

Л.Ф.Шаранда, В.М.Огенко, Л.С.Лисюк, С.В.Волков

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ Pd-ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В РЕАКЦІЯХ КРОС-СПОЛУЧЕННЯ

Розроблено методи стабілізації вуглецевих наноструктур та металічних наночастинок Pd(0) в оксидних композиційних матеріалах і на їх основі створено нанорозмірні паладієві вуглецьвмісні каталітичні системи з непористою, мезопористою та біпористою (мікро- і мезопористою) структурами. Синтезовані гетерогенні паладієві вуглецьвмісні каталізатори проявляють високу каталітичну активність у реакціях крос-сполучення C–C-зв'язку (вихід продуктів 91–100 %) і дозволяють проводити реакції в екологічно безпечному розчиннику — воді, за відсутності інертної атмосфери, легко регенеруються, не втрачають своєї активності при багаторазовому використанні.

Ключові слова: композиційні наноматеріали, паладій, гетерогенний каталіз, вуглецеві плівки, вуглецеві нанотрубки, оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид титану, реакції крос-сполучення.

ВСТУП. Нині 20 % валового світового продукту виробляється із застосуванням гетерогенних каталізаторів і надалі цей показник буде тільки зростати [1]. Створення високоефективних та селективних каталітичних систем дозволить забезпечити ефективне використання природних ресурсів та енергії і, таким чином, сприятиме збереженню навколишнього середовища та сталому розвитку суспільства в цілому. В останні десятиліття активно ведуться дослідження зі створення каталізаторів на основі наноматеріалів із використанням нанотехнологій. Переваги нанорозмірних частинок у гетерогенному каталізі загально визнані [2–5]. Перехід від макрооб'єктів до частинок розміром менше за 5 нм приводить до появи незвичайних електронних та квантово-розмірних ефектів, що зумовлює значне посилення каталітичної активності та селективності [6–8]. Активність та селективність каталізатора визначається не тільки природою і розміром каталітичної фази, але й специфікою взаємодії його з носієм. Згідно з літературними даними [1, 9–11], розмірний ефект може виникати при зміні структури частинки та локалізації електронів під дією поверхні, властивості якої впливають на стабілізацію частинок, їхній розмір, форму та реакційну здатність.

Роботи останніх років демонструють інтерес до створення нанорозмірних мультикомпонентних металоксидних каталітичних систем з використанням наночастинок перехідних металів. Це зумовлено тим, що композиційні нано-

матеріали можуть мати нові унікальні фізико-хімічні властивості внаслідок утворення нетипових поверхневих структур, реалізація яких у структурно однорідних системах принципово неможлива [12, 13]. Так, у роботі [14] показано, що в системі $\text{CeO}_x\text{—TiO}_2(110)$ під впливом підкладки оксиду титану утворюються стабільні наночастинки церію Ce^{3+} , структурна геометрія та електронний стан яких відрізняється від об'ємного церію або від церію, нанесеного на металічну підкладку, та які виявляють підвищену хімічну і каталітичну активність. Більш того, введення в таку $\text{CeO}_x\text{—TiO}_2$ -систему наночастинок золота приводить до надзвичайно високої каталітичної активності в реакціях одержання водню ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) та окиснення монооксиду вуглецю ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$).

На наш погляд, вуглецеві наноструктури (графені, вуглецеві нанотрубки), завдяки своїм унікальним електронним, хімічним, механічним, теплопровідним, термічним властивостям, є одними з найбільш перспективних матеріалів у нанотехнології взагалі та для створення композиційних матеріалів зокрема [15–17]. У графені зі стільниковою структурою кожний атом вуглецю, який має чотири валентні електрони, зв'язаний з трьома сусідніми атомами через sp^2 -гібридизацію орбіталей, розташованих практично в одній площині під кутами 120° з утворенням ковалентних σ -зв'язків, а четвертий електрон займає перпендикулярно орієнтовану площині $2p_z$ -орбіталь і делокалізований по всій поверхні

графену, що зумовлює появу енергетичних зон (єдиної π -системи) та надає вуглецевим матеріалам особливі електрофізичні властивості. Завдяки делокалізованим π -електронам відбувається взаємодія між графеновими шарами, графеном та металами [18, 19], між графеном та оксидами [20]. Крім того, електронні властивості вуглецевих матеріалів можна змінювати шляхом введення гетероатомів, зокрема, атомів азоту та створенням дефектів у структурі, що збільшує концентрацію носіїв заряду на поверхні графену і, як результат, підвищує хімічну активність його поверхні [21–24].

На нашу думку, поєднання металоксидної та вуглецевої складових у композиційному матеріалі дає змогу створювати наноструктури з регульованою морфологією, структурою, гідрофобно-гідрофільним балансом та термічними властивостями, що може сприяти стабілізації металічних наночастинок, забезпечити оптимальні енергетичні та структурні властивості каталітичної системи і, таким чином, привести до високої селективності та стабільності роботи каталізатора. При розробці таких композиційних матеріалів вкрай важливо досягти однорідного розподілу вуглецевих структур у матриці, що досить проблематично через їх високу здатність до агрегації. Крім того, відомо, що в процесі роботи каталізатора може відбуватися укрупнення металічних частинок на поверхні носія, до значного (>1 мкм) розміру, внаслідок чого втрачається каталітична активність. Разом з тим великою проблемою при роботі гетерогенних каталізаторів є розчинення в реакційній суміші металічних наночастинок, зокрема, паладію [25], що також знижує їх активність при повторному використанні. Тому питання закріплення та стабілізації каталітичних частинок на поверхні носія є надзвичайно важливим.

Сьогодні спостерігається інтерес до створення паладієвих каталізаторів, що обумовлено можливістю проводити численні каталітичні реакції, зокрема, селективного гідрування та окиснення, дегідрохлорування, крос-сполучення для тонкого органічного синтезу та інших екологічно важливих реакцій [26–28]. Реакції крос-сполучення важливі для побудови нових C–C-зв'язків в органічному синтезі для одержання поліфункціональних біарилів, арильованих олефінів та ацетиленів, а також їх гетероциклічних ана-

логів. Сполуки такого типу є структурними елементами сучасних лікарських препаратів, складовими рідкокристалічних композитів, електропровідних полімерів тощо. Про важливість робіт у цій області свідчить присудження Нобелівської премії з хімії в 2010 році професорам Сузукі, Негіші, Хеку за роботи по проведенню реакцій крос-сполучення із застосуванням гомогенних каталізаторів [29–32]. Останнім часом все більш уваги приділяється розробкам гетерогенних паладієвих каталізаторів (оскільки вони, на відміну від гомогенних, легко відділяються від продуктів реакції і можуть бути використані неодноразово), а також вивченню каталітичних процесів у водних середовищах — самого екологічного з усіх відомих розчинників.

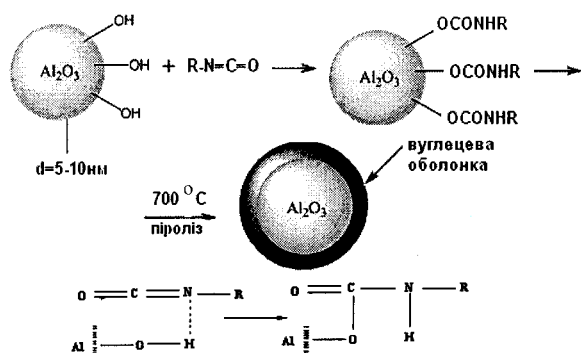
Мета наших досліджень — розробка нових підходів до стабілізації вуглецевих наноструктур у нанорозмірних оксидних композиційних матеріалах, створення паладієвих каталітичних систем на їх основі та дослідження каталітичної активності в реакціях крос-сполучення C–C-зв'язку у водному середовищі.

Нанорозмірна паладієва каталітична система зі структурою ядро(Al_2O_3)—вуглецева оболонка—паладій

У даній роботі розроблено непористу каталітичну наносистему на основі гібридного алюмовуглецевого носія з подальшим формуванням на його поверхні наночастинок нуль-валентного паладію. Необхідно було створити на поверхні наночастинок пірогенного оксиду алюмінію вуглецеве покриття, частина атомів вуглецю в якому заміщена атомами азоту, що може сприяти стабілізації металічних наночастинок.

