. در انتهای آزمایش، بازیافت کاتالیست از طریق سانتریفیوژ نمودن، شستن با آب مقطر و سپس خشک-کردن انجام شد.

۳. نتایج و بحث

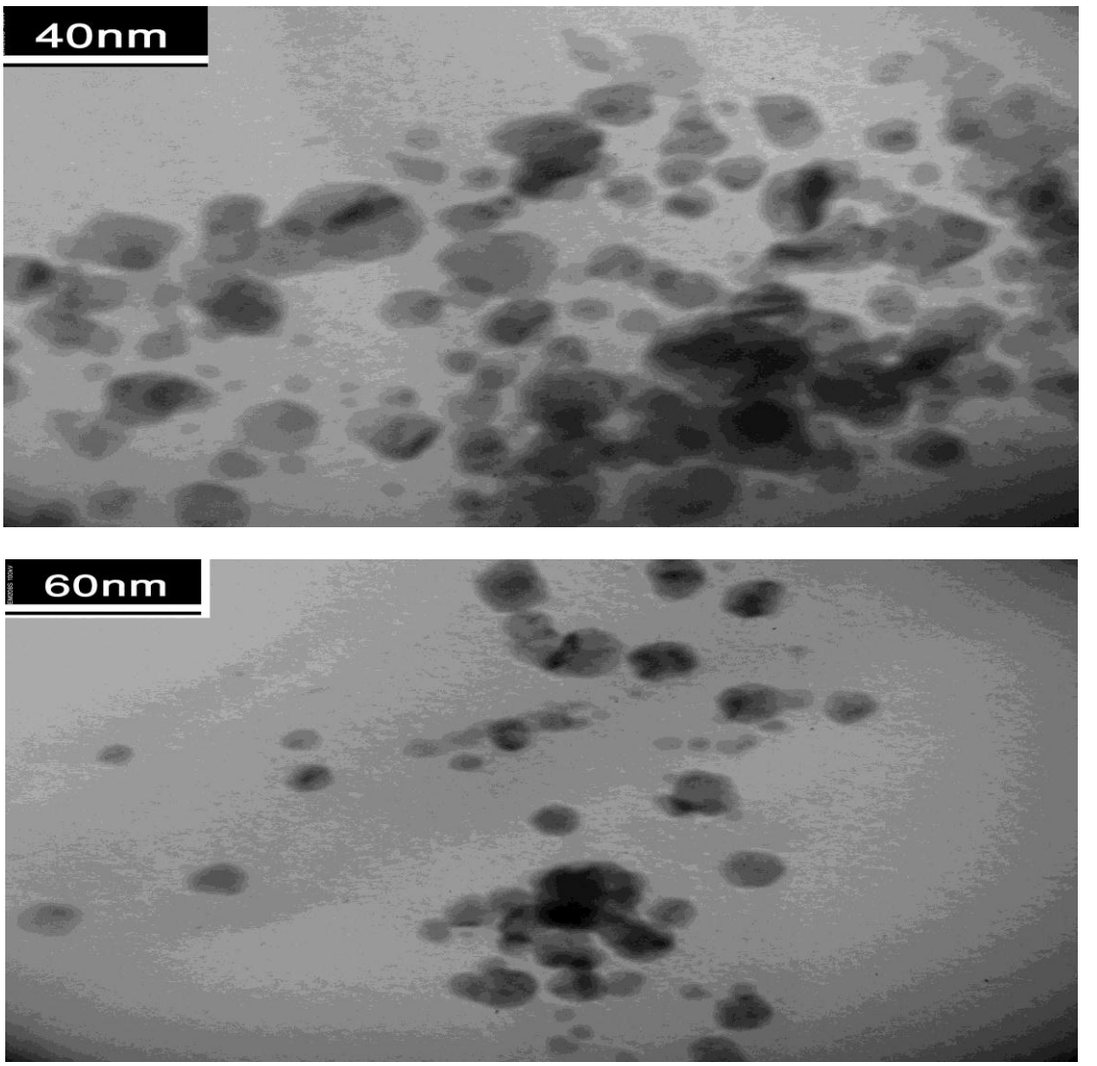
۳-۱. تعیین خصوصیات نانوکامپوزیت پالادیوم/ ناترولیت زئولیت

