

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

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	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
2 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	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
3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ	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
4 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ	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
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	103

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- Å – Ангстрем
a.u. – произвольная единица
^tBu – трет-Бутил, C₄H₉
г – грамм
ДИНЧ – дендример-инкапсулированная наночастица
ДРС – динамическое рассеяние света
EtOH – этанол, C₂H₅OH
Et – этил, C₂H₅
Ø – средний диаметр частиц
Gen – генерация, поколения
G4OH – гидроксил-терминированный дендример четвертой генераций
ИК – инфракрасная спектроскопия с преобразованиями Фурье
мг – миллиграмм
Me – метил, CH₃
МСС – металлсодержащие соединения
НЧ – наночастица
нм - нанометр
ПАА – полиакриламид
ПАВ – поверхностно-активные вещества
ПАМАМ – полиамидоамин
ППИ – полипропиленимин
ПРД – порошковая рентгеновская дифракция
ПЭГ – полиэтиленгликоль
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
R – органический радикал (алкил, арил)
Ph – фенил, C₆H₅
T – температура
ТГА – термогравиметрический анализ
УФ/вид – ультрафиолетовый / видимый свет спектроскопии
λ – длина волны
ε – коэффициент погашения
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ζ-потенциал – зета потенциал
ν – валентное колебание
ЯМР – Ядерный магнитный резонанс
δ – химический сдвиг
d – дуплет
ⁿJ_{XY} – константа сопряжений *n* связей между ядрами X и Y
m – мультиплет
ppm – промилле

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика диссертационного исследования. Диссертационная работа посвящена синтезу и изучению стабилизации наночастиц металлов палладия, палладия-никеля дендримерами низкого поколения на основе полиамидамина (ПАМАМ), модифицированные этиленгликолем, изучению процессов формирования наночастиц этих металлов и их комплексов, исследованию их каталитической активности.

В качестве основных физико-химических методов исследования в работе использованы: ЯМР -, УФ -, ИК -спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгеновская порошковая дифракция.

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. Известно, что НЧ металлов применяются для получения эффективных и селективных катализаторов, создания элементов микроэлектронных, сенсорных и оптических устройств, синтеза новых материалов с заданными свойствами.

В последние годы реакции кросс-сочетания, катализируемые палладием, приобретают огромное значение как один из наиболее универсальных и удобных методов образования новой связи углерод-углерод для синтеза ценных химических веществ.

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. Кроме того, растет интерес к экологически чистым соединениям для создания перспективных химических процессов. Одной из возможностей для преодоления таких задач является дальнейшее совершенствование химических процессов по отношению к использованию энергии и ресурсов и, следовательно, достижения цели «зеленой химии». Среди прочего, это может быть достигнуто путем минимизации величины и одновременной активации реакционной способности применяемых реагентов и катализаторов. Поэтому разработка модификаций углерод-углеродных реакций с использованием эффективных, селективных, простых и доступных катализаторов остается важной и актуальной научной задачей.

В процессе получения наночастиц всегда встает вопрос их стабилизации. Перспективными в качестве стабилизаторов наночастиц металлов являются растворы органических полимерных материалов и дендримеров. Но масштабы их применения ограничиваются многостадийностью их синтеза и будут определяться перспективами применения менее затратных методов.

Во многих исследованиях для стабилизации наночастиц в дендритных полиамидаминных матрицах были использованы дендримеры высокой генерации. Однако в дендритном катализе полная и необратимая адсорбция частиц стабилизаторами нежелательна, так как активные центры на поверхности частиц будут отравлены, что в свою очередь приводит к потере каталитической активности.

Поэтому синтез высокоэффективных наночастиц в качестве катализаторов требует оптимизации, как в свойствах, так и поверхностной защите.

Представляется перспективной задача разработка химических способов получения металлических наночастиц на основе применения различных простых и эффективных дендримеров низкого поколения. Эта задача может быть решена путем разработки научных основ получения металлических наночастиц, поиска селективных и эффективных носителей на основе координационной, кластерной и металлоорганической химии переходных металлов. Поиск лигандов может быть осуществлен среди полимерных материалов с множеством функциональных групп, способных связывать ионы металлов.

Таким образом, исследование особенностей формирования наночастиц переходных металлов в полимерах, получение на их основе металлосодержащих наноконкомпозитов с заданными свойствами является актуальной задачей.

Степень разработанности проблемы. При изучении возможности получения дендример-металл наноконкомпозитов Tomalia (L. Balogh, D.A. Tomalia, Poly(amidoamine) dendrimer-templated nanocomposites) и Crooks с соавторами (R.M. Crooks, B.I. Lemon, L. Sun, L.K. Yeung, M. Zhao) впервые получили сведения об эффективной инкапсуляции наночастиц меди в полиамидаминные матрицы. В последующих работах (K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, Preparation of PAMAM- and PPI-metal (silver, platinum, and palladium) nanocomposites and their catalytic templates for reduction of 4-nitrophenol; K. Hayakawa, T. Yoshimura, K. Esumi, Preparation of gold-dendrimer nanocomposites by laser irradiation and their catalytic reduction of 4-nitrophenol; H. Lang, R.A. May, B.L. Iversen, B.D. Chandler, Dendrimer encapsulated nanoparticle precursors to supported platinum catalysts) получены результаты по формированию стабильных коллоидных наночастиц Ag, Au, Pd, Pt с применением дендримеров. Осуществлен синтез и проведен структурный анализ гетеробиметаллических дендример-инкапсулированных наночастиц PdAu (R.W.J. Scott, O.M. Wilson, S-K. Oh, E.A. Kenik, R.M. Crooks, Bimetallic palladium – gold dendrimer-encapsulated catalysts), PtAu (H. Lang, S. Maldonado, K.J. Stevenson, B.D. Chandler, Synthesis and characterization of dendrimer template supported bimetallic Pt–Au nanoparticles), AuAg (T. Endo, T. Yoshimura, K. Esumi, Synthesis and catalytic activity of gold–silver binary nanoparticles stabilized by PAMAM dendrimer) и PdPt (Scott R.W.J., Datye A.K., Crooks R.M., Bimetallic palladium–platinum dendrimer-encapsulated catalysts), которые нашли применение в катализе и магнитных устройствах.

D. Astruc с соавторами показал (D. Astruc, J.C. Blais, M.C. Daniel, S. Gatard, S. Nlate, J. Ruiz, Metallodendrimers and dendronized gold colloids as nanocatalysts, nanosensors and nanomaterials for molecular electronics) инкапсуляцию и стабилизацию наночастиц золота в полиэтиленгликольном дендримере. Эти дендримеры получены после множества комплексных шагов синтеза, которые позволили формировать наночастицы Au размером 2-4 нм.

Несмотря на эти исследования, синтез лигандов по существующим на сегодняшний день методикам приводит к образованию смеси дендримеров, содержащих различное количество поверхностных групп, а этот фактор негативно влияет на каталитические свойства получаемого продукта на их основе. Не выявлены до сегодняшнего дня эффективные стабилизаторы и основные промышленно значимые процессы, где можно было ожидать максимальный эффект при использовании наночастиц переходных металлов.

Цели и задачи исследования. Целью данной работы являются разработка новых способов синтеза наночастиц палладия, никеля-палладия, стабилизированных в модифицированных дендримерах на основе полиамидоамина и никеля, стабилизированного в органическом полимере полиэтиленгликоля, исследование полученных палладийсодержащих 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 нанокомпозитов;
- изучить физико-химические свойства дендример-инкапсулированных биметаллических наночастиц NiPd;
- изучить аспекты практического применения синтезированных дендример-палладиевых нанокомпозитов в катализе.

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.

Научная новизна. Разработаны методы синтеза металлокомплексов на основе терминально-функционализированных дендримеров. Показано, что модифицированные дендримеры на основе полиамидоамина служат

нанореактором для синтеза наночастиц палладия, никеля-палладия, и позволяют регулировать размер синтезируемых наночастиц. Определены основные параметры процессов синтеза, влияющие на размер и состав образующихся наночастиц. Установлено, что дендримерные ветви и соотношение стабилизатор:палладий влияют на средний диаметр частицы палладия. Впервые изучены каталитические свойства наночастиц палладия стабилизированные в модифицированном дендримере на основе полиамидамина низкой генерации в реакции образования связи углерод-углерод. Установлено, что полученные наночастицы палладия являются эффективным катализатором реакции Сузуки-Мияура и Мизороки-Хека. Показано, что размер и форма синтезированных наночастиц и продолжительность времени реакции значительно влияют на каталитическую активность процессов.

Достоверность и обоснованность полученных данных подтверждены результатами неоднократного повторения экспериментов, использованием наиболее современного и надежного оборудования. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах наноматериалов.

Исследования, выносимые на защиту:

- закономерности синтеза металлополимерных нанокомпозитов палладия, никеля и их биметаллических систем;
- закономерности влияния природы дендримера и полимера на формирование наночастиц палладия, никеля и их комплексов;
- физико-химические свойства полученных металлосодержащих нанокомпозитов;
- физико-химические свойства дендример-инкапсулированных биметаллических наночастиц NiPd;
- каталитическая активность различных по размеру наночастиц палладия в дендримере.

Научная значимость работы. Результаты исследования процесса синтеза наночастиц металлов и биметаллов в дендримере на основе полиамидамина существенно расширяют теоретические представления об особенностях образования металлополимерных нанокомпозитов и являются существенным вкладом в теорию и практику химических способов получения наночастиц.

Практическая значимость исследований. Разработанные методы синтеза наночастиц палладия, биметаллических систем никеля-палладия в дендримерах низкой генерации позволяют получать высокостабильные металлополимерные нанокомпозиты и являются менее затратными и менее трудоемкими по сравнению с известными.

Наночастицы палладия, инкапсулированные в дендримерах значительно ускоряют каталитические процессы реакций Сузуки-Мияура и Мизороки-Хека.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Физико-

химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур (Харьков, Украина, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г), Международной научно-практической конференции «Валихановские чтения 15» (Кокшетау, 2011 г.), II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии (Караганда, 2012 г.).

Личный вклад автора заключается в планировании и выборе основных направлений исследований, сборе литературных данных, посвященных поставленным целям и задачам, непосредственном выполнении экспериментальной части работы, анализе, обобщении, интерпретации полученных данных, обсуждении результатов и их оформлении в виде научных публикаций, докладов.

Связь с планом основных научных работ. Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ, проводимых в Евразийском национальном университете им. Л.Н.Гумилева на кафедре химии в соответствии с госбюджетными темами Министерства образования и науки Республики Казахстан по программе фундаментальных исследований «Разработка научных основ и технологий создания новых перспективных материалов различного функционального назначения» на 2009-2011 г.г. на тему «Исследование закономерностей селективной экстракции серебра (I) и разработка комбинированных экстракционно-спектральных методов его определения» (№ госрегистрации 0109РК00410), по программе инициативных и рискованных научных исследований и разработок на 2010 год на тему «Экстракционные методы извлечения редких металлов из продуктов и отходов металлургического, химического производств» (№ госрегистрации 0110РК00413), а также по программе грантового финансирования на 2012-2014 г.г. на тему: «Разработка химических способов получения и стабилизации металлических наночастиц ряда переходных металлов», финансируемой Министерством образования и науки Республики Казахстан (№ госрегистрации 0112РК02369).

Публикации. Основные результаты диссертационного исследования изложены в 11 опубликованных работах, из них 5 статей в изданиях из перечня, утвержденного 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 110 страницах компьютерной верстки и включает введение, 4 раздела, заключение, 50 рисунков, 10 таблиц и список использованных источников из 190 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Способы синтеза металлополимерных нанокомпозитов

Основными характеристиками частиц, придающих им особые физические и химические свойства, являются размер, форма и состояние поверхности; взаимодействие частиц с частицами; факторы, зависящие от технологии их получения. Металлические наночастицы обладают необычными физическими и химическими свойствами, которые отличают их от объемных материалов из-за квантовых размерных эффектов, и значительным увеличением числа «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях, нежели атомы внутри объемной фазы [1, с.16; 2, с.21].

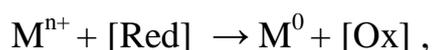
Высокая полная энергия поверхности малых частиц с сильной движущей силой приводит к их агрегации. Этого негативного фактора можно избежать добавлением стабилизаторов [2, с.22]. Стабилизаторы наночастиц металлов можно разделить на три категории: 1) которые обеспечивают электростатическую стабилизацию, такие как катионные и анионные поверхностно-активные вещества; 2) которые обеспечивают пространственную стабилизацию, в том числе соединений, имеющих функциональные группы и обладающих высоким сродством к металлам, такие как тиолы, сульфиды, амины и фосфины; 3) которые способны ограждать наночастицы, например, полимеры, циклодекстрины и дендримеры. Во всех случаях средства защиты должны взаимодействовать притягательным образом с поверхностью металла. В качестве стабилизатора в основном используется этиленгликоль, полимеры / сополимеры или дендримеры с функциональными группами и донорными атомами, такие как азот, кислород, фосфор, сера [2, с.23; 3-12]. Стабилизаторы сорбируются на поверхности растущих частиц и уменьшают их поверхностную энергию, тем самым снижая вероятность к агрегации и выпадения осадков.

Для многих областей применения, например для катализа, сильная пассивация частиц, приводящая к потере каталитической активности, может оказаться нежелательной [2, с.22]. Поэтому необходима пассивация с сохранением высокой химической активности наночастиц. Одним из наиболее актуальных направлений исследований в этой области является поиск эффективных способов управляемой химической пассивации наночастиц. Решение этой задачи во многом облегчается благодаря высокой адсорбционной способности таких частиц по отношению к поверхностно-активным веществам (ПАВ) и многим высокомолекулярным соединениям. В результате стабилизации образующиеся вещества представляют собой лиофобное ядро, окруженное оболочкой, которое является своеобразным лиофильным стерическим барьером, состоящим из сплошного слоя сольватированных полимерных цепей. В некоторых случаях используют необходимое количество полимерного стабилизатора для того, чтобы только преодолеть порог коагуляции. Часто доля наночастиц мала по сравнению с толщиной защитного окружения. Механизм стабилизации основан на структурно-механических

факторах устойчивости дисперсных систем и пространственных сеток и образовании адсорбционно-сольватных структурированных пленок на поверхности наноразмерных частиц [8]. Однако ее механизм очень сложен и включает ряд фундаментальных проблем взаимодействия наночастиц с полимерами, частиц с частицами и полимера с полимерами, исследования которых до конца не раскрыты.

Современные методы получения наночастиц можно разделить на две группы: физические и химические [1, с.21; 2, с.151; 3-12]. При физических методах наночастицы либо собираются из отдельных атомов в результате испарения металлов и их последующей конденсации на различных подложках, либо образуются вследствие измельчения больших металлических частиц с помощью различных устройств. В результате физического воздействия на систему возможно протекание химических процессов, приводящих к образованию НЧ. Тем не менее, иницирующим фактором является физическое воздействие. Химические методы в зависимости от природы восстанавливающего агента разделяются на классические, использующие химические восстановители, и радиационно- и электрохимические, в которых восстановителем является сольватированный электрон, генерируемый соответственно ионизирующим излучением в растворе и электрохимически на поверхности электрода [2, с.189; 11]. В зависимости от условий, способствующих образованию или стабилизации наночастиц в растворе, химические методы можно разделить на две группы: использующие химические стабилизаторы и работающие в системе обратных мицелл, где процесс агрегации протекает в водном ядре мицеллы, а растущие частицы окружены оболочкой из молекул поверхностно-активного вещества [13]. В первом случае стабилизация обеспечивается адсорбцией молекул полимеров на поверхности металлических агрегатов, во втором - наличием оболочки ПАВ.

При химических методах наночастицы получают в результате восстановления катионов металлов в растворе, где ионы металлов восстанавливаются до атомов в условиях, благоприятствующих последующему формированию малых металлических кластеров или агрегатов [1, с. 23; 11]. В общем виде уравнение реакции метода химического восстановления ионов металлов может быть записано в виде:



где, M^{n+} – ион металла, $[Red]$ – восстановитель, M^0 – нуль-валентный металл, $[Ox]$ – продукт окисления восстановителя.

Поведение металлической частицы в растворе в общем случае определяется разностью $\Delta E = E - E_{редокс}$, где E равновесный окислительно-восстановительный потенциал частицы, $E_{редокс}$ – соответствующий потенциал раствора [1, с.23]. Когда $\Delta E > 0$ наблюдается рост частиц, при $\Delta E < 0$ – их растворение, а при $\Delta E = 0$ имеет место состояние неустойчивого равновесия.

Чем правее в ряду напряжения находится металл и чем выше электрохимический потенциал восстановителя, тем легче и быстрее протекает реакция. Окислительно-восстановительный потенциал частицы металла зависит от числа атомов. Химическое восстановление зависит от условий проведения реакции: подбор пары окислитель-восстановитель и их концентраций, температуры, рН среды, также существенное влияние оказывают диффузионные и сорбционные характеристики.

Металлополимерные нанокомпозиты, сочетающие уникальные физические и химические свойства металла и полимера, обладают рядом новых качеств, которые отсутствуют у известных материалов. В начале 80-х годов прошлого столетия был дан обзор методов получения металлополимерных композиций, содержащих металлические кластеры в естественных пустотах полимерной матрицы, которым было присвоено название «класпол» [9, 11]. В настоящее время большое внимание у исследователей уделяется совершенствованию имеющихся и находящихся в разработке новых способов получения металлополимерных нанокомпозитов.

Взаимодействие полимера с наночастицами осуществляется двумя различными способами – путем физической адсорбции, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями, водородными связями или химической адсорбции [11]. При физическом способе взаимодействие наночастиц с макромолекулой весьма слабо, порядка 10^{-4} Дж/м², в случае химической адсорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности независимо от формы макромолекул. При этом функциональные группы должны интенсивно взаимодействовать с поверхностными атомами наночастицы, например, в качестве доноров электронов. Если полимеры содержат центры специфического взаимодействия, действующие одновременно по механизму зарядовой и стерической стабилизации, тогда эффективность полимеров как доноров электронов значительно повышается.

Проведены различные исследования для создания нанокомпозитов переходных металлов [11-26]. Для синтеза металлических наночастиц из солей соответствующих металлов в основном используют сильные восстановители, такие как дисперсные эфирные или углеводородные растворы щелочных металлов, чаще всего тетрагидроборат натрия NaBH_4 [2, с.195; 3-12]. В случае использования водного раствора тетрагидробората натрия при комнатной температуре было получено огромное количество гомо- [14-18] и гетерометаллических [19, 20] наночастиц. В зависимости от длины цепи алкильных групп используемого триалкилфосфина, из хлорида кобальта были получены наночастицы чистого кобальта с различными размерами [17]. Применение в качестве восстановителя высококипящего спирта 1,2-додекандиола в олеиновой кислоте при температуре 250°C в присутствии триоктилфосфина позволило получить наночастицы кобальта размером 3-8 нм, никеля и кобальта-никеля со средним размером 25 – 100 нм.

Таким способом также был получен палладий-полимерный нанокомпозит в растворе полиамидоимина и исследованы фазовый состав нанокомпозита, характеристики образующегося слоя, размеры наночастиц и кристаллитов [11]. Первая стадия состоит в смешении компонентов и в достижении равномерного распределения в растворе, вероятнее всего, с образованием хелатных структур. Вторая – в формировании пленки методом полива из металлополимерного раствора и в медленном удалении растворителя до содержания 5–10 %. В результате образуется метастабильная мембранная пленка. Третья стадия – восстановление, при котором формирующиеся наночастицы химически связаны с полимерными цепями, а это свидетельствует о том, что за счет хемосорбции восстанавливаемых ионов защитными полимерами возникают благоприятные условия для одновременного появления большого числа зародышей наночастиц. Это является сложным многоступенчатым способом образования металлсодержащих нанокомпозитов. Такие материалы устойчивы при хранении в сухом воздухе, при сушке на воздухе или при контакте с влагой. В противном случае продукты восстановления переходных металлов превращаются в оксиды. При этом применение слабых восстановителей позволяет тонко регулировать размеры и состав образующихся наночастиц металлов, и наоборот, применение сильных восстановителей позволяет быстро получать мелкие наночастицы [2, 3].

Известно, что никель широко используется как катализатор во многих различных промышленных каталитических процессах. Наночастицы никеля были получены методами электрохимического и химического восстановления, термического разложения и по методу золя-геля [20-23]. Однако среди переходных металлов трудно получить наночастицы никеля из-за легкой окисляемости. Поэтому, чтобы избежать образования оксида или гидроксида и получить чистые наночастицы никеля, синтез проводили в органической среде. Для синтеза наночастиц никеля были использованы такие металлоорганические прекурсоры как $Ni(CO)_4$, $Ni(CP)_2$ и $Ni(COD)_2$. Синтезированные металл-дендримеры никеля были также использованы в качестве катализаторов в полимеризации этилена [27, 28].

В адсорбционно-активных жидких средах пленка стеклообразных и кристаллических полимеров деформируется и образуется пористая структура. Туда вводятся соли металлов, и по методу противоточной диффузии локализуются наночастицы восстановленного металла. В таких системах, например, изотропного изотактического полипропилена были сформированы гетерогенные композиционные наноматериалы [29]. Размер генерируемых наночастиц зависит от условий взаимодействия и параметров пористой структуры полимера и в меньшей степени от природы металла. Стерическая стабилизация наночастиц полимерами рассматривается как экранирование их защитным коллоидом. Она создается благодаря тому, что пространственные размеры даже сравнительно низкомолекулярных полимеров сопоставимы с радиусом действия сил лондонского притяжения или превышают его. В

зависимости от природы полимерной матрицы при восстановлении катионов металлов могут образовываться нанокомпозиты различного химического состава. Например, при восстановлении соли меди (II) в набухающих матрицах поливинилового спирта, целлюлозы образуется оксид меди, а в пористых матрицах, например полиэтилене, политетрафторэтилене преимущественно медь [29].

Основным недостатком метода восстановления металлсодержащих соединений различными восстановителями является малая стабильность получаемых с его помощью наночастиц, что в свою очередь вызывает необходимость использовать органические стабилизаторы, а это усложняет структуру частиц, а также затрудняет их практическое применение. Кроме того, получение металлсодержащих наночастиц известным способом необходимо производить в атмосфере инертного газа или при вакуумировании, что ведет к удорожанию конечного продукта.

Получение наночастиц металлов в условиях воздействия на химическую систему высоких энергий связано с генерацией сильных высокоактивных восстановителей: электронов, радикалов, возбужденных частиц [8, 12, 14].

Фотохимическое и радиационно-химическое восстановление различаются по энергии: меньше 60 эВ и 103-104 эВ соответственно [1, с.30]. При фото- и радиационно-химическом восстановлении наночастицы образуются с большей чистотой по сравнению с химическим восстановлением из его солей и возможен синтез наночастицы в твердых средах при низких температурах. Фотохимическое восстановление в растворах с успехом применяли для синтеза благородных металлов [8, 14].

Под влиянием света в результате фотовосстановления осуществляются процессы образования наночастиц определенных размеров, происходит формирование более крупных агрегатов из частиц, имеющих заряды разных знаков. Образование таких частиц вызвано обменом электрическими зарядами, возникающими в результате фотоэмиссии. Подобное изменение связано с зависимостью энергии Ферми от размера частиц, которое происходит через дисперсионную среду и приводит к выравниванию потенциала частиц разных размеров. В результате обмена возникают дальнедействующие электрические силы, которые способствуют сближению частиц до расстояний, когда проявляются силы Ван-дер-Ваальса, ведущие к агрегации частиц [8].

В [30] работе приведено несколько примеров синтеза в паровой фазе и характеристика биметаллических сплавов Au-Ag, Au-Pd и Au-Pt наночастиц с использованием метода лазерного испарения контролируемой конденсации. Формирование наносплавов подтверждается наблюдениями одной полосы поглощения плазмонов при длине волны, линейно зависящей от мольной концентрации золота в наносплаве. Данные рентгеноструктурного и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения подтверждают формирование наночастиц сплавов. Облучение смеси наночастиц Au/Ag, диспергированных в воде, при 532 нм сфокусированный

лазер приводит к эффективному легированию, в то время 1064 нм лазерного излучения приводит лишь к испарению и измельчению нелегированной наночастицы. Селективное поглощение фемтосекундного 780 нм лазерного излучения крупных агрегатов Au приводит к образованию меньших агрегатов с фрактальной структурой, а не к образованию Au-Ag сплава. Представлены синтезы наночастиц палладия и платины, легированные переходными металлами, такими как железо и никель с использованием метода лазерного испарения контролируемой конденсации. Легированные наночастицы, такие как FePd, FePt, NiPd, NiPt и FeNi являются суперпарамагнитными.

С использованием радиолиза разработаны методы получения химически активных металлов, например, кадмия в присутствии высокомолекулярных соединений в водном растворе и были изучены его электронные, оптические и каталитические свойства [31]. Разработанные методы синтеза успешно применены для получения многих металлических наночастиц в водных растворах.

Процесс радиационно-химического восстановления ионов в водных растворах осуществляется с помощью частиц, которые генерируются под действием ионизирующего излучения. В результате образуются атом водорода и гидратированный электрон, обладающий высокими восстановительными способностями. Поэтому при проведении реакции в воду добавляют акцепторы ОН радикалов – органические соединения, такие как спирты или соли органических кислот [14]. При их взаимодействии обеспечивается трансформация сильного окислителя ОН в органический радикал, обладающий свойствами восстановителя.

Радиационно-химическое восстановление водных растворов многих катионов металла с использованием стабилизаторов приводит к образованию золь металлов [31]. Этот метод получения металлических наночастиц имеет ряд преимуществ, к которым можно отнести следующие: простота проведения эксперимента - реакционный сосуд с раствором помещают на источник излучения, и процесс заканчивается после удаления раствора от источника излучения; добавки не загрязняют образующиеся золи металла; при облучении радикалы-восстановители генерируются равномерно по объему раствора, что позволяет избежать локальных пресыщений, создаваемых при обычном проведении восстановительной реакции; приготовленные растворы, содержащие органические соединения нужной концентрации, практически прозрачны, что позволяет успешно применять для исследования золь наиболее информативный метод электронной спектроскопии.

С применением радиационно-химического метода восстановления разработаны методы синтеза моно- и биметаллических наночастиц [32]. При комнатной температуре с помощью высокой дозы (300 рад/с) γ -излучения в течение 18-36 мин. были получены Ag, Pd, Ag-Ni и Pd-Ni металлические наночастицы. Анализы изображений электронной микроскопии показали, что

полученные наночастицы имеют однородную структуру и распределены равномерно по всему объему.

Известны способы получения наноразмерных модифицированных металлсодержащих композитов путем радиационно-химического синтеза в системе обратных мицелл [33]. Адсорбционные свойства радиационно-генерированных НЧ исследовались методами УФ/вид спектроскопии, размеры и форму частиц электронной микроскопии, каталитические свойства оценивали высокоэффективной жидкостной хроматографией по скорости поглощения водорода. В качестве восстановителя был сольватированный электрон, генерируемый ионизирующим излучением в растворе. В результате были получены стабильные модифицированные наночастицы палладия двух размеров: мелкие частицы 11 ~ 40 нм и крупные 300 ~ 1100 нм, которые сохраняют свои функциональные свойства в течение длительного времени в составе твердых нанокомпозитов и в жидкой фазе. Синтезированные материалы обладают высокой каталитической селективностью и активностью в реакции алкилирования анилина.

В ходе фотохимического синтеза НЧ одним из определяющих факторов являются содержание и влияние степени ионизации полиэлектролитов на размер и форму частиц [34]. Показано, что в водных растворах полиакриловой и полиметакриловой кислот фотохимическому восстановлению ионов серебра и образованию наночастиц металла предшествует комплекс катиона серебра и полиэлектролита. Уменьшение содержания карбоксилатных групп вызывает снижение эффективности связывания, а во время облучения приводит к агрегации сферических частиц, их фотоиндуцированной и коалесценции и роста наносержей.

Методом фото- и радиационно-химического восстановления можно получить интерметаллические соединения и сплавы, которые не образуются в случае компактных металлов. Наночастицы, состоящие из двух или большего числа разных металлов, представляют особый интерес для создания материалов с новыми свойствами, но этот метод является достаточно сложным и дорогостоящим, так как синтез проводится также в атмосфере инертного газа и при использовании источника ионизирующего излучения.

Метод твердофазного криохимического синтеза металлополимерных нанокомпозитов представляет совместное низкотемпературное осаждение паров мономера и металла на подложку с последующей низкотемпературной твердофазной полимеризацией образующейся системы [35]. В работе рассматриваются получение, свойства и структура металлополимерного нанокомпозита в присутствии мономера *n*-ксилилена с высокой реакционной способностью в твердом состоянии и такие различные металлы, как магний, марганец, серебро, медь, палладий, олово. Синтезированные нанокомпозиты в зависимости от содержания и природы металлических НЧ могут действовать как чувствительные и селективные сенсоры окружающей среды.

Термолиз металлсодержащих соединений (МСС) с успехом используется для получения наночастиц металлополимеров из прекурсоров в растворе и расплаве полимеров [36-38]. Методом термического разложения синтезированы ренийсодержащие наночастицы, стабилизированные на поверхности микрогранул политетрафторэтилена и был исследован состав полученных наноматериалов [36]. Установлено, что наночастицы имеют сложный состав, содержащий, как металлическую, так и оксидную фазу рения, при этом средние размеры частиц варьируются в диапазоне 5 – 30 нм. Результаты, полученные разными методами исследований, показывают определенный спектр взаимодействия наночастиц с поверхностью стабилизатора, что оказывает большую помощь в создании термостабильных нанокomпозиционных материалов.

В конце 20 века термораспад металлсодержащих соединений подробно изучался в связи с созданием научных основ метода их химического осаждения из паровой фазы. В работе [37] для получения нанодисперсных оксидов железа методом химического осаждения из паровой фазы в качестве металлсодержащих соединений использовали $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$. Были получены аморфные наночастицы диаметром до 10 нм путем разложения МСС в жидких средах, используя в качестве стабилизатора сурфактанты или полимеры. Результаты работы [38] двустадийного термолиза пентокарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в присутствии ПАВ показали, что размер и форма нанокристаллов сильно зависят от температуры разложения пентокарбонила железа, длины углеродной цепи, а также молярного соотношения ПАВ и прекурсора. К примеру, на первой стадии при температуре 100°C из карбонила железа и олеиновой кислоты образовался комплекс железоолеат. При повышении температуры до 300°C были получены первичные аморфные наночастицы размером 4-11 нм, которые по данным рентгенофазного анализа, после прогрева при 500°C , превращаются в кристаллизованные наночастицы железа.

Методом соосаждения [39] за счет электростатических взаимодействий полиэлектролитов в растворе был получен новый тип супрамолекулярных объектов с заданным количеством наночастиц. Такие агломераты имеют экстремально высокую площадь поверхности, варьирующуюся в пределах 140–160 $\text{m}^2/\text{г}$ и, следовательно, высокую адсорбционную способность. Также методом соосаждения были получены магнитные нанокomпозиционные материалы на основе гидрофобных биополимеров, таких как поли(α -оксипропионовая) кислота и ее сополимеры с гликолиевой кислотой, которые применяют в качестве имплантатов и противораковых средств [40]. Рассмотрен механизм взаимодействия магнитных наночастиц с олеиновой кислотой и влияние жирных кислот на размер и монодисперсность наночастиц в процессе соосаждения частиц магнетита *in situ*. Достоинством метода соосаждения является возможность получения и других наночастиц с комплексной структурой.

Методом разложения металлсодержащих соединений под действием ультразвука использовали соли карбоновых кислот, карбонилы металлов или их производные и другие металлоорганические соединения [41, 42]. Наночастицы кобальта [42] были получены путем разложения растворов карбонила железа, октакарбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в толуоле и $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ в декане в присутствии олеиновой кислоты под действием ультразвука. В целях сохранения высокой степени монодисперсности и для воспрепятствования агрегации к образующимся наночастицам добавляли натриевую соль *бис* (2-этилгексил)сульфоянтарной кислоты. В работе [42] для получения железосодержащих наночастиц использовали разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под действием ультразвука в среде поливинилпирролидона. Размеры синтезируемых наночастиц зависят от концентрации и природы поверхностно-активных соединений, присутствующих в растворе. Отсюда следует, что разложение металлсодержащих соединений под действием ультразвука является эффективным методом для получения наночастиц метастабильного строения в мягких условиях. Однако и этот метод не позволяет тонко регулировать размеры наночастиц.

Парофазное разложение металлоорганических соединений позволяет получать продукты практически любого химического состава в широком диапазоне варьирования размеров и концентрации легирующих элементов, позволяя получать существенное количество материала. Кроме того, этот метод, реализованный в поточном реакторе, позволяет получить один непрерывный процесс, включающий ввод реагентов, синтез и сбор продуктов. Этот метод позволяет относительно легко контролировать температуру, состав газовой фазы и время реакции.