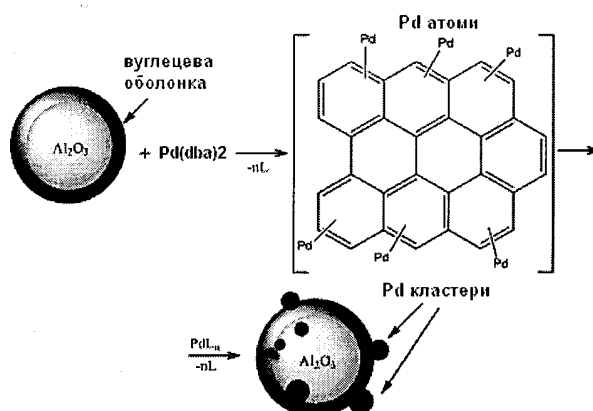
Синтез паладієвої каталітичної системи проводили в дві стадії. На першій одержано вуглецеве покриття на поверхні пірогенного оксиду алюмінію. Непористий пірогенний оксид алюмінію ($S_{\text{пит}}(\text{N}_2) = 150 \text{ м}^2/\text{г}$) із середнім розміром частинок 5–8 нм, синтезований високотемпературним гідролізом хлориду алюмінію, використали як ядро для алюмовуглецевого носія. 4,4-метилендифенілдізоціанат (МДІ) слугував вуглецьформулою сполукою. Адсорбцію 4,4-метилендифенілдізоціанату проводили із застосуванням 0.04 М розчину МДІ в ксилолі. Оксид алюмінію з нанесеним метилендифенілдізоціанатом у кварцевій кюветі вакуумували протягом 10 год, збі-

льшуючи температуру до 700 °С при постійній відкачці. Для завершення піролізу хемосорбованого ізоціанату та видалення летких продуктів розкладу зразок витримували при 700 °С і тиску $1 \cdot 10^{-2}$ Па впродовж 2 год. Для приготування зразка оксиду алюмінію з більшим вмістом вуглецю цикл прищеплення—піроліз повторювали. В результаті одержані зразки із вмістом вуглецю 8.0 та 15.2 % мас. позначено далі як С(8.0)-N-Al₂O₃ та С(15.2)-N-Al₂O₃ відповідно. Нижче представлена схема взаємодії -NCO-груп ізоціанату з гідроксильними групами оксиду алюмінію:



На другій стадії синтезували паладієвий каталізатор на основі алюмовуглецевого носія. 100 мг С(8.0)-N-Al₂O₃ або С(15.2)-N-Al₂O₃ зразка та 2 мл хлороформу диспергували за допомогою ультразвукової бані протягом 10 хв. До суміші додавали розчин 0.0054 г біс(добензиліденацетона) паладію (Pd(dba)₂) у 2 мл хлороформу та перемішували протягом 15 хв при нагріванні до 60 °С. У результаті такої взаємодії змінювався колір суміші: винно-червоний колір комплексу переходив у світло-жовтий ліганду. Зразки центрифугували, промивали чистим хлороформом та висушили на повітрі при кімнатній температурі. Синтезовані паладієві каталізатори позначили як Pd-C(8.0)-N-Al₂O₃ та Pd-C(15.2)-N-Al₂O₃. Загальна схема синтезу наночастинок паладію на поверхні алюмовуглецевого носія наведена далі.

З метою вивчення взаємодії 4,4-метилендифенілдіізоціанату з поверхнею пірогенного оксиду алюмінію був використаний метод інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектр чистого МДІ характеризується наявністю інтенсивної смуги поглинання при 2268 см⁻¹, яка належить до коливань ізоціанатної (-NCO) групи. Після взаємодії МДІ з вихідним Al₂O₃, а також зі зразком С(8.0)-



N-Al₂O₃ смуга поглинання при 2268 см⁻¹ не спостерігається. Крім того, з'являються нові смуги поглинання при 1670 см⁻¹ з плечем в області 1545 см⁻¹ та при 1319 см⁻¹, що свідчить про формування (NH-CO)- та N-H-C-N-зв'язків відповідно [33–35]. Спостерігаються також широкі інтенсивні смуги поглинання при 3520 та 3340 см⁻¹, які належать до вільних та зв'язаних водневими зв'язками N-H-груп. На підставі ІЧ-спектральних вимірювань можна зробити висновок, що відбувається хімічна взаємодія МДІ з поверхнею пірогенного оксиду алюмінію та зразком С(8.0)-N-Al₂O₃ внаслідок реакції N=C=O-груп з гідроксильними групами Al₂O₃ та функціональними групами вуглецевого покриття, в результаті чого формуються прищеплені метилендифенілдіізоціанатні комплекси на поверхні.

За даними низькотемпературної адсорбції азоту, форма ізотерм адсорбції азоту для вихідного пірогенного оксиду алюмінію та оксиду алюмінію з вуглецевим покриттям подібна для всіх зразків і є типовою для непористих матеріалів. Це свідчить, що структурні характеристики пірогенного оксиду алюмінію не змінилися після нанесення вуглецевого покриття. Величина питомої поверхні для всіх зразків є однаковою і складає 150 м²/г. Згідно з результатами хімічного аналізу, вміст азоту в зразках С(8.0)-N-Al₂O₃ та С(15.2)-N-Al₂O₃ складає 1.5 і 2.4 % мас. відповідно.

Синтезовані алюмовуглецеві носії були досліджені методом сканувальної електронної мікроскопії. На мікрофотографії вихідного пірогенного оксиду алюмінію видно окремі його частинки з середнім розміром 5–10 нм, а також агрегати 50–100 нм. У порівнянні з вихідним пірогенним оксидом морфологія зразків Al₂O₃

після хемосорбції 4,4-метилендифенілдіізоціанату істотно відрізняється. Спостерігаються сферичні, не агломеровані наночастинки, що вказує на формування метилендифенілдіізоціанатних комплексів, які вкривають кожен індивідуальну наночастинку. Після піролізу нанесеного МДІ ми також бачимо сферичні, не агломеровані наночастинки з середнім розміром 8–10 нм та чіткими границями між ними. Це означає, що вуглецева плівка формується на поверхні пірогенного оксиду алюмінію вже після проведення першого циклу прищеплення МДІ—піроліз. Морфологія зразків C(15.2)–N–Al₂O₃ та C(8.0)–N–Al₂O₃ є подібною. Таким чином, повторення циклу прищеплення МДІ—піроліз приводить до подальшого нарощування вуглецевого покриття на поверхні пірогенного оксиду алюмінію.

Метод комбінаційного розсіювання світла є одним із самих чутливих та інформативних методів для дослідження структури вуглецевих матеріалів [36]. У спектрі комбінаційного розсіювання (КРС) C(8.0)–N–Al₂O₃ зразка спостерігається широка смуга поглинання з максимумом при 1603 см⁻¹ (відома як G-смуга) (рис. 1, крива 1 (вставка)), обумовлена тангенціальними валентними коливаннями атомів із sp²-типом хімічного зв'язку в графеновій ґратці.

Відомо [37], що в залежності від упорядкованості графенового шару G-смуга може відрізнятися по положенню, інтенсивності та ширині. Для чистого високовпорядкованого графіту ця смуга знаходиться в області ~1580 см⁻¹ і є інтенсивною, вузькою, симетричною. Для C(8.0)–N–Al₂O₃-зразка положення G-смуги зміщується у високочастотну область, що, очевидно, є наслідком вбудовування в графітові кільця атомів азоту. Спостерігається в спектрі також смуга при 1360 см⁻¹, яка є характерною для неупорядкованої графітової ґратки (D-смуга) і характеризує дефектність структури та ступінь порушення симетрії ідеального графітового шару з sp²-гібридизацією атомів вуглецю. По співвідношенню інтенсивності ліній I_D/I_G можна оцінити ступінь розупорядкованості вуглецевої структури: для зразка C(8.0)–N–Al₂O₃ воно становить 0.90, для окисленого графіту або для аморфного вуглецю I_D/I_G ≥ 1.2. Отже, можна припустити, що на поверхні пірогенного оксиду вже після першого циклу прищеплення МДІ—піроліз формується доволі упорядкований графеновий шар, який має

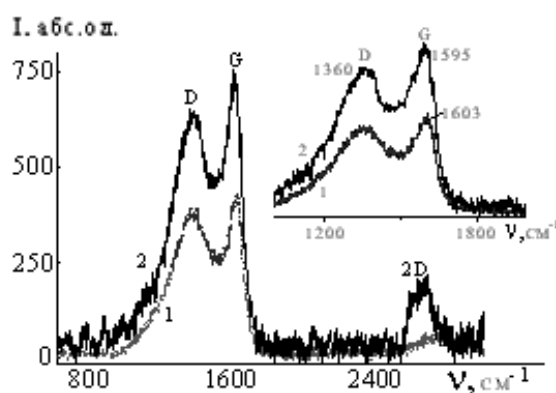


Рис. 1. Спектри КРС зразків C(8.0)–N–Al₂O₃ (1), C(15.2)–N–Al₂O₃ (2) в інтервалі 600–3000 см⁻¹. На вставці — спектри зразків C(8.0)–N–Al₂O₃ (1), C(15.2)–N–Al₂O₃ (2) в діапазоні 1000–2000 см⁻¹.

