

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-ISOPROPYLACRYLAMIDE BASED COPOLYMERS WITH SILVER NANOPARTICLES

U. Nakan^{1*}, M.E. Yermaganbetov¹, M.E. Nursultanov¹, A. Zh. Kerimkulova¹,
M.B. Zhursumbayeva¹, A. Kydyrkhan²

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: ulantaynakan@gmail.com.

Abstract: In recent years, the so-called "smart" polymers, which can systematically respond to small environmental changes, such as pH, temperature and electric field, are widely used in many fields. Researchers are particularly interested in using drugs to transport to the right place in the human body. One of the types of these smart polymers are thermosensitive polymers. Among the thermosensitive polymers, the most well-known are polymers based on N-isopropylacrylamide. In this study, in order to improve the properties of thermosensitive polymers, silver nanoparticles were added to the hydrogel composition. Poly(NIPAAm-co-2-HEA) hydrogels were synthesized by free-radical solution (in H₂O and AgNO₃) polymerization. Silver nanoparticles have been synthesized by using sodium borohydride as the reducing agents. While the introduction of silver nanoparticles into the gel has been controlled by ultraviolet spectroscopy, its inclusion in the gel has been confirmed using a scanning electron microscope. In addition to, a hydrogel containing silver nanoparticles exhibits antibacterial properties, it has been investigated using biomedical tests. It has been shown here that a hydrogel with silver NPs has good antibacterial properties, whereas a hydrogel without silver does not have the ability to destroy bacteria.

Keywords: thermosensitive polymers, hydrogels, radical polymerization, nanoparticles, antibacterial activity.

<i>Nakan Ulantay</i>	PhD, Associate Professor, e-mail: u.nakan@satbayev.university ; ulantaynakan@gmail.com
<i>Yermaganbetov Mubarak</i>	Professor, E-mail: m.yermaganbetov@satbayev.university
<i>Nursultanov Merey</i>	Master of Technical Sciences, senior lecturer, e-mail: m.nursultanov@satbayev.university
<i>Kerimkulova Aigul</i>	Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, e-mail: aigul.kerimkulova@satbayev.university
<i>Mariyamkul Zhursumbayeva</i>	Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, e-mail: m.zhursumbayeva@satbayev.university
<i>Kydyrkhan Akerke</i>	PhD student, e-mail: kidirkhan.akerke@gmail.com

Citation: Nakan U., Yermaganbetov M.E., Nursultanov M.E., Kerimkulova A.Zh., Zhursumbayeva M.B., Kydyrkhan A. Synthesis and characterization of n-isopropylacrylamide based copolymers with silver nanoparticles. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 1(85), 58-66. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-1.2710-1185.06>

ҚҰРАМЫНДА КҮМІС НАНОБӨЛШЕГІ БАР N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРЛЕРДІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ СИПАТТАМАСЫ

Ү. Нақан^{1*}, М.Е. Ермаганбетов¹, М.Е. Нурсұлтанов¹, А.Ж. Керимкулова¹,
М.Б. Жүрсінбаева¹, А. Қыдырхан²