Методом парофазного разложения синтезированы также наноразмерные частицы системы железо-углерод в атмосфере монооксида углерода [42]. НЧ были синтезированы путем пиролиза в проточном реакторе из пентакарбонила железа, используя в качестве источника углерод. Структура и фазовый состав исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурной спектроскопии. Средний размер наночастиц системы железо-углерод увеличивался от 15 до 70 нм при уменьшении времени реакции и увеличении температуры. В зависимости от температуры реактора и расхода монооксида углерода состав продуктов реакции менялся от нанокapsул, покрытых углеродом в виде сажи или графита до цементита или смеси этих фаз в различных соотношениях. Определено, что образование цементита в реакции может происходить за счет взаимодействия между поверхностью железа с монооксидом углерода.

Обратные мицеллы образуются при интенсивном перемешивании соединения с бифункциональной группой, неполярного растворителя с небольшим количеством воды [43]. В результате происходит самоорганизация, например, молекул ПАВ, содержащих в своем составе ионогенную гидрофильную и гидрофобную группы в сферические образования. Метод

синтеза НЧ в обратных мицеллах позволяет регулировать размеры и состав нанореакторов в определенных пределах, получать наночастицы с достаточно узким распределением частиц по размерам, строго дозировать количество металлсодержащих соединений в каждой мицелле, так как формирование наночастицы в обратной мицелле происходит без подвода вещества извне за счет монослоя сурфактанта на их поверхности. Наночастицы кобальта [44] были получены с помощью смешивания растворов соли кобальта и борогидрида натрия, имеющих одинаковые концентрации и размеры обратных мицелл. После их стандартной обработки получили металлические гранецентрированной кубической структурой наночастицы кобальта в изооктане размером 7.5 нм, распределение по размерам которых составляло 9,4%. Анализ экспериментальных данных [45] показал, что состав поверхности наночастиц сильно отличается от ядра и, что Ni / Co и Co / Ni композиции зависят от времени действия восстановителя. Металлы в окисленной форме в основном расположены на поверхности наночастиц, а ядро состоит из нуль-валентных атомов.

В органических растворителях многие блок-сополимеры существуют в виде обращенных мицелл, разделенных на микрофазы [46]. В полистирол-4-винилпиридине, полистиролакриловой кислоте и других блок-сополимерах полярному компоненту отводится роль ядра, находящегося внутри оболочки полистирола. В толуольных мицеллах таких сополимеров растворяются соли различных металлов, которые нерастворимы в толуоле. Катионы металлов с помощью образования ионных и ковалентных связей связываются с функциональными группами ядра мицелл. Структуру нанокомпозитов, а также форму наночастиц, полученных в растворах блок-сополимеров удается регулировать, изменяя соотношения блок-сополимера и мицеллярных параметров. С помощью этого метода можно увеличить степень однородности НЧ по размерам. Однако, синтезированные наночастицы не устойчивы, быстро агломерируются и скорость образования наночастиц относительно невелика, требуется значительный расход восстановителя, в реакционной системе могут присутствовать токсичные продукты реакции и избыток восстановителя.

В нанотехнологии метод «золь-гель» интересен и с успехом используется для получения наночастиц металлов, оксидов металлов и «сплавов». Это связано с возможностью образования при более низкой температуре, по сравнению с традиционными методами, нанокомпозитов высокой степени монодисперсности с заданными химическими свойствами. В работе [47] ионы Ni^{+2} и Fe^{+2} (соотношение $Ni^{+2}:Fe^{+2} = 3:1$) в силикагеле восстанавливались водородом при температуре 733-923 К и в результате образовались наночастицы «сплавов» состава Ni_3Fe размером 4-19 нм внутри матрицы силикагеля.

Структура нанокомпозитов, получаемых золь-гель синтезом посредством контролируемого гидролиза алкокси-производных Al, Zr, Si, Ti, и др. в присутствии органических полимеров, чаще всего поливинилпирролидона,

поли(*n*-бутилакрилат), полидиметилакриламид [9, 11, 13, 15], определяется межфазными взаимодействиями между полимерным и неорганическим компонентами. В работе [48] посредством золь-гель метода, изменяя условия синтеза, варьируя соотношения компонентов, заменяя пасту суспензией на основе золь-гель систем и условия термообработки было получено толсто пленочное покрытие сложнооксидных структур. Были синтезированы и стабилизированы золь-гель методом нанобиметаллические частицы, содержащие Au-Ag, Au-Pd, Au-Pt в жидких и твердых матрицах [49]. Органически модифицированные силикаты, которые выполняют роль стабилизатора и матрицы, использованы для получения очень стабильной дисперсии в виде золя, геля и монолита. При одновременном восстановлении металлов, в зависимости от их комбинации, получают наночастицы с поверхностью, обогащенной одним металлом, либо сплав. Синтезированные биметаллические частицы стабильны в течение нескольких месяцев и оказались хорошими электрокатализаторами.

На стадии полимеризации можно получать металлополимерные наноконпозиты полимеризацией винильных мономеров в ходе интенсивного механического диспергирования металлов. Введение в полимеризующую систему металлоорганических соединений приводит к разложению при температуре, близкой к температуре полимеризации. Здесь же происходит совместное γ -облучение прекурсора и мономера при комнатной температуре и полимеризация металлсодержащих мономеров. Методом микрокапсулирования наночастиц в полимерной оболочке, образованной *in situ*, были синтезированы наноконпозиты по пути – твердофазная полимеризация в сочетании с термическими превращениями металлсодержащих мономеров [50]. Толщина полимерной оболочки регулируется концентрационными соотношениями и условиями полимеризации. Основной сложностью на этом пути будет обеспечение седиментационной устойчивости в системах мономер-наночастица.

Одними из перспективных материалов с необычной архитектурой являются металлсодержащие наночастицы в пленках Ленгмюра-Блоджетт. В 1857 году Фарадеем был синтезирован стабильный коллоидный раствор наночастиц золота [51] в результате окислительно-восстановительной реакции в мономолекулярном слое на границе раздела двух фаз газ-жидкость, где одним из них является прекурсор, вторым – восстановитель. Идея данного подхода также была реализована в работах [52, 53], где отсутствует взаимодействие с твердотельными матрицами или подложками. Суть такого подхода для синтеза и самоорганизации наночастиц в предельно анизотропной двухфазной системе заключается в образовании монослоя Ленгмюра, включающего молекулы прекурсора или содержащие молекулы, участвующие в процессах образования и роста получаемых наночастиц, эффективно регулируя форму и размер частиц. Молекулы поверхностно-активных соединений, содержащихся в монослое, могут взаимодействовать с образующимися наночастицами. На процессы

образования и роста наночастиц при таком способе можно влиять путем изменения химического состава газовой или жидкой фазы, например, добавляя в систему соединения, взаимодействующие с наночастицами на поверхности жидкой фазы, а также путем воздействия физических факторов: различные виды излучений, электрические и магнитные поля и варьируя температуру. Этот подход может быть продемонстрирован на примере формирования самоорганизованных слоев из оксида титана (IV) [53]. Полученные кислотным гидролизом из хлорида титана (IV) ионные частицы оксида титана (IV) со средним размером 4 нм, организуются в послойные структуры на поверхности полимеров поли-4-стиролсульфоната натрия или полиаллиламинагидрохлорида.

Все большее внимание исследователей привлекают композиты на основе дендримеров, функциональность которых существенно расширяется при иммобилизации наночастиц металлов переходной группы [54]. Прежде всего, это нелинейные оптические свойства, магнитные свойства, удельная теплоемкость, поверхностная и каталитическая активность, антибактериальные свойства, температура плавления, которые зависят от размера и формы наночастиц.

Анализ работ по получению моно- и биметаллополимерных нанокомпозитов позволяет определить перспективность развития нанохимии. Исследователи постепенно перешли к получению и применению синтезированных наночастиц в самосборке на наноуровне – новом принципе синтеза инновационных наноматериалов. Разработанные многочисленные методы получения наночастиц позволяют регулировать размеры частиц, их форму и строение. Все методы по синтезу наночастиц по-своему уникальны и дают возможность получать множество различных наночастиц.

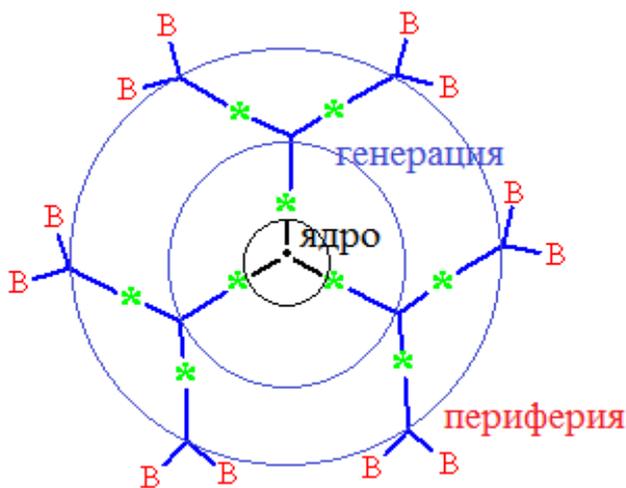
1.2 Дендримеры и металлдендритные наночастицы

1.2.1 Основные концепции и методы синтеза дендримеров

Химия дендримеров достаточно интенсивно развивается. Они широко используются для получения и стабилизации металлсодержащих наночастиц в качестве естественного нанореактора [9-11, 9-14, 24-29, 54-117]. Используя дендримеры можно создать новый материал, свойства которого будут взаимодополняться его компонентами. Целенаправленно изменяя периферию дендримеров можно влиять, например, на селективность катализируемых такими комплексами процессов.

В пятидесятые годы прошлого столетия Р. J. Flory была показана [54, 55] возможность образования полимеров нового направления, называемых сверхразветвленными из полифункциональных мономеров. F. Vogtle с сотрудниками [56] в 1978 году синтезировал полимеры совершенно нового строения, которые по своему строению схожи со строением кораллов или дерева, нервных клеток, кровеносных сосудов и снежинок. В последнее

двухдесятилетие активно развивается эта новая область химии высокомолекулярных соединений, называемых сверхразветвленными или каскадными. Синтетические макромолекулы, в которых ветвление имеет регулярный характер, называются дендримерами [56-58]. На рисунке 1 и 2 приведены основные параметры, определяющие строение и размер макромолекул дендримера.

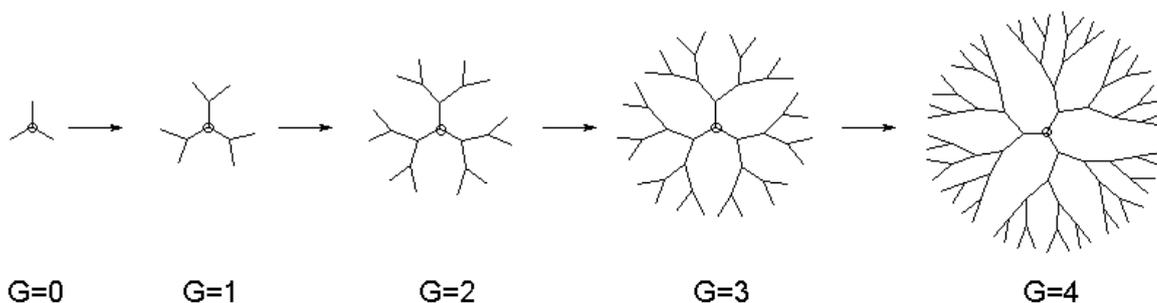


* – место соединения реагирующих групп

Рисунок 1 – Структура дендримера регулярного строения

Синтез высших поколений дендримеров достигается путем последовательного добавления метилакрилатного мономера по Михаэлю [59]. Полученный полимер имеет сильно разветвленную структуру, трехмерную и наноразмерную архитектуру с высокой функциональностью и очень низкой полидисперсностью. При этом его размер и форма могут быть заданы с высокой точностью при химическом синтезе.

Например, (рисунок 2) строение дендримера с $N_C = 3$ и $N_B = 2$.



N_C – индекс ветвления ядра, N_B – индекс ветвления звеньев,
 G – номер генерации

Рисунок 2 – Двумерные проекции дендримера

Молекула состоит из многофункционального ядра, которая определяется индексом ветвления ядра N_c , то есть число дендронов или кронов, растущих из ядра макромолекулы, N_B – индекс ветвления звеньев – число ветвей, образуемых каждой повторяющейся единицей, G – номер генерации и B – терминальные функциональные группы (периферия). При увеличении числа генерации дендримера число терминальных групп возрастает в геометрической прогрессии.

Наиболее широко изучены и получены наилучшие результаты для дендримеров на основе полиамидоамина и полипропиленимина. ПАМAM, ПИИ-ные дендримеры, показанные на рисунке 3, являются первыми синтезированными матрицами и стабилизаторами, которые имеют регулярные структуры, обладают химической универсальностью, содержат алкилдиаминное ядро, внутреннюю amino- и амидогруппы, а также терминальные группы, такие как amino-, гидроксил и полиэтиленгликоль (ПЭГ) или сахараиды [60- 64].

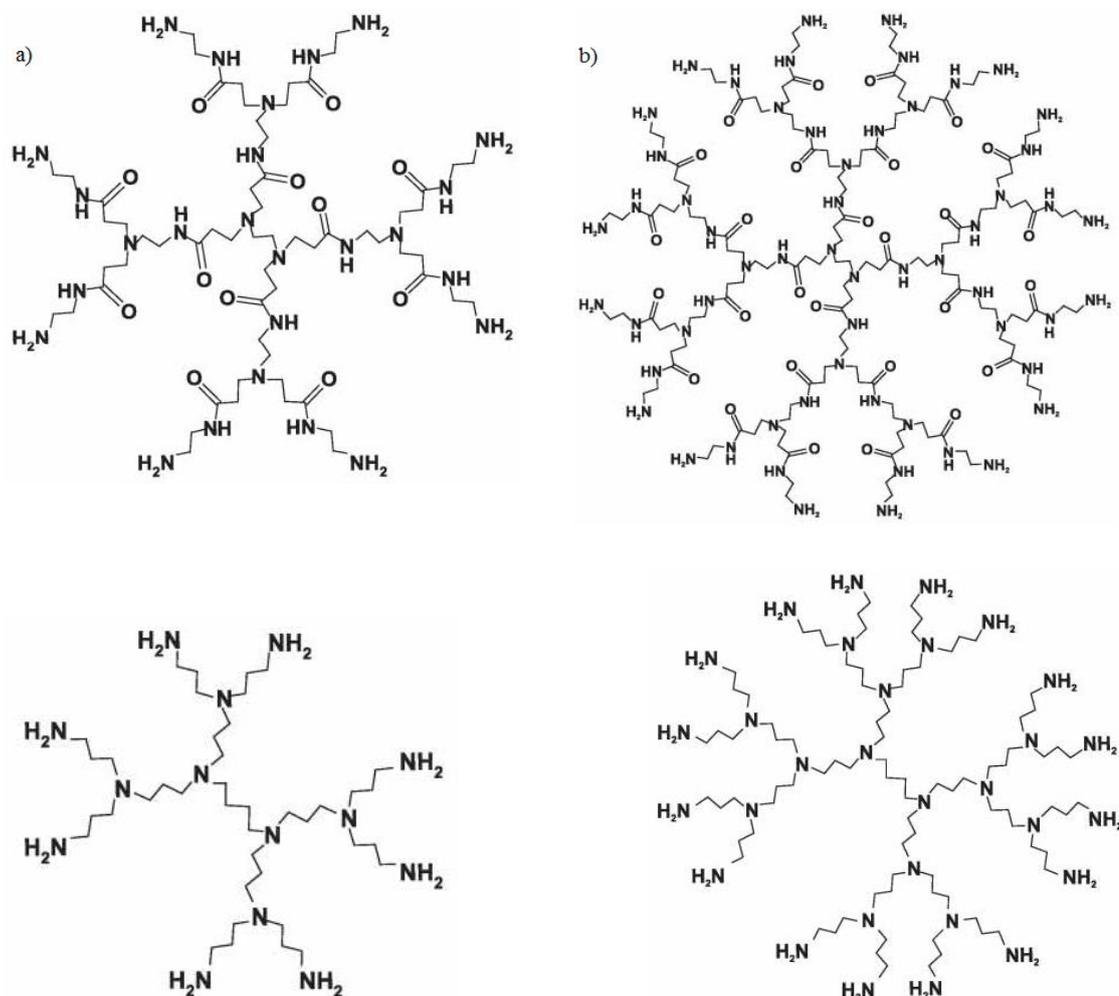


Рисунок 3 – Молекулярная структура дендримеров на основе ПАМAM и ПИИ первой (a) и второй (b) генерации [65]

У дендримеров есть несколько полезных потенциальных свойств. Во-первых, можно легко контролировать химический состав периферийных групп дендримеров [58] и это дает возможность крепления дендример-инкапсулированных наночастиц к опорам и для солубилизации их практически в любом растворителе [66-69]. Во-вторых, периферии дендримера можно использовать в качестве селективного молекулярного фильтра, тем самым обеспечивая селективность металлических катализаторов [70, 71]. В-третьих, дендример в некоторых случаях может дать возможность регулировать свойства продукта [68]. Один из недостатков многих дендримеров - ограниченная термостабильность, которой подвергаются retro-Michael при температурах свыше 100 °С. Также следует отметить, что из-за высокой стоимости дендримеры используются в промышленности ограниченно [72].

В середине 80-х годов прошлого столетия Newkome и Tomalia независимо друг от друга дополняли основные концепции дивергентного подхода к строительству серии полифункциональных макромолекулярных архитектур [73, 74]. Если Newkome опирался на амидирование для сборки полиолов, Tomalia сообщил о синтезировании целой серии дендримеров до 10-го поколения на основе ПАМАМ.

Регулярные дендримеры, макромолекулы которых обладают строго определенной молекулярной массой можно получить с помощью синтетических методов. Физико-химические свойства дендримеров зависят от химической природы концевых групп, находящихся на поверхности шарообразных молекул. На сегодняшний день получены дендримеры на основе полиамидов, простых и сложных полиэфиров, поликарбосиланов, полисилоксанов и полифениленов [75-77].

В пространственной внутримолекулярной полости полипропилениминного дендримера за счет разветвленной структуры молекулы образуют устойчивые комплексы с металлическими ионами меди, цинка и никеля [27, 64-71]. Основой дендример-темплатных нанокомпозитов является то, что внутри молекулы имеются большие поры, которые дают возможность использовать их в качестве нанореакторов. Синтезированный дендример имеет размер 4,5 – 6 нм, диаметр темплатно синтезированных в нанореакторе наночастиц меди варьируется в пределах 2- 4 нм. Наночастицы меди в дендримере на основе полиамидимина четвертой генерации стабильны в течение трех месяцев при комнатной температуре и без кислорода.

Возможность достижения получения дендримеров в высокофункциональной системе выполняется с одним главным условием: если в мономере содержится более двух функциональных групп, одна из которых А, а остальные В, и только реагирует А с В и образуется химическая связь А-В [54-59].

Процесс роста молекулы полностью контролируется, как показано на рисунке 4, если в исходном мономере взаимодействует только А с С, и

функциональная группа В на определенном этапе может быть трансформирована в С.

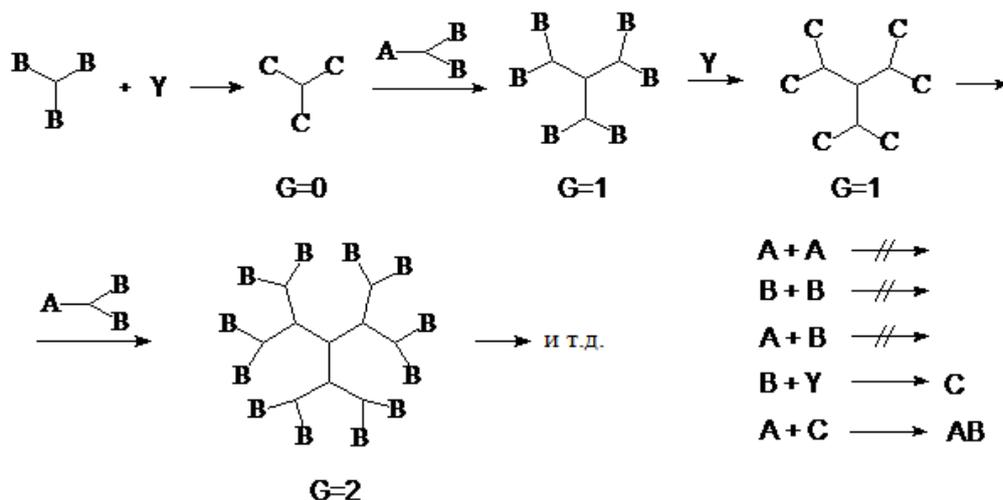
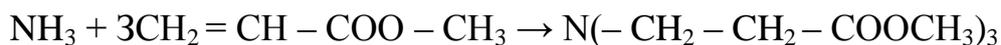


Рисунок 4 – Общая схема контролируемого синтеза дендримеров

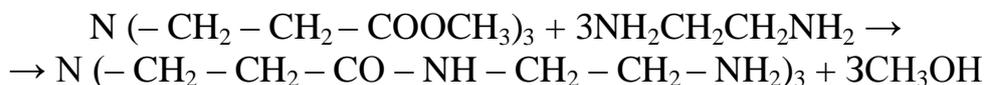
Схему процесса, показанную на рисунке 4, называют контролируемым синтезом дендримеров, поскольку продукт, полученный на каждой стадии, можно выделить в виде индивидуального соединения, у которого молекулярная масса и размеры строго определяются числом проведенных реакций, называемым номером генерации G. На любой стадии можно остановить процесс и получить дендример любой генерации с любыми функциональными группами на поверхности.

В работе [75-79] были получены дендримеры различного диаметра и порами разных генераций – 4, 6, 8 на основе полиамидамина, пришитые с аллиловым спиртом. Расстояние между соседними терминальными группами дендримеров различных генераций было рассчитано с использованием молекулярного моделирования и составляет в среднем 4.0, 2.2 и 1.2 нм для G4-ОН, G6-ОН и G8-ОН соответственно.

Для ядра макромолекулы Tomalia и его группа исследователей использовали аммиак, который количественно реагирует с метилакрилатом (А) по реакции Михаэля [59]:



К образовавшемуся соединению после очистки добавляется избыток диамина (В) при комнатной температуре, в результате образуется зародыш макромолекулы:



После последовательно повторяющихся операций получен дендример с молекулярной массой, примерно до $7 \cdot 10^5$.

На рисунке 5 показан синтез и двумерное представление структуры дендримеров четвертой генерации ПАМАМ с амино- (G4-NH₂) и гидроксил-концевыми (G4-OH) группами [69, 79].

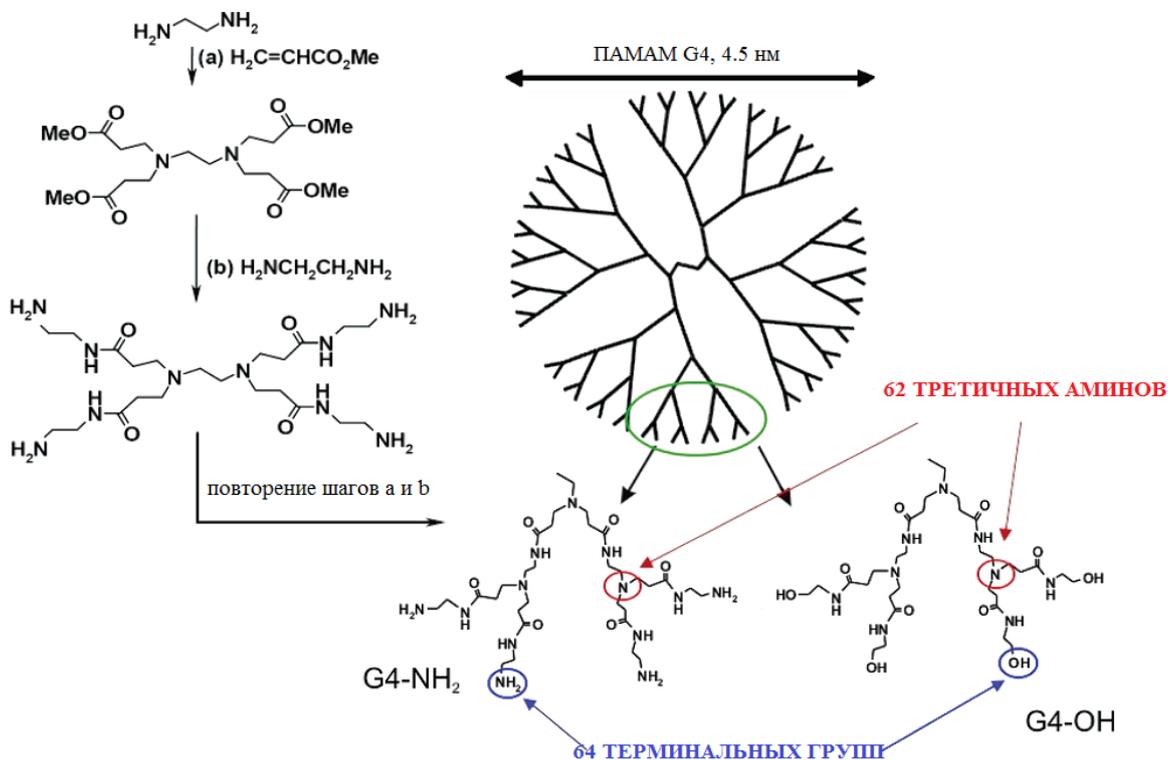


Рисунок 5 – Синтез и структуры ПАМАМ дендримеров четвертой генераций с амино – (G4-NH₂) и гидроксил-концевыми (G4-OH) группами [79]

Диаметр G4-NH₂ и G4-OH дендримеров составляют примерно 4,5 нм и содержат 62 третичных амина и 64 периферийных функциональных групп.

С помощью дендримерных катализаторов впервые экспериментально была исследована кинетика реакции восстановления нитратов в водном растворе, схематическое изображение синтеза которого приведено на рисунке 6. [80-85].

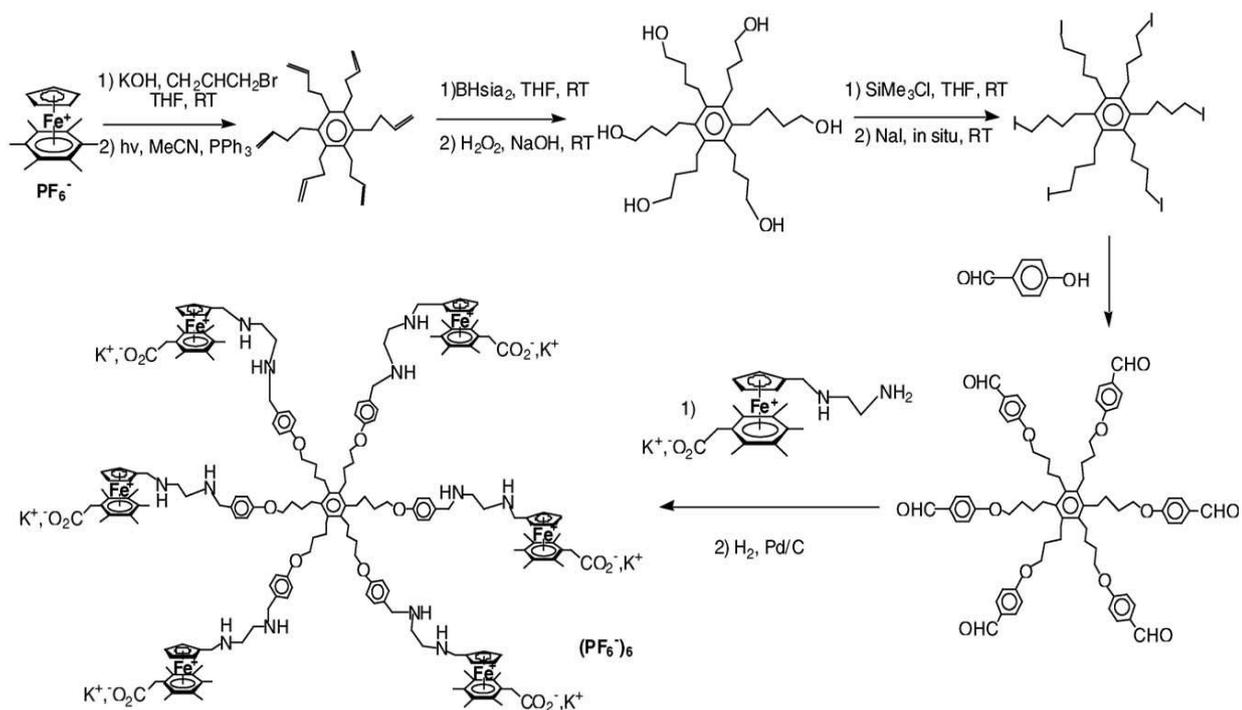


Рисунок 6 – Дизайн и синтез водорастворимых металлдендримеров [81]

Другие примеры поликонденсации такого типа приводят к образованию полностью ароматических, полиэфирных, металлоорганических и кремнийсодержащих гиперразветвленных систем [82-85]. В основном конечные продукты существенно более полидисперсны, чем продукты, полученные по контролируемому методу с идеальностью ветвления 50-75%. Схематическое изображение дендримеров порфиринов железа, где функцию ядра выполняет атом металла, имеющий вакантные орбитали, приведено на рисунке 7.

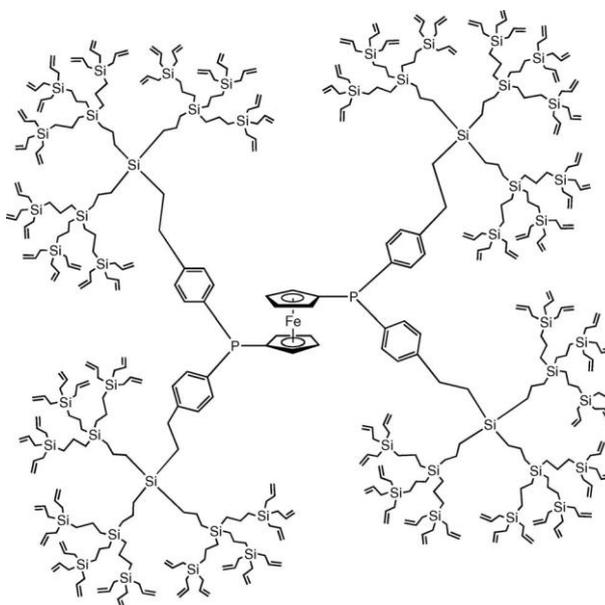


Рисунок 7 – Порфирин-центрированный дендример

Реакция получения поликарбосилановых дендримеров из тетрафункциональных мономеров показана в работе [88]. В данной реакции к исходному разветвляющему центру тетрааллилсилану присоединяют по реакции гидросилилирования метилдихлорсилан. С помощью реактива Гриньяра хлорсилильные группы впоследствии переводят в аллильные. Такую последовательность повторяют несколько раз до получения дендримера необходимой генерации. По этой дивергентной схеме были получены поликарбосилановые дендримеры четвертой генерации с концевыми аллильными и винильными группами.

За счет увеличения плотности упаковки в поверхностном слое молекулы дендримера реакционная активность концевых групп уменьшается, что приводит к саморегуляции. Дендримерная технология была использована, например, при синтезе таких систем, как синтез полипропилениминного дендримера [86, 87]. Таким образом, в соответствии со структурной формулой полипропилениминного дендримера, изображенного на рисунке 8, стерические затруднения в поверхностном слое приводят к формированию молекул шарообразных форм почти одинакового размера.