یک روش آسان برای احیای یون‌های Pd^{II} به پالادیوم Pd^0 با استفاده از عصاره میوه‌های گیاه piper longum ارائه شده است. فلاونوئیدها و دیگر ترکیبات فنولیک موجود در عصاره گیاه باعث احیای یون‌های Pd^{II} و تشکیل نانوذرات Pd می‌شوند. تجزیه و تحلیل دقیق تشکیل نانوذرات Pd با استفاده از عصاره گیاه piper longum از طریق اندازه‌گیری طیف UV-visible (شکل ۱) انجام شد. طول موج جذبی ماکزیمم به واسطه تشکیل نانوذرات Pd از ۴۱۵ نانومتر به محدوده ۳۳۰-۲۷۰ نانومتر شیفت پیدا نمود. در این تحقیق تهیه نانوکامپوزیت پالادیوم/ ناترولیت زئولیت از طریق اتصال نانوذرات Pd به ناترولیت زئولیت به عنوان بستر ارائه شده است. خصوصیات نانوکامپوزیت سنتز شده به وسیله آنالیز FE-SEM مجهز به EDS و آنالیز TEM بررسی شد.

مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از آنالیز FE-SEM انجام شد. تصاویر FE-SEM از نانوکامپوزیت پالادیوم/ ناترولیت زئولیت نشان داد که نانوذرات Pd به سطح ناترولیت زئولیت متصل می‌باشند (شکل ۲). اندازه ذرات نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از تصاویر TEM بررسی شد (شکل ۳). با توجه به میانگین اندازه ذرات Pd (در حدود ۱۲/۵ نانومتر) و قطر حفرات زئولیت (کمتر از ۴۵ صدم نانومتر)، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات شناسایی شده توسط آنالیز TEM درون حفرات زئولیت وجود نداشتند، بلکه بر روی سطح زئولیت قرار گرفتند.

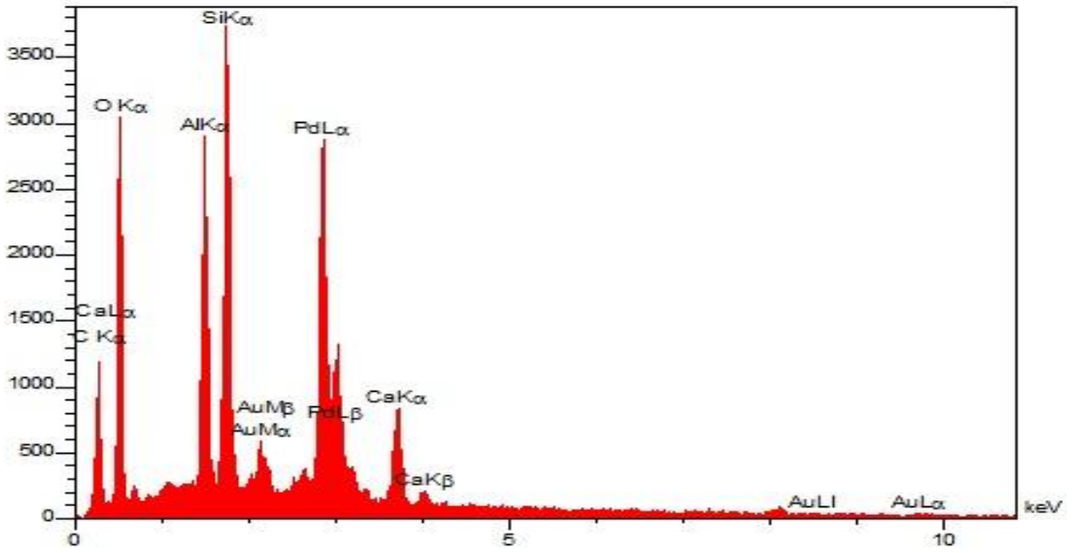


شکل ۱. تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت



شکل ۲. تصاویر TEM نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت

ترکیب شیمیایی نانوکاتالیست سنتز شده توسط آنالیز EDS مشخص شد (شکل ۴). در طیف EDS کاتالیست، پیک‌های مربوط به عناصر C، O ، Al، Si، Ca و Pd مشاهده شدند. نسبت وزنی و اتمی عناصر در جدول ۱ فهرست شده است.