¹ Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан

² Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: ulantaunakan@gmail.com

Түйіндемe: Соңғы жылдары рН, температура және электр өрісі сияқты т.б. сыртқы ортаның аздаған өзгерісіне жоспарлы түрде жауап бере алатын "ақылды" деп аталатын полимерлер көптеген салаларда кең қолданысқа ие болуда. Әсіресе, дәрілік заттарды қажетті орынға жоспарлы түрде тасымалдауда қолданылуы зерттеушілерге ерекше қызығушылық танытуда. Осы ақылды полимерлердің бір саласы термосезімтал полимерлер болып табылады. Термосезімтал полимерлердің ішінде ең танымалы N-изопропилакриламид негізіндегі гомо және сополимерлер болып табылады. Осы зерттеу Зерттеу жұмысында, термосезімтал полимерлердің қасиеттерін жетілдіру мақсатында күміс нанобөлшектері гидрогель құрамына енгізілді. N-изопропилакриламид пен 2-гидроксипропилакрилат мономерлері негізіндегі гидрогельдер радикалдық полимерлену әдісі арқылы, ертіндіде (H₂O және AgNO₃ ертіндісінде) синтезделіп алынды. Күміс нанобөлшектерін алу тотығу-тотықсыздану (NaBH₄ арқылы) механизміне негізделсе, осы нанобөлшектердің гель құрамына енгізу диффузиялық әдіс арқылы жүзеге асты. Күміс нанобөлшектерінің гель құрамына пайда болуын, кинетикасын ультракүлгін спектроскопия әдісімен, ал нанобөлшектердің гелдің құрамына енгізілуін, гелің беттік морфологиясын сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) арқылы зерттеп талдау жасалды. Сонымен бірге, күміс нанобөлшегі бар гидрогелдің антибактериялық қасиетке көрсетуі медико-биологиялық сынақтар арқылы зерттіліп талдау жасалды. Мұнда күміс нанобөлшегі бар гидрогелдің GP бактериясына қарсы жақсы белсенділік танытып, антибактериялық қасиет көрсететіні анықтады. Ал құрамында күміс нанобөлшегі жоқ гидрогельдің грам оң бактерияны жою, өлтіру қабілетінің жоқ екендігі нақтылы зерттеулер арқылы дәлелденді.

Түйінді сөздер: Термосезімтал полимерлер, гидрогельдер, радикалдық полимерлеу, нанобөлшектер, антибактериялық активтілік.

<i>Нақан Ұлантай</i>	<i>PhD, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Ермаганбетов Мүбәрәк Ермаганбетұлы</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Нурсұлтанов Мерей Елтайұлы</i>	<i>Техника ғылымдарының магистрі, аға оқытушы</i>
<i>Керимкулова Айгуль Жадраевна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Жүрсінбаева Мариямкүл Бұрқанқызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Қыдырхан Ақерке</i>	<i>PhD докторант</i>

1. Кіріспе

Гидрогельдер физикалық немесе химиялық байланыстар арқылы байланысқан үш өлшемді (3D) құрылымға ие полимерлік материалдардың маңызды класы болып табылады. Бүгінгі таңда гидрогелдер өзіндік бірегей қасиеттеріне байланысты көптеген салаларда кеңінен қолданыс табууда. Осы қолдану бағыттары ішінде гидрогельдің әртүрлі формаларын ерекше қажетсінуде. Соның ішінде фармацевтика, сенсорлар, ауыл шаруашылығы, электронды құрылғылар, тіндік инженерия, дәрі-дәрмектерді жеткізу жүйелері, жараларды тану, жасанды тері, ластанған ортаны тазарту

мақсатындағы адсорбенттер ретінде пайдалану өте өзекті болып табылады [1-2].

Гидрогелдердің ішінде сыртқы ортаның аздаған өзгерісіне (рН, температура, электр және магнит өрісі, жарық т.б) жоспарланған түрде жауап бере алатын «ақылды» полимерлер деп аталатын гидрогельдердің тобынада ерекше назар аударуда [3,4]. Гидрогелдердің қасиеттерін жетілдіру мақсатында, металдық нанобөлшектерді енгізу қазіргі уақытта үлкен бағытқа айналууда. Метал нанобөлшектері гидрогелдердің қасиеттерін жетілдіру мақсатта қолданылады. Металл нанобөлшектері ретінде көп қолданыстағы күміс (Ag), платина (Pt), алтын (Au) және метал оксидтері (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , (Al_2O_3) , TiO_2 , ZnO CuO т.б). Нанобөлшектер полимерлік гидрогелдердің антибактериялық, электр өткізгіштік, магниттік, механикалық беріктік сезімталдық сияқты ерекше қасиеттер береді [5,6].

N-изопропилакриламид пен 2-гидроксилакриламид негізіндегі тігілген полимерлердің құрамына күміс нанобөлшектерін енгізудің мақсаты осы гидрогелдің қасиеттерін түрлендіру және қолданыс аясын кеңейту болып табылады.

