

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева

УДК 546.98-022.532:544.47

На правах рукописи

**НУРГАЗИНА ГУЛЬНАР МУРЗАКАНОВНА**

**Синтез металлсодержащих нанокompозитов  
и их применение в катализе**

6D060600 – Химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты  
доктор химических наук, профессор  
Ташенов А.К.

Профессор Ланг Г.

Республика Казахстан  
Астана, 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	10
1.1 Способы синтеза металлополимерных нанокомпозигов .....	10
1.2 Дендримеры и металлдендритные наночастицы .....	21
1.2.1 Основные концепции и методы синтеза дендримеров.....	21
1.2.2 Последние достижения дендритного катализа .....	31
1.3 Каталитические свойства моно- и биметаллических наночастиц палладия.....	38
<b>2 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b> .....	45
2.1 Характеристика исходных веществ и растворителей .....	45
2.2 Физико-химические методы исследования .....	46
2.3 Синтез и стабилизация наночастиц никеля полиэтиленгликолем .....	47
2.4 Синтез и стабилизация моно- и биметаллсодержащих нанокомпозигов палладия .....	48
2.4.1 Синтез дендритных стабилизаторов на основе полиамидамина, модифицированных ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом .....	48
2.4.2 Получение дендример-инкапсулированных наночастиц палладия на основе полиамидамина .....	51
2.4.3 Получение дендример-инкапсулированных наночастиц никеля-палладия на основе полиамидамина .....	51
2.5 Методика проведения реакции кросс-сочетания .....	52
2.5.1 Методика проведения реакции Сузуки-Мияура .....	52
2.5.2 Методика проведения реакции Мизороки-Хека .....	52
<b>3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ</b> .....	53
3.1 Наночастицы никеля на основе полиэтиленгликоля .....	53
3.2 Дендритные стабилизаторы на основе полиамидамина .....	57
3.3 Дендример-инкапсулированные наночастицы палладия .....	63
3.3.1 Методы ИК- спектроскопии .....	63
3.3.2 Методы УФ- спектроскопии .....	67
3.3.3 Термогравиметрический анализ .....	74
3.3.4 Метод просвечивающей электронной микроскопии .....	75
3.3.5 Метод динамического рассеяния света .....	80
3.3.6 Метод рентгенофазового анализа .....	81
3.4 Физико-химическое исследование дендример-инкапсулированных	

биметаллических наночастиц никеля-палладия.....	83
<b>4 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ</b> .....	89
4.1 Исследование каталитических свойств наночастиц палладия в реакции Сузуки-Мияура .....	89
4.2 Исследование каталитических свойств наночастиц палладия в реакции Мизороки-Хека .....	95
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	100
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	103

## АННОТАЦИЯ

6D060600- Химия мамандығы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесіне ізденуші диссертациясына

**Нұрғазина Гүлнар Мырзекенқызы**

### **Металы бар нанокөмпозиттердің синтезі және оларды катализде қолдану**

Диссертациялық жұмыс метал нанобөлшектерінің синтезі мен полиамидамин негізіндегі дендримерлермен тұрақтандыруды оқып үйренуге, олардың катализдік белсенділігін зерттеуге арналған.

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Ғылым мен техниканың көптеген саласында наноматериалдарды қолданудың жаңа келешек мүмкіндіктеріне жол ашылуына байланысты ауыспалы металдардың моно- и биметалды нанобөлшектері химия, биология, физика және материалдар туралы ғылымда үлкен қызығушылық тудырды. Метал нанобөлшектері тиімді және селективті катализаторлар алуда, микроэлектронды, сенсорлы және оптикалық қондырғылардың элементтерің жасауда, арнайы қасиеттерге ие жаңа материалдарды синтездеуде қолданады.

Қазіргі таңда көптеген зерттеулер жаңа катализаторлар жасауға арналған, трифенилфосфин лигандалармен жүргізілетін Сузуки-Мияура және Мизороки-Хек реакциялары үшін өте тиімді катализаторлар ұсынады. Бірақ та ондай лигандалар улы, әрі синтездің күрделілігіне байланысты қолжетімсіз. Сондықтан тиімді, селективті, қарапайым және қолжетімді катализаторлар пайдаланып көміртегі – көміртегі реакцияларының модификациясын жасау қажетті және өзекті ғылыми міндет болып табылады.