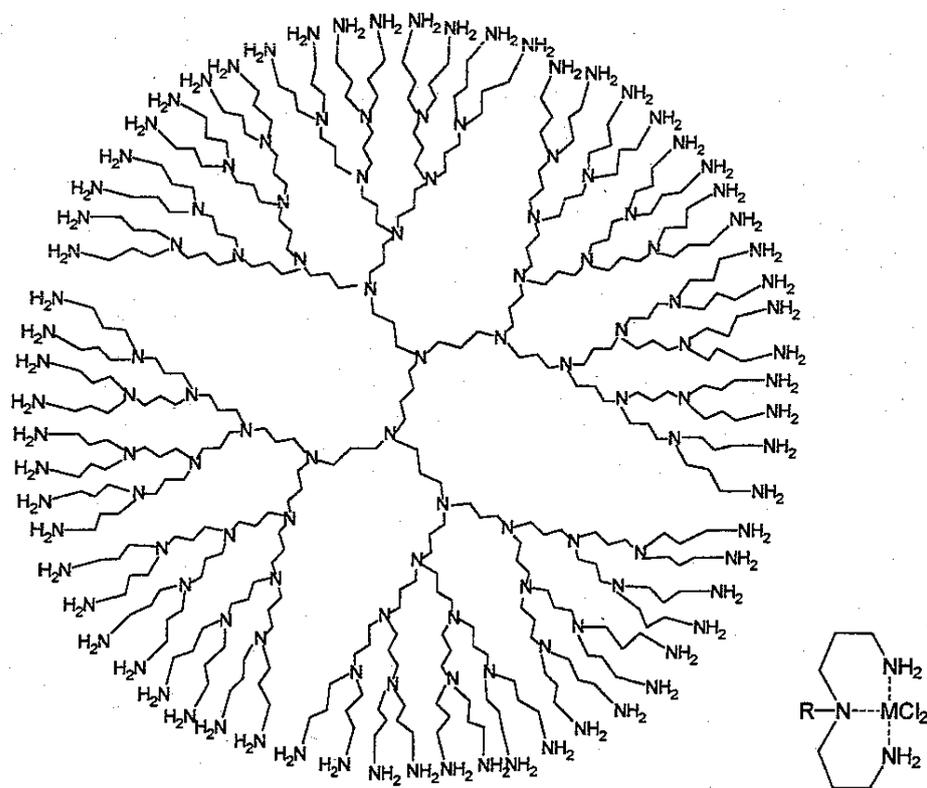


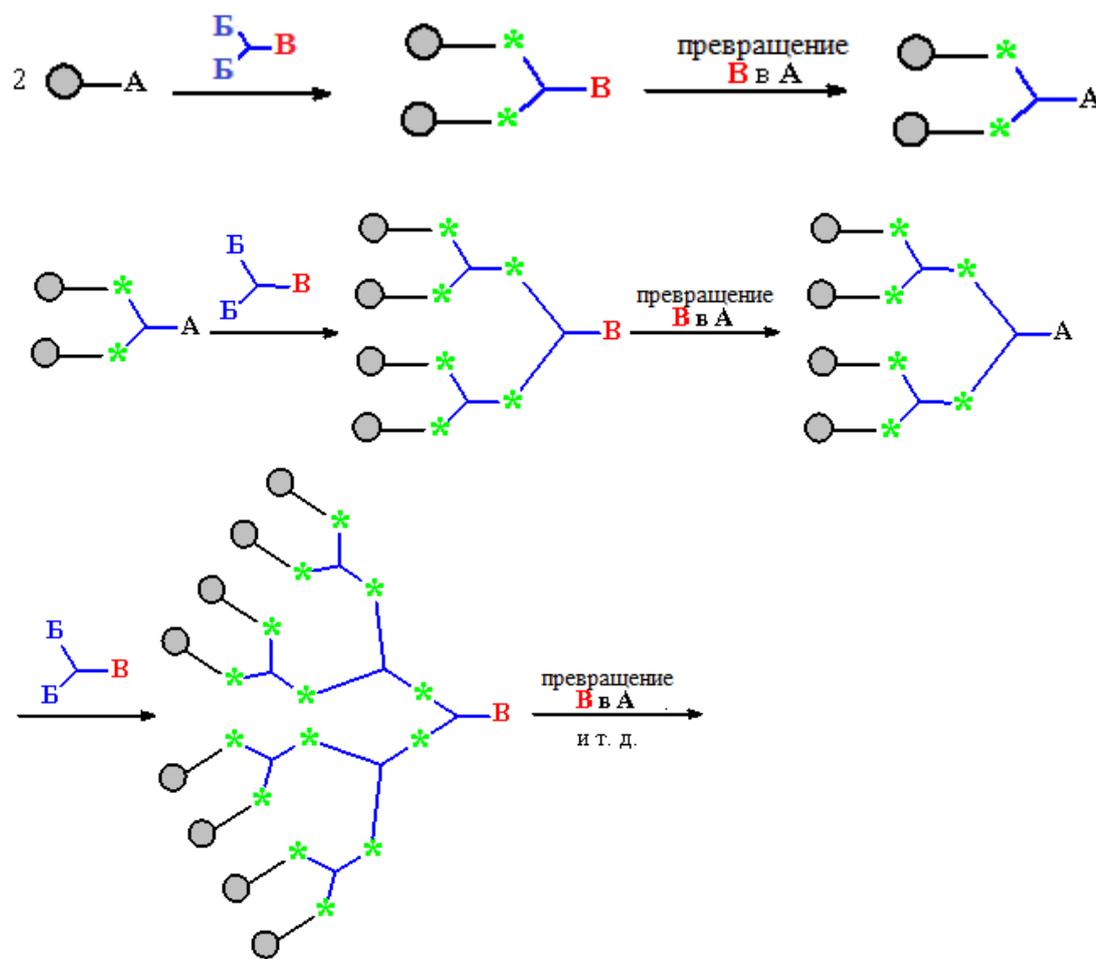
Рисунок 8 – Структурная формула полипропилениминного дендримера [85]

В дивергентном методе есть трудности по очистке продуктов от соединений неполного замещения функциональных поверхностных групп,

которое связано с очень малым различием молекулярных масс продуктов с полностью и неполностью прореагировавшими поверхностными группами.

Miller и Neenan [89] предложили конвергентный метод для преодоления указанного недостатка, где сборка молекулы происходит объединением малых фрагментов во все более крупные.

В конвергентном методе взаимодействие проводят так, чтобы количество реагентов А и В было эквимолекулярным, затем у получившегося соединения проводят превращение В в А, как показано на рисунке 9 [90]:



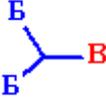
где  - реагент, содержащий одну группу А;  - реагент, содержащий две группы В и одну группу В

Рисунок 9 – Конвергентный метод синтеза дендримера

В соответствии с рисунком 9, за счет последовательного чередования двух указанных процедур происходит процесс увеличения размера молекулы.

Преимуществом конвергентного метода является то, что малое число реагирующих групп на каждой стадии приводит к минимальному числу

продуктов с неполностью прореагировавшими поверхностными группами и различия в молекулярной массе исходных, промежуточных и конечных продуктов велико в 1,5 – 2 раза, что позволяет легко выделить дендример в чистом виде. Молекулярная масса и размеры получаемого продукта определяются реакционной способностью образующихся промежуточных соединений и рядом кинетических факторов.

Физические свойства дендримеров, такие как конформация, вязкость и адсорбционность зависят от молекулярного заряда [91]. Некоторые характеристики, например, конфигурация, предельные размеры и молекулярная масса регулярных дендримеров могут быть предсказаны теоретически [92-95]. После 3–4 генераций ветвления дендримеры принимают близкую к сферической форму, так как рост ветвей макромолекулы во всех направлениях равновероятен. Образующиеся дендримеры содержат макромолекулы одинаковых молекулярных масс и размеров, то есть являются практически монодисперсными [93].

Теоретически были рассмотрены зависимость температуры стеклования от молекулярной массы и количество концевых групп дендритных молекул [95]. Отмечается, что температура стеклования дендритных полимеров зависит только от номера генерации дендритного ветвления, и, следовательно, только от молекулярной массы дендрона, но не от молекулярной массы всей молекулы. Также на температуру стеклования дендримеров оказывает наибольшее влияние количество и природа концевых групп. Это объясняется тем, что на определенной стадии конверсии доля концевых групп близится к постоянному достаточно наибольшему числу.

В таблице 1 приведены физические характеристики макромолекул полиамидаминного дендримера [79, 94].

Таблица 1 – Физическая характеристика ПАМАМ дендримера

Генерация	Количество поверхностных групп	Количество трет. аминных групп	Молекулярная масса	Диаметр, нм
0	4	2	517	1,4
1	8	6	1,430	1,9
2	16	14	3,256	2,6
3	32	30	6,909	3,6
4	64	62	14,215	4,4
5	128	126	28,826	5,7
6	256	254	58,048	7,2
7	512	510	116,493	8,8
8	1024	1022	233,383	9,8
9	2048	2046	467,162	11,4
10	4096	4094	934,720	13,5

Таблица 1 показывает, что физические характеристики ПАМАМ дендримеров являются функцией генерации. Например, диаметр дендримеров увеличивается приблизительно линейно с генерацией, в то время число функциональных групп на периферии увеличивается по геометрической прогрессии. Важным следствием этого является то, что расстояние между функциональными группами на поверхности дендримера, и, следовательно, гибкость периферийных групп уменьшается с числом генерации. Например, аминогруппы на поверхности от Gen4, Gen6 и Gen8 ПАМАМ дендримеров занимают площадь 4.0, 2.2 и 1.2 нм² соответственно [79]. Это иллюстрирует важность этого свойства дендримеров, показав, что расстояние периферийных групп может быть использовано для регулирования доступом малых молекул для инкапсулированных катализаторов. К другим важным свойствам аминифункционализированных дендримеров относится относительная основность интерьера третичных и первичных аминов на поверхности дендримеров. В частности, периферийные амины являются основной, чем в интерьере (рКа= 9,23 и 6,30 соответственно). Это дает возможность выборочно протонировать только периферийные амины, которые могут быть важны для синтеза амино-концевых дендример-инкапсулированных наночастиц.

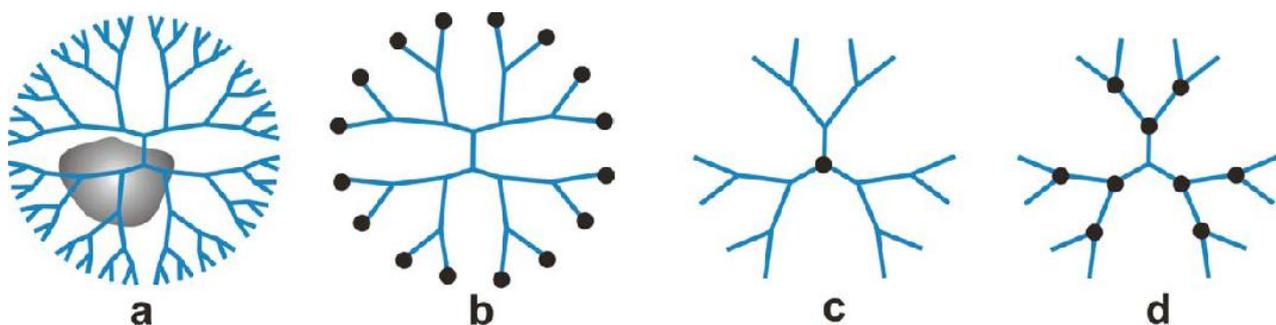
На сегодняшний день конвергентными и дивергентными схемами были синтезированы ароматические полиэфирные, карбосилановые, карборанильные, карбосилоксановые, карбоцепные, краун-эфирные, полиамидные, феноксильные, фениленовые, фосфиновые, фосфониевые, металлсодержащие и др. дендримеры [82, 96]. Все больше возрастает интерес к разработке новых методов синтеза этих уникальных материалов в плане структуры и состава, которым предсказывают большое будущее. Масштабы использования и возможность синтеза новых наноконструктов на основе дендримеров расширяются в связи с высокой степенью функциональности, дающей объективную потенциальность для превращения макромолекул, возможность модификации поверхности макромолекул, которые могут придать им новые свойства и обнаружение в них пор и каналов, позволяющее использовать их для иммобилизации и капсулирования низкомолекулярных молекул. Несомненно, области применения наноконструктов с использованием дендримеров будут определяться перспективами применения менее затратных методов синтеза.

1.2.2 Последние достижения дендритного катализа

Среди возможных применений дендримеров, именно катализ может быть наиболее перспективным. Используя дендримеры можно регулировать размер, структуру и местоположение каталитически активных центров [79, 89, 97-110] и, поэтому у дендримеров есть большой потенциал объединить преимущества гетерогенных и гомогенных катализаторов [76]. Особенностью применения дендримеров для синтеза каталитических активных наночастиц является, во-первых, то, что наночастицы имеют довольно однородный состав и структуру; во-вторых, наночастицы инкапсулированы в дендримерах, поэтому не

агломеруются в течение каталитических реакций; в-третьих, наночастицы в основном сохраняют сферический эффект, и следовательно существенная часть их поверхности неpassивирована и доступна для участия в каталитических реакциях; в-четвертых, ветви дендримера могут быть использованы в качестве селективных ворот, для контроля доступа малых субстратов; в-пятых, дендример-инкапсулированные наночастицы могут быть легко рециркулированы.

Изучено огромное количество каталитических реакций с участием металлдендримерных композитных материалов, например, гидрирования, метатезис олефинов, Мизороки-Хек реакция, Сузуки-Мияура реакция, алкилирования и окисления [75, 76, 79, 109-111]. Свойства катализаторов на основе дендримера такие, как избирательность, активность, стабильность, растворимость зависят от места и природы металла. На рисунке 10 приведены наиболее распространенные виды металлдендримеров [75, 89, 110].



а – дендример-инкапсулированные наночастицы металлов; б – металл ионами или комплексами периферии измененный дендример; в – дендример с ядром металла д – металлдендример координационного центра

Рисунок 10 – Основные виды металлсодержащих дендримеров [110]

В 1991-1992 году van Leeuwen запатентовал процесс катализа CO / алкен полимеризации [111, 112]. Это исследование включало сравнение мононуклеарных и дендритных гексафосфин-палладиевых катализаторов. В то время, когда моно-палладиевый катализатор давал 50% побочных продуктов, дендритный катализатор дает 3%. В 1993 году Brunner [113] сообщил о своих первых «dendrzymes», то есть дендритных катализаторах переходных металлов, в которых лиганды построены дендронными ветвями и оптически активными группами. Этого можно было и ожидать, что энантиоселективная реакция будет проходить точно так же, как в ферментах. В 1994 году группы van Leeuwen и van Koten исследовали дендритные диаминоарил-Ni (II) катализаторы в реакциях Kharash, добавив тетрахлорметан к метилакрилату [114]. Пример классических дендример-катализаторов, в которых никелевые

группы расположены на периферии дендримера, опубликованные ими, представлен на рисунке 11.

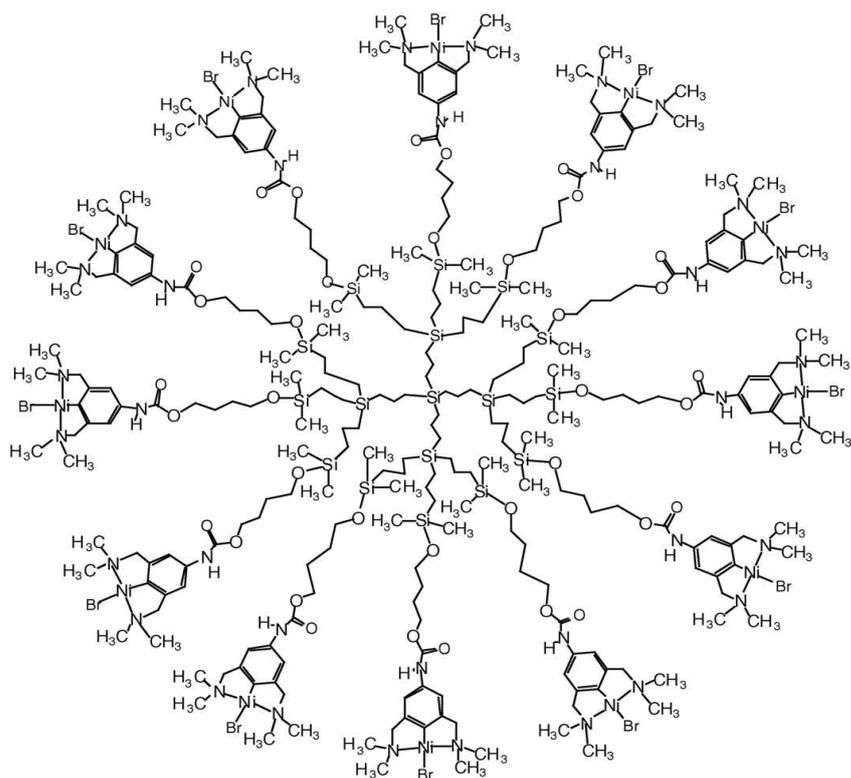


Рисунок 11 – Никельсодержащий дендример-катализатор [114, 115]

В соответствии с рисунком 11, эффективность в реакции Kharash, идущая с добавлением полигалогена по двойной $C=C$ связи, заключается в значительном уменьшении металлдендритных катализаторов по сравнению с монометаллическими.

Следующим важным шагом в металлдендримерных исследованиях был доклад Reetz в 1997 году [116], он проводил реакцию Мизороки-Хека между бромбензолом и стиролом, где в качестве катализатора применен модифицированный $N(CH_2PR_2)_2$ группами полипропилениминный дендример с Pd комплексами. Он в исследованиях показал положительные дендритные эффекты: 98 % катализатора восстановлены, это отражается в активности и селективности палладиевых катализаторов; количество оборота катализатора в три раза выше, чем монометаллического катализатора.

Дендример-инкапсулированные наночастицы были впервые исследованы Crooks и его сотрудниками в 1998 году [117]. Эти нанокомпозитные материалы синтезируются комплексобразованием ионов металлов внутри дендримера, затем восстановлением композитов до получения нульвалентных дендример-инкапсулированных наночастиц.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) широко используется для изучения размеров наночастиц металлов и

распределения по размеру наночастиц. Результаты [27, 66-71, 79, 98, 117] ПЭМВР показывает, что полученные DEN в разных работах имеют размер в диапазоне 1-4 нм. Размер наночастиц можно регулировать изменением соотношения дендримера и металлоионного коэффициента. Например, в работе [110] показали, что независимо от генерации дендримеров (Gen-ОН дендримеры, где $n = 4, 6, 8$) при соотношении дендример/ $\text{PdCl}_4^{2-} = 1/40$ получены наночастицы палладия размером $1,7 \pm 0,2$ нм.

Кроме того, если внешние терминальные группы дендримера обеспечивают крепление со многими функциональными группами или металлами ионами, тогда как внутренний интерьер, а так же полости вокруг координационного ядра позволяют получать различные возможные модификации, например, для инкапсуляции как металлами ионами, также как с небольшими органическими фрагментами.

Одними из первых синтезированных дендример-инкапсулированных наночастиц являются наночастицы меди различного вида [117]. Первый этап синтеза включает в себя комплексообразование ионов металлов с третичной аминогруппой дендримера. Во втором этапе на комплекс дендример-ион металла при интенсивном перемешивании добавляется избыточное количество восстанавливающего реагента. По этой процедуре проводился синтез дендример-инкапсулированных наночастиц палладия и платины на основе ПАМАМ и ПИИ [65, 82, 86, 96, 110] с использованием растворов солей K_2PdCl_4 и K_2PtCl_4 , соответственно. Инкапсуляция ионов металлов в дендримерах основана на образовании ковалентной связи, электростатического взаимодействия, комплексообразования или их комбинации. Ионы металлов могут образовывать комплексы в интерьере дендримеров с функциональной периферией исключительно с некомплексообразующими группами, например, гидроксильной группой, а также путем изменения рН раствора, протонируя выборочно терминальные амино- или карбоксильные группы.

В 90-е годы прошлого века многие исследовательские группы также определили, что третичные амины и функциональные внешние группы полиамидаминного и полипропилениминного дендримеров образуют комплекс с ионами металлов, такими, как Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} [70, 118-121]. В общем виде схему синтеза дендример-инкапсулированных наночастиц металлов можно изобразить, так, как показано на рисунке 12.

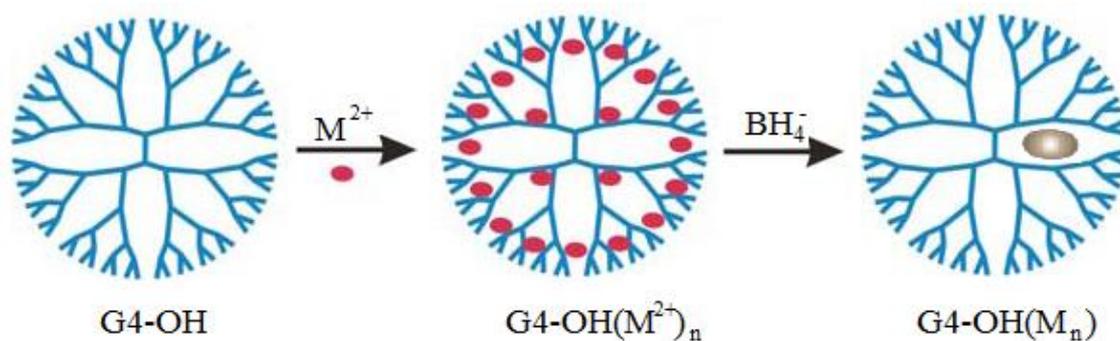


Рисунок 12– Схематическое изображение синтеза дендример-инкапсулированных наночастиц металла

Реакции протекают обычно в водных растворах, однако в случае с ПАМАМ дендримерами, имеющими некоМПлексообразующие периферические функциональные группы [122], а также другими различными дендримерами [123] широко использовали органические растворители.

В работе [124] дается обзор роли палладий-дендритных нанокомпозитов в катализе, как растворимых макромолекул, отделяемых методом наночелющения; лигандов-модификаторов, которые могут создавать наносреду для металлов катализаторов; подложки молекулярных катализаторов, которые пропорционально и более однородно поддерживают каталитические участки; прекурсоров для синтеза моно- и биметаллических наночастиц с контролируемым размером и узким распределением по размерам. Были протестированы дендритные катализаторы ПАМАМ-С6 и ПАМАМ-С12, структурные формулы которых изображены на рисунке 13.

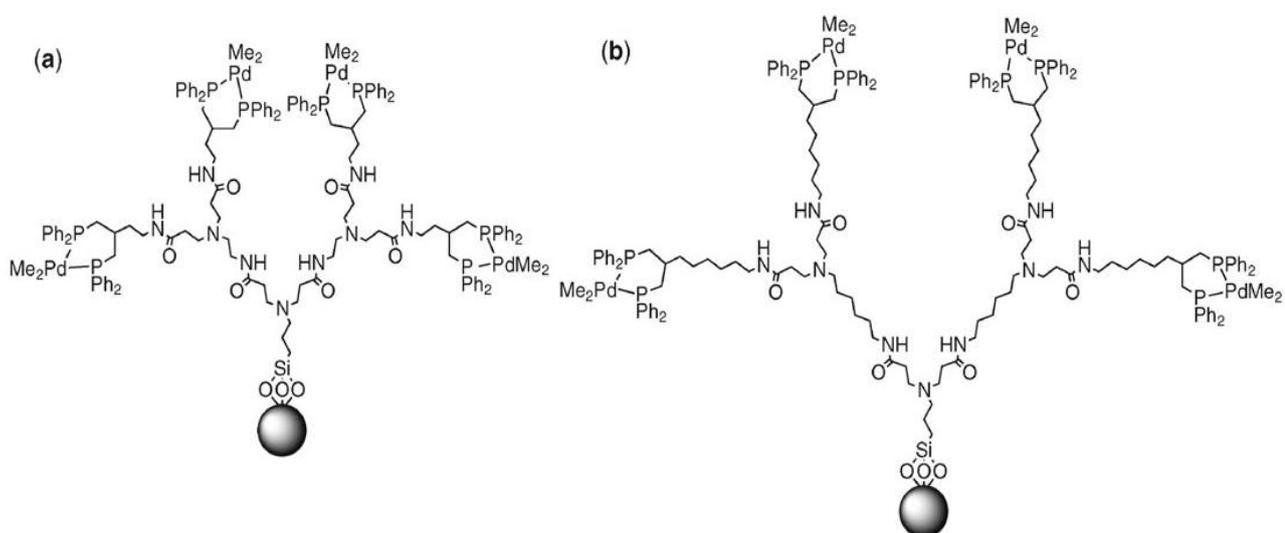


Рисунок 13 –ПАМАМ Pd дендримеры 2-ой генерации на силикагеле (а); аналог ПАМАМ-С6 (b) [124]

Каталитическая активность дендример-инкапсулированных наночастиц металлов связана и с плотностью функциональных групп на периферии дендримера, которая сама по себе является функцией генерации дендримеров. С числом увеличения генерации дендримеров меняются их пористость и диаметр [110, 125]. Этот принцип иллюстрируется на рисунке 14 и подтверждается результатами, приведенными в таблице 1: чем меньше размер субстрата, тем легче он проникает в дендример низкой генерации по сравнению с большими размерами субстратов и дендримеров высокой генерации. Соответственно, этим и объясняется, что в среднем в единицу времени будет больше столкновений между меньшим субстратом и катализатором в дендримере низкой генерации.

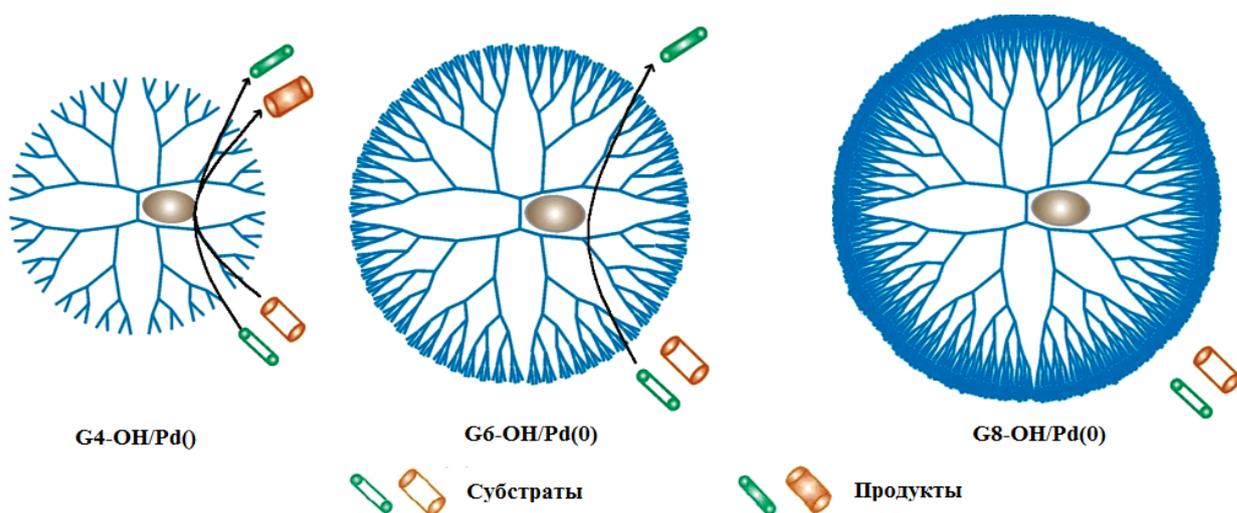


Рисунок 14 – Схематическое изображение катализа дендример-инкапсулированных наночастиц палладия различной генерации [110]

ПАМАМ дендримеры четвертой генерации G4-ОН(Pd40) эффективно применяли для каталитических реакций гидрирования как линейных, так и разветвленных олефинов в водном растворе [126]. Дендример-инкапсулированные наночастицы палладия использовали для катализа реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура между арилборной кислотой и арилгалогенидами [127]. В исследовании были использованы ПАМАМ-ОН дендримеры 2-4 генерации в качестве стабилизаторов для Pd наночастиц, чтобы определить влияние генерации дендримеров на каталитическую активность наночастицы для реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура. Было установлено, что дендримеры второй генерации не обеспечивают эффективную защиту, в то время как дендримеры 3 и 4 генерации оказались хорошими стабилизаторами. Палладий в дендримере на основе ПАМАМ-ОН четвертой генерации является лучшим катализатором, так как дендример стабилизирует металлические наночастицы, предотвращая их агломерацию, но не в полной мере пассивирует

поверхность металла и реагенты имеют доступ к инкапсулированным наночастицам. Таким образом, в этой исследовании более эффективным для связи фенилборной кислоты и йодбензола является дендример G4-OH(Pd10).

В работе [128] впервые исследовано в двухфазной системе Вакер-окисление непредельных соединений в присутствии палладиево-медных катализаторов с использованием в качестве макролигандов нитрилсодержащих дендримеров. Установлено, что использование полученных нанокомпозитов в качестве катализаторов существенно повышает селективность образования целевого продукта – метилкетона. Авторы особо отмечают, что полученные катализаторы могут быть полностью отделены от продуктов реакции и использованы повторно без дополнительной регенерации. При этом снижения каталитической активности практически не наблюдали.

Значительные исследовательские работы были посвящены повышению эффективности и селективности Pd-катализируемой реакции Хека. Из-за высокой стоимости палладия, исследователи также заинтересованы в использовании в качестве катализатора гораздо дешевле переходных металлов [129]. Среди недорогих переходных металлов, наиболее перспективным для замены Pd является Ni. Возможность использования никеля в реакции Хека исследована при использовании метода теории плотности. Было установлено, что механизм реакции Хека, катализируемой Ni и Pd, очень похожи друг на друга. Тем не менее, окислительное присоединение олефинов происходит с меньшей энергией в системе Ni, чем в системе Pd. Кроме того, регенерации катализатора из-за удаления НХ значительно труднее достичь в системе Ni, чем с системой Pd. Поэтому для катализа Ni необходимо использовать либо очень сильное основание, или для удаления НХ от Ni комплекса должны быть разработаны восстановительные пути. По сравнению с системой Pd, окислительное присоединение алкенил- или арилхлорида протекает гораздо труднее, чем окислительное присоединение алкенил- или арилыодида в Ni системе. Таким образом, в Ni-катализируемой реакции Хека могут быть относительно легче применены алкенил- или арилхлориды.

Сочетание прекурсоров $Ni(acac)_2$ и N-гетероциклических карбенов является высокоэффективным катализатором системы арилыодидов и бромидов с акрилатами в реакции Хека. Реакция протекает без восстановителей и с высоким выходом транс-продуктов [130].

Синтетические методы, катализируемые наночастицами переходных металлов в дендримерах, отличаются высокими скоростями реакций и высокой селективностью. В реакциях выделяется малое количество побочных продуктов, наночастицы легко выделяются и очищаются от продуктов. Однако использование дендримеров в качестве стабилизаторов для получения наночастиц сравнительно неэкономично из-за сложности экспериментальных методик.

1.3 Каталитические свойства моно- и биметаллических наночастиц палладия

В последние десятилетия соединения палладия играют важную роль в области органического синтеза (рис. 15). Они способны катализировать процесс образования новой связи углерод-углерод и углерод-гетероатом с разнообразными функциональными группами, обеспечивая мягкие и селективные методы получения ценных химических веществ [92, 131-136].

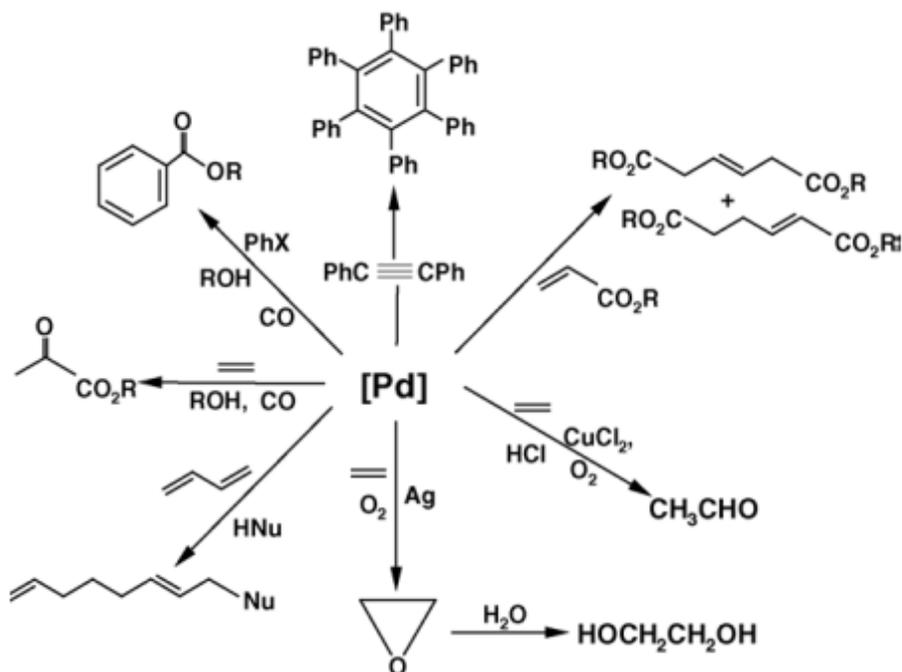


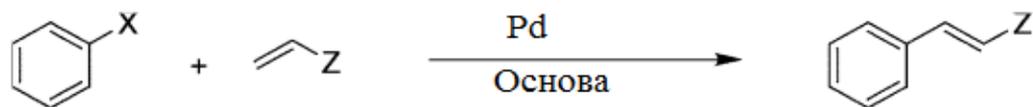
Рисунок 15– Использование палладия в органическом синтезе [136]

Преимущества использования палладия в качестве катализатора состоят в следующем [137]:

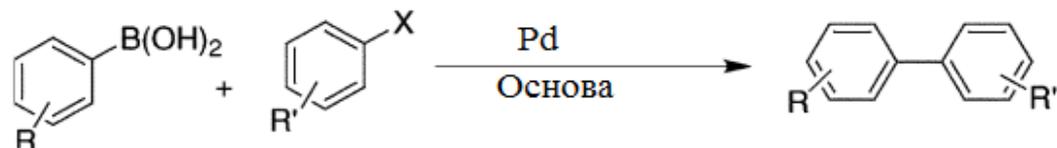
- существование нескольких устойчивых степеней окисления и возможность легкого протекания окислительного присоединения и восстановительного элиминирования;
- толерантность к функциональным группам в субстратах;
- низкая чувствительность органических соединений палладия к воздуху и влаге;
- низкая токсичность;
- экономичность по сравнению с родием, иридием и платиной.