2. Тәжірибелік бөлім

N- изопропилакриламид (НИПААМ), 2-гидроксиэтилакрилат (2-ГЭА) (96%), Аммоний персульфат, N,N-метилен-бис-акриламид, натрий боргидрид және күміс нитраты (AgNO_3). Барлық реактивтер Sigma-Aldrich компаниясының өнімдері.

Термосезімтал гидрогелдердің беттік морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопта (СЭМ; «JSM-6390LV»; JEOL, Japan) анықталды.

Инфрақызыл спектроскопия әдісі (FTIR-8400S) $400\text{-}400\text{см}^{-1}$ диапазонда, КВг -ның қажетті мөлшері қолданылып, таблетка жасау арқылы спектрлер алынды.

Күміс нанобөлшектерінің гель құрамына енгізілуін және тотығу-тотықсыздану процесін бақылау мақсатында ультракулгін спектроскопиясында (C-7000UV) зерттеу жүргізілді.

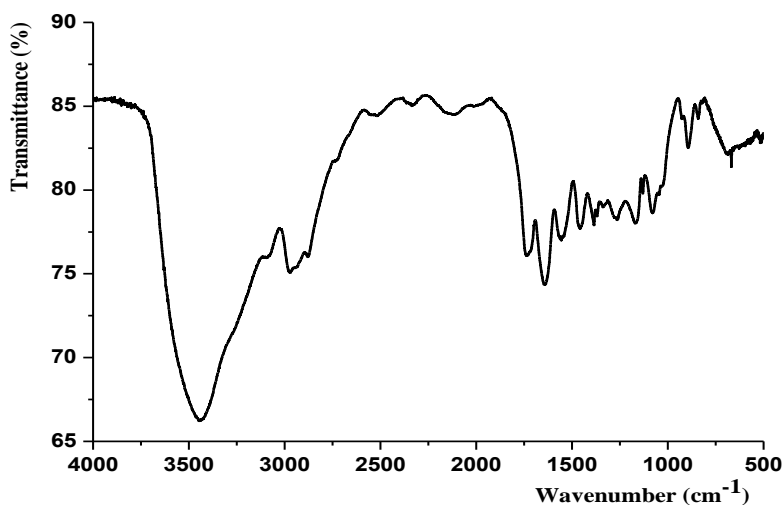
3. Нәтижелер және талқылау

N-изопропилакриламид негізіндегі сополимерлік гидрогелдің қасиеттерін жетілдіру мақсатында гидрогелдің құрамына күміс нанобөлшектері енгізілген. Зерттеу жұмысында N-изопропилакриламид (НИПААм) және 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) негізіндегі тігілген сополимерлер ертіндіде полимерлеу процесі арқылы аммоний персульфатының қатысында 60°C температурада синтезделіп алынды. Тігуші агент ретінде N, N-метилен-бис-акриламидтың қажетті мөлшері қолданылды.

Күміс нанобөлшектерін алу процесі күміс нитратын (AgNO_3) натрий борогидридмен (NaBH_4) тотықсыздандыру арқылы алынды. Алдымен гидрогельдер күміс нитраты ертіндісінде синтезделді. Синтезделген

гидрогель реакцияға қатыспаған мономерлерден тазартылғаннан кейін тұрақты массаға дейін кептіріледі. Тұрақты массаға жеткен гидрогельді натрий борогидридi ертiндiсiне тасталып нанобөлшектер алынды.

Зерттелетiн сополимерлердiң құрылымы мен құрамына талдау жасау үшiн инфрақызыл спектроскопия (ИК) әдiсi қолданылды. НИПААМ-ГЭА сополимерiнiң ИК-спектрi 500-4500 cm^{-1} диапазонында тiркелдi. (1-сурет). Бұл спектрде С-Н (2968, 2971 және 2878 cm^{-1}), N-Н (3281 cm^{-1}), С=О (1640 cm^{-1}), С-N (1168 cm^{-1}) топтары көрсетiлген. Сонымен бiрге, 3100 -ден 3600 cm^{-1} -ге дейiнгi кең диапозпнда 3281 cm^{-1} және 3433 cm^{-1} шыңдары N-Н және ОН топтарының валенттiк тербелiстерiн көрсетедi. Осы көрсетiлген жолақтар негiзде НИПААМ-ГЭА сополимерiнiң құрлымдық формуласын толық сипаттайды.