**Зерттеу нысаны.** Полиэтиленгликолдегі никель нанобөлшектері, полиамидамин негізіндегі дендримерлерде тұрақтандырылған палладий және палладий-никель биметал нанобөлшектері.

**Зерттеу пәні.** Нанокөмпозиттердің түзілу процестері, полиэтиленде тұрақтандырылған никель нанобөлшектері, дендример-инкапсулденген палладий нанобөлшектері мен Ni-Pd биметалл жүйелерінің физика-химиялық қасиеттері; құрамы, өлшемдік сипаттамалары және палладий нанобөлшектерінің каталитикалық қасиеттері.

**Зерттеу жұмысының мақсаты** дендримерлер мен полимерлерде тұрақтандырылған никель, палладий, никель-палладий нанобөлшектерін синтездеудің жаңа әдістерін жасау, алынған нанокатализаторларды Сузуки-Мияура и Мизороки-Хек реакцияларына қолдану.

Зерттеу мақсатына байланысты келесі негізгі **міндеттер** қойылды:

- полиамидамин негізіндегі төменгі генерациялы дендримерлерде палладий және органикалық полимер полиэтиленгликолде никель нанобөлшектерінің синтезін жасау;

- дендример және полимер табиғатының палладий, никель

нанобөлшектерінің түзілуіне әсерінің негізгі заңдылықтарын анықтау;

- алынған металы бар нанокөміршітердің негізгі физика-химиялық қасиеттерін оқып үйрену;

- алынған дендример-инкапсулденген биметал NiPd нанобөлшектерінің негізгі физика-химиялық қасиеттерін оқып үйрену;

- синтезделген дендример-палладий нанокөміршітерін катализде қолданудың тәжірибелік аспектілерін зерттеу.

**Зерттеу әдістері:** ЯМР-, УК-, ИҚ-спектроскопия, жарық түсіретін электрондық микроскопия, рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия және рентгенді ұнтақтық дифракция.

**Зерттеу материалдары** бейорганикалық және органикалық химия, полимерлер химиясы, сонымен бірге осы зерттеу тақырыбына қатысты жаратылыстанудың басқа да салалары бойынша 190 әдебиеттер тізімінен тұрады.

**Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы:**

- Терминалды-функционализденген дендримерлер негізінде металы бар нанокөміршітер синтезінің әдістері жасалды;

- Түзіліп жатқан нанобөлшектердің өлшемі мен құрамына әсер ететін синтез процестерінің негізгі параметрлері анықталды;

- Дендример тармақтарының және тұрақтандырғыш:палладий катынастарының нанобөлшектердің орташа диаметріне әсері зерттелді;

- Алғаш рет полиамидоамин нешінде модифицирленген бірінші генерациялы дендримерлерде тұрақтандырылған палладий нанобөлшектерінің көміртегі – көміртегі байланыстарының түзілу реакциясындағы каталитикалық қасиеттері зерттелді.

**Теориялық маңыздылығы.** Металы бар нанокөміршітерлік материалдарды синтездеу әдістеріне қатысты теориялық алынған нәтижелер, оладың физика-химиялық қасиеттерін оқып үйрену болашаққа әртүрлі модификациялы нанокөміршітер жасау және арнайы қасиеттерге ие материалдар алу мақсатында зерттеу қызығушылық туғызады.

**Практикалық маңыздылығы.** Төменгі генерациялы дендримерлерде металы бар нанобөлшектерді синтездеуге жасалған әдіс Сузуки-Мияура и Мизороки-Хек кросс-байланысты реакцияларында катализатор ретінде қолданылуы мүмкін нанокөміршітерді неғұрлым қарапайым әдістермен алуға мүмкіндік береді.

**Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері** 11 ғылыми жұмыста, соның ішінде ҚР-ның БҒМ білім және ғылым саласындағы бақылау Комитеті бекіткен жарияланымдарда – 5 мақала, халықаралық ғылыми базаларға кіретін және журналдардың импакт-факторы нөлдік емес болатын шетел журналдарының бірінде – 1 мақала, халықаралық және республикалық конференциялар материалдарында – 4 мақала және 1 тезис баяндама жарияланған.