В настоящее время известны и широко применяются катализируемые палладием реакции, такие как Сузуки-Мияура (борорганические соединения), Мизороки-Хека (олефины), Негиши (органические соединения цинка, алюминия и циркония), Кумады (магнийорганические соединения), Стилле (оловоорганические соединения), Соногаширы (терминальные ацетилены), Хийамы (кремнийорганические соединения), Бухвальда-Хартвига (спирты, тиолы, амины) и др. [138-143].

Реакция Мизороки-Хека:



Реакция Сузуки-Мияура:



Реакция Кумада:



Реакция Негиши:



Реакция Стилле:



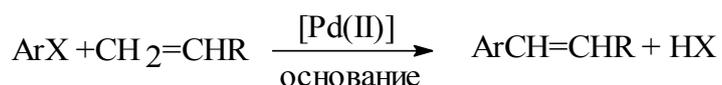
И.П. Белецкая с соавторами исследовали безлигандный палладий, катализирующий реакцию кросс-сочетания Сузуки-Мияура между йодбензолом и фенилборной кислотой в воде, используя в качестве прекурсора ацетат палладия [143]. Позже были проведены и другие исследования в сопоставимых условиях: Reetz с соавторами [144] показал реакцию Сузуки-Мияура йодбензола и бромбензола, используя в качестве катализаторов наночастицы палладия, стабилизированные в трет-бутиламмониях и биметаллических наночастицах Pd-Ni; Leadbeater и Marco [145] впервые в микроволновых условиях проводили реакцию Сузуки-Мияура, трудно катализируемые арилхлоридами.

Авторы работ [146] сравнивают устойчивость и каталитическую активность наночастиц палладия, стабилизированных в дендримере на основе ПАМAM-ОН четвертой генерации с ранее изученными Pd наночастицами ПВП в реакции Сузуки-Мияура между фенилборной кислотой и йодбензолом. Если после первого цикла реакции с ПВП средний размер наночастиц увеличивается на 38 %, тогда как с дендримерами ПАМAM на 54 %. Во втором цикле с ПВП средний размер наночастиц уменьшается на 24 %, в то время как с дендримерами ПАМAM продолжает увеличиваться на 35 %. Механизм реакции включает адсорбцию фенилборной кислоты на поверхности наночастиц, которые после этого вступают в реакцию с йодбензолом в растворе. Сильная инкапсуляция Pd наночастиц дендримером на основе ПАМAM-ОН четвертой генерации оказывает влияние на скорость превращения наночастиц, что приводит к избытку концентрации металла в растворе. Исследовали влияние

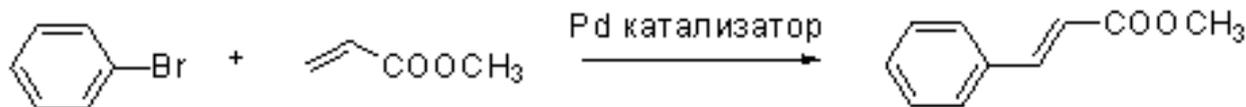
отдельных реагентов на стабильность Pd наночастиц. Было установлено, что увеличение роста размеров наночастиц происходит при кипячении в присутствии только растворителя, ацетата натрия или йодбензола.

Таким образом, реакция кросс-сочетания по Сузуки-Мияура является одним из наиболее эффективных методов образования новой связи углерод-углерод и интенсивно применяется в синтезе огромного количества органических веществ. Как уже выше сказано, поиск ведется как по созданию новых высокоэффективных каталитических систем, так и использованию новых классов неорганических и органических веществ.

Одной из наиболее важных палладий катализируемых реакций в органической химии является реакция Мизороки-Хека. Каталитическая реакция Мизороки-Хека обладает огромным синтетическим потенциалом. В данной реакции, разработанной Мизороки (1971) [147] и Хека (1972) [148] винильный атом водорода замещается на винильную, бензильную или арильную группу:



Классическим условием проведения реакции Мизороки-Хека является использование комплексов Pd (0), полученные *in situ* из солей Pd(II). Восстановление может быть осуществлено при восстановлении Pd (II) алкеном или фосфином, что зачастую приводит к индукционному периоду.



На рисунке 16 показан механизм реакции Мизороки-Хека на примере взаимодействия фенилбромида с метилакрилатом. Классическое условие проведения реакции Мизороки-Хека [149]: окислительное присоединение (1) RX к Pd (0) дает транс-RPdL₂X. Для того, чтобы избежать быстрого распада промежуточного продукта, должны быть применены по пути β-элиминирования RX арил, бензил или винилгалогенид. После внедрения (2) олефина по связи Pd-C, происходит β-элиминирование (3) с образованием замещенного олефина. На следующей стадии происходит регенерация PdL₂ катализатора (4) по реакции с Et₃N, которая идет в стехиометрических количествах.

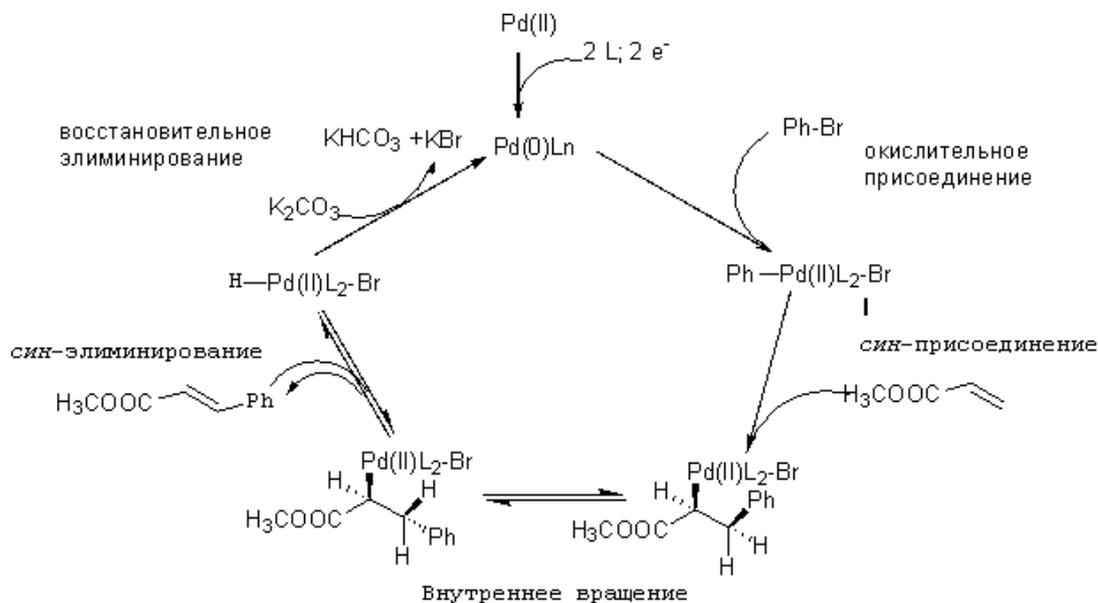


Рисунок 16 – Каталитический цикл реакции Мизороки-Хека

Например, палладий фосфиновые катализаторы, содержащие заместитель бензоат, были связаны ионной связью с аммиачными группами пропиленимидоиминным дендримером в реакции Хека между акрилатом и йодбензолом при 100 °С в толуоле (рисунок 17) [154].

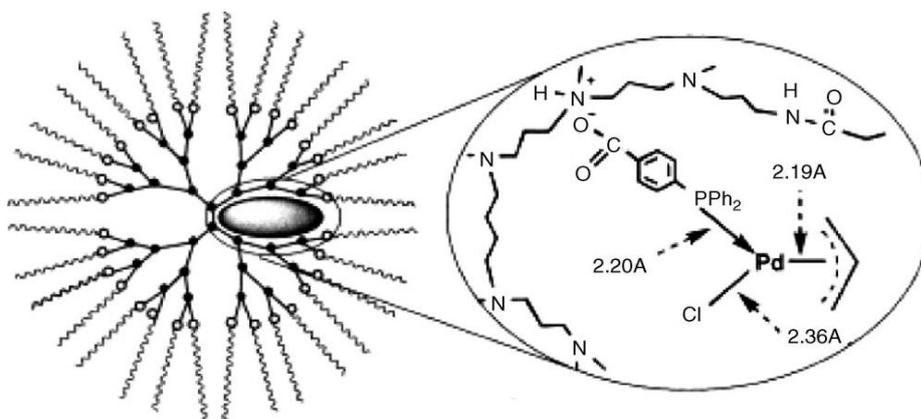


Рисунок 17 – Дендример-инкапсулированный палладий комплекс (Kaneda) для реакции Мизороки-Хека [154]

В последнее время уделяется большое внимание развитию и совершенствованию реакции Мизороки-Хека, что связано с химическими и экономическими причинами [150]. С промышленной точки зрения многие фосфины являются токсичными, а также дорогими.

Точная природа каталитической активности палладия в фосфин-свободной системе не известна и одна из проблем, возникающая при переходе от классических условий к фосфин-свободной является потеря каталитической

активности при осаждении Pd (0) в виде черного Pd. Тем не менее, Reetz и его сотрудники [151] изучили образование кластеров Pd в высоко активной фосфин свободной каталитической системе, Crooks и Yeung [68] продемонстрировали катализ в реакциях Мизороки-Хека с комплексом Pd (0) модифицированного дендримером на основе ПИИ, хоть и с низким выходом.

Процесс формирования нанокмполитов заключается в восстановлении соединений переходных металлов в растворах полимеров. Первый легкий и мягкий метод синтеза НЧ Pd с применением ПЭГ при 80 ° С и 120 ° С был описан в работе [135], без применения других восстановителей. Результаты РСА и ПЭМ анализов показывают, что восстановлением ПЭГ в мягких условиях не только были сформированы наноразмерные частицы палладия, но и стабилизированы, обеспечивая защиту наночастиц палладия, без поверхностной дезактивации. Концентрация прекурсора играет ключевую роль в развитии роста наночастиц палладия. Восстановление ионов Pd²⁺ в нанопалладий было чувствительно к длине цепи полимера. ПЭГ с большей длиной цепи более благоприятно влияет на формирование наночастиц палладия. Однако было установлено, что наночастицы палладия, синтезированные в ПЭГ с молекулярной массой 2000, обладают лучшей реакционной способностью в реакциях Мизороки-Хека. Свежеприготовленные наночастицы палладия оказались весьма стабильными и легко перерабатываемыми в несколько раз без существенной потери реакционной способности.

В работе [152] исследованы возможности использования Pd (0) дендритных комплексов на основе ПАМAM в качестве катализатора для реакции Мизороки-Хека с целью изучения механизма на примере реакции акриловой кислоты с арилгалогенами. Обычно реакции Мизороки-Хека проводятся в пределах концентраций от 1 до 10 моль % палладия и лиганда фосфинами. В фосфин в свободных условиях в виде Pd60[G4 ПАМAM-ОН] применена всего 0,025 моль % концентрация палладия.

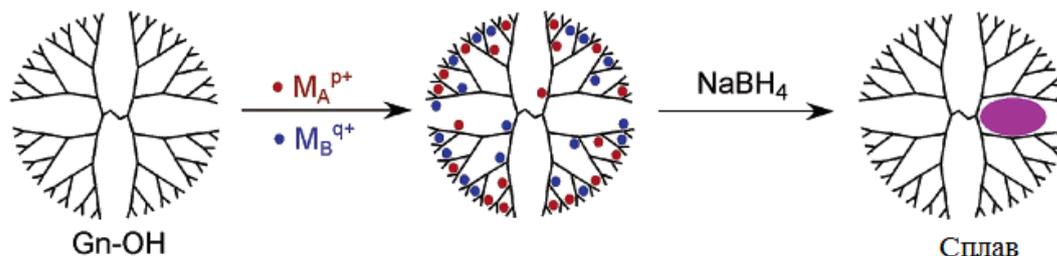
В работе [153] исследовали реакцию полимеризации 1,8-диаминонафталина, применяя в качестве окислителя ацетат палладия. Микрофотографии, сделанные с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что частицы палладия рассеяны в полимерной матрице со средним диаметром 2,5 нм. Металлполимерные композиты протестировали в реакции Мизороки-Хека между йод-, бромбензолом и различными производными алкена. Выход замещенных алкенов доказал эффективность композиционного материала в качестве катализатора в реакции кросс-сочетания Мизороки-Хека при фосфин-свободных условиях.

Для научной и технологической перспективы наноструктурированных биметаллических наночастиц сплавов или системы «ядро-оболочка» имеют большое значение их физические и химические свойства, которые появляются в результате интерметаллических комбинаций различных металлов [155, 156, 157]. Биметаллические наночастицы часто показывают свойства, весьма

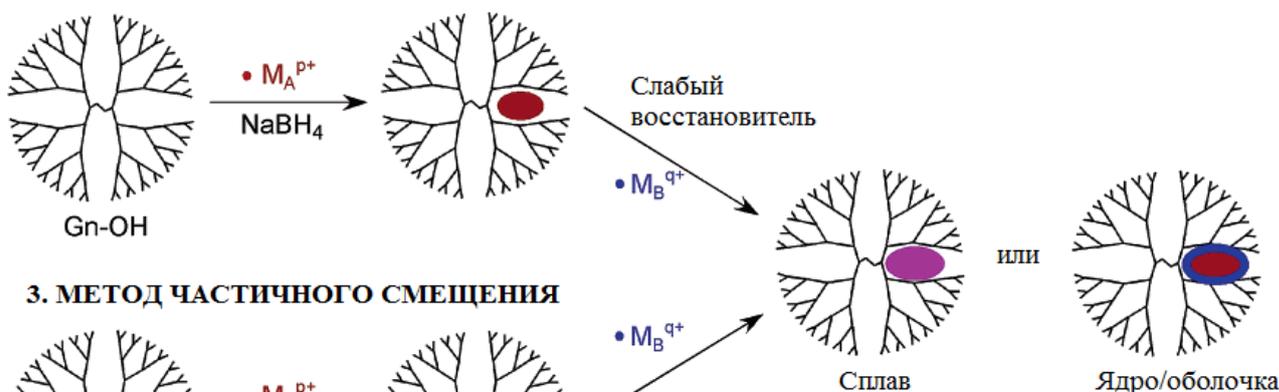
отличающиеся от самих металлических наночастиц. Такие материалы особенно интересны для катализа [158-160].

Дендримеры как лиганды широко используются для синтеза и стабилизации гетерометаллических наночастиц, такие как Pd/Au [161], Pd/Rh [70, 162]. В зависимости от свойств ионов металлов, технологии получения, условий реакции образуются различные биметаллические наночастицы. Дендример-инкапсулированные биметаллические наночастицы могут быть синтезированы разными путями как показано на схеме [79] (рис. 18).

1. СО-КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД



2. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ МЕТОД



3. МЕТОД ЧАСТИЧНОГО СМЕЩЕНИЯ

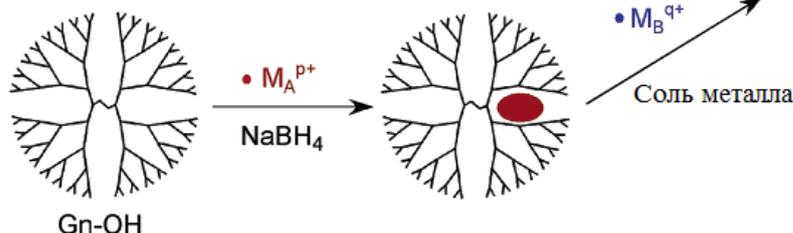


Рисунок 18 – Схема получения различных биметаллических наночастиц

В соответствии с рисунком 18, общая схема приготовления биметаллических наночастиц в дендримере частично смещенного состава проводится так же как у отдельных металлических наночастиц в дендримере.

При восстановлении солей палладия с солями других металлов были получены наночастицы смешанного состава [PdM]_n: Pd/Ni, Pd/Au [110, 161, 163]. В зависимости от скорости восстановления ионов металлов образовались частицы типа «ядро-оболочка» (core/shell) разного состава. При одновременном восстановлении близкими скоростями ионов металлов образующиеся

наночастицы могут иметь структуру твердого раствора одного металла в другом.

В работе [164] изучены биметаллические наночастицы Pd/Cu диаметром 1 – 10 нм, равномерно распределенные по всему объему, которые были получены из смесей Pd(асас)₂ и Cu(асас)₂ восстановлением раствором гидрида натрия в трет-бутиловом спирте. При сравнительно низких температурах (100 °С) может происходить «сплавление» наночастиц металлов Ag и Pd в пленке стеариновой кислоты [165]. Показано, что сплавы AgPd различного состава поглощают водород в большей степени, чем чистый палладий. Полученные магнитные наночастицы сплавов FePd, PdCo нашли применение в биосистемах, как объекты магнитных манипуляций, материалы для магнитной записи и хранения информации.

В работе [166] синтезированы Ni-Pd биметаллические нанокатализаторы (Ni_{1-x}Pd_x), путем легирования Ni и Pd с различным содержанием Pd, которые обладают высокой селективностью на H₂ (> 80% при x=0,40) при разложении водного гидразина в мягких условиях с нанокатализатором Ni_{0,60}Pd_{0,40}, тогда как соответствующие монометаллические наночастицы, неактивны (Pd наночастиц) и слабо активны (Ni наночастицы обладают всего 33% H₂ селективностью). В отличие от Ni-Pd нанокатализатора, Pd-M (M = Fe, Co и Cu) биметаллические нанокатализаторы обладают слабой каталитической активностью. Результаты показали, что сплав нанокатализатора состава Ni-Pd отличается тем, что в нем сосуществование обоих металлов на поверхности катализатора и образование интерметаллических Ni-Pd связей приводит к высокой активности в каталитическом разложении водного гидразина до водорода.

Биметаллические наночастицы нашли применение в качестве биосенсоров, в электронике, оптоэлектронике и катализе [158-163]. Области дендритного катализа расширяются с различными исследованиями. Синтез лигандов по существующим на сегодняшний день методикам приводит к образованию смеси дендримеров или дендримеров высокой генерации, содержащих различное количество поверхностных групп, что ухудшает каталитические свойства основного продукта на их основе.

Таким образом, на основе приведенного обзора литературы следует, что исследование особенностей формирования наночастиц переходных металлов в дендримерах и получение на их основе металлсодержащих нанокомпозитов с заданными свойствами представляет актуальный научный и практический интерес.

2 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Характеристика исходных веществ и растворителей

Использованные в работе этилендиамин $C_2H_8N_2$ (фирмы Akzo Nobel) с содержанием основного продукта 98,9%, *n*-пропиламин C_3H_9N (фирмы Merck) очищали перегонкой с натрием в токе водорода.

Терминальные аминифункциональные дендритные вещества:



(3)

были синтезированы в соответствии с технологией получения, описанной в работах [59, 74, 167].

Ди(этиленгликоль)этилэфиракрилат $C_9H_{16}O_4$ (4) (фирмы Merck (Germany)) дополнительно очищали перегонкой.

Соли тетрахлорпалладат (II) натрия Na_2PdCl_4 (99,5%) (Sigma Aldrich), никель хлорид гексагидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (99,9%) (Merck), тетрагидридоборат (или боргидрид) натрия $NaBH_4$ (99%) (Sigma Aldrich), фосфорнокислый калий K_3PO_4 (99,5%) (Sigma Aldrich), углекислый калий K_2CO_3 (99,5%) (Sigma Aldrich) квалификации чистоты не ниже «ч. д. а.» использовали без дополнительной очистки.

Коммерчески приобретенные органические реагенты фирмы Sigma Aldrich (США) 4- бромацетофенол $BrC_6H_4COCH_3$ (содержание основного вещества не менее 98%), 1-бром-4-метоксифенол $BrC_6H_4OCH_3$ (98%), 4-бромфенол BrC_6H_4OH (99%), 1-бром-4-(диметил)аминофенол $BrC_6H_4N(CH_3)_2$ (98%), 2-бромтолуол $BrC_6H_4CH_3$ (99%), 1-бром-2-метилнафталин $BrC_{10}H_6CH_3$ (98%), 1-бром-2-метоксинафталин $BrC_{10}H_6OCH_3$ (98%), бромнафталин $C_{10}H_7Br$ (97%), 1-хлор-2,4-динитробензол $C_6H_3(NO)_2$ (98%), 1-хлор-4-нитробензол $C_6H_4NO_2$ (98%), фенолборная кислота $C_6H_5B(OH)_2$ (98%), трет-бутилакрилат $C_2H_3COOC(CH_3)_3$ (98%), йодбензол C_6H_5I (98%), ацетонафтен $C_{12}H_{10}$ (98%), этилдиизопропиламин $C_8H_{19}N$ (98%) использовались без дополнительной очистки.

Органические промышленные растворители квалификации, «х.ч.» очищены до степени чистоты, удовлетворяющей требованиям эксперимента следующими методами.

Большую часть воды из 95%-ного раствора метанола CH_4O и этанола C_2H_6O удаляли кипячением с обратным холодильником над свежей негашеной известью CaO и последующей перегонкой. Для удаления следов воды полученный этанол кипятили с магниевой стружкой в присутствии CCl_4 в качестве катализатора и перегоняли.

Толуол C_7H_8 несколько раз перемешивали и встряхивали с концентрированной серной кислотой H_2SO_4 , отделяли декантацией и перегоняли.

Гексан C_6H_{14} встряхивали со смесью концентрированных серной H_2SO_4 и азотной HNO_3 кислот, обрабатывали концентрированным раствором $KMnO_4$ в 10%-ной H_2SO_4 , тщательно промывали водой, высушивали над $CaCl_2$ и перегоняли.

Другие органические растворители диэтилэфир $C_4H_{10}O$ и 1,4-диоксан $C_4H_8O_2$ тщательно просушивали в соответствии со стандартными процедурами и перегоняли в атмосфере аргона непосредственно перед использованием.

Коммерческий ацетонитрил C_2H_3N (1 л) перегоняли вместе с небольшим количеством (5-7 мл) хлористого бензола в течение 60 мин. Затем к полученному продукту при одновременном перемешивании добавляется карбонат натрия и перманганат калия и нагревается до температуры ниже кипения, перегоняется в приемник с предохранительной трубкой для изоляции растворителя от окружающей атмосферы.

Перед использованием дистиллированной воды проводили дегазацию.

2.2 Физико-химические методы исследования

Стабилизированные модифицированными этиленгликолем дендримерами на основе полиамидоамина низкого поколения наночастицы палладия, и наночастицы биметаллов (никеля-палладия) и наночастицы никеля, стабилизированные полимером на основе полиэтиленгликоля, а также каталитическая активность палладия исследовались методами ЯМР-, УФ-, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской порошковой дифракции.

Для определения структуры синтезируемых наночастиц никеля и палладия, установления типа комплексообразования и дендритных функциональных групп сняты ИК-спектры палладийсодержащих наночастиц в дендримере на основе ПАМAM и никеля в полиэтиленгликоле на приборе FT-IR Nicolet 200 в виде гранулированных твердых прозрачных таблеток, полученных прессованием под давлением мелко размолотой смеси вещества с бромидом калия в области частот $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ с использованием программного обеспечения.

Для исследования структуры соединений и изучения каталитической активности наночастиц палладия применен метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). ЯМР 1H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектры были измерены на спектрометре Bruker Avance III 500 МГц. Химические сдвиги δ приведены в промилле (в частях на миллион), константы связи J - герцах (Гц). В качестве эталона сигнала использован дейтерированный хлороформ $CDCl_3$. Микроанализ проводился на C, H, N-анализаторе серии FLASH EA 1112 (Thermo Inc.)

Для изучения координационных соединений ионов металлов с дендримерами *in-situ*, определения продолжительности стабилизации наночастиц палладия, максимальной загрузки стабилизированных наночастиц палладия в дендритные молекулы и изучения влияния соотношения концентраций палладия (II) и дендримера на размер, форму и агрегатное состояние получаемого наноматериала применен метод УФ/вид спектроскопии. Спектры поглощения получены на спектрофотометре THERMO Genesys 6 относительно соответствующих растворителей в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм.

Качественный фазовый состав синтезированных наноконкомпозитов, оценка структуры материала, как в объеме образца, так и в его поверхностной области определены методом масс-спектропии высокого разрешения на приборе micrOTOF QII Bruker Daltonite, термогравиметрическим анализом на METTLER-TOLEDO TGA/DSC1 1100 и атомно-абсорбционной спектроскопии на Thermo Scientific iCE 3000.

Для оценки размеров, формы и распределения по размеру образующихся наночастиц палладия применен метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Микрофотографии сделаны с помощью ПЭМ на PHILIPS CM 20 при напряжении ускорения электронов 200 кВ. Средний размер наночастиц и их распределение по размерам рассчитаны примерно на 100 частиц. Анализ проводился по увеличенным микрофотографиям ПЭМ с помощью программного обеспечения Sigama Scan.

Гидродинамический диаметр частиц измерены методом ДРС и были выполнены с помощью прибора MALVERN Zetasizer Nano серии S 90.

Порошковую рентгеновскую дифракцию (ПРД) использовали для исследования структурных характеристик синтезированных наноконкомпозитов при помощи дифракции рентгеновских лучей на порошке или поликристаллическом образце исследуемого материала. Размер кристаллитов оценен по линии расширения профиля PCA по уравнению Шеррера. ПРД проводили на STOE-STAD IP-дифрактометре (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 50 кВ и 100 мА. Эксперименты выполняли при угле дифракции $2\theta = 30-90^\circ$ по схеме скользящего пучка при угле скольжения 2° и на кремниевом держателе в конфигурации по Бреггу-Брентано.

Для оценки элементного состава и электронных состояний элементов использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

2.3 Синтез и стабилизация наночастиц никеля полиэтиленгликолем

Эксперименты по синтезу и стабилизации наночастиц никеля в сухой и бескислородной азотной атмосфере с использованием техники Шленка осуществлялись следующим образом: в круглодонную колбу приливают свежеприготовленный раствор NiCl $_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полиэтиленгликоль (ПЭГ со средней молекулярной массой 6000). В другой колбе готовят свежий раствор

тетрагидробората натрия NaBH_4 в воде и приготовленный раствор по каплям приливают в первую колбу с полиэтиленгликолем и раствором хлорида никеля (II) при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Систему постоянно держат под аргоном в течение 2 часов, температуре 25 ± 2 °C и постоянном перемешивании.

Резкое изменение бледно-зеленого цвета раствора до темно-коричневого указывает, что формирование наночастиц никеля в ПЭГ завершено. Осадок промывают водой, центрифугируют и сушат под вакуумом. После вакуумирования наночастицы никеля остаются на дне колбы в твердой форме.

В соответствии с этой процедурой были приготовлены пять образцов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПЭГ в различных соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 1/0,5 и 1/0,1.

Для сравнения по точно такой же методике был приготовлен образец без полиэтиленгликоля.

Полученные образцы никеля в полиэтиленгликоле были гранулированы в бромиде калия и измерены на спектрофотометре FT-IR Nicolet 200 с использованием программного обеспечения.

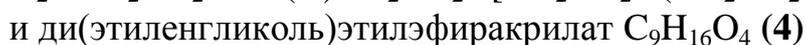
2.4 Синтез и стабилизация моно- и биметаллсодержащих нанокompозитов

2.4.1 Синтез дендритных стабилизаторов на основе полиамидамина, модифицированных ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом

Синтез проводили согласно методике, описанной в статье Н. Lang и его группой [72, 97].

Синтез проводился в сухой и бескислородной азотной атмосфере с использованием техники Шленка.

В синтезе дендримеров использованы следующие терминальные амино функциональные дендритные вещества:



Синтез амидоаминного дендримера 1. Соединение **1** было получено в два этапа по известной методике Tomalia с соавторами [59, 74].

Метилакрилат (14.5 г, 0.168 моль) и избыток 1,2-диаминоэтана (49.0 г, 0.815 моль) последовательно добавляют к раствору аммиака в метаноле (4 мл, 0,028 моль) и реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 72 часов. После удаления летучих компонентов в вакууме было получено **1**, бесцветное маслообразное вещество (10,0 г, 99% на основе аммиака). Схема синтеза приведена на рисунке 19:

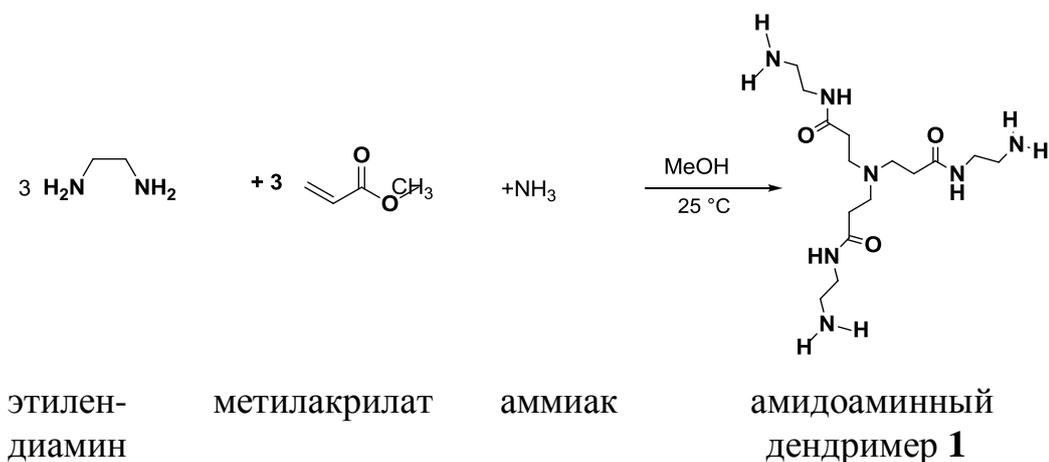


Рисунок 19 – Синтез амидоаминового дендримера 1

Синтез полиамидоаминового дендримера 3. Полиамидоаминовый дендример **3** был синтезирован в два этапа по процедуре, описанной Tomalia и соавторами [74], с использованием 1,0 г (9,7 ммоль) диэтилентриамина в 20 мл метанола с последующим добавлением метилакрилата (10 г, 116 ммоль) и избытка этилендиамина (33,5 мл, 0,5 моль) при 25 °С. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 72 часов. После удаления летучих компонентов в вакууме было получено **3**, бесцветное маслообразное вещество (6,5 г, 99%, на основе диэтилентриамина). Схема синтеза показана на рисунке 20:

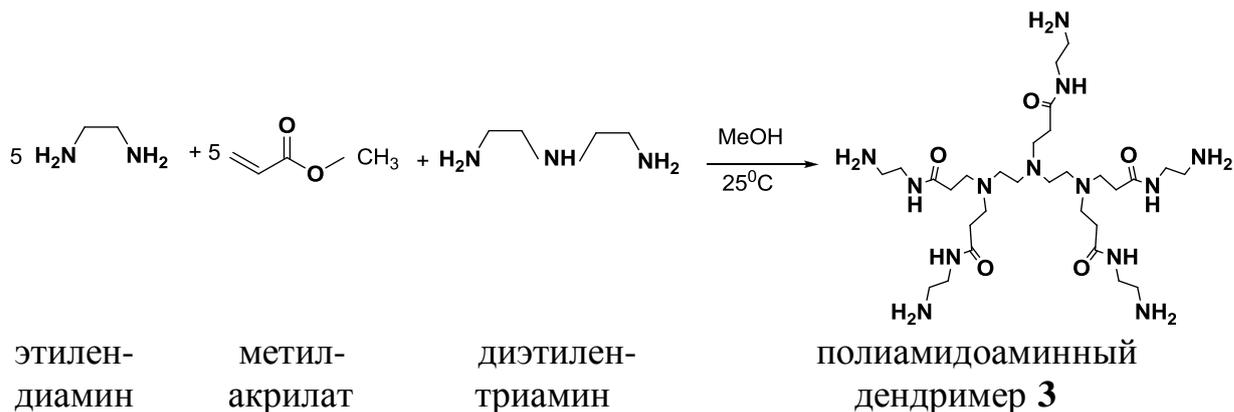


Рисунок 20 – Синтез полиамидоаминового дендримера 3

Синтез дендримера M2. Функционализированный дендример **M2** был приготовлен согласно технологии получения, описанной в [74], со следующими деталями: к 12.5 мл (12.7 г, 0.067 ммоль) ди(этиленгликоль)этилэфиракрилата (**4**) прибавляют 1.5 мл (1.1 г, 0.018 ммоль) *n*-пропиламина в 20 мл метанола. После вакуумирования всей жидкости было получено **M2**, бесцветное маслообразное вещество (7.5 г, 0.017 ммоль, 96 %, на основе *n*-пропиламина).

Синтез дендримера М4. Дендример **М4** синтезировали по процедуре синтеза **М2**: к 24.5 мл (25 г, 0.133 ммоль) ди(этиленгликоль)этилэфиракрилата (**4**) прибавляли 1.5 мл (1.35 г, 0.022 ммоль) этилендиамина в 20 мл метанола. После вакуумирования всей жидкости, было получено **М4**, бесцветное маслообразное вещество (17.5 г, 0.021 ммоль, 98 %, на основе этилендиамина).