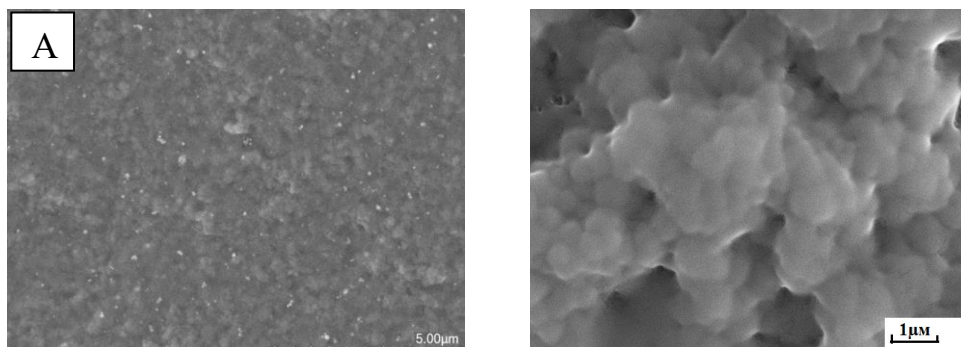


Сурет 1 – НИПААМ негiзiндегi гидрогелiнiң ИК спектрi.

Құрамында нанобөлшектерi бар полимерлiк материалдар биологиялық диагностикада, катализде, электроникада және көптеген салаларда кең қолданысқа ие болады. Басқа металдардың нанобөлшектерiмен салыстырғанда күмiс нанобөлшектерi зерттеушiлерге айтарлықтай қызығушылық тудыруы олардың оптикалық, каталитикалық, жақсы электр өткiзгiштiк, анти оксиданттық, химиялық тұрақтылық және антибактериялық қасиеттерiнiң болуына байланысты. Сонымен бiрге, күмiс нанобөлшектерiн (AgNPs) алуда радиоактивтi сәулелену (*gamma irradiation*), фото және электрохимиялық тотықсыздану, ультрадыбыстық сәулелену, химиялық тотықсыздану және т.б. сияқты бiрнеше тәсiлдер кеңiнен қолданылды [7,8].

НИПААМ негiзiндегi гидрогелдiң құрамына енгiзiлген күмiс нанобөлшектерi күмiс нитратын (AgNO_3) натрий борогидридiмен химиялық

тотықсыздану арқылы синтезделген. Құрамында нанобөлшегі бар және нанобөлшексіз НИПААм мен ГЭА негізіндегі сополимерлік гидрогелдердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу мақсатында әр түрлі заманауи зерттеу аппараттарының көмегімен анализдер жасалды. Нанобөлшектердің гель құрамына енгізілгенін анықтау үшін сканерлеуші электронды микроскопта (СЭМ) анализ жасалды (2-сурет). Анализ нәтижесі төмендегі суретте көрсетілген. Гельдің беттік морфологиясы 5 және 500 μm микросуреттер арқылы көрсетілген.



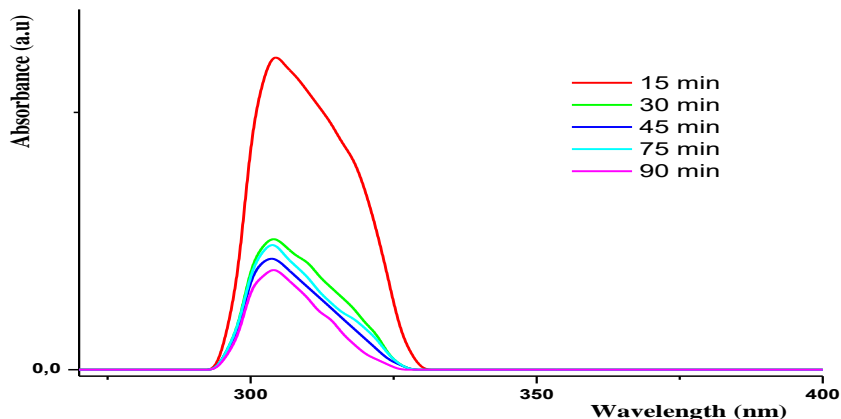
Сурет 2 – Құрамында күміс нанобөлшегі бар (А) және күміссіз (Б) гидрогелдің сканерлеуші электронды микроскоптағы микросуреті