شکل ۳. طیف EDS نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت

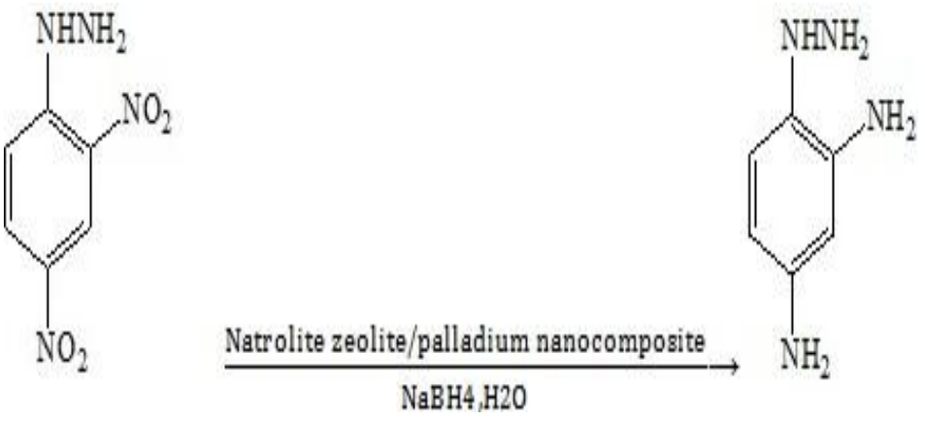
جدول ۱. نسبت های اتمی و وزنی عناصر تشکیل دهنده نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت

عنصر	سری	نسبت وزنی (٪)	نسبت اتمی (٪)
C	Ka	۲۲/۲۹	۳۸/۱۹
O	Ka	۳۶/۲۳	۴۶/۶۰
Al	Ka	۵/۲۶	۴/۰۱
Si	Ka	۶/۷۴	۴/۹۴
Ca	Ka	۳/۱۲	۱/۶۰
Pd	La	۲۱/۳۸	۴/۱۴
Au	La	۴/۹۸	۰/۵۲
		۱۰۰	۱۰۰

۳-۲. فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت

فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت از طریق احیای ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین با استفاده از $NaBH_4$ به عنوان عامل احیاکننده در محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفت (طرح ۱). پیشرفت واکنش با استفاده از اسپکتروسکوپی جذبی UV-visible بررسی شد. تغییرات

پیک جذبی ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین حدود ۳۵۳ نانومتر برای نظارت بر فرایند احیاء مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). نتایج نشان داد که محلول ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین در غیاب نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت پایدار می‌باشد. مطابق با آنالیز UV-visible، پیک جذبی ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین در غیاب کاتالیست بدون تغییر باقی می‌ماند. در حضور نانوکامپوزیت پالادیوم/ ناترولیت زئولیت در محلول آبی حاوی ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین و $NaBH_4$، به تدریج شدت پیک جذبی در طول موج در محدوده ۳۵۳ نانومتر کاهش یافت و پیک جذبی جدید در محدوده ۲۹۰ نانومتر ظاهر شد،که مربوط به احیای ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین به ۲ و ۴-دی‌آمینوفنیل هیدرازین بود. همچنین همزمان با تشکیل ترکیب جدید بر اثر اضافه‌کردن کاتالیست، به تدریج رنگ محلول از زرد به رنگ سفید تغییر نمود. احیای کاتالیتیکی ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین به ۲ و ۴-دی‌آمینوفنیل هیدرازین در مدت ۲ دقیقه تکمیل شد. بعد از ۲ دقیقه کل پیک جذبی ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین در محدوده ۳۵۳ نانومتر ناپدید و محلول نیز بی‌رنگ شد، که نشان‌دهنده فعالیت کاتالیتیکی فوق العاده نانوکامپوزیت پالادیوم/ ناترولیت زئولیت بود.