Синтез дендримера М6. Дендример **М6** был приготовлен по методике синтеза, описанного для получения **М2**, по реакции взаимодействия 6.0 мл (6.1 г, 0.032 ммоль) ди(этиленгликоль)этилэфиракрилата (**4**) с 1.0 г (2.78 ммоль) **1** в 10 мл метанола. После вакуумирования всей жидкости, было получено **М6**, бледно-желтое маслообразное вещество (4.0 г, 2.6 ммоль, 96 %, на основе **1**). Схема синтеза представлена на рисунке 21.

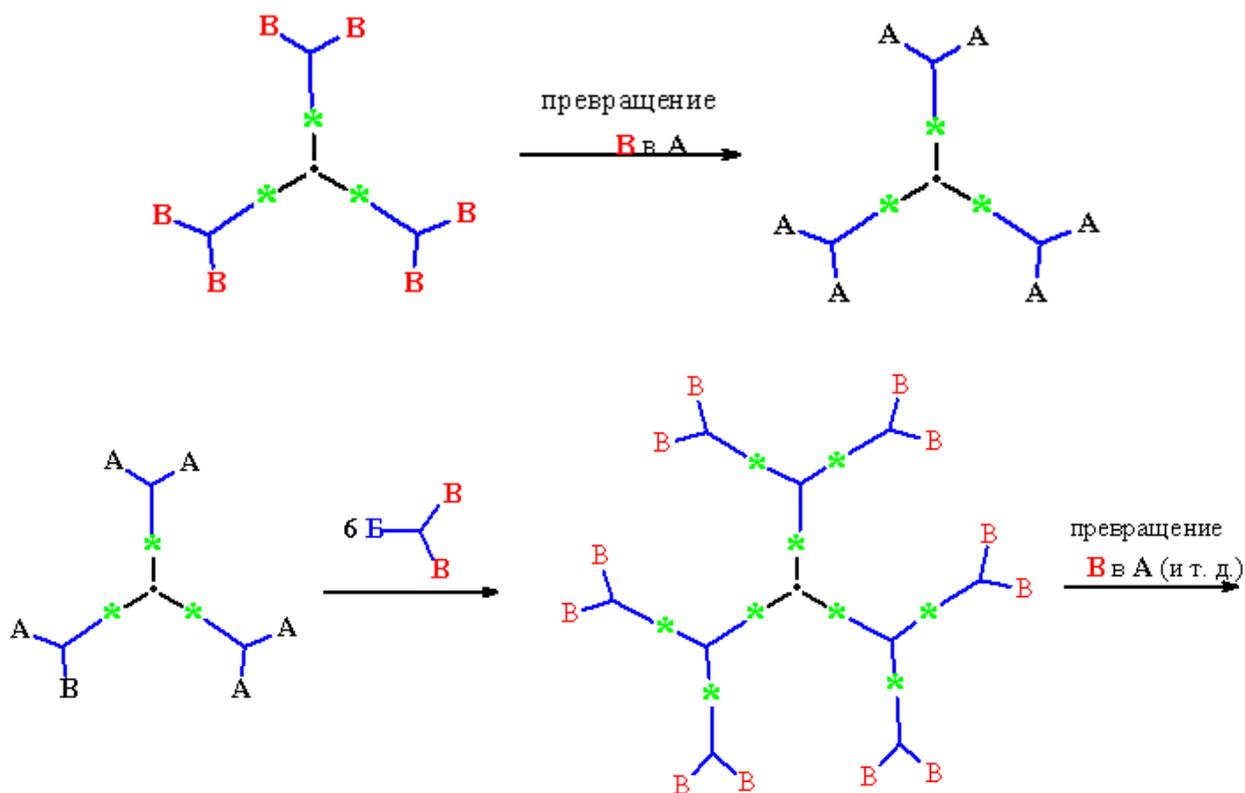


Рисунок 21 – Синтез дендримера М6

Синтез дендримера М8. Дендример **М8** синтезировался таким же образом как и **1**: к 5.5 мл (5.6 г, 0.029 ммоль) ди(этиленгликоль) этил эфир акрилата (**4**) прибавляли 1.0 г (1.93 ммоль) **2** в 10 мл метанола. После вакуумирования всей жидкости было получено **М8**, бледно-желтое маслообразное вещество (3.8 г, 1.8 ммоль, 97 %, на основе **2**).

Синтез дендримера М10. Дендример **М10** синтезировали по процедуре, аналогичной для получения **М6**: к 3.7 мл (4.0 г, 9 ммоль) ди(этиленгликоль) этил эфир акрилата (**4**) добавляли 0.3 г (0.45 ммоль) **3** в 20 мл метанола. После вакуумирования всей жидкости было получено бледно-желтое маслообразное вещество, соответствующее **М10** (2.35 г, 0.43 ммоль, 95 %, на основе **3**).

2.4.2 Получение дендример-инкапсулированных наночастиц палладия на основе полиамидамина

Были приготовлены растворы стабилизированных наночастиц палладия *in situ* (дендримерах). Данная методика включает в себя два этапа: на первом этапе осуществляют подготовку системы (1) дендример – ионы металла палладия Pd (II) путем объединения соответствующих дендримеров M2, M4, M6, M8, M10 в качестве стабилизатора с раствором тетрахлорпалладата натрия Na_2PdCl_4 в качестве прекурсора при 25 °С в различных соотношениях дендримеров/Pd (II): 1) 1:1 (2 ммоль /л:2 ммоль /л), 2) 1:5 (0,4 ммоль /л : 2 ммоль /л), 3) 1:10 (0,2 ммоль/л: 2 ммоль /л), 4) 1:25 (0,04 ммоль/л :1 ммоль /л), 5) 1:50 (0,04 ммоль/л :2 ммоль /л) и 6) 1:100 (0,02 ммоль/л: 2 ммоль/л). На втором этапе добавляют по каплям свежеприготовленный раствор боргидрида натрия NaBH_4 в качестве восстановителя в систему (1) при интенсивном перемешивании, используя термостатируемую плитку, оснащенной магнитной мешалкой и терморегулятором. Растворы были смешаны в атмосфере аргона по методу Шленка и синтез проводился при температуре 25 °С в течение 30 минут. По изменению цвета смеси от бледно-коричневого до темно-коричневого определяют снижение соответствующих Pd (II) ионов в нуль-валентный Pd наночастиц. Готовый продукт промывали водой и метанолом, и сушили в вакууме. В соответствии с этой процедурой были синтезированы пять образцов дендример-инкапсулированных наночастиц палладия в различных соотношениях: M2_Pd-NP, M4_Pd-NP, M6_Pd-NP, M8_Pd-NP, M10_Pd-NP.

2.4.3 Получение дендример-инкапсулированных наночастиц никеля-палладия на основе полиамидамина

Были приготовлены растворы стабилизированных наночастиц никеля-палладия *in situ* (дендримерах). Данная методика включает в себя два этапа: на первом этапе осуществляют подготовку системы (1) дендример – ион металлов никеля и палладия Pd (II) путем объединения дендример M6 в качестве стабилизатора для образующихся наночастиц с водными растворами никель хлорид гексагидрата $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тетрахлорпалладата (II) натрия Na_2PdCl_4 при 25 °С в различных соотношениях дендримеров/(Ni/Pd (II): 1) 1:1 (2 ммоль /л:2 ммоль /л), 2) 1:5 (0,4 ммоль /л : 2 ммоль /л), 3) 1:10 (0,2 ммоль/л: 2 ммоль /л), 4) 1:50 (0,04 ммоль/л :2 ммоль /л) и 5) 1:100 (0,02 ммоль/л: 2 ммоль/л). (2) На втором этапе добавляют по каплям свежеприготовленный раствор боргидрида натрия NaBH_4 в качестве восстановителя в систему (1) при интенсивном перемешивании, используя термостатируемую плитку, оснащенной магнитной мешалкой и терморегулятором. Растворы были смешаны в атмосфере аргона по методу Шленка и синтез проводился при температуре 25 °С в течение 30 минут. В результате изменения цвета смеси от бледно-коричневого до темно-коричневого, определяют снижение ионов никеля и палладия в нуль-валентные наночастицы. Готовый продукт промывали водой и сушили в вакууме. В соответствии с этой процедурой были синтезированы образцы

биметаллических наночастиц в различных соотношениях Ni: Pd = 0.9:0.1, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 в дендримерах M6, M10.

2.5 Методика проведения реакции кросс-сочетания

2.5.1 Методика проведения реакции Сузуки-Мияура

Соответствующий арилгалогенид (2 ммоль), фенилборная кислота (365 мг, 3,0 ммоль), фосфорнокислый калий (1,27 г, 6,0 ммоль) и ацетонафтен (308 мг, 2,0 ммоль) растворили в растворе толуола с соответствующим катализатором (MX: Pd = 1:1, 1:10, 1:50, 1:100, 1:150, 1:200, 1:250, 1:500, 1:1000; 1, 0.5, 0.25, 0.1 моль % палладия). Суспензию смешивали, используя термостатируемую плитку, оснащенную мешалкой и терморегулятором в атмосфере аргона по методу Шленка и катализ проводился при 100 °С. Через каждые 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 минут снимали пробу. Образец растворяли в диэтилэфире, затем фильтровали через силикагель и вакуумировали. В итоге получили кристаллы белого цвета. Кристаллы растворяли в CDCl₃, загружали в специальные трубки диаметром 5 мм и определили конверсию с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии.

2.5.2 Методика проведения реакции Мизороки-Хека

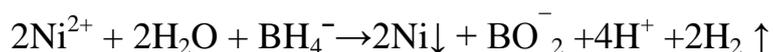
Йодбензол (408 мг, 2.0 ммоль), трет-бутил акрилат (269 мг, 2.1 ммоль), этилдиизопропиламин (271 мг, 2.1 ммоль) и ацетонафтен (308 мг, 2.0 ммоль) растворяли в 20 мл смеси толуол/ацетонитрил (1:1) с соответствующим катализатором (MX: Pd = 1:25, 1:50, 1:100, 1:150; 1.0, 0.5, 0.25, 0.1 моль % палладия). Растворы были смешаны с использованием термостатируемой плитки, оснащенной мешалкой и терморегулятором в атмосфере аргона по методу Шленка и катализ проводился при 80 °С. Через каждые 1.5 ч, 3.0 ч и 24.0 ч снимали пробу. Пробу промывали диэтилэфиром, затем фильтровали через силикагель и вакуумировали. В итоге были получены кристаллы белого цвета.

Кристаллы растворяли в CDCl₃, загружали в специальные трубки диаметром 5 мм и конверсию определили с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии.

Исследование получения наночастиц имеет значительный прогресс в области синтеза, но вместе с тем предотвращение агломерации или осаждения металлических НЧ остается еще полностью нерешенными. Стабильность по-прежнему является важным параметром практически любого применения наночастиц. Основная трудность возникает из-за восприимчивости наночастиц к окислению, которая увеличивается с уменьшением размеров частиц [168]. Поэтому разработка эффективной стратегии улучшения химической стабильности наночастиц является важным вопросом. Это можно решить путем защиты поверхности наночастиц с непроницаемым слоем, который предотвращает доступ кислорода к их поверхности. В работе опробованы синтез и одновременная стабилизация наночастиц на примере никеля с использованием литературных данных по синтезу металлических наночастиц переходных металлов [169].

3.1 Наночастицы никеля на основе полиэтиленгликоля

В наших исследованиях были получены наночастицы никеля с использованием полиэтиленгликоля (ПЭГ). Формирование наночастиц никеля во всех экспериментах было заметно по резкому изменению цвета системы после введения восстановителя. Предполагаемую реакцию можно схематически изобразить:



Исследование структуры и состава полученных наночастиц проводились методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской порошковой дифрактометрии.

Размер, форма и распределение по размеру синтезированных наночастиц никеля исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. При этом капельки суспензии в полученных разных образцах, содержащих наночастицы никеля, были проанализированы в разное время реакции. Данные исследования ПЭМ приведены на рисунке 22.

Продолжительность реакции не оказывает влияния на распределение по объему образца и размеру наночастиц. Микрофотографии показывают, что размеры и однородность почти одинаковы, независимо от времени реакции. Размеры наночастиц никеля, образующихся в результате восстановления гексагидрата хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с тетрагидроборатом натрия NaBH_4 в полиэтиленгликоле имеют равномерное распределение по всему объему и соответствуют 10 -14 нм.

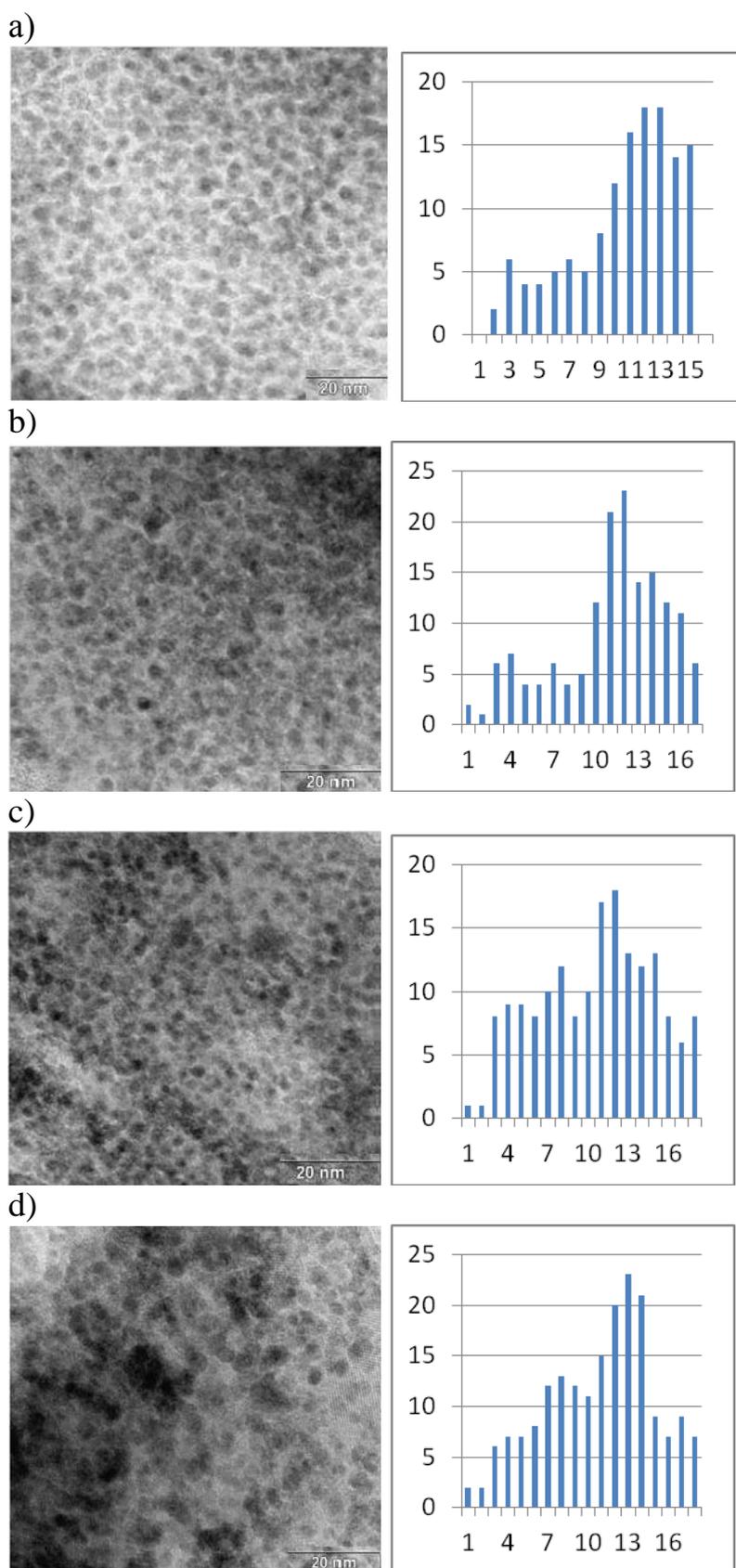
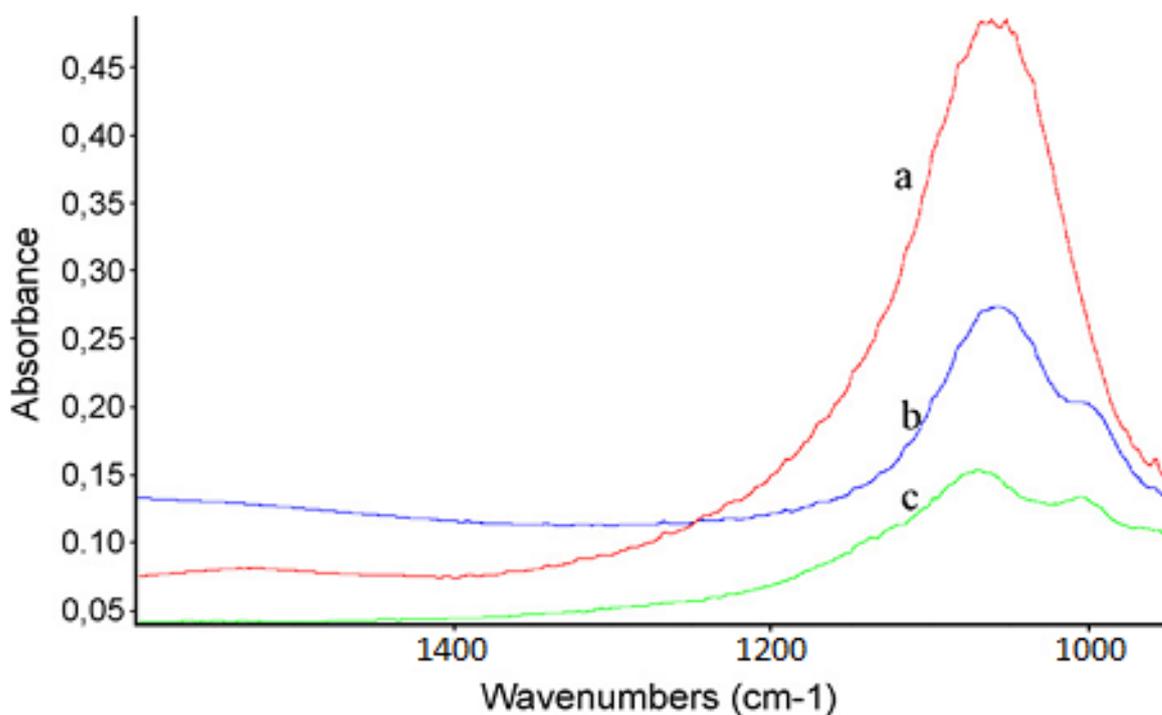


Рисунок 22 – Микрофотографии наночастиц никеля, стабилизированных в ПЭГ: после 15 мин. (а), 45 мин. (b), 60 мин. (с) и 120 мин (d).

Известно [170], что стабилизация наночастиц в полиэтиленгликоле осуществляется за счет взаимодействия функциональных групп органических макромолекул с поверхностью наночастиц. Первая стадия состоит в смешении компонентов и равномерном распределении прекурсоров в растворе, возможно, с образованием хелатных структур. Вторая стадия – восстановление, при котором формирующиеся наночастицы никеля химически связаны с полимерными молекулами. На основе литературных [11] и полученных экспериментальных данных полагаем, что стабилизация наночастиц в данном случае происходит за счет образования хелатного комплекса с участием гидроксильных групп фрагмента этиленгликоля и поверхностных атомов никеля.

Концентрация веществ имеет положительный эффект на стабилизирующую способность полимера, форму, размер и однородность наночастиц никеля. На рисунке 23 показаны ИК-спектры чистого полимера и наночастиц никеля, стабилизированных в различных количествах полиэтиленгликоля.



(a) чистый ПЭГ, (b) ПЭГ/Ni = 0,5 и (c) ПЭГ/Ni = 0,1

Рисунок 23 – ИК-спектры наночастиц никеля, стабилизированных в ПЭГ

В соответствии с рисунком 23, в ИК-спектрах материалов присутствуют сигналы, соответствующие гидроксильным группам ($1023-1075 \text{ см}^{-1}$) полиэтиленгликоля. При соотношениях ПЭГ/Ni соответственно 0,5 и 0,1

наблюдается постепенное исчезновение пиков, соответствующих связям органических молекул и наночастиц.

Стабилизирующий эффект объясняется возникновением в системе тонкодисперсных химически активных частиц свободного металла. Хемосорбционные связи возникают между поверхностью частиц металла и макромолекулами полимера за счет возникновения активных центров на поверхности коллоидных частиц никеля в момент их образования. В хемосорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности [11]. Это приводит к образованию нанокompозита из частиц металла и молекул полимера. При этом частицы металла занимают естественные пустоты в полимерной матрице, не разрушая макроструктуры полимера. РФЭС спектры наночастицы никеля в полиэтиленгликоле представлены на рисунке 24.

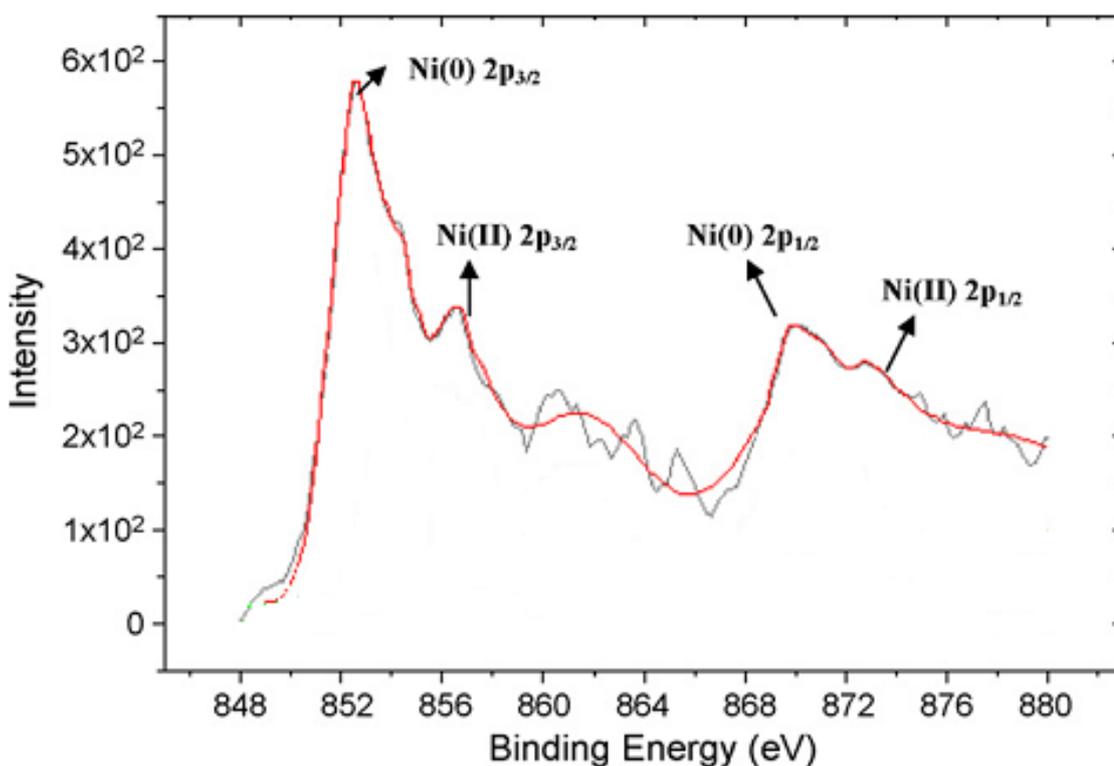


Рисунок 24 – Рентгеновские электронные спектры наночастицы никеля в полиэтиленгликоле

В соответствии с рисунком 24, на основании справочных данных связывающих энергий объемного никеля (852,2 и 869,6 эВ соответственно) пики при 852,1 и 869,8 эВ в РФЭС-спектрах могут быть отнесены к Ni(0) 2p_{3/2} и Ni(0) 2p_{1/2} уровню соответственно [171]. В РФЭС-спектрах показаны также относительно слабые полосы по интенсивности энергии при 853,8 и 872,8 эВ, соответствующие Ni(II) 2p_{3/2} и Ni(II) 2p_{1/2}. Указанные пики соответствуют уровням окисленной формы Ni(II) в оксиде никеля, образование которой

может быть связано с частичным окислением наночастиц во время обработки образца.

В соответствии с рисунком 25, из дифракционной картины, наблюдаются характерные пики для никеля при $2\theta = 44^\circ$, 53.5° и 76° , которые соответствуют плоскостям решетки (111), (200) и (220) соответственно. Рентгенограмма показывает, что полученные наночастицы никеля имеют гранецентрированную кубическую структуру. Характерный пик хлорида никеля под углом $2\theta = 15.4^\circ$ отсутствует, вероятно, восстановление хлорида никеля полностью завершено и это подтверждает металлическую природу наночастиц.

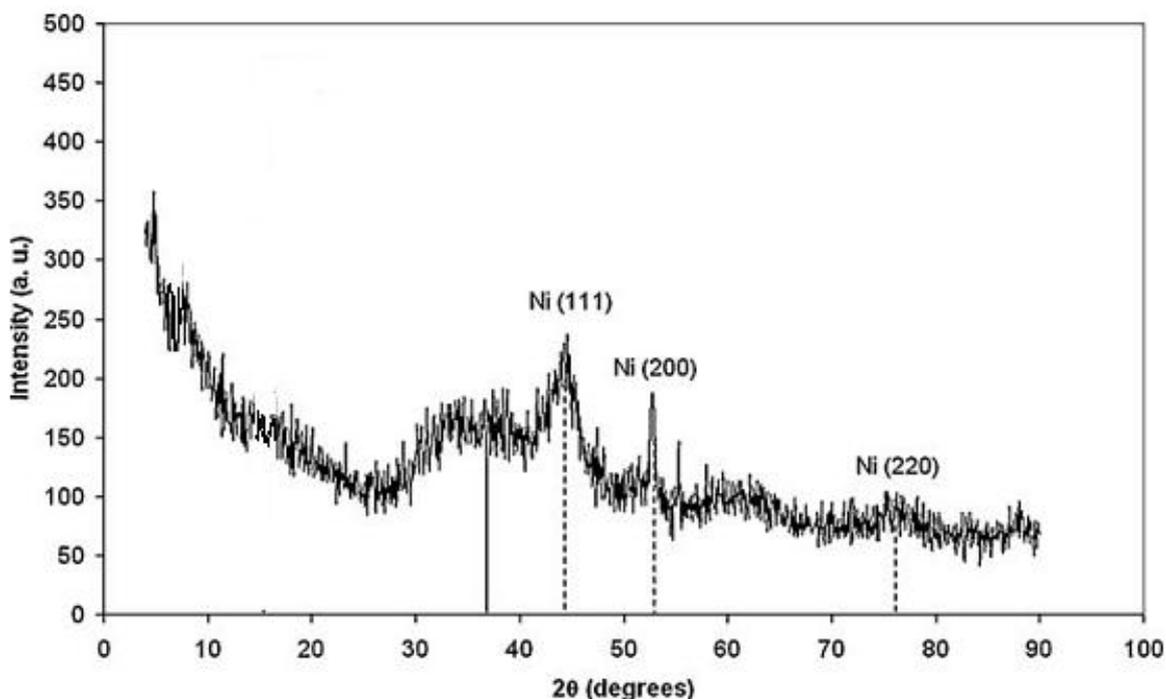


Рисунок 25 – Рентгенограмма стабилизированных наночастиц никеля

Таким образом, на основе исследований методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии установлены состав, строение, размеры стабилизированных в полиэтиленгликоле наночастиц никеля. Стабилизация наночастиц в полиэтиленгликоле возможно осуществляется за счет взаимодействия гидроксильных групп органических макромолекул полиэтиленгликоля с поверхностью наночастиц атомов никеля с образованием хелатного комплекса [170].

3.2 Дендритные стабилизаторы на основе полиамидоamina

В данной работе в качестве стабилизаторов наночастиц использовали полиамидоaminные дендримеры, модифицированные ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом [97, 172]. Исходным реагентом служил полиамидоamin, структурная формула которого приведена на рисунке 26.

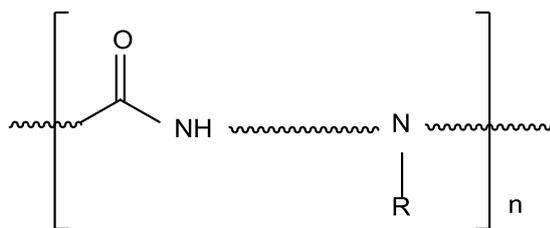


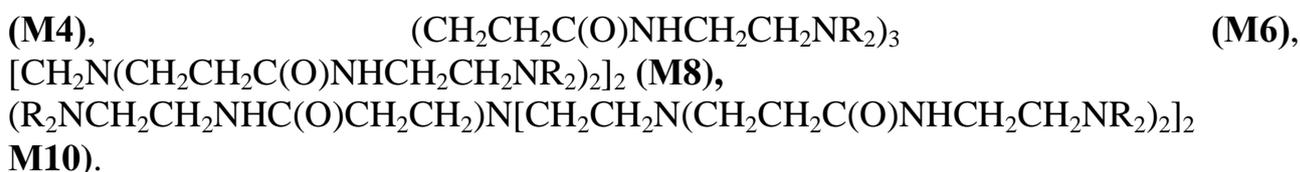
Рисунок 26 – Структурная формула полиамидоamina

В отличие от классических полимеров, дендримеры имеют высокую степень молекулярной однородности, отличаются узким молекулярно-массовым распределением, особенностью размера и формы и высокой функциональной терминальной поверхностью. Производственный процесс представляет собой ряд повторяющихся шагов, начиная с центрального ядра инициатора. Каждый последующий шаг роста представляет собой новое «поколение» полимера, имеющее в два раза больше реактивных участков поверхности, и примерно в два раза больше молекулярную массу, чем предыдущее поколение.

Таблица 2 – Физическая характеристика ПАМАМ дендримера первой генерации

Количество поверхностных групп	Количество трет. аминных групп	Молекулярная масса	Диаметр, Å
8	6	1,43	22,0

Из многих стабилизаторов, дендримеры имеют дополнительное преимущество не только в обеспечении стабильности металлических наночастиц в растворе, но и в связывании различных лигандов на поверхности коллоидов. Уникальные особенности строения дендримеров позволяют использовать их в качестве стабилизаторов или шаблонов при быстром восстановлении и нуклеации. Кроме того, дендримеры имеют еще и другие преимущества – способность удерживать молекулы-гости внутри себя, а также предоставлять поверхность для крепления гостевых молекул. Инкапсулированные и стабильные частицы обеспечивают ковалентную связь с дендримерами, и таким образом делают их эффективными носителями. Модифицированные ПАМАМ дендримеры с концевыми привитыми ветвями были синтезированы последовательными процедурами, которые впервые были описаны Tomalia с соавторами [74]. Данная методика применена для эффективного синтеза диэтиленгликоль функционализированных ПАМАМ дендримеров ($R=CH_2CH_2C(O)O(CH_2CH_2O)_2C_2H_5$): $H_2N(CH_2)_2NR_2$ (**M2**), $(NR_2)_2$



В синтезе дендримеров использованы терминальные амино функциональные дендритные вещества, полученные по методике Tomalia: $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (1), $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]_2$ (2), $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_2$ (3) и ди(этиленгликоль)этилэфиракрилат (4). На основе этих соединений синтезированы дендримеры различных разветвлений и в зависимости от числа разветвлений обозначены M2, M4, M6, M8, M10, где число соответствует числу разветвлений [172]. Схемы синтеза показаны на рисунке 27 на примерах дендримеров M4 (1) и M6 (2).