Микросуреттен байқағанымыздай гель құрамына енгізілген күміс нанобөлшектері шашырайда, бір орынға шоғырланып та орналасқанын көруге болады.

Нанобөлшектердің гель құрамында пайда болуын тотығу-тотықсыздану процесі арқылы сипаттау мақсатында ультракүлгін спектроскопиялық талдау әдістері арқылы зерттеу жүргізілді.

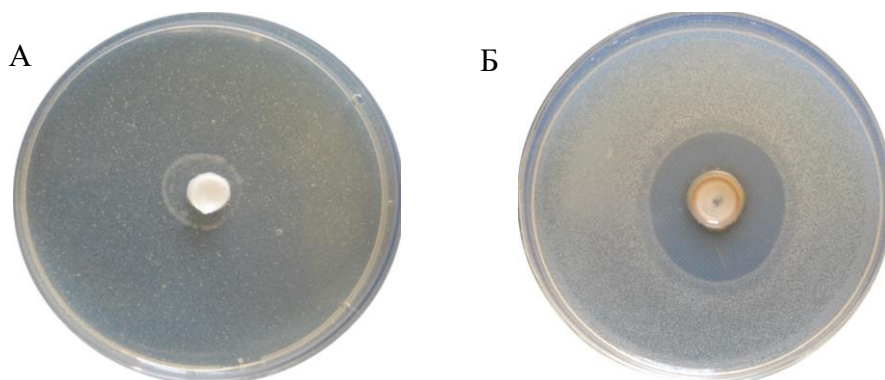
НИПААм-ГЭА сополимерлік гидрогелін синтездеу барысында сулы ертінді ретінде күміс нитратының ертіндісі (AgNO_3 , 0,1 моль/л) пайдаланылды. Гидрогелдер синтезделгеннен кейін сумен бірнеше апта бойы жуылып (синтезделмей қалған мономерлік қоспалардан тазарту мақсатында) тазартылады. Содан кейін, тұрақты массаға дейін кептірілді. Тұрақты массаға жеткен гидрогелді NaBH_4 ертіндісіне (0,1 моль/л) тасталады. Уақыт бойынша ультракүлгін (УФ) спектріндегі өзгерістері зерттелді. Күміс нанобөлшектері УФ -спектрінде 350 ден 500нм диапазонда көрінетіні әртүрлі зерттеулерден белгілі. Бұлардың барлығы нанобөлшектердің ертіндіде пайда болуын УФ спектрінде пайда боуын зерттеген. Құрғақ НИПААм-ГЭА гидрогелі NaBH_4 ертіндісінде өзінің көлемін бірнеше ұлғайтады. Бұл нанобөлшектердің ертіндіде емес гидрогелдің құрамында пайда боуына мол мүмкіндік береді. Сондықтан, 350 ден 500нм дейінгі аралықта ертіндіде ешқандай өзгеріс болмайды. Ал NaBH_4 ертіндісі УФ спектрінде 280нм толқын ұзындығында сіңіру шыңы көрінеді [9]. Ал гидрогел тасталған NaBH_4 ертіндісінің ең жоғарғы сіңіру

жолағы 284нм де көрініп уақытқа байланысты біртіндеп төмендейтіндігін көруге болады. Бұл гидрогелдің ертіндіні өзіне сіңіріп, ішкі құрлымында нанобөлшектердің пайда болғанын сипаттайды.



Сурет 3 – Күміс нитратында синтезделген НИПААм-ГЭА гидрогелінің натрий борогидриді ертіндісіндегі сіңіру спектрлері (UV-Vis absorption).