дефектну структуру. КРС-спектр зразка C(15.2)–N–Al₂O₃ представлений на рис. 1, крива 2. Порівняно зі зразком C(8.0)–N–Al₂O₃ положення G-смуги зміщується в низькочастотну область (1603 → 1595 см⁻¹) (рис. 1, крива 2 (вставка)), співвідношення I_D/I_G зменшується і становить 0.85. Крім того, в високочастотній області можна бачити так званий спектр другого порядку — лінію 2D при 2654 см⁻¹, що є першим обертоном D-смуги (рис. 1, крива 2). Співвідношення інтенсивності 2D-та G-смуг (I_{2D}/I_G), що характеризує ступінь графітизації, для зразка C(15.2)–N–Al₂O₃ становить ≈ 0.28 [38]. Аналізуючи одержані дані, можна зробити висновок, що після другого циклу прищеплення МДІ—піроліз на поверхні C(8.0)–N–Al₂O₃-зразка формується другий графеновий шар з більш впорядкованою вуглецевою структурою.

Таким чином, нами розроблена методика синтезу вуглецевого покриття на поверхні оксиду алюмінію з азотвмісними групами та наступним формуванням на його поверхні наночастинок нуль-валентного паладію шляхом нанесення біс(дибензиліденацетона) паладію.

Електронна просвічуюча мікроскопія (ПЕМ) була використана для дослідження розподілення та розмірів паладієвих частинок на поверхні. З мікрофотографій катализаторів Pd–C(8.0)–N–Al₂O₃ та Pd–C(15.2)–N–Al₂O₃ виявлено, що паладій на поверхні паладієвих катализаторів знаходиться у високодисперсному стані з середнім розміром частинок 0.5–2.0 нм.

На рис. 2, а для прикладу наведена ПЕМ-мікрофотографія зразка Pd–C(15.2)–N–Al₂O₃. За-

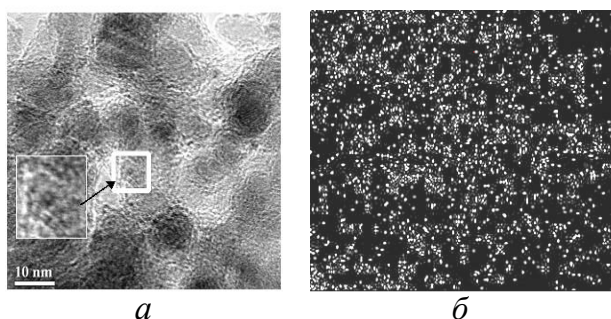
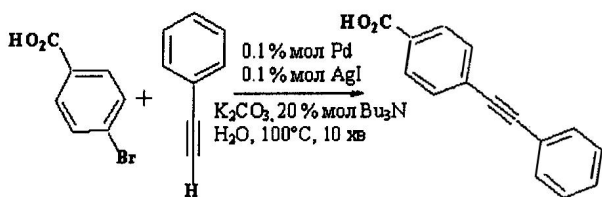


Рис. 2. ПЕМ-мікрофотографія (а) та карта розподілення паладію (б) для Pd-C(15.2)-N-Al₂O₃-зразка.

стосування локального енергодисперсійного аналізу ПЕМ показало, що наночастинки паладію на поверхні синтезованих Pd-C(8.0)-N-Al₂O₃ або Pd-C(15.2)-N-Al₂O₃-каталізаторів розподілені рівномірно (рис. 2, б).

Синтезовані каталітичні системи були випробувані в реакціях крос-сполучення, зокрема, в реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри. Всі вони проходили у водному середовищі за короткий проміжок часу (10–20 хв) на повітрі за відсутності інертної атмосфери, хоча, зазвичай, реакції цього типу проводять в атмосфері аргону або азоту. Результати досліджень показали, що розроблені гетерогенні каталізатори проявляють високу каталітичну активність у випробуваних реакціях та дозволяють одержати відповідні продукти крос-сполучення з високими виходами (91–100 %). Можливість повторного використання синтезованих каталізаторів досліджували на модельній реакції 3-бромбензойної кислоти з фенілацетиленом (реакція Соногашіри), представленій нижче:



Випробувані каталітичні Pd-C(8.0)-N-Al₂O₃-та Pd-C(15.2)-N-Al₂O₃-системи проявляють у вивчених умовах близьку каталітичну активність, яка зберігалась незмінною протягом 10 рециклів з виходом продуктів реакції 92–99 %.

Таким чином, створена нанорозмірна паладієва каталітична система зі структурою ядро (Al₂O₃)–вуглецева оболонка–паладій на основі оксиду алюмінію, вкритого вуглецевою плів-

кою з азотвмісними групами та наступним формуванням на його поверхні наночастинок Pd(0) [39]. Синтезовані паладієві каталізатори на основі алюмовуглецевого носія проявляють високу каталітичну активність у реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри (вихід, за даними ЯМР, 91–100 %) і дозволяють проводити реакції у воді — екологічно безпечному розчиннику, легко регенеруються, не втрачають своєї активності при багаторазовому використанні.

Аналіз реакційної суміші методом атомно-абсорбційної спектроскопії після завершення реакції та відділення каталізатора не виявив наявності у розчині паладію в діапазоні 1 м.д. (у межах чутливості методу).

Нанорозмірна гібридна кремнезем-вуглецева паладієва каталітична система на основі вуглецевих нанотрубок

Робота направлена на створення нанорозмірної, гібридної паладієвої каталітичної системи шляхом інкорпорування наночастинок нульвалентного паладію в мезопористу, функціоналізовану органічними групами, полісилоксанову матрицю з рівномірно розподіленими в ній вуглецевими нанотрубками.

Паладієві кремнезем-вуглецеві каталізатори синтезували за золь-гель технологією, використовуючи тетраетоксисилан Si(OC₂H₅)₄ (ТЕОС) як прекурсор кремнезему та метилтриетоксисилан CH₃Si(OC₂H₅)₃ (МТЕОС) як функціональний алкоксисилан та прекурсор кремнезему. Цетилтриметиламонійбромід C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃Br⁻ (ЦТАБ) та щавлева кислота H₂C₂O₄ були у ролі темплата і кислотного каталізатора гідролізу алкоксисиланів відповідно. Вуглецевим матеріалом слугували очищені багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) (ООО ТМ Спецмаш, Україна), розчинник — дистильована вода.

З метою визначення умов синтезу, за якими відбувається однорідне розподілення вуглецевих нанотрубок у кремнеземній матриці, необхідно було встановити оптимальні концентраційні інтервали алкоксисиланів та ВНТ і дослідити вплив функціонального силану на стабілізацію вуглецевих нанотрубок.

Визначення концентраційних інтервалів алкоксисиланів. Вуглецеві нанотрубки, воду, C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃Br обробляли в ультразвуковій бані протягом 2 год і додавали до суміші тетраетокси-

лану та спирту. Потім до одержаної суміші прибавляли водний розчин шавлевої кислоти і перемішували далі на магнітній мішалці протягом 4 год. Синтезували ряд кремнезем-вуглецевих золей, масовий процентний вміст тетраетоксисилану в яких складав 20.8, 15.6, 10.4, 5.2, 2.1, 1.7, 1.0 % мас. Кінцеве мольне співвідношення ЦТАБ та етилового спирту по відношенню до тетраетоксисилану становить: $1 \text{ Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : 0.1 \text{ C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^- : 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вміст вуглецевих нанотрубок в усіх золях складав 0.1 % мас.; розчинник — дистильована вода. Встановлено, що однорідна кремнезем-вуглецева система формується при вмісті тетраетоксисилану від 10.4 до 2.1 % мас.