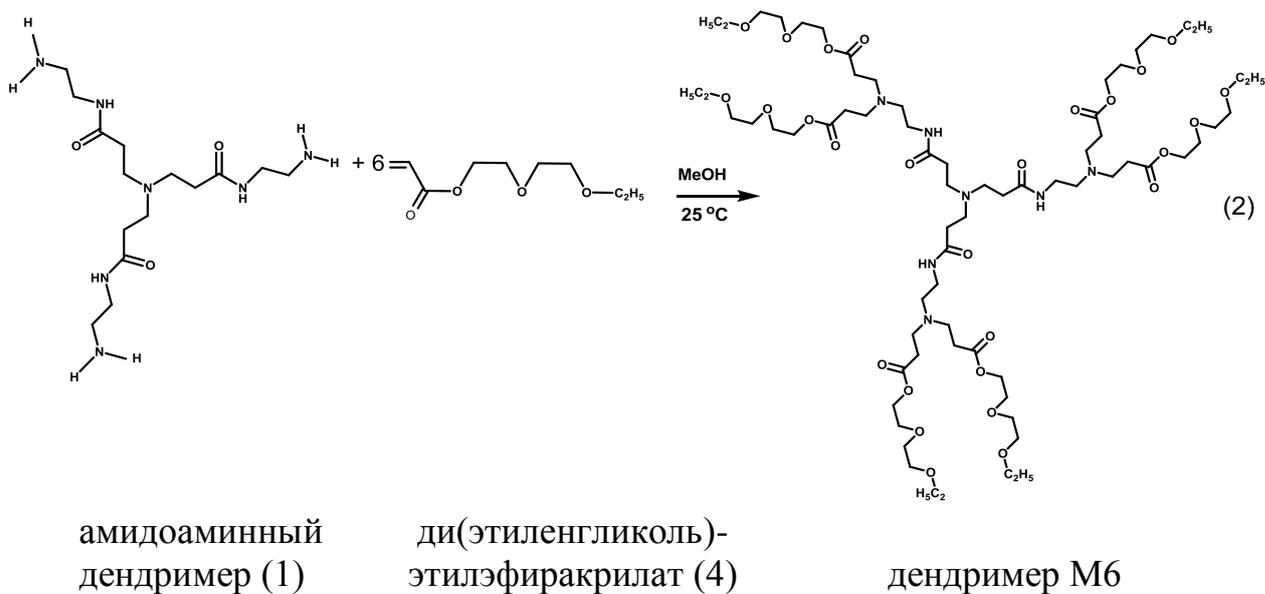
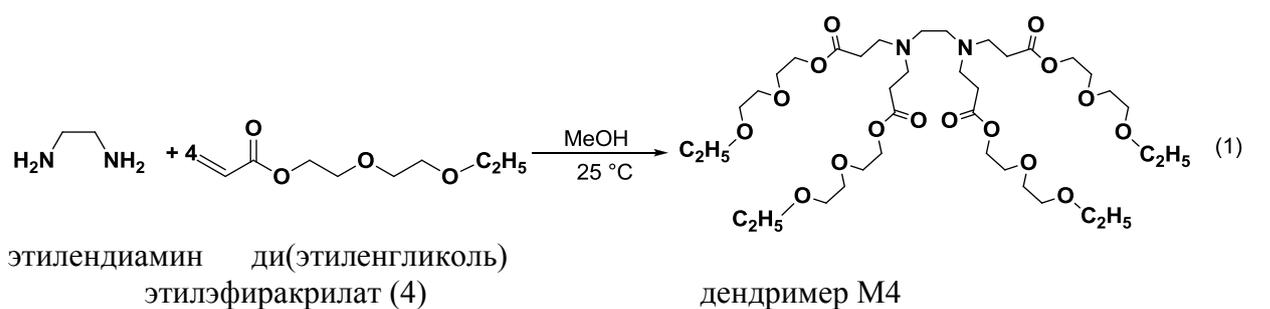


Рисунок 27 – Синтез дендримеров M4 (1) и M6 (2) [97, 172]

Дендример М6 был получен в два этапа. На первом этапе синтезирован амидоаминный дендример 1 (рисунок 19). В соответствии с рисунком 27 (2), на втором этапе синтеза дендримера М6 амидоаминный дендример 1 был модифицирован ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом.

Аналогично были получены дендримеры М2, М8 и М10. Структурные формулы указанных дендримеров приведены на рисунке 28.

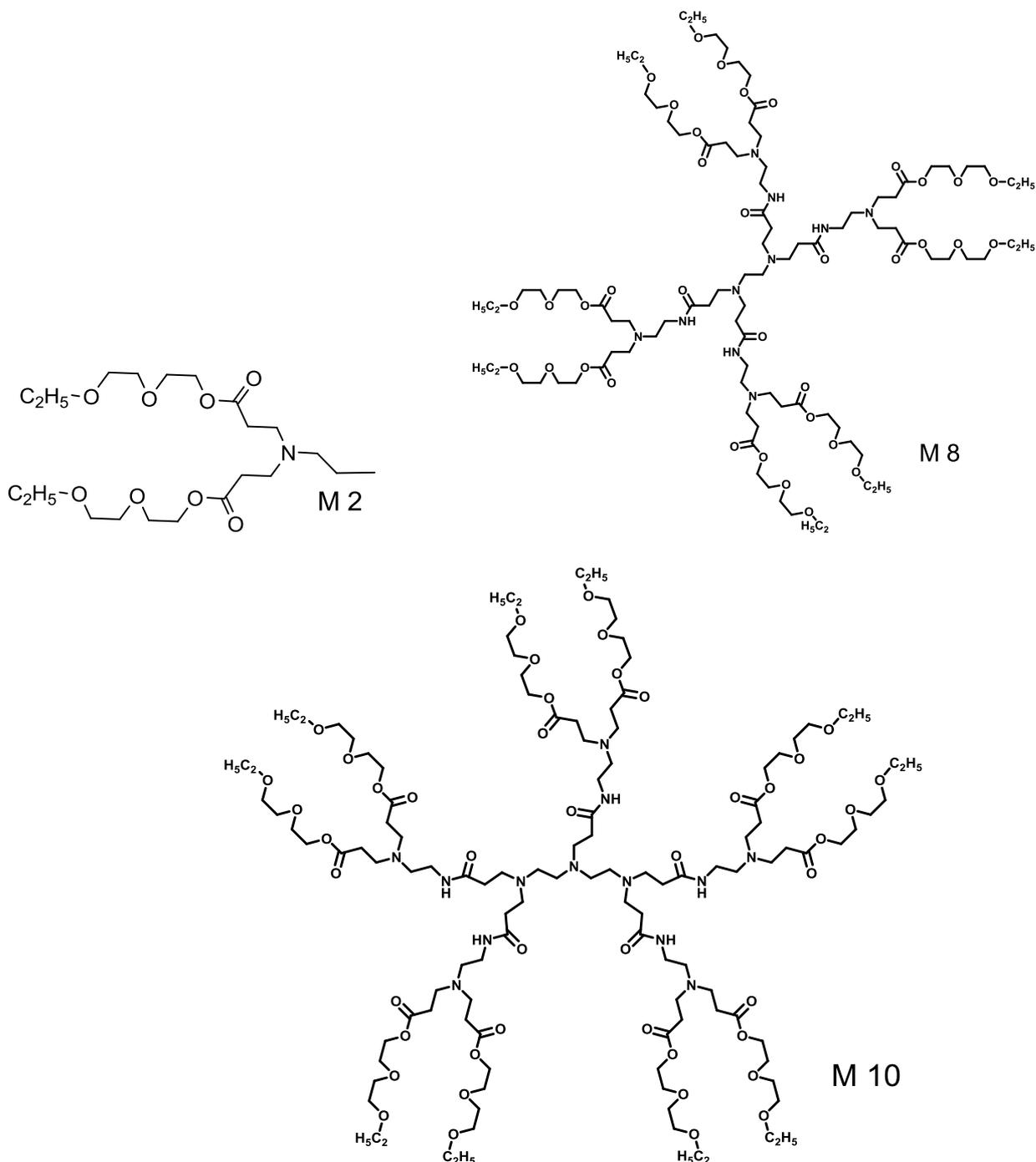


Рисунок 28 – Структурные формулы дендримеров М2, М8 и М10 [97, 172]

Синтезированные дендримеры исследовали методами ЯМР (^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$), ИК-, УФ/вид - спектроскопии и масс- спектроскопии с высокой разрешающей способностью. Результаты представлены ниже:

Анализ дендримера М2: Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{NO}_8$ (435.55): С, 57.90; Н, 9.48; N, 3.21. Найдено: С, 57.79; Н, 9.25; N, 2.96. ^1H ЯМР (δ , CDCl_3): 0.82 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.18 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, OCH_2CH_3), 1.42 (m, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.34 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.45 (t, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.75 (t, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.50 (q, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, OCH_2CH_3), 3.55 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 3.63 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 3.69 (m, 4 H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.21 (pt, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Гц, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (δ , CDCl_3): 11.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 15.1 (OCH_2CH_3), 20.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 49.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 49.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 63.5 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 66.6 (OCH_2CH_3), 69.1 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 172.5 ($\text{C}(\text{O})$). ИК (KBr, cm^{-1}): 1735 (vs, $\nu_{\text{C}(\text{O})}$), 1115 (s, ν_{COC}). МСВР: m/z вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{NO}_8$: 436.2905, найдено: 436.2939 $[\text{M} + \text{H}]^+$. УФ/вид (EtOH) [λ_{max} (ϵ) (л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$): 215 (2400).

Анализ дендримера М4: Вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{16}$ (812.98): С, 56.15; Н, 8.95; N, 3.44. Найдено: С, 56.09; Н, 9.07; N, 3.50. ^1H ЯМР (δ , CDCl_3): 1.21 (t, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.47 (t, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.50 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.77 (t, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.55 (q, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 3.57 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 3.64 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 3.70 (m, 8 H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.23 (pt, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Гц, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (δ , CDCl_3): 15.1 (OCH_2CH_3), 32.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 49.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 52.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 63.5 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 66.6 (OCH_2CH_3), 69.0 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 70.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 172.4 ($\text{C}(\text{O})$). ИК (KBr, cm^{-1}): 1735 (vs, $\nu_{\text{C}(\text{O})}$), 1115 (s, ν_{COC}). МСВР: m/z вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{16}$: 813.4955, найдено 813.4889 $[\text{M} + \text{H}]^+$. УФ/вид (EtOH) [λ_{max} (ϵ) (л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$): 217 (2500).

Анализ дендримера М6: Вычислено для $\text{C}_{69}\text{H}_{129}\text{N}_7\text{O}_{27}$ (1488.8): С, 55.7; Н, 8.72; N, 6.60. Найдено: С, 55.83; Н, 9.10; N, 6.70. ^1H ЯМР (δ , CDCl_3): 1.21 (t, 18 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.35 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 2.46 (t, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.52 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц, HNCH_2CH_2), 2.77 (m, 18 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O}) / \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 3.24 (m, 6 H, HNCH_2CH_2), 3.59 (m, 12 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 3.61 (m, 12 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 3.70 (m, 12 H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.22 (pt, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Гц, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 6.98 (m, 3 H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (δ , CDCl_3): 15.0 (OCH_2CH_3), 32.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 33.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 37.1 (HNCH_2CH_2), 49.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O}) / \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 52.8 (HNCH_2CH_2), 63.4 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 66.3 (OCH_2CH_3), 68.8 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 70.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 172.1 ($\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 172.4 ($\text{C}(\text{O})$). ИК (KBr, cm^{-1}): 3345 (vs, ν_{NH}), 1735 (vs, $\nu_{\text{C}(\text{O})}$), 1665 (vs, $\nu_{\text{C}(\text{O})}$, амид I), 1535 (s, $\nu_{\text{C}(\text{O})}$, амид II), 1115 (s, ν_{COC}). МСВР: m/z вычислено для $\text{C}_{69}\text{H}_{129}\text{N}_7\text{O}_{27}$: 1182.6967, найдено 1182.6833 $[\text{M} - \text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{H}]^+$. УФ/вид (EtOH) [λ_{max} (ϵ) (л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$): 227 (2900).

Анализ дендримера М8: Вычислено для $C_{94}H_{176}N_{10}O_{36}$ (2022.46): C, 55.83; H, 8.78; N, 6.92. Найдено: C, 55.60; H, 8.69; N, 7.05. 1H ЯМР (δ , $CDCl_3$): 1.20 (t, 24 H, $^3J_{HH} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.33 (t, 8 H, $^3J_{HH} = 6.2$ Гц, $CH_2CH_2C(O)NH$), 2.43 (t, 16 H, $^3J_{HH} = 6.7$ Гц, $NCH_2CH_2C(O)$), 2.54 (m, 12 H, $HNCH_2CH_2 / NCH_2CH_2N$), 2.76 (m, 24 H, $NCH_2CH_2C(O) / CH_2CH_2C(O)NH$), 3.25 (m, 8 H, $HNCH_2CH_2$), 3.54 (q, 16 H, $^3J_{HH} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 3.59 (m, 16 H, $OCH_2CH_2OC_2H_5$), 3.65 (m, 16 H, $OCH_2CH_2OC_2H_5$), 3.71 (m, 16 H, $C(O)OCH_2CH_2$), 4.21 (m, 16 H, $C(O)OCH_2CH_2$), 7.12 (m, 4 H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (δ , $CDCl_3$): 15.2 (OCH_2CH_3), 32.8 ($NCH_2CH_2C(O)$), 33.8 ($CH_2CH_2C(O)NH$), 37.3 ($HNCH_2CH_2$), 49.4 ($NCH_2CH_2C(O) / CH_2CH_2C(O)NH$), 51.7 ($HNCH_2CH_2$), 53.1 (NCH_2CH_2N), 61.9 ($C(O)OCH_2CH_2$), 66.8 (OCH_2CH_3), 70.0 ($OCH_2CH_2OC_2H_5$), 70.6 ($OCH_2CH_2OC_2H_5$), 72.6 ($C(O)OCH_2CH_2$), 172.4 ($C(O)NH$), 173.1 ($C(O)$). ИК (KBr, cm^{-1}): 3310 (vs, ν_{NH}), 1740 (vs, $\nu_{C(O)}$), 1650 (vs, $\nu_{C(O)}$, амид I), 1540 (s, $\nu_{C(O)}$, амид II), 1120 (s, ν_{COC}). МСВР: m/z вычислено для $C_{69}H_{126}N_{10}O_{26}$: 1511.8918, найдено 1511.9260 [$M - C_{25}H_{50}O_{10} + H$] $^+$. УФ/вид (EtOH) [λ_{max} (ϵ) ($л \cdot моль^{-1} \cdot cm^{-1}$)]: 223 (2900).

Анализ дендримера М10: Вычислено для $C_{89}H_{163}N_{13}O_{35}$ (1975.30): C, 54.09; H, 8.29; N, 9.22. Найдено: C, 54.60; H, 8.39; N, 9.30. 1H ЯМР (δ , $CDCl_3$): 2.40 (t, 10 H, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, $CH_2CH_2C(O)NH$), 2.39 (t, 20 H, $^3J_{HH} = 7.2$ Гц, $NCH_2CH_2C(O)$), 2.49 (t, 10 H, $^3J_{HH} = 5.9$ Гц, $HNCH_2CH_2$), 2.61 (m, 8 H, NCH_2CH_2N), 2.79 (m, 30 H, $NCH_2CH_2C(O) / CH_2CH_2C(O)NH$), 3.27 (m, 10 H, $HNCH_2CH_2$), 3.41 (s, 30 H, CH_3), 3.59 (pt, 20 H, $^3J_{HH} = 4.7$ Гц, $CH_2CH_2OC_2H_5$), 4.22 (pt, 20 H, $^3J_{HH} = 4.7$ Гц, $CH_2CH_2OC_2H_5$), 7.17 (bs, 5 H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (δ , $CDCl_3$): 32.7 ($NCH_2CH_2C(O)$), 33.8 ($CH_2CH_2C(O)NH$), 37.3 ($HNCH_2CH_2$), 49.3 ($NCH_2CH_2C(O)$), 50.2 ($CH_2CH_2C(O)NH$), 51.3 ($HNCH_2CH_2$), 52.9 (NCH_2CH_2N), 58.9 (CH_3), 63.5 ($CH_2CH_2OC_2H_5$), 70.4 ($CH_2CH_2OC_2H_5$), 172.3 ($C(O)NH$), 172.8 ($C(O)$). ИК (KBr, cm^{-1}): 3305 (vs, ν_{NH}), 1730 (vs, $\nu_{C(O)}$), 1665 (vs, $\nu_{C(O)}$, амид I), 1535 (s, $\nu_{C(O)}$, амид II), 1190 (s, ν_{COC}). МСВР: m/z вычислено для $C_{81}H_{147}N_{13}O_{31}$: 1799.0404, найдено 1799.0400 [$M - C_8H_{16}O_4 + H$] $^+$. УФ/вид (EtOH) [λ_{max} (ϵ) ($л \cdot моль^{-1} \cdot cm^{-1}$)]: 230 (2900).

1H ЯМР спектры дендримеров, терминальные группы которых модифицированы ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом, показывают одинарные резонансные сигналы 2.45 ppm для фрагментов $CH_2C(O)O$, 4.25 ppm для $C(O)OCH_2$, 3.60 ppm для CH_2OCH_2 и 1.30 и 3.41 ppm для C_2H_5 . Кроме того, амидоаминные дендримеры показывают широкий отличительный сигнал резонанса приблизительно в 7.0 ppm для фрагмента $C(O)NH$. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР спектры наблюдаются приблизительно при 172 ppm для всех углеродных атомов карбонильных соединений и при 12–73 ppm для фрагментов CH_2 и CH_3 .

Ход реакции взаимодействия ди(этиленгликоль)этилэфиракрилата с амидоаминой группой также контролировали с помощью ИК-спектроскопии. При полном замещении водорода терминальной аминогруппы $-NH_2$ на ди(этиленгликоль)этилэфиракрилат полоса поглощения исчезает в области приблизительно в 3365 см^{-1} [167], что подтверждает образование нового соединения.

Таким образом, результаты исследования методами ЯМР -, ИК- и масс-спектрологии показывают образование дендримеров первой генерации разных разветвлений на основе полиамидамина, модифицированного ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом.

3.3 Дендример-инкапсулированные наночастицы палладия

3.3.1 Метод ИК - спектроскопии

При подготовке дендример-инкапсулированных наночастиц используют уникальные свойства структуры дендримеров: химию терминальных групп, генерация, трехмерная структура, функции радиального распределения от плотности полимера и наличие функциональных групп в интерьере дендримеров. Дендримеры имеют определенные размеры макромолекул и пор, которые делают их весьма перспективными для применения в качестве нанореактора. Они, благодаря своей этой структуре, связывают строго определенное число ионов металлов и образуют на их основе металлсодержащие наночастицы небольшого и практически одинакового размера. В данной работе для определения влияния дендримеров первой генерации разных разветвлений и соотношений на размер образующихся частиц были проведены исследования по синтезу частиц палладия. В таблице 3 приведены мольные соотношения соли тетрахлорпалладата натрия и дендримера разных разветвлений. Для получения наночастиц палладия использовали метод химического восстановления из растворов его солей. В качестве восстановителя применен боргидрид натрия. Процесс химического восстановления палладия из растворов его солей описывается следующим схематическим уравнением реакции:

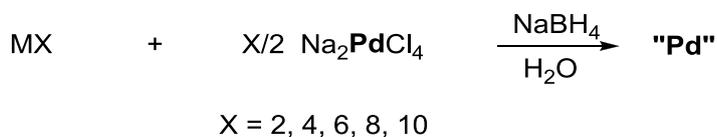


Таблица 3 – Состав исходных растворов для синтеза частиц палладия

№ образца	X	n, ммоль		MX : Na ₂ PdCl ₄
		MX	Na ₂ PdCl ₄	
1	2	0,2296	0,2296	1:1
2	4	0,123	0,246	1:2
3	6	0,067	0,2	1:3
4	8	0,025	0,1	1:4
5	10	0,0195	0,098	1:5

На основе данных ЯМР -, ИК- спектроскопии можно предположить, что на первой стадии процесса в порах дендримера адсорбируется раствор

соединение-предшественник (прекурсор) с образованием комплекса с модифицированным полиамидоаминым дендримером. На второй стадии, после восстановления боргидридом натрия *in situ* образуется координационная связь между неподеленной электронной парой атома азота третичного амина полиамидоаминного дендримера и нуль-валентным палладием. Схема синтеза приведена на рисунке 29.

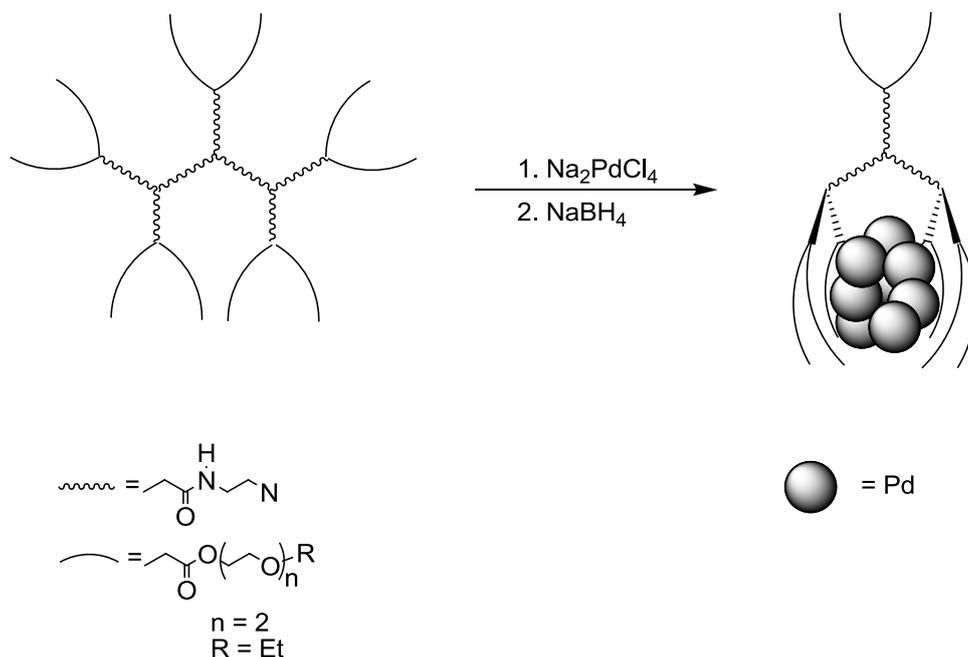


Рисунок 29 – Схематическое изображение получения наночастиц палладия методом химического восстановления из растворов его солей

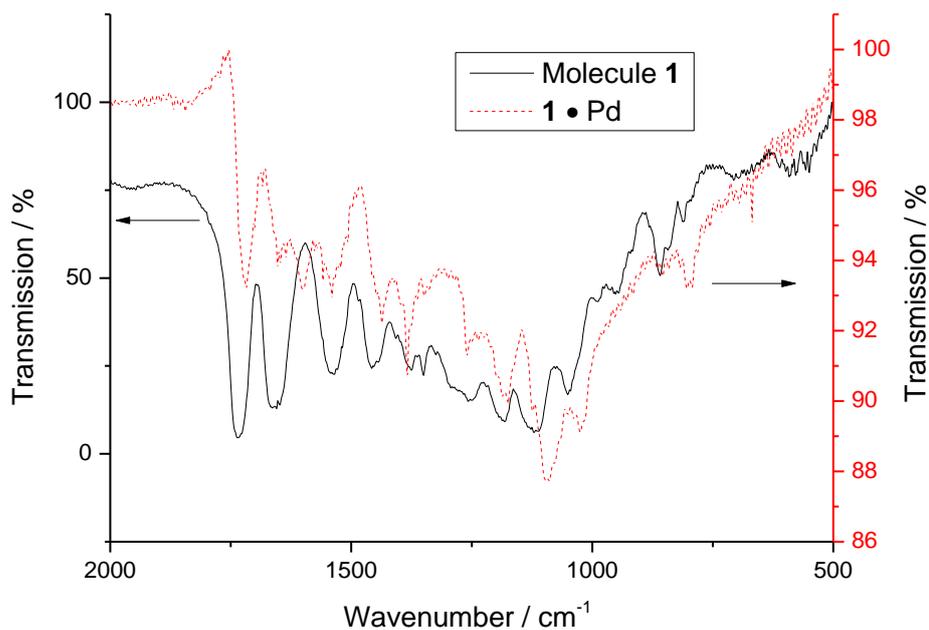
Возможно, что за счет ковалентных связей между поверхностными группами соседних молекул дендримеров идет образование трехмерного полимера с регулярной структурой. За счет наличия функциональных групп дендримеры представляют собой своеобразные нанокапсулы, которые связывают ионы как одного, так и нескольких металлов в макромолекулярные металлокомплексы. Размер, жесткость и полярность их цепей позволяют контролировать процесс связывания органических молекул с наночастицами и расстояние между молекулами дендримера.

Иными словами, химическую реакцию проводят в нанореакторах. В таких реакторах диаметры частиц образующихся продуктов ограничены размерами пор, и они иммобилизованы внутри матрицы. Благодаря этому в ходе реакции не наблюдается образования объемного осадка, процесс восстановления осуществляется в мягких условиях при комнатной температуре.

В качестве доказательства образования стабилизированных наночастиц палладия проведены ИК- спектроскопические исследования чистых дендримеров и органо-неорганических гибридных материалов, т.е. наночастиц в дендримерах различных разветвлений.

Как и ожидалось, в случае низкой концентрации стабилизатора в комплексе M6_Pd (M6 : Pd = 1:150) поглощения не наблюдается. На рисунке 30 (a) иллюстративно показаны ИК-спектры чистого дендримера M6 и M6-стабилизированного Pd коллоидов в соотношении 1:10.

(a)



(b)

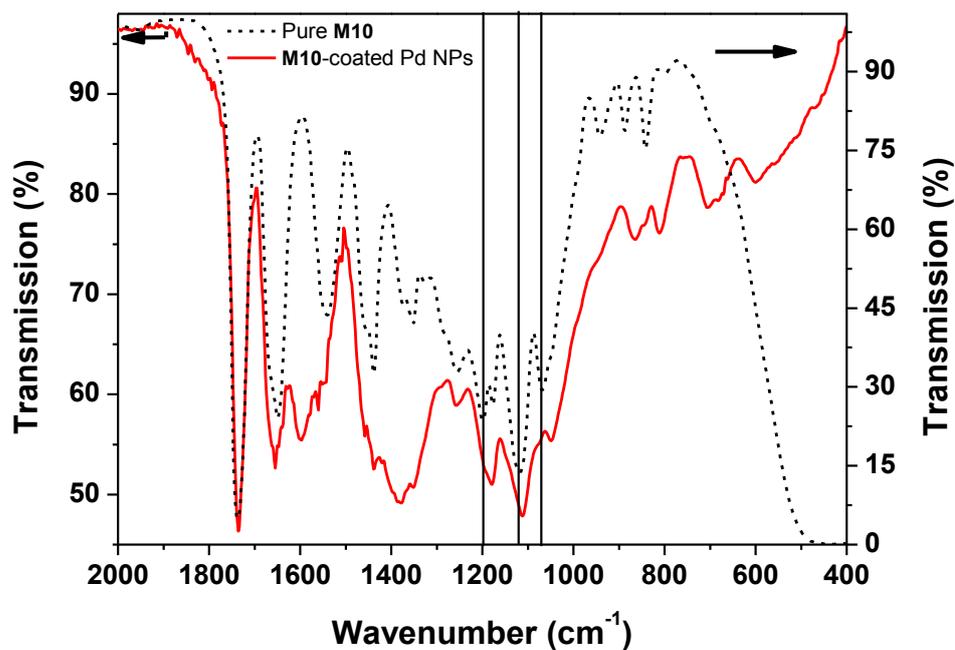


Рисунок 30 –ИК-спектры молекул M6 и M6_Pd (a); M10 и M10_Pd (b), (MX: Pd=1:10, KBr, 25 ° C)

По сравнению со спектром чистого дендримера М6, полосы дендример стабилизированных частиц палладия М6_Pd, соответствующие С-О-С вибрациям, батохромно сдвинуты на 25 см^{-1} (1093 и 1025 см^{-1}) и 5 см^{-1} (1175 см^{-1}), соответственно. Это подтверждает дендритную стабилизацию частиц Pd.

На рисунке 30 (b) показаны ИК-Фурье спектры образцов чистого дендримера М10 и М10-стабилизированных коллоидов палладия. ИК-спектры чистого дендримера показывают полосы 1650 , 1535 , 1458 и 1058 см^{-1} , соответствующие амидоаминным и этиленгликольэтилэфиракрилатным группам дендримера. При переходе к нанокompозиту палладия наблюдалось изменение частот полос поглощения, соответствующих эфирным группам С-О-С и амидным группам при 1180 и 1600 см^{-1} соответственно, приблизительно на 20 см^{-1} по сравнению с некоординированными группами чистого дендримера и интенсивность полос поглощения значительно уменьшается.

Рисунки 31, 32 показывают появление широкой полосы в области 3350 - 3200 см^{-1} , характерной валентным колебаниям N-H группы ПАМАМ дендримеров М8 и М4, координационно связанной с наночастицей металла.

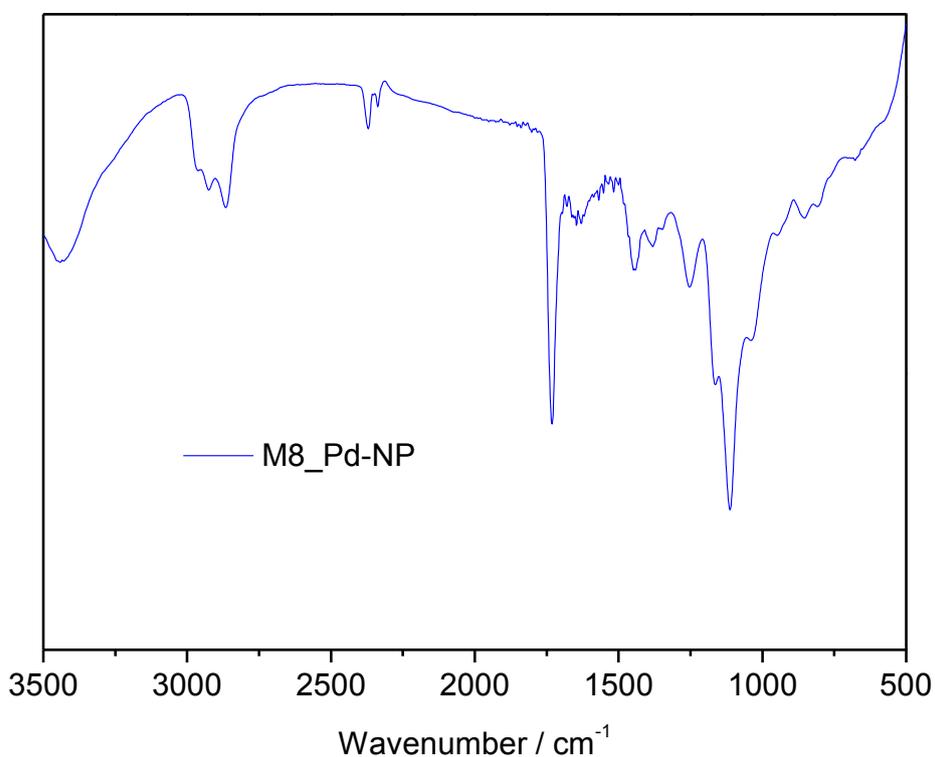


Рисунок 31 – ИК-спектр палладийсодержащих наночастиц в дендримере М8

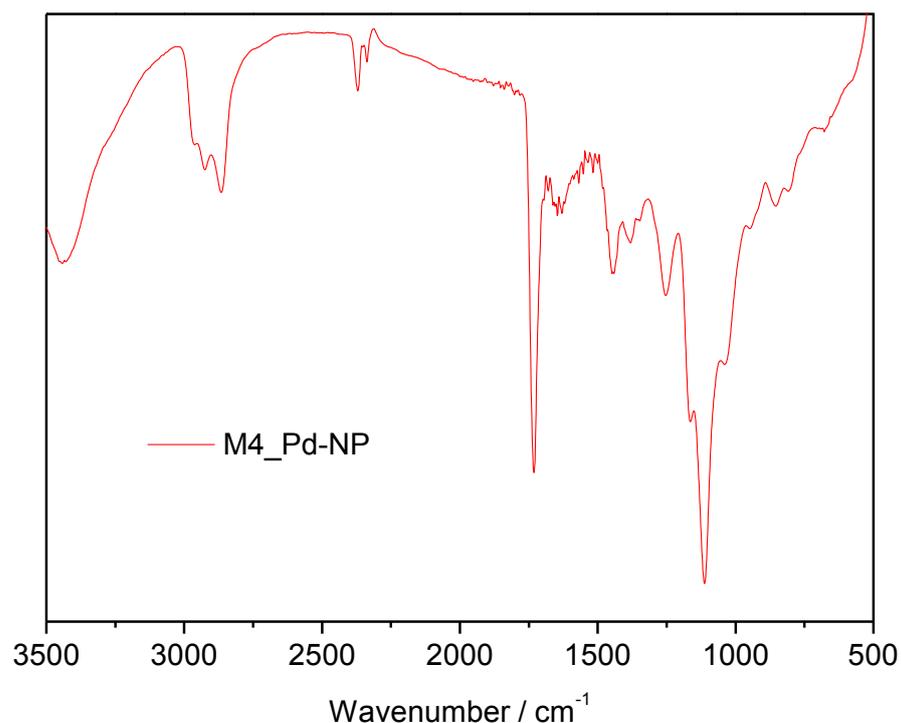


Рисунок 32 – ИК-спектр палладийсодержащих наночастиц в дендримере М4

Кроме того, наблюдалось изменение полос поглощения при 1125 см^{-1} для эфирного фрагмента $\text{C} - \text{O} - \text{C}$. Частоты полос поглощения для ряда групп атомов ПАМАМ в дендримерах М6, М8 и М10: $1540 - 1535$ (ν_{CO}), $1665 - 1650$ (ν_{CO}), 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$) см^{-1} остаются без существенных изменений. Это означает, что эти группы не участвуют в формировании координационных связей с металлом.