**Зерттеу жұмысының құрылымы.** Диссертация кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, 51 суреттен, 12 кестеден және 190 атаудағы қолданылған әдебиеттер тізімінен тұратын жалпы көлемі 115 бетте келтірілген.

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии (Ph.D.) 6D060600 – Химия

**Нургазина Гульнар Мурзакановна**

### **Синтез металлсодержащих нанокомпозитов и их применение в катализе**

Диссертационная работа посвящена синтезу и изучению стабилизации наночастиц металлов дендримерами на основе полиамидоамина, исследованию их каталитической активности.

**Актуальность темы исследования.** Моно- и биметаллические наночастицы (НЧ) переходных металлов представляют большой интерес в химии, биологии, физике и науке о материалах в связи с тем, что открылись новые перспективные возможности практического использования наноматериалов во многих областях науки и технологии. Наночастицы металлов применяются для получения эффективных и селективных катализаторов, создания элементов микроэлектронных, сенсорных и оптических устройств, синтеза новых материалов с заданными свойствами.

Большое количество исследований посвящено разработке новых катализаторов, предложены высокоэффективные катализаторы реакции Сузуки-Мияура и Мизороки-Хека с трифенилфосфиновыми лигандами. Однако эти лиганды токсичны и малодоступны из-за сложности синтеза. Поэтому, разработка модификаций углерод-углеродных реакции с использованием эффективных, селективных, простых и доступных катализаторов остается важной и актуальной научной задачей.

**Объекты исследования.** Наночастицы никеля в полиэтиленгликоле, наночастицы палладия и биметаллические системы палладий-никель в дендримерах на основе полиамидоамина.

**Предмет исследования.** Процессы образования нанокомпозитов, физико-химические свойства наночастиц никеля стабилизированные в полиэтиленгликоле, дендример-инкапсулированных наночастиц палладия и биметаллических систем Ni-Pd; состав, размерные характеристики и каталитические свойства наночастиц палладия.

**Целью данной работы** являются разработка новых способов синтеза наночастиц никеля, палладия, никеля-палладия, стабилизированных в дендримерах и полимерах, исследование полученных нанокатализаторов в реакциях Сузуки-Мияура и Мизороки-Хека.

В соответствии с целью исследования поставлены следующие основные задачи:

- разработать способы синтеза наночастиц палладия в дендримере низкой генерации на основе полиамидоамина и никеля в органическом полимере полиэтиленгликоля;
- установить основные закономерности влияния природы дендримера и

полимера на формирование наночастиц палладия, никеля;

- изучить основные физико-химические свойства полученных металлсодержащих наноконпозитов;

- изучить физико-химические свойства дендример-инкапсулированных биметаллических наночастиц NiPd;

- изучить аспекты практического применения синтезированных дендример-палладиевых наноконпозитов в катализе.

**Методы исследования:** ЯМР-, УФ-, ИК-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгеновская порошковая дифракция.

**Источниковедческую базу и материалы исследования** составляют 190 источников литературы по неорганической и органической химии, химии полимеров, а также другим областям естествознания, касающихся темы данного исследования.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

- Разработаны методы синтеза металлсодержащих наноконплексов на основе терминально-функционализированных дендримеров;

- Определены основные параметры процессов синтеза, влияющие на размер и состав образующих наночастиц;

- Изучены влияния дендримерных ветви и соотношений стабилизатор:палладий на средний диаметр наночастицы;

- Впервые изучены каталитические свойства наночастиц палладия стабилизированные в модифицированном дендримере на основе полиамидамина первой генераций в реакции образования связи углерод-углерод.

**Теоретическая значимость.** Теоретически полученные результаты, касающиеся методики синтеза металлсодержащих наноконпозиционных материалов, изучения их физико-химических свойств, представляют собой интерес для будущего создания различных модификаций наноконпозитов и их исследования с целью получения материалов с заданными свойствами.

**Практическая значимость.** Разработанная методика синтеза металлсодержащих наночастиц в дендримерах низкой генераций позволяет получать наноконпозиты более простым способом, которые могут быть использованы как катализаторы реакций кросс-сочетания Сузуки-Мияура и Мизороки-Хека.