Дослідження впливу функціонального силану на стабілізацію вуглецевих нанотрубок. Синтези проводили по описаній вище методиці при наступному мольному співвідношенні реагентів: $1 \text{ X TEOS} : \text{X MTEOS} : 0.8 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : 0.1 \text{ ЦТАБ} : 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} : 529 \text{ H}_2\text{O}$, де $\text{X} = 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$ у розрахунку на загальний вміст алкоксисиланів. Гелі, що утворилися з кремнезем-вуглецевих золей, нагрівали при температурі 400°C на повітрі зі швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ і витримували при даному режимі протягом 2 год для видалення темплату.

У табл. 1 наведені результати досліджень впливу мольного співвідношення ТЕОС : МТЕОС на стабільність вуглецевих нанотрубок в кремнезем-вуглецевому золі після розбавлення його водою 1:100. Як показують одержані результати, введення метилтриетоксисилану від 0.3 до 0.65

Т а б л и ц я 1

Вплив вмісту МТЕОС на стабільність кремнезем-вуглецевого золю

Зразок	ТЕОС	МТЕОС	Стабільність ВНТ у золі
	співвідношення		
1 SiO_2 -ВНТ	1.0	0	Осадження часткове
0.2 CH_3 - SiO_2 -ВНТ	0.8	0.2	”
0.3 CH_3 - SiO_2 -ВНТ	0.7	0.3	Не осаджуються
0.4 CH_3 - SiO_2 -ВНТ	0.6	0.4	”
0.5 CH_3 - SiO_2 -ВНТ	0.5	0.5	”
0.6 CH_3 - SiO_2 -ВНТ	0.4	0.6	”
0.7 CH_3 - SiO_2 -ВНТ	0.35	0.65	”
0.8 CH_3 - SiO_2 -ВНТ	0.3	0.7	Осадження часткове

моль приводить до стабілізації вуглецевих нанотрубок у кремнезем-вуглецевому золі. Дослідження також показали, що синтезовані кремнезем-вуглецеві матеріали проявляють гідрофобні властивості, кут змочування водою (Θ) яких, у залежності від вмісту метилтриетоксисилану, змінюється від 45 до 150° (рис. 3).

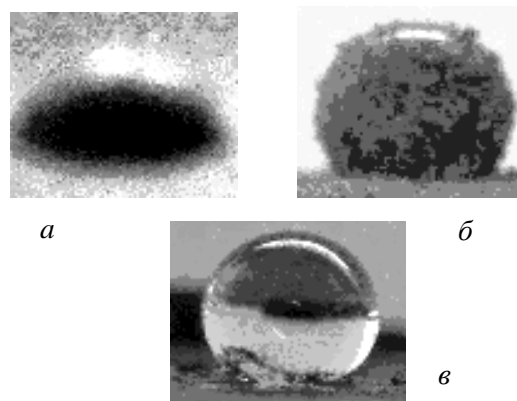


Рис. 3. Фотографії краплі води на поверхні зразків 0.2 CH_3 - SiO_2 -ВНТ (а); 0.4 CH_3 - SiO_2 -ВНТ (б); 0.6 CH_3 - SiO_2 -ВНТ (в), прогрітих при температурі 400°C .

Визначення концентраційних інтервалів вуглецевих нанотрубок, за яких формується стабільна та однорідна кремнезем-вуглецева система.

Синтези проводили по описаній вище методиці при наступному мольному співвідношенні реагентів: $1 \text{ TEOS} : 1 \text{ MTEOS} : 0.15 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : 5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} : 100 \text{ H}_2\text{O}$. Вміст вуглецевих нанотрубок по відношенню до оксиду кремнію складав 1.7, 3.4, 6.2, 14, 25, 33, 40, 45 % мас. Співвідношення ВНТ : ЦТАБ було однаковим для всіх золей і становило 1:4. Синтезовані кремнезем-вуглецеві матеріали позначено як SiO_2 -ВНТ(X), CH_3SiO_2 -ВНТ(X), де в дужках — вміст ВНТ, розрахований у % мас. по відношенню до загального вмісту оксиду кремнію, $\text{X} = 3.4, 6.2, 14, 25, 33, 40$. Дослідження показали, що оптимальний вміст вуглецевих нанотрубок, при якому кремнезем-вуглецевий золь проявляє стабільність, знаходиться в інтервалі 3.4—40 % мас.

Паладієві катализатори на основі кремнезем-вуглецевого матеріалу синтезували по наведеній вище методиці з використанням біс(добензиліденацетона) паладію ($\text{Pd}(\text{dba})_2$). Вони були позначені як Pd-SiO_2 -ВНТ(X) і Pd-CH_3 - SiO_2 -ВНТ(X), де X — вміст вуглецевих нанотрубок (% мас.).

Дослідження кремнезем-вуглецевих матеріалів методом інфрачервоної спектроскопії. Інфрачервоні спектри синтезованих кремнезем-вуглецевих матеріалів з різним вмістом вуглецевих нанотрубок представлені на рис. 4.

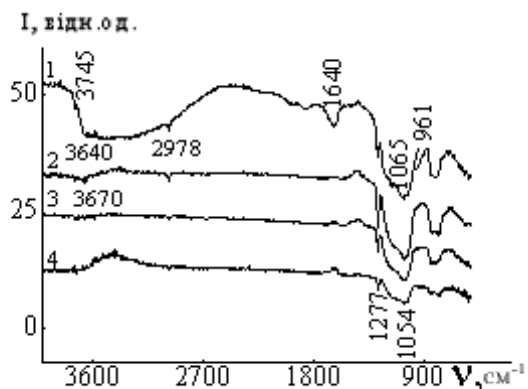


Рис. 4. ІЧ-спектри зразків $\text{CH}_3\text{-SiO}_2$ (1); $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-VNT}(3.4)$ (2); $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-VNT}(6.2)$ (3); $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-VNT}(14)$ (4), прогрітих на повітрі при 400°C .

В ІЧ-спектрі $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-VNT}(3.4)$ -зразка (крива 2) спостерігається ряд смуг поглинання при $1190, 1060, 825\text{ cm}^{-1}$, характерних для валентних коливань Si-O -зв'язків, що свідчить про формування кремнеземної сітки [40]. У спектрі також проявляються смуги поглинання при 1277 та 2978 cm^{-1} , які відповідають деформаційним та валентним C-H -коливанням Si-CH_3 -груп [41]. У високочастотній області спектру спостерігаються малоінтенсивні смуги поглинання при 3745 та 3600 cm^{-1} , які належать до коливань ізольованих Si-OH -груп і гідроксильних груп, зв'язаних водневими зв'язками відповідно. Навпаки, в ІЧ-спектрах $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-VNT}(6.2)$ - та $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-VNT}(14)$ -зразків такі смуги поглинання не проявляються. Водночас відбувається зміщення смуги коливання Si-O-Si -зв'язків, і для зразка $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-VNT}(14)$ цей зсув ($1060 \rightarrow 1054\text{ cm}^{-1}$) становить 6 cm^{-1} , більш того, спектр для цього зразка у високочастотній області подібний до спектру вихідних вуглецевих нанотрубок (рис. 4, криві 2,3). Це свідчить, що збільшення концентрації ВНТ у композиційному матеріалі приводить до формування однорідної кремнезем-вуглецевої структури. З метою з'ясування питання взаємодії вуглецевих нанотрубок з оксополімерною сіткою кремнезему був проведений синтез кремнеземного гелю при подібних умовах, але

без додавання ВНТ (рис. 4, крива 1). Видно, що ІЧ-спектри зразків до та після введення вуглецевих нанотрубок значно відрізняються. Передусім, звертає на себе увагу наявність смуги поглинання при 961 cm^{-1} , яка вказує на наявність несконденсованих гідроксильних груп у сформованій кремнеземній сітці. Крім того, спостерігаються доволі інтенсивні смуги поглинання при 3745 cm^{-1} (ізольовані Si-OH -групи) та при 3500 і 1643 cm^{-1} , що свідчить про наявність гідроксильних груп, зв'язаних водневими зв'язками, та води в зразку. Такі відмінності в спектрах, очевидно, є наслідком взаємодії гідроксильних та метильних груп кремнезему з функціональними групами та π -електронною системою ВНТ, що і приводить до однорідного розподілення вуглецевих нанотрубок у кремнеземній матриці.