3.3.2 Метод УФ- спектроскопии

Для изучения образования частиц палладия и влияния ветвления модифицированного дендримера на стабилизационные свойства наночастиц проведены УФ/вид спектроскопические исследования для нанокomпозитов М2_Pd-Np, М4_Pd-Np, М6_Pd-Np, М8_Pd-Np и М10_Pd-Np, изображенные на рисунках 33-35.

В качестве более иллюстративного примера был взят комплекс М6_Pd-Np в соотношении М6:Pd = 1:150 (рисунок 33).

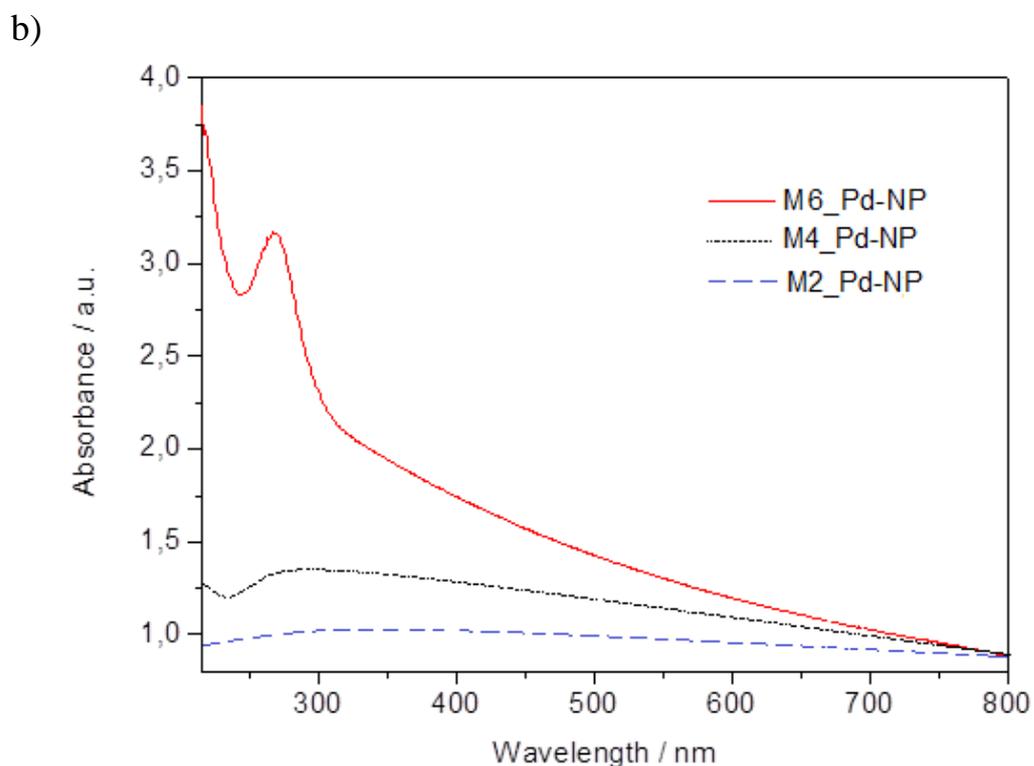
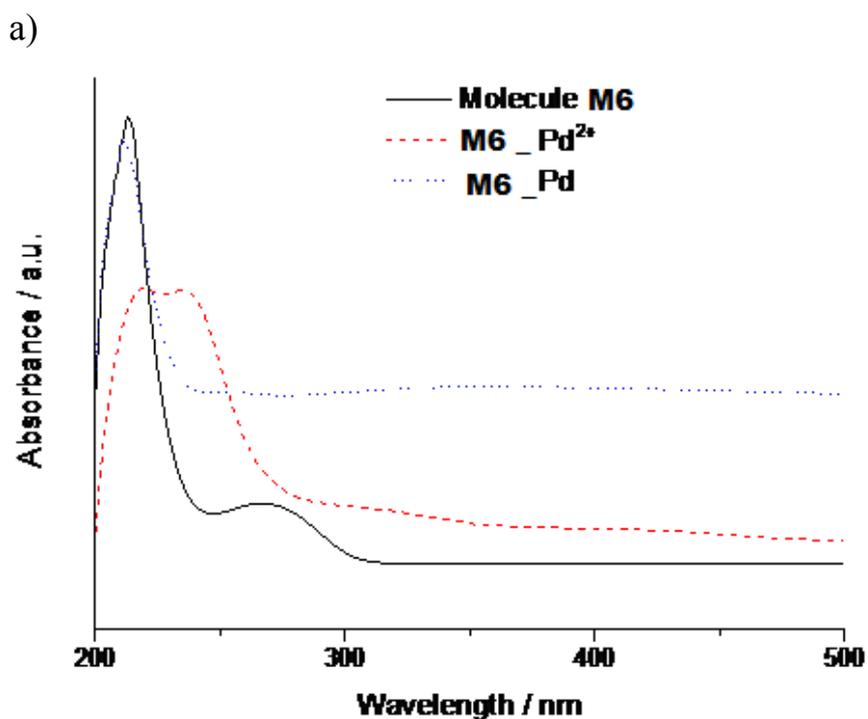


Рисунок 33 – УФ/вид спектры поглощения М6 ($c = 0,2$ ммоль \cdot л⁻¹), М6_Pd²⁺ ($c(\text{Pd}^{2+}) = 1,14$ ммоль \cdot л⁻¹, $c(\text{M6}) = 0,0076$ ммоль \cdot л⁻¹) и М6_Pd-Np ($c(\text{Pd}^{2+}) = 0,285$ ммоль \cdot л⁻¹, $c(\text{M6}) = 0,0019$ ммоль \cdot л⁻¹) (М6: Pd=1:150, $t=25$ °С) в смеси Н₂О-МеОН в соотношении 1:0,77 (V/V) (a); М2_Pd-Np, М4_Pd-Np и М6_Pd-Np (b), (МХ: Pd=1:100, $t=25$ °С)

Для молекулы М6 наблюдаются поглощения при 213 и 267 нм, которые могут быть отнесены к π - π^* и n - π^* переходам, соответственно (рисунок 33 (а)) [78]. При добавлении $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ максимумы поглощения этих переходов батохромно сдвигаются на 7 нм, однако изменение спектра переноса заряда с лиганда $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ионов на металл (LMCT) при 235 нм не наблюдается. После химического восстановления боргидридом натрия спектр LMCT исчезает и начинает преобладать интенсивное поглощение, характерное для частиц нуль-валентного Pd [79].

Как видно из рисунка 33 (b), полученные спектры для М6 стабилизированных наночастиц показывают сильные поглощения в диапазоне 220 – 450 нм, связанные с колебаниями электронов плазмонного типа наночастиц палладия [170].

При 250 нм для М6_Pd-Np значение коэффициента экстинкции ϵ , отнесенное к концентрации атомов металла при указанной длине волны, составляет 2,6 а.е. Кроме того, имеется ярко выраженное плечо приблизительно при 267 нм ($\epsilon = 3,3$ а.е.).

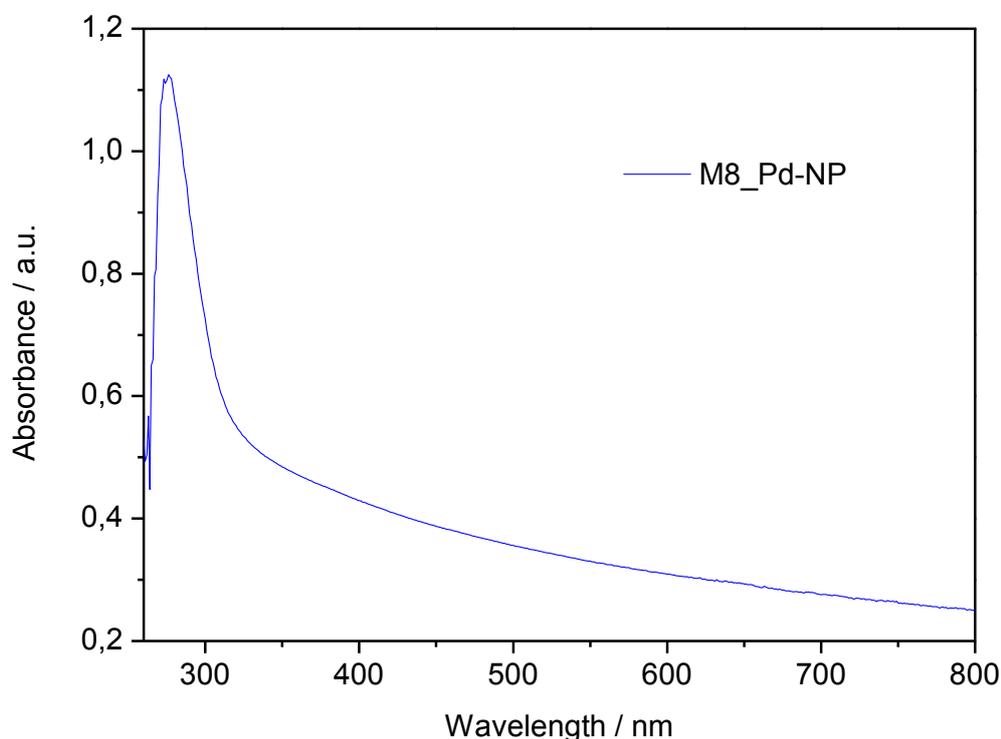


Рисунок 34 – УФ/вид спектр поглощения M8_Pd-Np ($c(\text{Pd}^{2+}) = 0,285$ ммоль \cdot л $^{-1}$, $c(\text{M8}) = 0,0019$ ммоль \cdot л $^{-1}$) (М6: Pd=1:150, $t=25$ °C) в смеси H_2O -MeOH в соотношении 1:0,77 (V/V)

В случае использования модифицированного дендримера М4 полоса при 250 нм присутствует, но она очень низкой интенсивности и плечо при 270 нм размыто, а в случае М2 указанные полосы поглощения практически отсутствуют. Это является доказательством того, что одна или два ветвления звеньев молекулы коллоидов не могут обеспечить достаточное количество донорных атомов для стабилизации поверхности палладия [174]. Такие небольшие дендримеры не могут инкапсулировать наночастицы палладия, однако, стабилизация все еще происходит за счет размещения дендримеров вокруг частиц [175].

Для системы М8_Pd-Np, показанной на рисунке 34, значение коэффициента экстинкции ϵ при 250 нм составляет 0,4 а.е. с максимумом при 290 нм ($\epsilon = 1,6$ а.е.)

У спектра, полученного в системе М10_Pd-Np, и показанного на рисунке 35 (а), имеется ярко выраженное плечо приблизительно при 284 нм ($\epsilon = 3,3$ а.е.), которое плавно спадает в длинноволновую область.

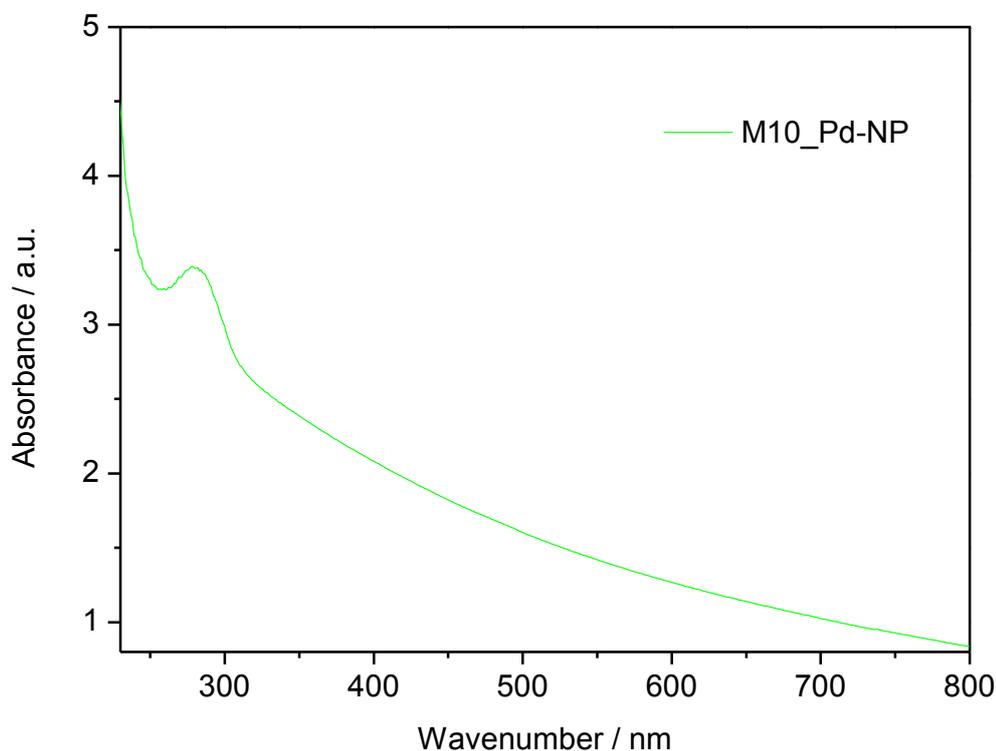


Рисунок 35 – УФ/вид спектр поглощения наноконкомпозита М10_Pd-Np ($t=25$ °C, MX: Pd=1:25)

Наблюдаемые смещения полос поглощения УФ/вид спектров указывают, на возможное частичное связывание концевых групп с поверхностью наночастиц палладия и, чем больше число концевых привитых

ди(этиленгликоль)этилэфиром функционализированных групп, тем сильнее поглощение и тем окажутся узкими формы кривой и больше максимум поглощения батохромного смещения (M6_Pd-Np: $\lambda_{\max}=267$ нм, M10_Pd-Np: $\lambda_{\max}=284$ нм). Это показывает, что в дендритных стабилизаторах M10 с разветвленной структурой данного модификатора образуются наночастицы палладия, о чем свидетельствуют УФ/вид спектроскопические исследования.

На рисунке 36 показаны УФ/вид спектры растворов Na_2PdCl_4 , а также молярной смеси: соли Na_2PdCl_4 и модифицированного дендримера (M8_Pd^{2+}) в соотношениях 1:1 и после химического восстановления (M8_Pd-Np).

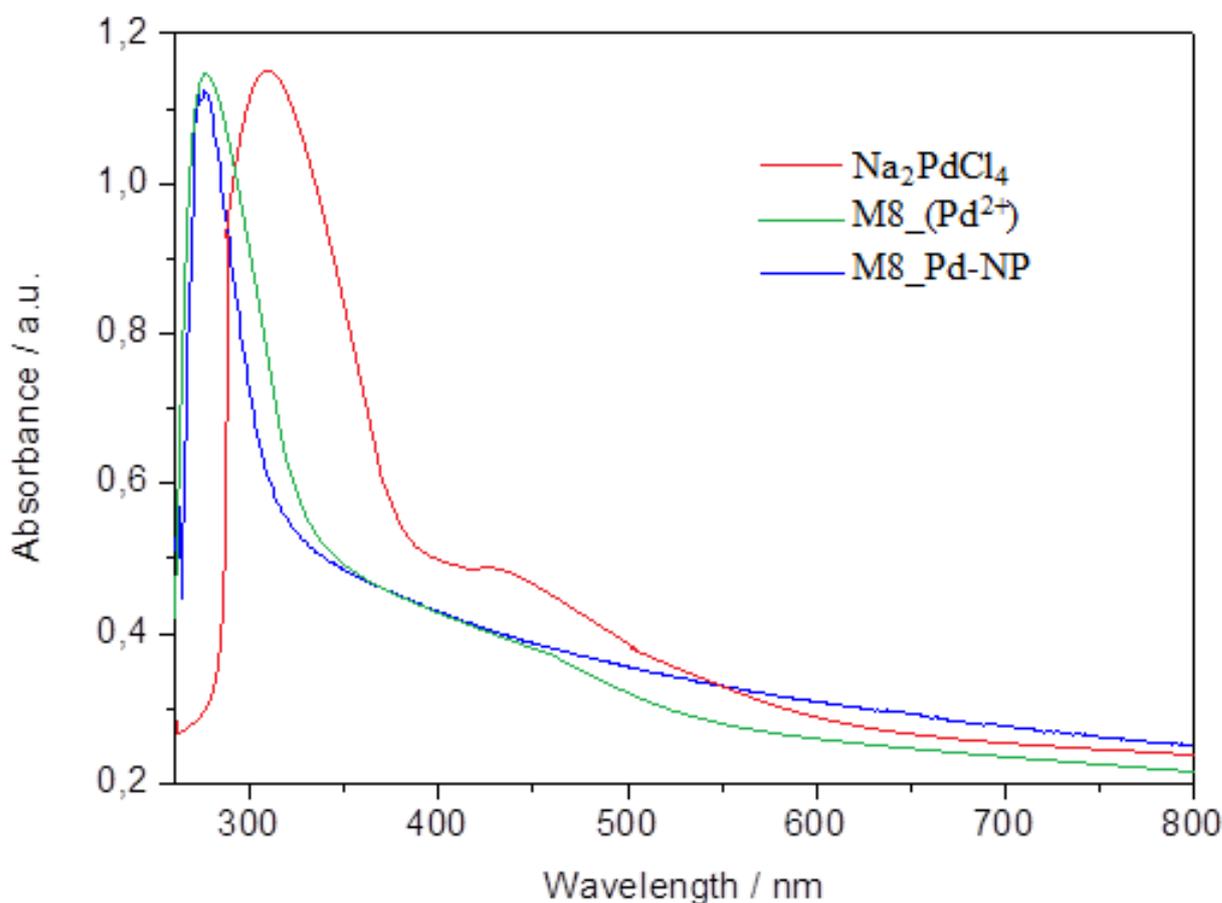


Рисунок 36 – УФ/вид спектры растворов Na_2PdCl_4 , M8_Pd^{2+} и M8_Pd-Np ($t=25$ °C, МХ: Pd=1:25)

В соответствии с рисунком 36, все формы ионов палладия в растворе здесь обозначены в виде Pd^{2+} , но в действительности основной ионом в растворе будет вероятно продукт гидролиза $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ [176]. Линия, отображающая раствор Na_2PdCl_4 , содержит пик при 325 нм и плечо при 440 нм, что соответствует раствору $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$. После добавления к раствору соли палладия раствор дендримера появляется сильная полоса при 270 нм, которая,

возможно, возникает за счет ковалентного взаимодействия ионов палладия с третичным амином дендримера. Водный раствор тетраборат натрия добавляется при перемешивании смеси модифицированного дендримера и иона палладия. Цвет раствора изменяется от бледно-желтого до темно-коричневого, что свидетельствует об образовании нуль-валентных дендример-инкапсулированных наночастиц палладия. D'Souza и Sampath [177] утверждают, что исчезновение пиков при 325 и 440 нм указывает на полное восстановление Pd (II) до Pd(0).

Таким образом, из УФ/вид спектроскопических исследований можно определить, что для формирования наночастиц палладия более подходящим из этой серии дендримеров является M10.

Определение оптимального соотношения дендримера к палладию M10:Pd для системы M10_Pd-Np изучено путем внесения различных количеств соли палладия в модифицированный дендример M10. Результаты УФ/вид спектров поглощения системы M10:Pd в соотношениях 1:1, 1:25, 1:50 и 1:100 приведены на рисунке 37.

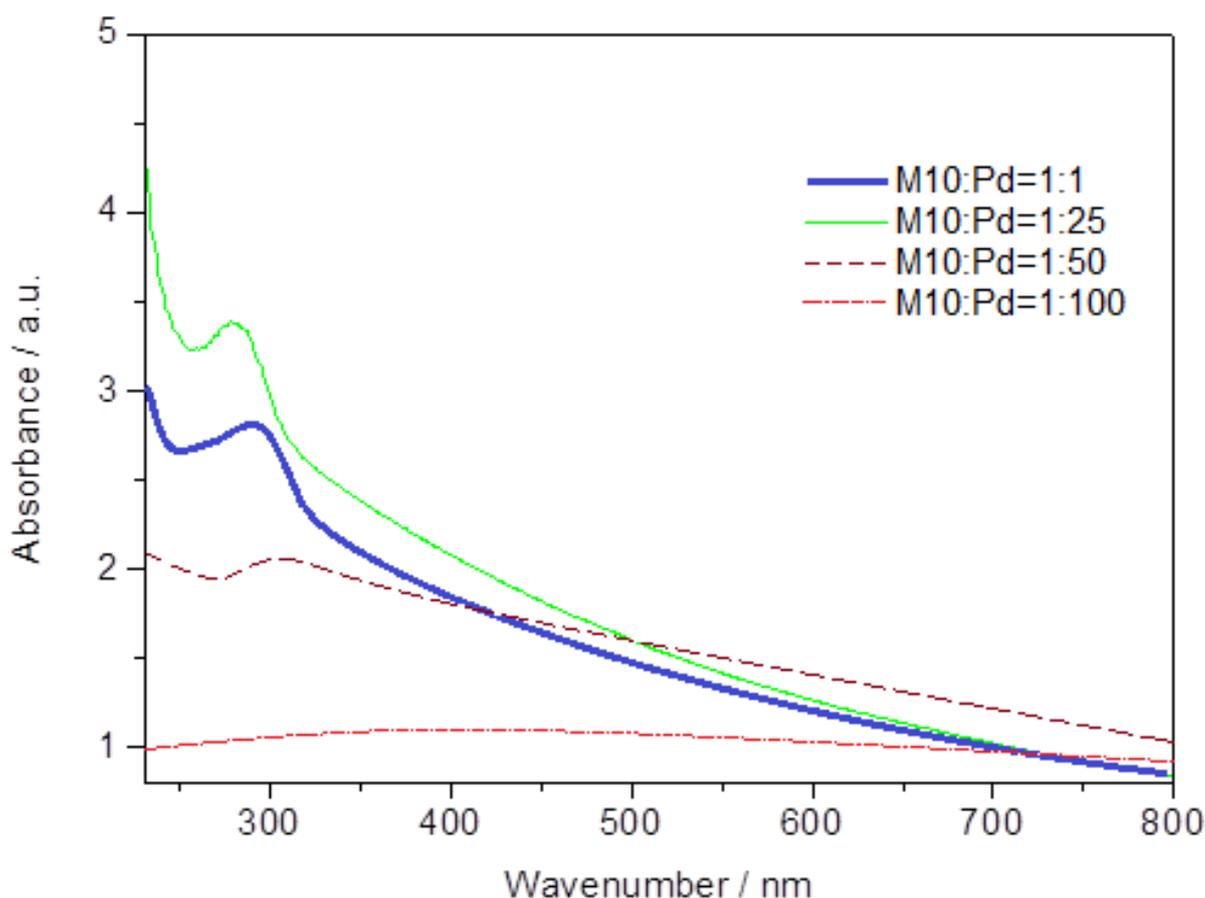


Рисунок 37 – УФ/вид спектры поглощения системы M10:Pd различных соотношений

В соответствии с рисунком 37, спектры поглощения для соотношений 1:1 и 1:25 системы M8_Pd-Np имеют пики при 290 и 284 нм соответственно и интенсивность поглощения при этом увеличивается при переходе от соотношения 1:1 к 1:25.

При соотношении M10:Pd, равного 1:50, максимум поглощения более пологий, а интенсивность поглощения значительно снижается. При соотношении 1:100 максимум поглощения полностью исчезает, что может быть объяснено превышением количества палладия по отношению к стабилизационному потенциалу дендримера M10. В результате этого увеличивается размер частиц за счет агрегации частиц палладия. Экспериментально наблюдалось осаждение металлического палладия.

Результаты изучения УФ/вид спектров поглощения системы стабилизированных наночастиц палладия в дендритных молекулах в зависимости от соотношений M10:Pd показывают, что соотношение 1:25 является наиболее оптимальным.

Определена продолжительность стабилизации наночастиц палладия в зависимости от числа разветвлений дендримера. В качестве репрезентативного примера взяты образцы: M6_Pd-Np и M10_Pd-Np (M6:Pd = 1:100 и M10:Pd = 1:25 соответственно). УФ/вид спектры поглощения нанокомпозитов M6_Pd-NP и M10_Pd-NP приведены на рисунке 38.

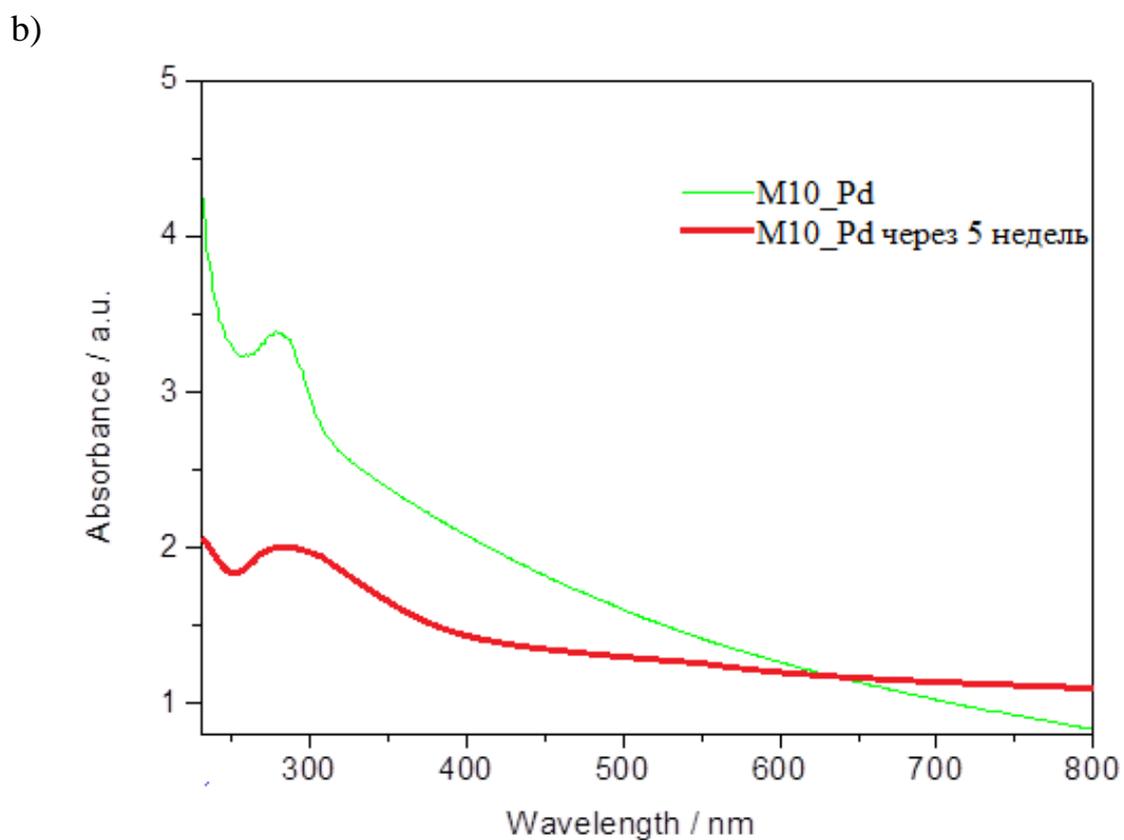
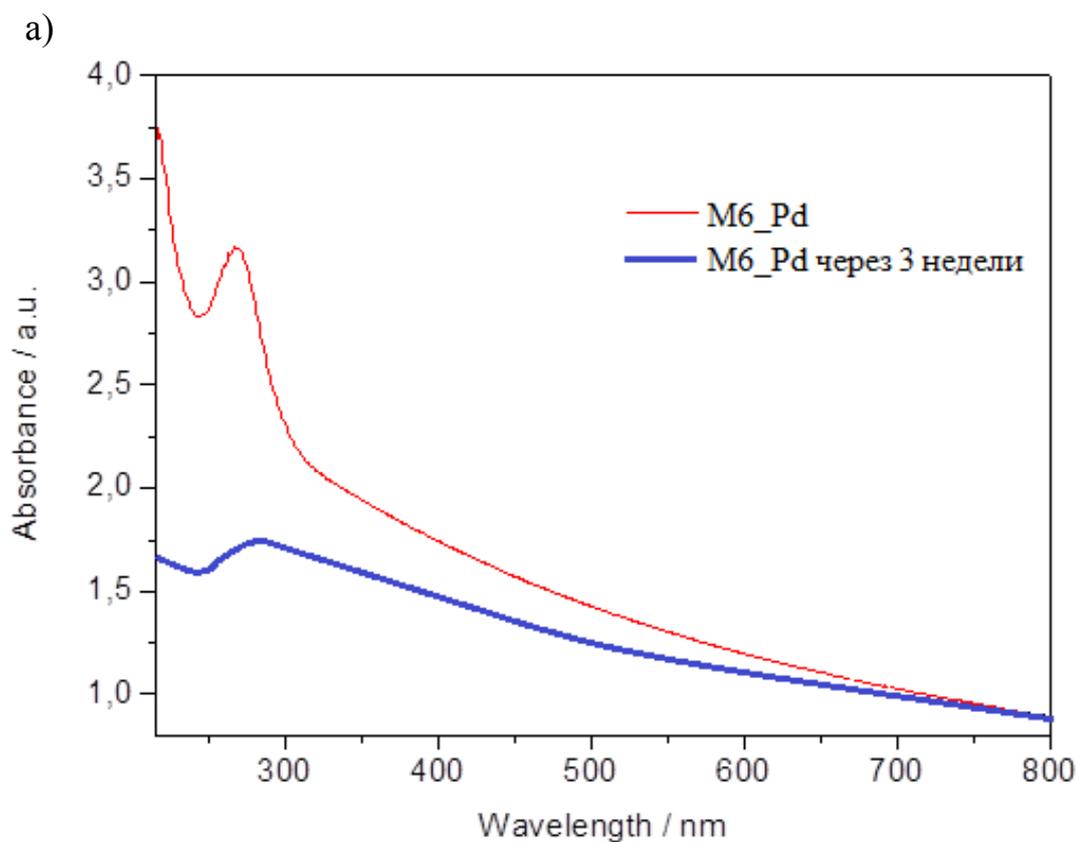


Рисунок 38 – УФ/вид спектр поглощения нанокomпозитов M6_Pd-NP, (M6:Pd = 1:100) (a); M10_Pd-NP (M10:Pd = 1:25, $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) (b)

Из рисунка 38 видно, что на УФ/вид спектрах максимум поглощения кривых нанокмозитов с дендримерами М6 и М10 сразу после восстановления боргидридом натрия NaBH_4 *in situ* находится в пределах около 271 и 284 нм, соответственно. Частицы не осаждаются в метаноле /водном растворе в течение нескольких дней и это состояние сохраняется даже после удаления растворителя или при добавлении 1,4-диоксана. Это означает, что гликоль-функционализированные дендримеры на основе ПАМАМ являются эффективными стабилизирующими агентами. После 3 и 5 недель для М6_Pd-Np и М10_Pd-Np, соответственно форма кривой становится широкой, и интенсивность поглощения слегка снижается, так как наночастицы палладия агломеруются в макроскопический коллоид.

На основе полученных данных сделан вывод о том, что дендример М6 предотвращает агрегацию наночастиц в течение трех недель, дендример М10 – пяти и, возможно более недель.

3.3.3 Термогравиметрический анализ

Для изучения состава дендример-покрытых палладиевых частиц комплекса М6_Pd (1:150) проводили термогравиметрический анализ в атмосфере азота ($60 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) при температуре 40 - 800 °С со скоростью нагрева $10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Разложение органического стабилизатора происходило в интервале 50 - 630 °С, что было определено по уменьшению общей массы на 7,3 мас% (рисунок 39).

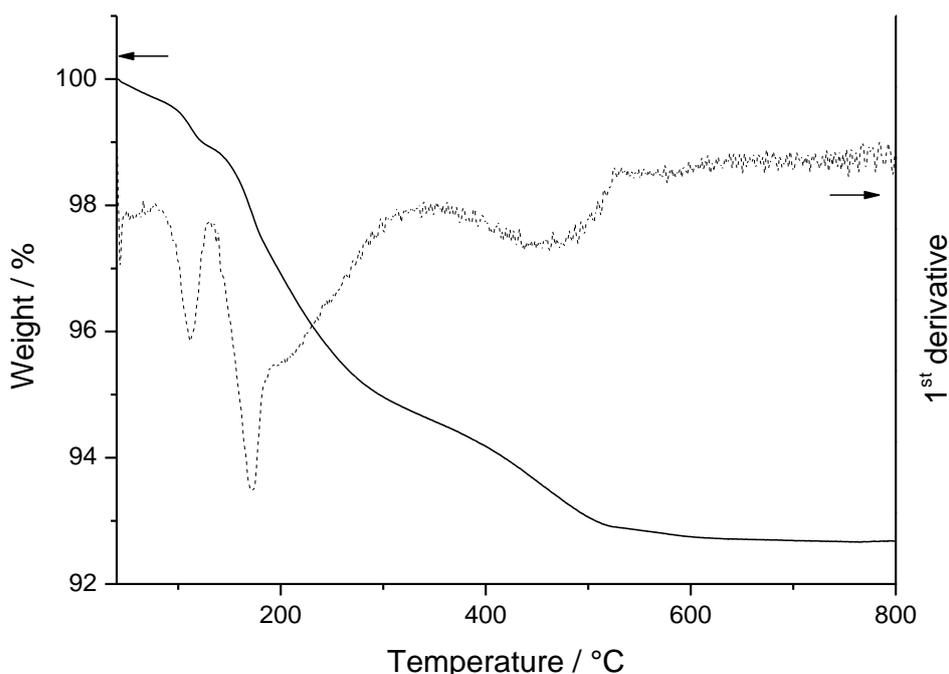


Рисунок 39 – Термогравиметрический анализ М6_Pd (1:150) в азоте ($60 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$)

После охлаждения до комнатной температуры образец снова нагревали до 800 °С в газовом потоке азота 40 мл • мин⁻¹ и кислорода 20 мл • мин⁻¹. Дальнейшее уменьшение массы не обнаружено, образование углерода при разложении дендримера может быть исключено и остаточная масса 92,7% соответствует количеству Pd в коллоиде (наблюдалось небольшое увеличение массы на 1,5% из-за образования PdO). Этот результат подтвержден измерениями атомно-абсорбционной спектроскопии (93,3 мас% Pd). По соотношению Мб:Pd при 1:150, 91,5 мас% Pd можно предположить, что изолирование частицы проявляют при соотношении Мб: Pd равны 1:178.