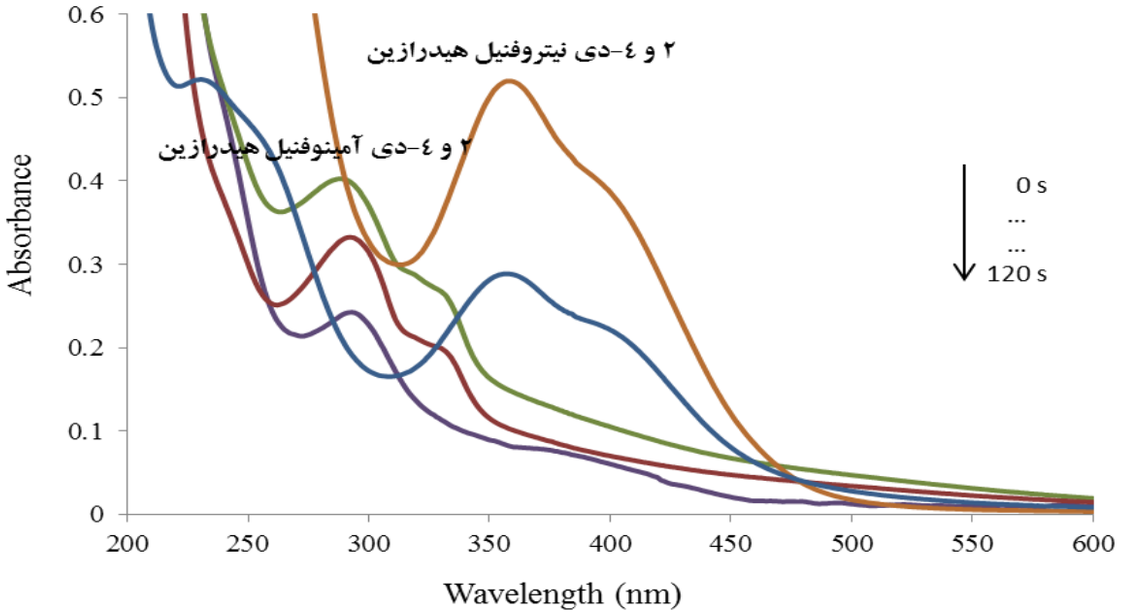
طرح ۱. احیای ۲ و ٤-دی‌نیتروفنیل هیدرازین بر روی سطح نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت

به منظور بررسی تاثیر ناترولیت زئولیت به عنوان بستر طبیعی، واکنش بدون نشاندن نانوذرات Pd و با استفاده از ناترولیت زئولیت اصلاح نشده به عنوان کاتالیست انجام شد. با توجه به مشاهدات انجام‌شده هیچ واکنش احیایی صورت نگرفت. زئولیت به عنوان بستر باعث کاهش تجمع نانوذرات Pd، تسهیل در جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش و تاثیر سینرژیک در فرایند احیا می‌شد. احیای کاتالیتیکی ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین به ۲ و ۴-دی‌آمینوفنیل هیدرازین یک فرایند انتقال الکترون می‌باشد. احیای کاتالیتیکی ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین به ۲ و ۴-دی‌آمینوفنیل هیدرازین در ۲ مرحله انجام می‌شود:

۱. نفوذ و جذب ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین بر روی سطح کاتالیست از طریق برهمکنش های π-π ،

۲. انتقال الکترون از گروه دهنده BH_4^- به پذیرنده ۲ و ۴- دی‌نیتروفنیل هیدرازین با استفاده از نانوذرات Pd.

نانوذرات Pd نشانده شده بر روی ناترولیت زئولیت باعث کاتالیزکردن واکنش از طریق تسهیل در انتقال الکترون از BH_4^- به ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین می‌شوند که هر دو گروه دهنده و پذیرنده الکترون بر روی سطح کاتالیست جذب شده‌اند، در نتیجه منجر به احیای ۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین می گردند.



شکل ۵. طیف UV-visible در هنگام احیای ۲ و ٤-دی‌نیتروفنیل هیدرازین کاتالیز شده توسط نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت

۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل هیدرازین بر روی سطح کاتالیست تبدیل به ۲ و ۴-دی‌آمینوفنیل هیدرازین می‌شود و در نهایت محصول احیای کاتالیتیکی از روی سطح کاتالیست واجذب می‌گردد.

۳-۳. قابلیت بازیافت کاتالیست

به منظور بررسی قابلیت بازیافت کاتالیست، بعد از اتمام واکنش، کاتالیست از طریق سانتریفیوژکردن از مخلوط واکنش جمع آوری و با اتانول و آب شسته و قبل از استفاده مجدد به منظور حذف باقیمانده حلال ها خشک شد. آزمایشات بازیافت در ۵ چرخه متوالی تحت شرایط یکسان انجام شدند. نتایج بدست‌آمده نشان داد که فعالیت کاتالیتیکی بعد از ۵ مرتبه استفاده مجدد از کاتالیست تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشته است. این نتایج پایداری خوب نانوکاتالیست سنتز شده را اثبات نمود.