**Основные результаты диссертационной работы** изложены в 11 опубликованных работах, из них 5 статьи в изданиях из перечня, утвержденных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 1 статья в рейтинговом журнале с высоким индексом цитируемости, а также 4 статьи и 1 тезис в материалах международных и республиканских конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 115 страницах, включает введение, 4 раздела, заключение, 51 рисунков, 12 таблиц и список использованных источников из 190 наименований.

## ABSTRACT

dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (Ph.D.)

specialty 6D060600 - Chemistry

**Nurgazina Gulnar Murzakanovna**

### **Synthesis of metal nanocomposites and their application in catalysis**

The thesis is devoted to the synthesis and stabilization of metal nanoparticles on the basis of polyamidoamine dendrimers, the study of their catalytic activity.

**Background study.** Mono- and bimetallic nanoparticles of the transition metals are of great interest in chemistry, biology, physics and materials science due to the fact that new promising possibilities for practical use of nanomaterials in many areas of science and technology. Metal nanoparticles are used for efficient and selective catalysts, the creation of microelectronic components, sensors, and optical devices, the synthesis of new materials with specific properties.

A large amount of research devoted to the development of new catalysts, offered highly effective catalysts Suzuki-Miyaura reaction and Mizoroki-Heck with trifenylphosphine ligands. However, these ligands are toxic and difficult to access because of the complexity of synthesis. Therefore, the development of modifications of carbon-carbon reaction with the use of effective, selective, simple and affordable catalysts is an important and urgent scientific task.

**Objects of study.** Nickel nanoparticles in polyethylene glycol, nanoparticles of palladium and bimetallic palladium nickel-based polyamidoamine dendrimers.

**Subject of study.** The processes of formation of nanocomposites, physical and chemical properties of nickel nanoparticles stabilized in polyethylene glycol, dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles and bimetallic systems Ni-Pd; composition, dimensional characteristics and catalytic properties of palladium nanoparticles.

**The aim of this work** is the development of new methods for the synthesis of nanoparticles of nickel, palladium, nickel, palladium, stabilized in the dendrimers and polymers, the study obtained nanocatalysts in Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck reactions.

According with the purpose of the study there is following main **objectives**:

- to develop methods for synthesis of palladium nanoparticles in a low generation dendrimer based on polyamidoamine and nickel in the organic polymer of polyethylene glycol;
- to establish the basic nature of the influence of the dendrimer and polymer to form nanoparticles of palladium and nickel;
- to study the basic physical and chemical properties of the metal nanocomposites;
- to study the physical and chemical properties of the dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles NiPd;
- to study aspects of the practical application of the synthesized dendrimer-palladium nanocomposites in catalysis.



**Methods:** NMR, UV, IR spectroscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray powder diffraction.

**Source materials and research materials** are 190 sources of literature on inorganic and organic chemistry, polymer chemistry, and other fields of science relevant to the subject of this study.

**Scientific novelty** of the thesis is as follows:

- Worked out methods of synthesis of metal-based nanocomplexes on the basis of terminally functionalized dendrimers;
- Determined the main parameters of the synthesis, affecting the size and composition of the nanoparticles;
- Studied the effects of dendrimer branches and relations stabilizer: average diameter of palladium nanoparticles;
- First studied the catalytic properties of palladium nanoparticles stabilized in a modified polyamidoamine dendrimer based on the first generation in the formation of carbon-carbon bonds.

**Theoretical value.** Theoretically, the results concerning the method of synthesis of metal nanocomposite materials, the study of their physical and chemical properties, have an interest for the future development of various modifications of nanocomposites and their studies in order to obtain materials with desired properties.

**The practical significance.** The developed method of synthesis of metal nanoparticles in a low generation dendrimers produces nanocomposites easily, which can be used as catalysts cross-coupling Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck.

**The main results of the thesis** is presented in 11 published works, including 5 articles in publications from the list approved by the Committee for Control of Education and Science of RK, one article in a journal ranked high citation index, also 4 articles and 1 thesis in materials of international and national conferences.

**Structure and length of the dissertation.** The thesis presented in 115 pages, including an introduction, four chapters, conclusion, 51 figures, 12 tables and a list of references of the 190 items.