Структурно-сорбційні властивості одержаних кремнезем-вуглецевих матеріалів вивчали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Ізотерми адсорбції азоту для синтезованих зразків є ізотермами IV типу, і за формою петлі гістерезису всі ізотерми можна віднести до типу H3 за класифікацією IUPAC. Питому поверхню і розподіл пор за розмірами розраховували методом ВЕТ і ВІН відповідно. Деякі поверхневі властивості зразків наведено в табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Текстурні характеристики кремнезем-вуглецевих матеріалів з використанням вуглецевих нанотрубок

Зразок	$D_{\text{сер}}, \text{ нм}$	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$
ВНТ	12.3	217
$\text{SiO}_2\text{-VNT}(14)$	3.8	848
$\text{CH}_3/\text{SiO}_2\text{-VNT}(14)$	2.5	1333

З отриманих даних видно, що питома поверхня синтезованих кремнезем-вуглецевих матеріалів значно зростає в порівнянні з вихідними вуглецевими нанотрубками. Проведення золь-гель синтезу з використанням метилтриетоксисилану як функціонального алкоксисилану привело до шестикратного збільшення питомої поверхні, що відповідає питомій поверхні ізольованих вуглецевих нанотрубок. Аналіз структурно-сорбційних характеристик синтезованих кремнезем-вуглецевих матеріалів показує, що використання золь-гель-технології із застосуванням функціональних

силанів дозволило отримати матеріал з розвине-ною поверхнею та мезопористою структурою.

Дослідження кремнезем-вуглецевих матеріалів методом комбінаційного розсіювання світла. В спектрі КРС вихідних багатостінних вуглецевих нанотрубок спостерігаються інтенсивні смуги при 1578 та 1348 cm^{-1} , які відносяться до *G*- та *D*-смуг відповідно (рис. 5, криві 1) [42, 43].

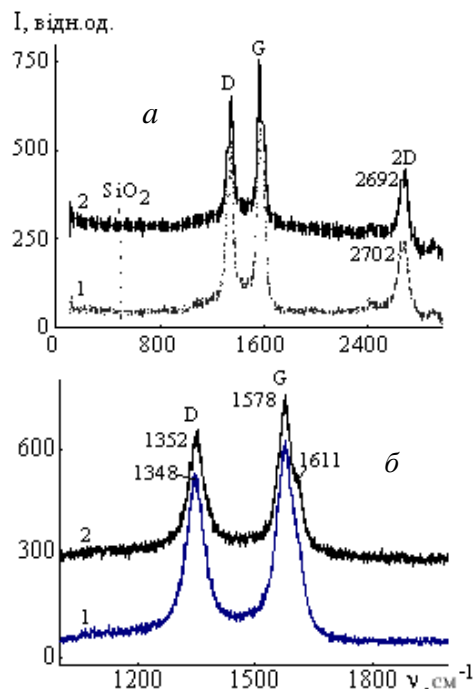


Рис. 5. Спектри комбінаційного розсіювання зразками вихідних ВНТ (1), $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-ВНТ(14)}$ (2) в інтервалі 0–3000 (а) і 1000–2000 cm^{-1} (б).

У високочастотній області проявляється також 2*D*-смуга при 2670 cm^{-1} . На рис. 5, криві 2, представлений КРС-спектр $\text{CH}_3\text{-SiO}_2\text{-ВНТ(14)}$. Можна бачити, що інтенсивність *G*- і *D*-смуг зменшується, положення *D*-смуги зміщується (1348→1352 cm^{-1}), співвідношення інтенсивності I_D/I_G -ліній не змінюється. У високочастотній області спостерігається зсув 2*D*-смуги (2693→2702 cm^{-1}), на лінії *G*-смуги — плече в області 1611 cm^{-1} . У КРС-спектрі зразка інтенсивних ліній в області 500 cm^{-1} , характерних для об'ємного SiO_2 , не виявлено [44]. Аналізуючи одержані результати, можна припустити, що вуглецеві нанотрубки взаємодіють з кремнеземним золам, в результаті чого формується тонка кремнеземна плівка на поверхні ВНТ. Зазначи-

мо, що ці дані погоджуються з дослідженнями методом ІЧ-спектроскопії.

Методи електронної просвічуючої та сканувальної мікроскопії були використані для дослідження морфології синтезованих кремнезем-вуглецевих носіїв та паладієвих каталізаторів на їх основі. Дослідження показали, що вуглецеві трубки в композиційному кремнезем-вуглецевому матеріалі не агломеровані і вкриті кремнеземною плівкою, товщина якої 1–2 нм. На рис. 6 представлена ПЕМ-мікрофотографія $\text{Pd-CH}_3\text{-SiO}_2\text{-ВНТ(14)}$ -зразка, на якій можна бачити окремі вуглецеві нанотрубки, що рівномірно вкриті кремнеземною плівкою, а також наночастинки паладію з середнім розміром 1–3 нм.

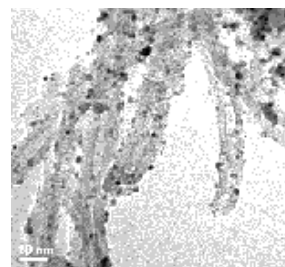
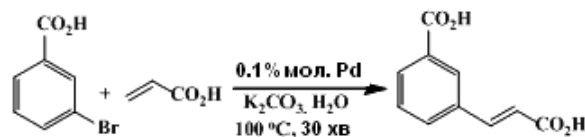


Рис. 6. ПЕМ-мікрофотографія паладієвого каталізатора $\text{Pd-CH}_3\text{-SiO}_2\text{-ВНТ(14)}$.

Синтезовані композиційні паладієві кремнезем-вуглецеві системи на основі вуглецевих нанотрубок проявили високу каталітичну активність у реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри (вихід продуктів, за даними ЯМР, 93–99 %), в усіх експериментах вже за 10–30 хв відбувалась повна конверсія реагентів. Дослідження показали, що проблему агломерації вуглецевих нанотрубок вдалося вирішити. В порівнянні з Pd-ВНТ -каталізаторами ефективність розроблених паладієвих композиційних каталітичних систем значно вище [45]. Синтезовані паладієві кремнезем-вуглецеві системи були випробувані в якості багаторазових каталізаторів на модельній реакції 3-бромбензойної кислоти з акриловою кислотою (реакції Хека), представленої нижче:



Каталітичні реакції завершувались за 30 хв з високим виходом продукту арилювання 3-[(*E*)-2-карбоксівініл]бензойної кислоти (93–100 %). Результати тестування показали, що каталізатори

не втратили своєї активності при повторних десяти рециклах.

Таким чином, розроблено золь-гель метод синтезу стабільних композиційних кремнезем-вуглецевих матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок з регульованою мезопористою структурою, питомою поверхнею ($S_{\text{пит}}=800\text{--}1330\text{ м}^2/\text{г}$) і гідрофобно-гідрофільними ($\Theta=45\text{--}150^\circ$) властивостями та створені паладієві каталітичні системи на їх основі, які виявили високу каталітичну активність та стабільність.

Нанорозмірні гібридні титан-кремнеземні наноматеріали, модифіковані вуглецем з наступним нанесенням паладію

Композиційні титан-кремнеземні матеріали, модифіковані вуглецем, синтезували золь-гель методом. Для регулювання пористої структури композиційного матеріалу ми використали полівініловий спирт — полімер гідрофільної природи, який може утворювати координаційні сполуки з іонами атомів металів та має полярні гідроксильні групи в полімерних ланцюгах, здатних до водневого зв'язування молекул ПВС і гідроксильних груп неорганічної матриці та до формування гібридної органотитан-кремнеземної асоціативної системи. Після дозрівання ПВС-титан-кремнеземних золь-гель систем та прогрівання їх при 750°C у потоці аргону внаслідок піролізу полімеру було сформовано вуглецевий компонент титан-кремнеземного матеріалу. Отже, у синтезі гібридного титан-кремнезем-вуглецевого матеріалу полівініловий спирт відігравав подвійну роль — як структуруючий і стабілізуючий агент, а також прекурсор вуглецю. Ми очікуємо, що формування вуглецевих структур у титан-кремнеземному носії забезпечить, зокрема, стабілізацію розмірів нанесених паладієвих частинок за рахунок взаємодії їх з π -електронною системою вуглецю.