٤. نتیجه‌گیری

در تحقیق ارائه شده نانوکامپوزیت پالادیوم/ناترولیت زئولیت از طریق روش بیولوژیک و با استفاده از عصاره آبی میوه‌های گیاه piper longum به عنوان عامل احیاکننده و پایدارکننده سنتز شد. مشخصات نانوکامپوزیت سنتزشده با استفاده از آنالیز FESEM، EDS و TEM مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست سنتز شده عملکرد کاتالیتیکی عالی در احیای ۲ و ۴-دی آمینوفنیل هیدرازین در محیط آبی و شرایط محیطی نشان داد. پیشرفت واکنش احیا با استفاده از اسپکتروسکوپی جذبی UV-visible نظارت شد. پس از پایان واکنش، کاتالیز مصرف شده به آسانی بوسیله سانتریفیوژکردن بازیافت شد و تغییر قابل ملاحظه‌ای در فعالیت کاتالیتیکی آن بعد از ۵ مرتبه استفاده مجدد مشاهده نشد. نتایج به دست

آمده نشـان داد که اسـتفاده از ناترولیت زئولیت به عنوان بسـتر طبیعی و عصـاره آبی میوه‌های گیاه piper longum به عنوان عامل پایدارکننده و احیاکننده، منجر به ایجاد یک روش سازگار با محیط زیست برای سنتز سبز نانوکاتالیست می شود.

۵. مراجع

[1] Dai, R., Chen, J., Lin, J., Xiao, S., Chen, S. and Deng, Y. Reduction of nitro phenols using nitroreductase from E. coli in the presence of NADH. *Journal of hazardous materials*, 170(1) (**2009**) 141-143.
[2] Naik, B., Prasad, V.S. and Ghosh, N.N. Preparation of Ag nanoparticle loaded mesoporous γ-alumina catalyst and its catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. *Powder technology*, 232 (**2012**) 1-6.
[3] Naik, B., Hazra, S., Muktesh, P., Prasad, V.S. and Ghosh, N.N. A facile method for preparation of Ag nanoparticle loaded MCM-41 and study of its catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. *Science of Advanced Materials*, 3(6) (**2011**) 1025-1030.
[4] Saha, S., Pal, A., Kundu, S., Basu, S. and Pal, T. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction. *Langmuir*, 26(4) (**2009**) 2885-2893.
[5] Kundu, S., Wang, K., Huitink, D. and Liang, H. Photoinduced formation of electrically conductive thin palladium nanowires on DNA scaffolds. *Langmuir*, 25(17) (**2009**) 10146-10152.
[6] Sajadi, S.M., Nasrollahzadeh, M. and Maham, M. Aqueous extract from seeds of Silybum marianum L. as a green material for preparation of the Cu/Fe 3 O 4 nanoparticles: A magnetically recoverable and reusable catalyst for the reduction of nitroarenes. *Journal of colloid and interface science*, 469 (**2016**) 93-98.
[7] Nasrollahzadeh, M., Maham, M., Rostami-Vartooni, A., Bagherzadeh, M. and Sajadi, S.M. Barberry fruit extract assisted in situ green synthesis of Cu nanoparticles supported on a reduced graphene oxide–Fe 3 O 4 nanocomposite as a magnetically separable and reusable catalyst for the O-arylation of phenols with aryl halides under ligand-free conditions. *RSC Advances*, 5(79) (**2015**) 64769-64780.
[8] Hatamifard, A., Nasrollahzadeh, M. and Sajadi, S.M. Biosynthesis, characterization and catalytic activity of an Ag/zeolite nanocomposite for base-and ligand-free oxidative hydroxylation of phenylboronic acid and reduction of a variety of dyes at room temperature. *New Journal of Chemistry*, 40(3) (**2016**) 2501-2513.
[9] Molnár, A. Efficient, selective, and recyclable palladium catalysts in carbon− carbon coupling reactions. *Chemical reviews*, 111(3) (**2011**) 2251-2320.
[10] Nasrollahzadeh, M., Maham, M. and Sajadi, S.M. Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of Gundelia tournefortii and evaluation of their catalytic activity for the synthesis of N-monosubstituted ureas and reduction of 4-nitrophenol. *Journal of colloid and interface science*, 455 (**2015**) 245-253.
[11] Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M. and Maham, M. Green synthesis of palladium nanoparticles using Hippophae rhamnoides Linn leaf extract and their catalytic activity for the Suzuki–Miyaura coupling in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396 (**2015**) 297-303.
[12] Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M., Babaei, F. and Maham, M. Euphorbia helioscopia Linn as a green source for synthesis of silver nanoparticles and their optical and catalytic properties. *Journal of colloid and interface science*, 450 (**2015**) 374-380.