Құрамында күмісі бар гидрогелдердің пайда болуын сипаттаумен қатар антибактериялық қасиеттері де зерттелді. Құрамында күміс нанобөлшегі бар және күміссіз гидрогелдің бактерияны жою қабілетін қоректік агарда диффузиялық әдіспен зерттелді. Синтезделіп алынғаннан кейін гидрогелдер реакцияға түспей қалған мономерлерді жою үшін гидрогельдер бірнеше апта бойы дистилденген сумен жуылады. Диаметрі 7-8 мм және биіктігі 1 мм дискілер дайындалады. Гидрогель дискілері тұрақты массаға дейін толық кептірді. Толық кепкен суда және күміс нитраты ертіндісінде синтезделген гидрогель үлгілері қажетті мөлшердегі суға және NaBH_4 ертіндісіне тасталады. Үлгілер бөлме температурасында 24 сағат бойы сақталды. Гидрогельді дискілер қажетті ерітінділерді сіңіріп, жұмсақ дискілік пішінін сақтайды.



Сурет 4 – Құрамында күміс нано бөлшектері бар және күмісгі гидрогелдің GP (*Staphylococcus aureus*) бактериясына қарсы белсенділігі

Микроорганизм ретінде грам оң (GP) бактерия болып табылатын *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538-р *Staphylococcus aureus*) арнайы петри табақшасында дайындалған. Осы петри табақшасына гидрогельдер отырғызылғаннан кейін 24 сағат бойы 37°C термостатта сақталады. Мұнда құрамында күмісі бар (Б) және күміссіз (А) гидрогелдің антибактериялық қасиетін сипаттайтын зерттеу нәтижелері 4 суретте көрсетілген. Күміссіз НИПААм-ГЭА гидрогелінің антибактериялық қасиет көрсетпейтінін және 37°C термостатта құрамындағы суды біртіндеп бөліп шығаратынын көруге болады. Ал құрамында күміс нитратында синтезделіп, NaBH_4 ертіндісіне тасталған гидрогелдің тамаша антибактериялық қасиет көрсететінін көруге болады.

4. Қорытынды

1. НИПААм-ГЭА негізіндегі тігілген сополимерлер заттық иницирлеу арқылы ертіндіде синтезделіп алынды. Синтезделген гидрогелдің құрамындағы күміс нитратын тотықсыздандырғыш (NaBH_4) арқылы күміс нанобөлшектері пайда болды.

2. Осы гидрогелдердің құрлысы, құрлымы, беттік морфологиясы ИК, СЭМ әдістері арқылы зерттеліп, гидрогелдің құрамында нанобөлшектің бар екендігі дәлелденді.

3. Гидрогельдің күміс нанобөлшектерінің UV спектрдегі диапазонда көрінбеу себебі, оның гель құрамында пайда боуына байланысты. Бірақ NaBH_4 ертіндісінің өзгерісіне байланысты нанобөлшектердің пайда болғанына болжам жасалды.

4. НИПААм-ГЭА гидрогелінің антибактериялық қасиет көрсетпейтіні, ал гидрогел құрамына күміс нанобөлшектерін қосқанда гидрогелдің бактерияны жою қабілетінің артатынын дәлелденді.

Қаржыландыру: Ешқандай қаржыландыру қарастырылмаған.

Мүделер қактығысы: Бұл зерттеу жұмысында авторлар арасында мүделік қактығыс жоқ.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

У. Нақан^{1*}, М.Е. Ермаганбетов¹, М.Е. Нурсултанов¹, А.Ж. Керимкулова¹,
М.Б. Журсинбаева¹, А. Кыдырхан²