Для синтезу титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів були використані тетраетоксисилан, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЕОС; 98 %, Aldrich); тетраізопропоксид титану $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (ТТІП; 98 %, Aldrich), щавлева кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, х.ч.), оцтова кислота (CH_3COOH (х.ч.)), полівініловий спирт ($M=13.000\text{--}23.000$; Aldrich), етиловий спирт, бідистильована вода.

Синтез титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів проводили шляхом кислотного гідролізу тетраетоксисилану (ТЕОС) та тетраізопропокси-

ду титану (ТТІП) у присутності полівінілового спирту (ПВС). До ТЕОС додавали воду, спирт, водний розчин щавлевої кислоти та суміш ТТІП, оцтової кислоти і ПВС, перемішуючи на магнітній мішалці протягом 4 год до завершення гідролізу. Кінцеве мольне співвідношення реагентів становило: 1 ТЕОС : X ТТІП : $0.02\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $0.5\text{CH}_3\text{COOH}$: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $98\text{H}_2\text{O}$, де $X = 0, 0.008, 0.04, 0.08, 0.08, 0.25, 0.5$. Вміст полівінілового спирту в усіх золях складав 0.1 % мас. Розчинник — бідистильована вода.

Після перетворення $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--ПВС}$ золь у гелі їх нагрівали при температурі 750°C в атмосфері азоту зі швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ для формування вуглецевої структури. Синтезовані титан-кремнезем-вуглецеві носії позначено як $\text{TiO}_2(\text{X})\text{--C--SiO}_2$, де в дужках вказаний вміст титану, розрахований у % мас. TiO_2 по відношенню до загального вмісту оксиду кремнію, $X = 1, 5, 10, 25, 50$.

Синтез паладієвих каталізаторів на основі титан-кремнезем-вуглецевих носіїв проводили по наведеній вище методиці з використанням $\text{Pd}(\text{dba})_2$. Вміст паладію в зразках становив 2 % мас. Позначили ці каталізатори як $\text{Pd--TiO}_2(\text{X})\text{--C--SiO}_2$.

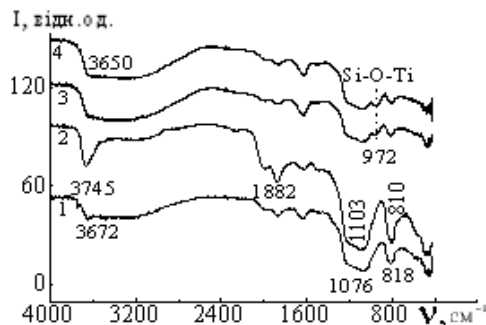


Рис. 7. ІЧ-спектри зразків SiO_2 (1), $\text{SiO}_2\text{--ПВС}$ (2), $\text{TiO}_2(1)\text{--SiO}_2/\text{ПВС}$ (3), $\text{TiO}_2(10)\text{--SiO}_2\text{--ПВС}$ (4), прогрітих на повітрі при температурі 800°C .

З метою виявлення впливу полівінілового спирту на формування кремнеземної структури для порівняння був синтезований також матеріал без додавання ПВС (позначений як SiO_2). ІЧ-спектри кремнеземних гелів SiO_2 та $\text{SiO}_2\text{--ПВС}$, прогрітих при 800°C на повітрі, наведено на рис. 7, криві 1, 2. Як видно, ІЧ-спектри зразків SiO_2 та $\text{SiO}_2\text{--ПВС}$ істотно різняться: смуги поглинання, які відносять до коливань Si--O--Si зв'язків для SiO_2 та $\text{SiO}_2\text{--ПВС}$, розташовані при 1076 та 1103 см^{-1} відповідно. Окрім того, в

спектрі SiO_2 -ПВС-зразка, на відміну від SiO_2 , смуга при 3745 см^{-1} , характерна для ізольованих гідроксильних груп, не проявляється (рис. 7, крива 2) [46]. Одержані дані показують, що полівініловий спирт взаємодіє з гідроксильними групами кремнеземного золю, внаслідок чого, очевидно, формується гібридна кремнезем-полімерна сітка. В ІЧ-спектрах зразків (рис. 4, криві 2, 3), отриманих у присутності тетраізопропоксида титану, маємо зміщення смуг валентних коливань зв'язків Si-O-Si ($1103 \rightarrow 1092 \text{ см}^{-1}$). Крім того, у спектрах усіх титан-кремнеземних зразків присутня смуга в області 972 см^{-1} , що свідчить про наявність зв'язку Si-O-Me , який, на відміну від зв'язку Si-OH , є термостабільним і не руйнується при нагріванні до високої температури [47, 48]. Водночас в ІЧ-спектрі зразка SiO_2 -ПВС смуга поглинання в області $980-930 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає коливанням зв'язків Si-O-H , не спостерігається, що є результатом конденсації гідроксильних груп за такої високої (800°C) температури (рис. 4, крива 1). Слід зазначити, що в ІЧ-спектрах титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів, отриманих шляхом нагрівання гелів в атмосфері азоту при 750°C , також присутня смуга при 968 см^{-1} . Узагальнюючи одержані дані, можна зробити висновок про вбудовування титану в кремнеземну сітку та утворення зв'язку Si-O-Ti .

Титан-кремнезем-вуглецеві матеріали при низькому вмісті титану (1–10 % мас.) мають аморфну структуру. Дифрактограма характеризується широким асиметричним рефлексом при $2\theta = 20.8^\circ$ з плечем при 23.4° . Із збільшенням вмісту оксиду титану спостерігаються чіткі рефлекси при $2\theta = 25.2, 38.1, 48.2, 54.6, 62.8^\circ$, що свідчить про формування кристалічного оксиду титану анатазної модифікації.

Структурно-сорбційні властивості одержаних титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів досліджували методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Ізотерма адсорбції вуглець-кремнеземного зразка C/SiO_2 (рис. 8, крива 1) є типовою для непористих або макропори-

Т а б л и ц я 3

Текстурні характеристики титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів

Зразок	V_Σ	V_{mic}	V_{mes}	D_{DFT}	D_{DR}	D_{DA}	D_{cp}	S_{BET}	S_{DFT}
	$\text{см}^3/\text{г}$			Å				$\text{м}^2/\text{г}$	
C-SiO_2	0.09	0.008	0.082	81.4	20.5	17.4	141.8	25	24
Ti(1)C-SiO_2	0.13	0.09	0.04	25.8	22.9	17.2	23.2	217	189
Ti(5)C-SiO_2	0.12	0.08	0.04	25.8	21.9	17.0	24.5	193	165
Ti(10)C-SiO_2	0.18	0.11	0.07	25.0	18.7	16.6	25.2	285	251
Ti(25)C-SiO_2	0.19	0.15	0.04	13.8	18.8	15.6	20.0	373	407
Ti(50)C-SiO_2	0.20	0.13	0.07	52.8	20.4	3.7	25.5	318	351

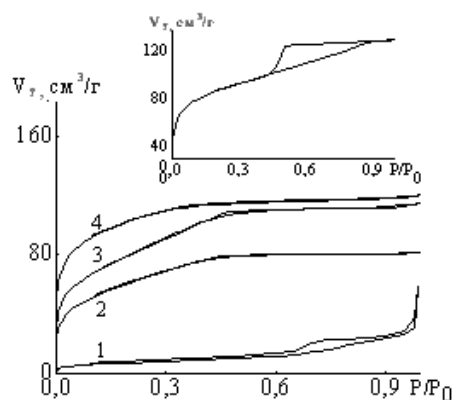


Рис. 8. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту зразками C-SiO_2 (1); $\text{TiO}_2(1)\text{-C/SiO}_2$ (2); $\text{TiO}_2(10)\text{-C/SiO}_2$ (3); $\text{TiO}_2(25)\text{-C/SiO}_2$ (4). Вставка — зразок $\text{TiO}_2(50)\text{-C/SiO}_2$.

стих адсорбентів (тип II) і за формою петлі гістерезису належить до типу H3 за класифікацією IUPAC [49]. Питома поверхня такого матеріалу, розрахована за BET (методом Брунауера-Еммета-Теллера), становить $25 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 3).

Введення в кремнеземну структуру титану в межах 1–10 % мас. приводить до зміни текстурних характеристик матеріалу. Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 для зразків $\text{TiO}_2(1)\text{-C-SiO}_2$ та $\text{TiO}_2(10)\text{-C-SiO}_2$ наведені на рис. 8, криві 2, 3. Видно, що при низьких значеннях відносного тиску ($P/P_0 < 0.3$) відбувається різке збільшення адсорбції азоту, що свідчить про наявність мікропор у матеріалі. Водночас в області відносного тиску $0.3 < P/P_0 < 0.6$ спостерігається незначний гістерезис, характерний для мезопористих систем. Для $\text{TiO}_2(10)\text{-C-SiO}_2$ -зразка спостерігається незначне збільшення об'ємів мікро-

пор (V_{mic} 0.09→0.11 см³/г) та мезопор (V_{mes} 0.04→0.07 см³/г). Синтезовані титан-кремнезем-вуглецеві матеріали характеризуються біпористою (мікро- та мезопористою) структурою. Порівняно зі зразком C–SiO₂ їхня питома поверхня, розрахована за рівняннями BET або DFT, збільшується: $S_{BET} = 25 \rightarrow 285$ м²/г; $S_{DFT} = 24 \rightarrow 251$ м²/г. Зі збільшенням вмісту титану до 25 % мас. форма ізотерми адсорбції–десорбції азоту змінюється і стає типовою для мікропористих матеріалів (I тип) (рис. 8, крива 4). Із табл. 3 видно, що об'єм мікропор та питома поверхня зразка TiO₂(25)–C–SiO₂ збільшуються: $V_{mic} = 0.15$ см³/г, $S_{DFT} = 407$ м²/г. При подальшому зростанні вмісту титану до 50 % мас. титан-кремнезем-вуглецевий композиційний матеріал набуває біпористої структури, ізотерму адсорбції якого можна віднести до IV+I типу та до H2 за формою петлі гістерезису (рис. 8, вставка). Видно, що при низькому значенні P/P_0 величина адсорбції незначно зменшується, водночас в області відносного тиску $0.4 < P/P_0 < 0.9$ на ізотермі маємо чітко виражений гістерезис адсорбції–десорбції, що свідчить про наявність у матеріалі пляшкоподібних мезопор.

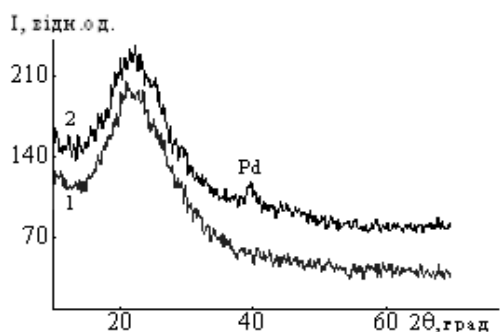
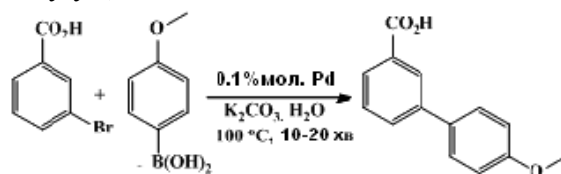


Рис. 9. Дифрактограми зразків TiO₂(10)–C/SiO₂ (1) та Pd/Ti(10)–CSiO₂ (2).

На рис. 9 приведено результати рентгенофазових досліджень паладієвого каталізатора, синтезованого нанесенням комплексу Pd(dba)₂ на титан-кремнезем-вуглецевий носій. На дифрактограмі зразка Pd–Ti(10)C–SiO₂ (рис. 9, крива 2) спостерігається рефлекс при $2\theta = 40.8^\circ$, який показує наявність металічного паладію на поверхні синтезованого титан-кремнезем-вуглецевого каталізатора (JCPDS № 99-101-2995).

Синтезовані гетерогенні паладієві каталізатори на основі титан-кремнезем-вуглецевих но-

сіїв були випробувані на каталітичну активність на модельній реакції 3-бромбензойної кислоти з 4-метоксіфенілборною кислотою (реакція Сузукі):



Каталітичні випробування, які проводили у воді без додавання органічного розчинника при температурі 100 °С, показали, що синтезовані паладієві титан-кремнезем-вуглецеві каталізатори виявили високу активність: вже через 10–20 хв спостерігалася повна конверсія реагентів з кількісним утворенням продукту крос-сполучення (вихід 98–100 %). На підставі цих даних були розраховані значення частоти оборотів (TOF) та числа оборотів (TON), які характеризують каталітичну активність випробуваних каталізаторів у реакції Сузукі. Результати досліджень показали, що для зразків з високим вмістом (25–50 % мас. TiO₂) число каталітичних циклів на одному активному центрі каталізатора за одиницю часу знижується, що може свідчити про їх меншу каталітичну активність. Гетерогенні паладієві титан-кремнезем-вуглецеві каталітичні системи були випробувані в якості багаторазових каталізаторів. Активність всіх каталізаторів після проведення 6 рециклів залишається високою, так, на шостому рециклі реакції Сузукі вихід продуктів реакції складає 95–97 %.

Таким чином, розроблено золь-гель метод синтезу титан-кремнезем-вуглецевих матеріалів з регульованою пористою структурою шляхом кислотного гідролізу тетраетоксисилану і тетраізопропоксиду титану в присутності полівінілового спирту та наступного нагрівання гелів в атмосфері азоту при 750 °С. Показано, що титан-кремнезем-вуглецеві матеріали при низькому вмісті титану (1–10 % мас.) характеризуються аморфною, біпористою структурою, з подальшим збільшенням (25–50 % мас.) TiO₂ спостерігається формування окремої фази мікрористалічного оксиду титану зі структурою анатазу. Встановлено, що відбувається вбудовування титану в кремнеземну сітку з утворенням гідролітично-стійкого зв'язку Si–O–Ti. Синтезовані паладієві

каталізатори виявляють високу каталітичну активність та селективність у реакціях крос-сполучення при багаторазовому їх використанні [50].

ВИСНОВКИ. Розроблено нанорозмірні паладієві вуглецьвмісні каталітичні системи багаторазового застосування: зі структурою ядро–(Al₂O₃)–вуглецева оболонка–паладій; кремнезем-вуглецева паладієва каталітична система на основі вуглецевих нанотрубок; паладієві титан-кремнеземні системи, модифіковані вуглецем. Синтезовані гетерогенні каталізатори виявляють високу стабільність та селективність у реакціях крос-сполучення з утворенням вуглець-вуглецевого зв'язку (вихід в реакціях Сузукі, Хека, Соногашіри складає 91–100 %), дозволяють проводити реакції в екологічно безпечному розчиннику — воді, легко регенеруються, не втрачають своєї активності при багаторазовому використанні.

Аналіз реакційної суміші після завершення реакцій та відділення каталізатора не виявив у розчині паладію в діапазоні 1 м.д. Для виділення продуктів реакцій не потрібно застосування дорогих і трудомістких хроматографічних методів і великої кількості токсичних органічних розчинників. Після завершення реакцій каталізатор легко відділяється від продуктів реакції декантацією, фільтруванням або центрифугуванням.

ІЧ-спектри синтезованих зразків реєстрували в режимі відбиття в інтервалі 400–4000 см⁻¹ з використанням спектрометра з Фур'є-перетворенням Nexus Nicolet (Thermo Scientific), який був оснащений приставкою відбиття Smart Collector. Спектри комбінаційного розсіювання записували при кімнатній температурі за допомогою раманівського спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 (Франція), оснащеного охолоджувальним CCD-детектором. Для збудження використовували випромінення ArKг-лазера із довжиною хвилі 488.0 нм. Питому поверхню та об'єм пор зразків визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту на приладах TriStar 3000 V6.04A та Quantachrome ASIQuinTM. ПЕМ-мікрофотографії одержано на електронному мікроскопі JEOL JSM-6700F за стандартною методикою.