¹Сатпаев университет, Алматы, Қазақстан

²Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алматы, Қазақстан

*E-mail: ulantaynakan@gmail.com

Резюме: В последние годы так называемые "умные" полимеры, которые могут планомерно реагировать на небольшие изменения внешней среды, такие как pH, температура и электрическое поле, находят широкое применение во многих областях. Исследователи особенно заинтересованы в использовании лекарств для транспортировки в нужное место в организме человека. Одним из типов этих умных полимеров являются термочувствительные полимеры. Среди термочувствительных полимеров наиболее известны гомо-и сополимеры на основе N-изопрпилакриламида. В исследовательской работе с целью совершенствования свойств термочувствительных полимеров в состав гидрогеля были добавлены наночастицы серебра. Гидрогели на основе мономеров N-изопрпилакриламида и 2-гидроксиэтилакрилата были синтезированы методом радикальной полимеризации в растворе (в растворе H₂O и AgNO₃). В то время как получение наночастиц серебра основано на окислительно-восстановительной (через NaBH₄) механизме, образование этих наночастиц в составе геля осуществлялось методом диффузии. В то время как введение наночастиц серебра в состав геля контролировалось методом ультрафиолетовой спектроскопии, его включение в состав геля было подтверждено с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Между тем, гидрогель, содержащий наночастицу серебра, проявляет антибактериальные свойства, было исследовано с помощью медико-биологических тестов. Здесь было показано, что гидрогель, содержащий серебро, обладает хорошими антибактериальными свойствами, тогда как гидрогель без серебра не обладает способностью уничтожать бактерии.

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, гидрогели, радикальная полимеризация, наночастицы, антибактериальная активность.

<i>Нақан Улантай</i>	<i>PhD, ассоциированный профессор</i>
<i>Ермаганбетов Мубарак Ермаганбетұлы</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Нурсултанов Мерей Елтайұлы</i>	<i>Магистр технических наук, старший преподаватель</i>
<i>Керимкулова Айгуль Жадраевна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Журсумбаева Мариямкуль Буркановна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Кыдырхан Акерке</i>	<i>PhD докторант</i>

References

1. Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J. Adv. Res.* **2015**, 6 (2), 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
2. Ujith S.K., Madihally S.V. Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, 138 (19), 50376. <https://doi.org/10.1002/app.50376>
3. Bordbar-Khiabani A., Gasik M. Smart hydrogels for advanced drug delivery systems. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23(7), 3665. <https://doi.org/10.3390/ijms23073665>
4. Nakan U., Mun G.A., Shaikhutdinov Y.M., Yeligbayeva G.Z., Bieberkehazhi S. Hydrogels based on N-isopropylacrylamide and 2-hydroxyethylacrylate: synthesis, characterization, and investigation of their antibacterial activity. *Polym. Int.* **2020**, 69, 1220–1226. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.6065>

5. Paydayesh A., Heleil L., Dadkhah A. Preparation and application of poly (hydroxyl ethyl methacrylate) nanocomposite hydrogels containing iron oxide nanoparticle as wound dressing. *Polym. Compos.* **2022**, 30, 1-10. <http://dx.doi.org/10.1177/09673911211063106>
6. Memic A., Alhadrami H.A., Hussain M.A., Aldhahri M., Al Nowaiser F., Al-Hazmi F., Oklu R., Hydrogels 2.0: improved properties with nanomaterial composites for biomedical applications. *Biomed. Mater.* **2015**, 23, 11(1), 014104. <http://dx.doi.org/10.1088/1748-6041/11/1/014104>
7. Xin Y., Xiao H.J., Jing J., Ming Y.L., Jun L. Synthesis of triangular silver nanoprisms by stepwise reduction of sodium borohydride and trisodium citrate. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (5). 2070–2074. <https://doi.org/10.1021/jp909964k>
8. Bushra Y., Chinky G., Rashmi N., Saurabh K., Joy S., Monisha B., Radhey M.N. Gabapentin loaded silver nanoparticles (GBP@AgNPs) for its promising biomedical application as a nanodrug: Anticancer and Antimicrobial activities. *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, 149, 110380. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110380>
9. Balouch A., Ali U.A., Shah A.A., Oyama M. Efficient Heterogeneous catalytic hydrogenation of acetone to isopropanol on semihollow and porous palladium nanocatalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5(19), 9843–9849. <https://doi.org/10.1021/am403087m>