Каталітичні дослідження синтезованих каталізаторів проводили на модельних реакціях крос-сполучення: арилгалогенідів і арилборних кислот (реакція Сузукі); реакції 3-бромбензойної кислоти з фенілацетиленом (реакція Сонога-

шіри); реакції 3-бромбензойної кислоти з акриловою кислотою (реакція Хека) в присутності 0.1 % мол. каталізатора при 100 °С у воді, на повітрі з використанням в якості основи K₂CO₃.

Автори висловлюють подяку професору Московського державного університету ім. М.В.Ломоносова М.О.Бумагіну за проведення каталітичних досліджень, обговорення результатів роботи та плідну співпрацю.

РЕЗЮМЕ. Разработаны методы стабилизации углеродных наноструктур и металлических наночастиц Pd(0) в оксидных композиционных материалах и на их основе созданы наноразмерные палладиевые углеродсодержащие каталитические системы с непористой, мезопористой и бипористой (микро- и мезопористой) структурой. Синтезированные гетерогенные палладиевые углеродсодержащие катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания (выход 91–100 %) и позволяют проводить реакции в экологически безопасном растворителе — воде, легко регенерируются и не теряют своей активности при многократном использовании.

Ключевые слова: композиционные наноматериалы, палладий, гетерогенный катализ, углеродные пленки, углеродные нанотрубки, оксид алюминия, оксид кремния, оксид титана, реакции кросс-сочетания.

SUMMARY. A novel approaches for the stabilization carbon nanostructures and metallic nanoparticles Pd(0) within oxide-containing composite materials were developed and the nanosized carbon-containing palladium catalytic systems with nonporous, mesoporous or bipoorous (micro- and mesoporous) structure at their base were synthesized. The synthesized heterogeneous carbon-containing palladium nanocatalysts show excellent catalytic activity in the cross-coupling reactions (yield is 91–100 %), allow carrying out the reaction in water — an environmentally safe solvent, easily regenerate and do not lose their activity if reused.

Keywords: composite nanomaterials, palladium, heterogeneous catalysis, carbon films, carbon nanotubes, alumina, silica, titanium oxides, cross-coupling reactions.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Norskov J.K., Abild-Pedersen F., Studt F., Bligaard T. // PNAS. -2011. -108, № 3. -P. 937–943.*
2. *Bell A.T. // Science. -2003. -299. -P. 1688–1691.*
3. *Zaera F. // Chem. Soc. Rev. -2013. -42. -P. 2746–2762.*
4. *Campbell C.T., Parker S.C., Starr D.E. // Science. -2002. -29. -P. 811–814.*

5. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 2. -С. 167—181.
6. Campbell C.T. // Acc. Chem. Res. -2013. -**46**, № 8.-P. 1712—1719.
7. Cuenya B.R. // Thin Solid Films. -2010. -**518**. -P. 3127—3150.
8. Wagner M., Kohler K., Djakovitch L. et al. // Topics in catalysis. -2000. -**13**, № 3. -P. 319—326.
9. Сергеев Г.Б. // Рос. хим. журн. -2002. -**46**, № 5. -P 22—29.
10. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. // Appl. Catal. A. -1998. -**173**. -P. 259—271.
11. Cuong N.T., Sugiyama A., Fujiwara A. et al. // Phys. Rev. B. - 2009. -**79**. -P. 235417.1—235417.7.
12. Wachs I.E. // Catal. Today. -2005. -**100**. -P. 79—94.
13. Opris C.M., Pavel O.D., Moragues A. et al. // Catal. Sci. Technol. -2014. -**4**. -P. 4340—4355.
14. Park J.B., Graciani J., Evans J. et al. // PNAS. -2009. -**106**, № 13. -P. 4975—4980.
15. Сагалянов І.Ю., Прилуцький Ю.І., Радченко Т.М., Татаренко В.А. // Успехи физ. мет. -2010. -**11**. -P. 95—138.
16. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. // Успехи химии. -2014. -**83**, № 1. -P. 251—279.
17. Harris P.J.F. // Inter. Mater. Rev. -2014. -**49**, № 1. -P. 31—43.
18. Xu Y., Liu Q., Zhu Y. et al. // Nano Lett. -2013. -**13**. -P. 470—474.
19. Li Q., Mahmood N., Zhub J. et al. // Nano Today. -2014. -**9**. -P. 668—683.
20. Yim C.H., Baranova E. A., Courtel F. M. et al. // J. Power. Source. -2011. -**196**. -P. 9731—9736.
21. Razmjooei F., Singh K.P., Song M.Y., Yu J.S. // Carbon. -2014. -**78**. -P. 257—267.
22. Pentsak E.O., Kashin A.S., Polynski M.V. et al. // Chem. Sci. -2015. -**6**. -P. 3302—3313.
23. Yang S., Zhi L., Tang K. et al. // Adv. Funct. Materials. -2012. -**22**. -P. 3634—3640.
24. Kim Y.T., Matin M.A., Kwon Y.U. // Carbon. -2014. -**66**. -P. 691—698.
25. Heidenreich R.G., Kohler K., Krauter J.G.E., Pietsch J. // Synlett. -2002. -**7**. -P. 1118—1122.
26. Prechtl M.H.G., Scholten J.D, Dupont J. // Molecules. -2010. -**15**. -P. 3441—3461.
27. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. // Рос. хим. журн. -2006. -**Л**, № 4. -P. 81—93.
28. Aiken III J.D., Finke R.G. // J. Mol. Catal. A. Chem. -1999. -**145**. -P. 1—44.
29. Miyaura N., Suzuki A. // Chem. Rev. -1995. -**95**. -P. 2457—2483.
30. Negishi E. // Acc. Chem. Res. -1982. -**15**, № 11. -P. 340—348.
31. Heck R.F. // Pure Appl. Chem. -1978. -**50**, № 8. -P. 651—701.
32. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. // Tetrahedron Lett. -1975. -**50**. -P. 4467—4470.
33. Dechant J. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen An Polymeren / Ed. R.Danz, W.Kimmer, R.Schmolke. -Berlin: Akademie-Verlag, 1972. -P. 347.
34. Stankovich S., Piner R.D., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S. // Carbon. -2006. -**44**. -P. 3342—3347.
35. Radhakrishnan Nair M.N., Gopinathan Nair M.R. // J. Mater. Sci. -2008. -**43**. -P. 738—747.
36. Robertson J. // Adv. Physics. -1986. -**35**. -P 317—374.
37. Tung A.V.C.M.J., Kaner R.B. // Chem. Rev. -2009. -**109**. -P. 3885—3902.
38. Parvez K., Li R., Puniredd S.R. // ACS NANO. -2013. -**7**. -P. 3598—3606.
39. Шаранда Л.Ф., Бумагин Н.А., Голанцов Н.Е. и др. // Доп. НАН України. -2013. -**7**. -С. 131—137.
40. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. -М.: Изд-во Мир, 1976.
41. Al-Oweini R., El-Rassy H. // J. Molec. Str. -2009. -**919**. -P. 140—145.
42. Christian T., Stephanie R. // Light Scattering in Solid IX. -Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. -P. 115—232.
43. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. // Phys. Reports. -2005. -**409**. -P. 47—99.
44. Ferrari M.C.S., Masciovecchio C.F.A., Mermet A. et al. // J. Non-Cryst. Sol. -2005. -**409**. -P. 47—99.
45. Бумагин Н.А., Шаранда Л.Ф., Веселов И.С. и др. // Наноструктур. материаловедение. -2013. -**1**. -С. 33—48.
46. Morrow B.A., McFarlan A.J. // J. Phys. Chem. -1992. -**96** (3). -P. 1395—1400.
47. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -USA, California: Academ. Press, 1990.
48. Ortega-Zarzosa G., Araujo-Andrade C., Compean-Jasso M.E. et al. // J. Sol-Gel Sci & Tech. -2002. -**24**. -P. 23—29.
49. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. -1985. -**57**. -P. 603.
50. Шаранда Л.Ф., Бумагин М.О., Огенко В.М. и др. // Наноструктур. материаловедение. -2013. -**3-4**. -С. 55—64.