3.3.4 Метод просвечивающей электронной микроскопии

Наиболее распространенным методом определения размеров наночастиц служит просвечивающая электронная микроскопия. В данной работе размер и форма образующихся наночастиц палладия предопределялись особой геометрией полости пористого дендримера на основе ПАММ модифицированной ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом, в которой происходило превращение прекурсора. Такая специфическая форма полостей, где находятся наночастицы палладия, практически полностью изолирует их друг от друга и исключает какое-либо взаимодействие, стабилизируя в матрицах.

Размеры и распределение по размеру наночастиц палладия, стабилизированных дендримером, определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. Предварительно образец подвергали ультразвуковому диспергированию в гексане, а образовавшуюся дисперсию наносили по каплям на медную сетку, покрытую углеродом. Затем растворитель испаряли в вакуумных условиях. Средние статистические данные о размерах частиц, полученные из снимков ПЭМ для 200 частиц, который приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Размеры наночастиц палладия в различных дендримерах (стабилизатор:палладий=1:10)

№ образца	МХ	Размер Pd наночастиц, нм	Стандартное отклонение, нм
1	2	5,4	1,4
2	4	4,7	1,3
3	6	4,1	1,1
4	8	3,1	1,1
5	10	2,9	1,5

Для подтверждения размеров наночастиц палладия приведены микрофотографии нанокompозитных материалов, которые представлены на рисунке 40.

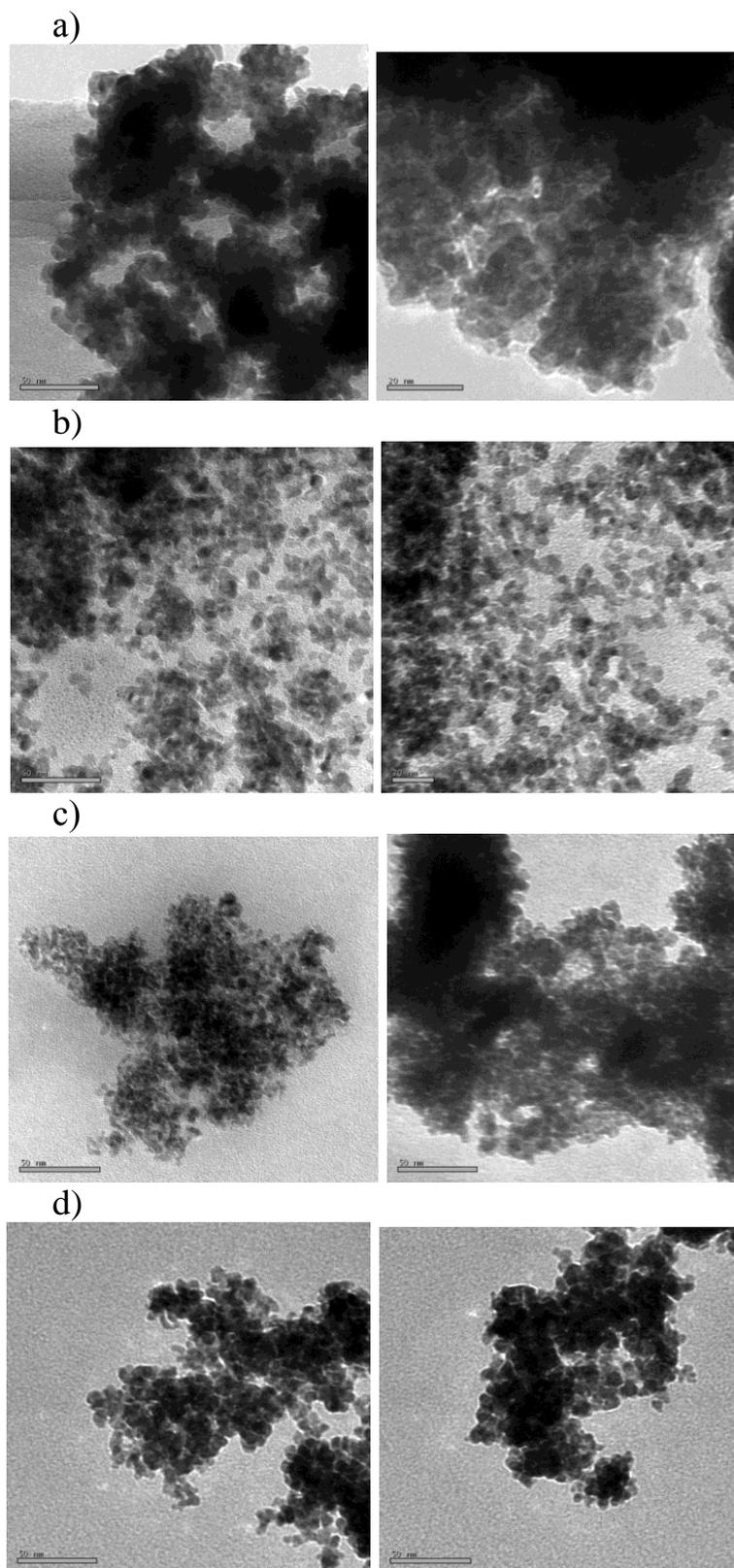


Рисунок 40 – Микрофотографии наночастиц палладия, стабилизированных в дендримерах M2 (a), M6 (b), M8 (c) и M10 (d) в соотношениях $MX: Pd = 1:10, 1:100$

Из представленных данных следует, что для наночастиц палладия, стабилизированных в дендримерах, наблюдается уменьшение размеров частиц с увеличением числа разветвлений.

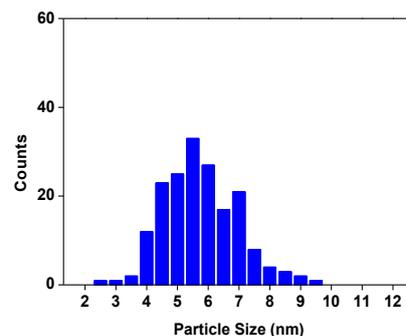
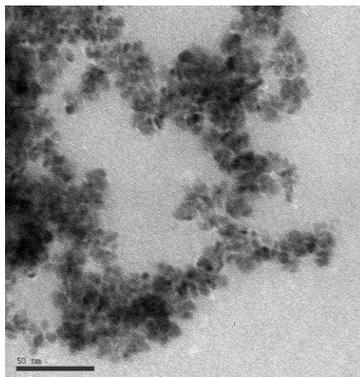
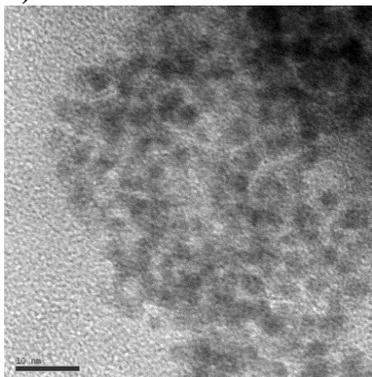
На основании измерений микрофотографий наночастиц палладия, изображенных на рисунке 40, установлено, что наночастицы палладия стабилизированные в дендримере M10, имеют меньшие размеры ($\varnothing=2.9 (\pm 1,5)$ нм) и более узкое распределение частиц по сравнению с частицами, стабилизированными в дендримерах M2 ($\varnothing=5.4 (\pm 1,4)$ нм) или M4 ($\varnothing=4.7 (\pm 1,3)$ нм). Это согласуется с результатами УФ/вид спектроскопического анализа, что с увеличением числа разветвлений уменьшаются размеры наночастиц палладия. То есть, в дендритных молекулах можно получать частицы определенных размеров и чем больше число разветвлений, тем лучше результаты инкапсуляции, предотвращения агрегации и осаждения наночастиц палладия. Также число ветвлений влияет на форму генерируемых частиц: наночастицы полученные в дендримерах M10 имеют более или менее правильные сферические формы, тогда как частицы, стабилизированные в дендримере M2, имеют несколько морфологий, например, сферы и призмы.

На рисунке 41 показаны образцы микрофотографий наночастиц палладия, стабилизированных в дендримерах M6, M8 и M10 (молярное соотношение MX: Pd = 1:150). В микрофотографии наночастицы палладия имеют достаточный контраст, дендримеры имеют более прозрачный оттенок.

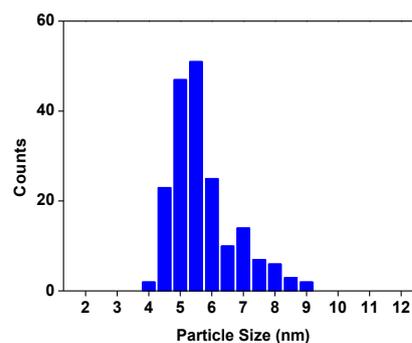
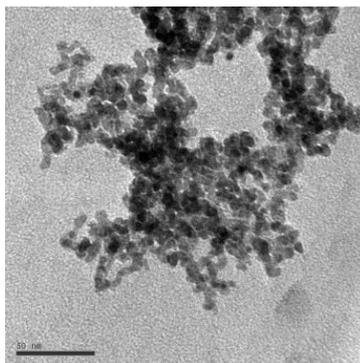
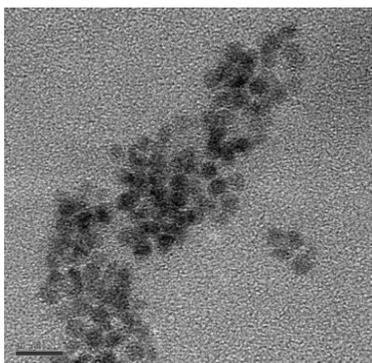
Статистическая обработка данных метода просвечивающей электронной микроскопии показывает, что в случае M6, в соответствии с рисунком 41 (а), кривая распределения имеет широкие пики с отсутствием четко выраженных максимумов. При стабилизации НЧ дендримером M8 (рисунок 41, б) имеется два отчетливо выраженных пика распределения, свидетельствующие о бимодальности НЧ. В случае с дендримером M10 (рисунок 41, с) кривая распределения имеет вид острого пика с узким основанием, свидетельствующая о том, что частицы имеют почти одинаковые размеры.

При значительном увеличении концентрации ионов металла (до соотношения стабилизатор: Pd = 1:150) для M6- и M10- дендримеров возможна некоторая агрегация наночастиц палладия, но это не оказывает заметного влияния на формирование наночастиц. Размеры таких наночастиц, встроенных в гибкие дендримеры первой генерации, несколько меньше по сравнению с известными дендримерами, описанными в литературе [178].

a)



b)



c)

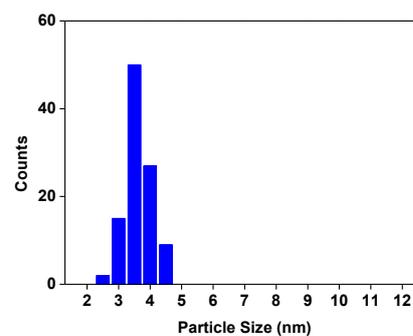
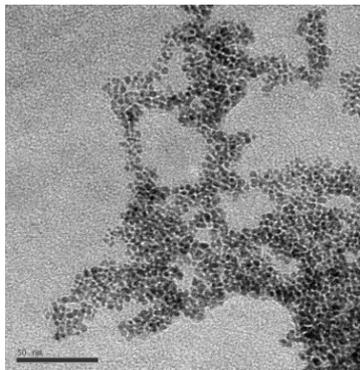
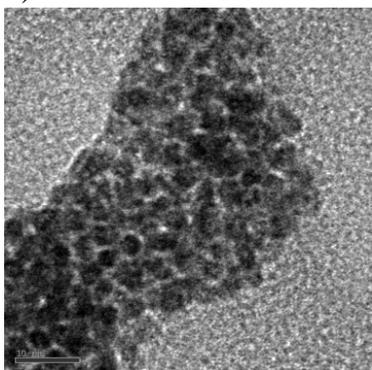


Рисунок 41 – ПЭМ-изображения распределения по размерам Pd частиц стабилизированных а) M6 (стабилизатор:Pd = 1:150, $\text{Ø} = 5.7 (\pm 1.5)$ нм), б) M8 (стабилизатор:Pd = 1:150; $\text{Ø} = 5.1 (\pm 1.2)$ нм) и в) M10 (стабилизатор:Pd = 1:150; $\text{Ø} = 3.6 (\pm 1.2)$ нм)

Эти результаты иллюстрируют важное свойство нанокмозитов: размеры частиц зависят от соотношения металл-дендример, при условии, что если имеется достаточное количество внутренних групп для координации с ионами металла.

Размер частиц можно контролировать, изменяя молярное соотношение дендримера и палладия [179, 180]. Такую корреляцию оценивали на примере

модифицированных дендримеров М6 и М10, загружая различные количества Na_2PdCl_4 для достижения молярных соотношении М6:Pd и М10:Pd (1:1, 1:10, 1:100, 1:150 и 1:200). Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Размеры наночастиц палладия, полученные для различных молярных соотношений дендримеров (М6 и М10) палладия

№	Соотношение (стабилизатор:палладий)	Размер частиц, нм
М6	1:1	4.1 (\pm 0.7)
М6	1:10	4.1 (\pm 1.1)
М6	1:100	7.1 (\pm 1.3)
М6	1:150	5.7 (\pm 1.5)
М6	1:200	6.9 (\pm 2.5)
М10	1:10	2.9 (\pm 0.4)
М10	1:100	4.6 (\pm 0.8)
М10	1:150	3.6 (\pm 1.2)
М10	1:200	6.3 (\pm 1.4)

Из таблицы 5 следует, что в достаточно низких молярных соотношениях дендример: палладия (1:1 и 1:10) формируются более мелкие ($\text{Ø}=4.1 (\pm 0.7)$ и $\text{Ø}=4.1 (\pm 1.1)$ нм соответственно) и почти одинаковые наночастицы палладия и увеличение числа периферийных эфирных групп приводит к образованию меньших по размеру коллоидных палладиевых частиц, ограниченных дендритными нанореагентами. Десять этиленгликольных эфирных концов обеспечивают удерживание наночастиц и препятствуют дальнейшему образованию и росту частиц более эффективно, чем шесть этиленгликольных эфирных концов М6.

Для дендримера М6 при соотношениях 1:1 и 1:10 размеры частиц почти одинаковы, при соотношении 1:100 размер частиц достигает $\text{Ø}=7.1 (\pm 1.3)$ нм, а при 1:150 размеры частиц уменьшаются до $\text{Ø}=5.7 (\pm 1.5)$ и при соотношении 1:200 снова увеличиваются до $\text{Ø}=6.9 (\pm 2.5)$ нм. Аналогичная картина наблюдается и для наночастиц, полученных в дендримере М10. Указанные явления, вероятно, обусловлены различием в типах внутри- и междендритной стабилизации, а также влиянием более больших размеров пор дендримера М6 по сравнению с М10.

При избыточном количестве соли палладия (II) происходит осаждение за счет образования макроскопического металла при восстановлении дендритного комплекса. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными, где при более низких концентрациях соли палладия образуются более мелкие частицы [174, 181].

3.3.5 Метод динамического рассеяния света

Для исследования эффективного размера Pd-содержащих частиц в растворе производилось измерение их гидродинамического диаметра с помощью динамического рассеяния света (ДРС). Данный метод применялся после наблюдения Pd-содержащих частиц в качестве катализатора в реакции Сузуки-Мияура.

Таблица 6 – Гидродинамические диаметры частиц палладия, стабилизированных дендримером М6 в разных молярных соотношениях ($c(\text{Pd}^{2+}) = 0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, 1,4-диоксан: $\text{H}_2\text{O} = 2:1$, 20 °С)

№	Соотношение (стабилизатор:палладий)	Размер частиц, нм
1	1:10	898 (± 142)
2	1:50	780 (± 55)
3	1:100	370 (± 73)
4	1:150	357 (± 50)
5	1:200	391 (± 18)
6	1:250	418 (± 49)
7	1:500	593 (± 114)
8	1:1000	614 (± 105)

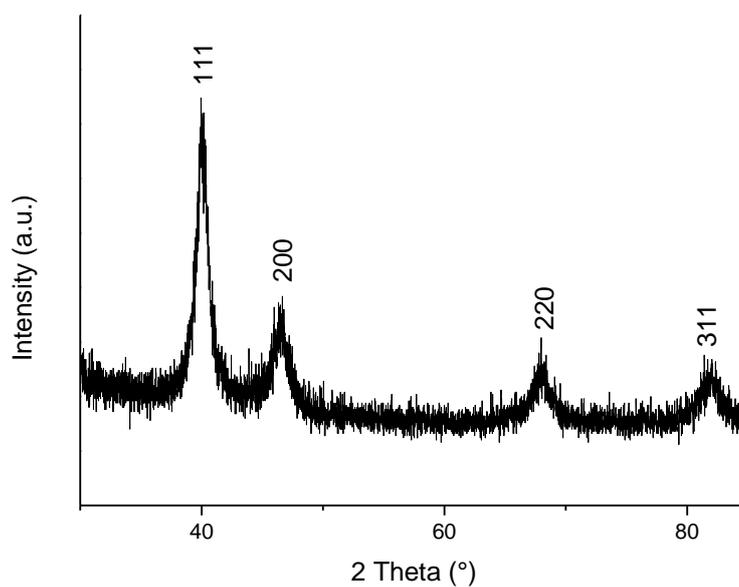
Наименьшие частицы 357 (± 50) нм наблюдались при соотношении дендримера М6 к Pd 1:150 (таблица 6, номер 4). И увеличение, и уменьшение количества дендримеров приводит к образованию частиц Pd с большим гидродинамическим диаметром. Увеличение размера частиц при низких соотношениях М6 к Pd (таблица 6, номера 7 и 8) можно объяснить агломерацией, вследствие недостаточной стабилизации частиц с дендримерами. Для больших количеств М6 (таблица 6, номера 1 и 2) образование более крупных частиц может быть связано с уменьшением скорости нуклеации, что объясняется сильным взаимодействием между дендритными молекулами и кластером Pd до нуклеации. Нужно отметить, что гидродинамический диаметр частиц значительно выше, чем размер кристаллитов, измеренный ПРД (порошковой дифракцией рентгеновских лучей). Данный факт указывает на процесс агломерации частиц.

Таким образом, М6 и М10 соответствуют требованиям, предъявляемым к дендримерам. Они являются идеальными стабилизаторами, позволяющими контролировать размер наночастиц и предотвращающими агломерацию, и в то же время дендримеры должны быть достаточно пористыми для пропускания субстратов и продуктов реакции между периферийными группами и металлической поверхностью.

3.3.6 Метод рентгенофазового анализа

Для установления фазы и кристаллической природы синтезированных нанокomпозитов использовали рентгеновскую порошковую дифракцию. Дифракционные спектры палладия, стабилизированные дендримерами М6 и М10, показаны на рисунке 42.

a)



b)

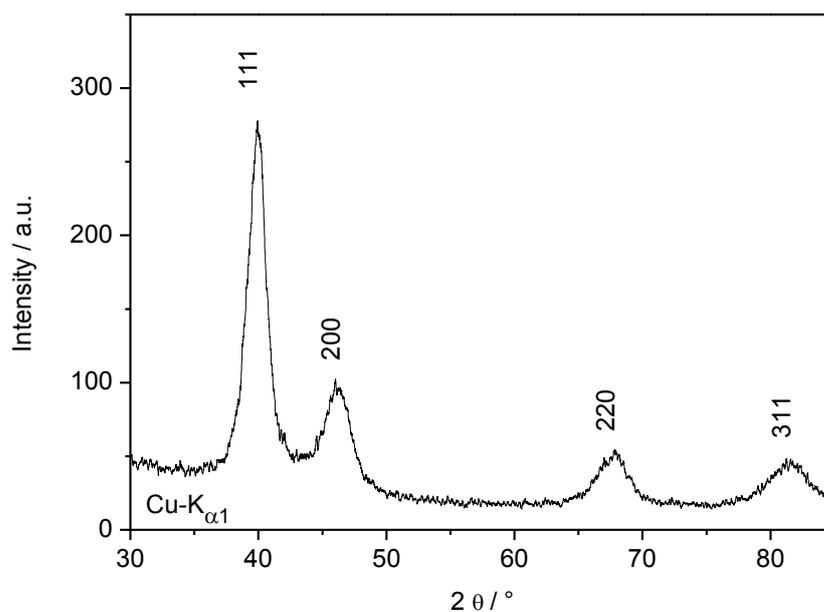


Рисунок 42 – Рентгенофазовый дифракционный спектр палладия, стабилизированного дендримерами: М6 (a) и М10 (b) (МХ: Pd=1:150)

В соответствии с рисунком 42, чем меньше размер наночастиц, тем больше площадь поверхности, соответственно возрастает каталитическая способность, поэтому для определения кристаллической структуры наночастицы палладия выбран репродуктивный наноккомпозит М6_Pd-NP. Спектр М6_Pd-NP характеризуется пиками при $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 82^\circ$, которые соответствуют отражениям от плоскостей решетки (111), (200), (220) и (311) соответственно.

В таблице 7 приведены характерные кристаллические направления и углы дифракции в соответствии с базой данных JCPDF. Эти результаты подтверждают, что ионы палладия восстановлены до кристаллических наночастиц палладия Pd (0). Для определения средних размеров кристаллитов по уширению рентгеновских линий использовали уравнение Шеррера [182] по каждому отражению:

$$L = k_{\beta} \lambda / V \cos \theta,$$

где L – размер наночастицы, V – полуширина на полувысоте пика, θ – угол, соответствующий дифракционному максимуму при 2θ , λ – длина волны рентгеновского излучения.

Таблица 7 – Угол дифракции и кристаллические направления наночастиц палладия

Направления	2θ (°)	$\beta_{h,k,l}$	k	λ	$L_{h,k,l}$ (Å)
111	40,01	0,0544	0,89	1,31773	71
200	47,16	0,0417	0,89	1,31773	77
220	68,21	0,0770	0,89	1,31773	69
311	82,11	0,0995	0,89	1,31773	65

Размеры кристаллитов, полученные для указанных в таблице 7 направлений (111), (200), (220) и (311) составляют 71, 77, 69, 65 Å соответственно и средний размер коллоидных кристаллитов, который рассчитан по формуле Шеррера, составил примерно 6 – 7 нм.

Таким образом, по наиболее интенсивным линиям дифрактограммы с использованием справочных данных стандартов «Объединенного комитета по порошковой дифракции» (JCPDS номер карты: 46-1043) [183] установлена фазовая кристаллическая природа наночастиц, стабилизированных дендримерами, что подтверждает формирование НЧ палладия с пространственной группой $Fd-3m$.

3.4 Физико-химическое исследование дендример-инкапсулированных биметаллических наночастиц никеля-палладия

Биметаллические наночастицы с четко определенной структурой, композицией и формой привлекают большое внимание у исследователей в связи с ярким улучшением каталитического действия по сравнению с монометаллической наночастицей [184]. Осаждением одного металла на поверхность другого можно воздействовать на активность и селективность основного металла и защитить каталитически активные частицы от отравления во время реакции, так как электронные и структурные взаимодействия поверхности металл-металл вызывают различные химические свойства биметаллической поверхности от какого-либо основного металла.

Для получения биметаллических наночастиц использован также метод химического восстановления из растворов их солей, уравнение описано на рисунке 43.

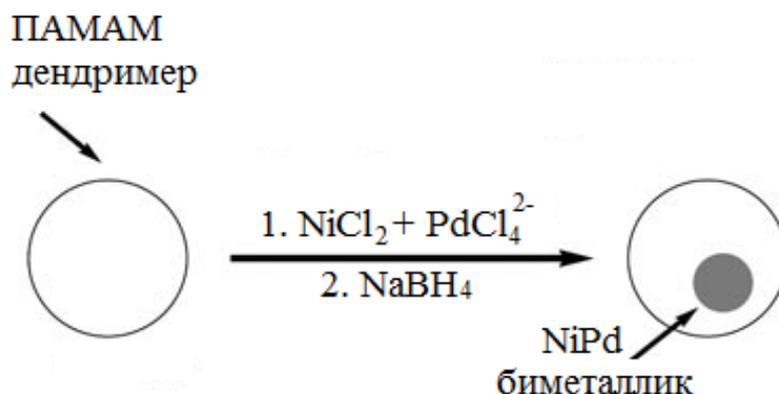


Рисунок 43 – Схематическое изображение получения биметаллических наночастиц в дендримере на основе ПАМАМ

На рисунке 44 показаны адсорбционные спектры биметаллических наночастиц, стабилизированных в дендримере М6, состоящие в молярных соотношениях Pd(II):Ni = 0.9:0.1, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 соответственно, при этом молярное соотношение дендримера к солям металлов составляло 1:10, 1:100.

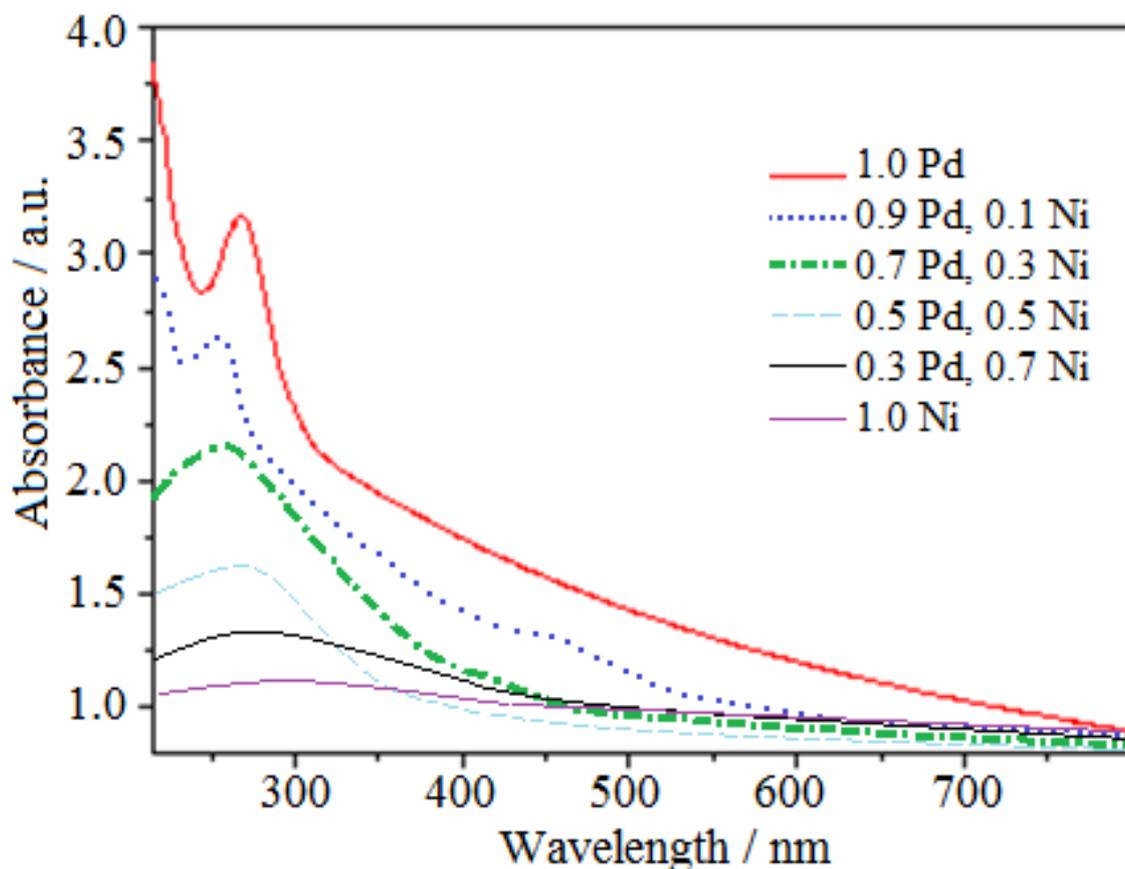
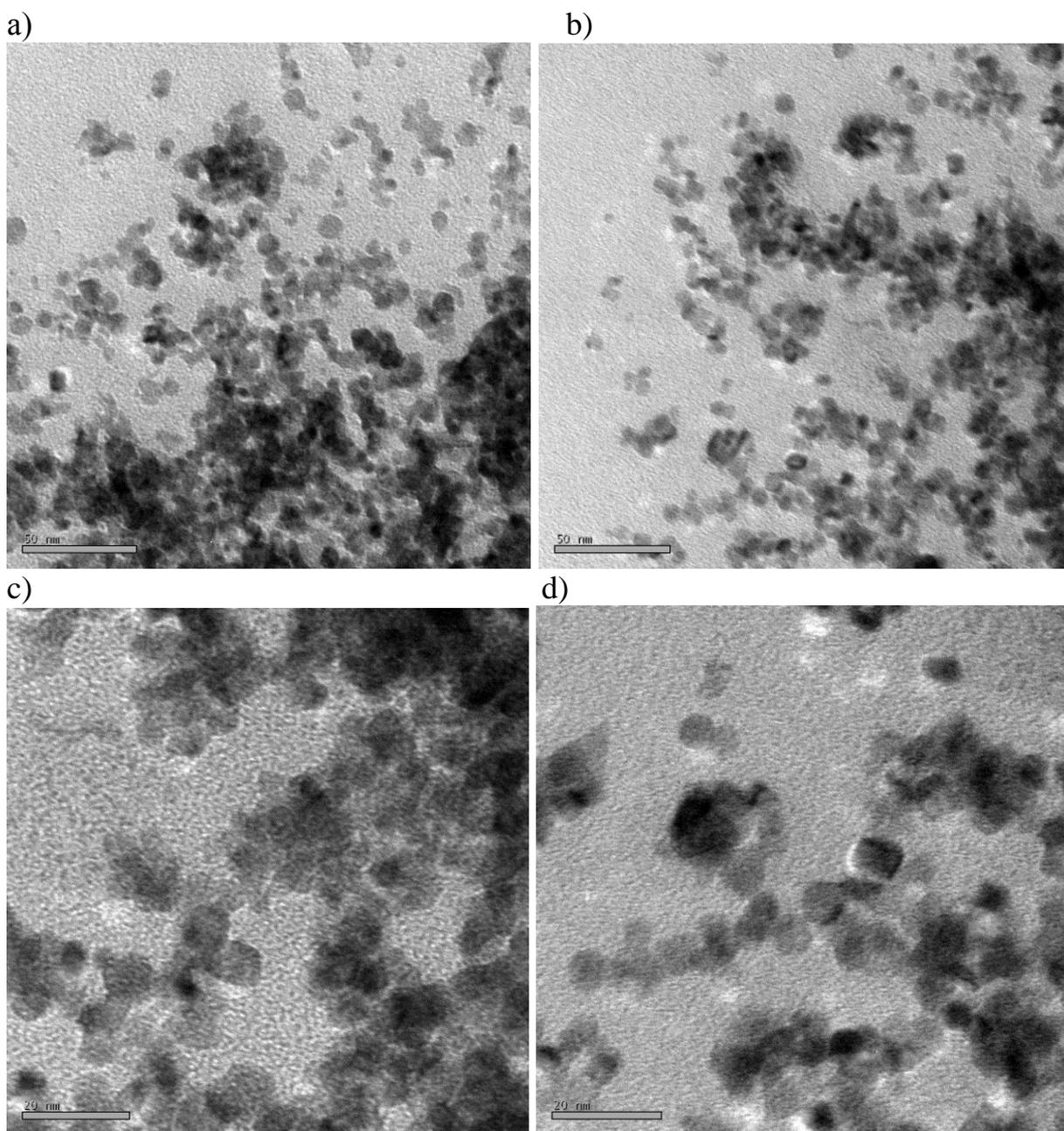


Рисунок 44 – УФ/вид спектры Pd-Ni биметаллических наночастиц разных соотношений, стабилизированных в дендримере М6

Адсорбционное исследование проводили после полного восстановления ионов металлов на основе изменения цвета раствора. Для сравнения приведены также спектры поглощения монометаллических наночастиц палладия и никеля, стабилизированных в дендримере М10.

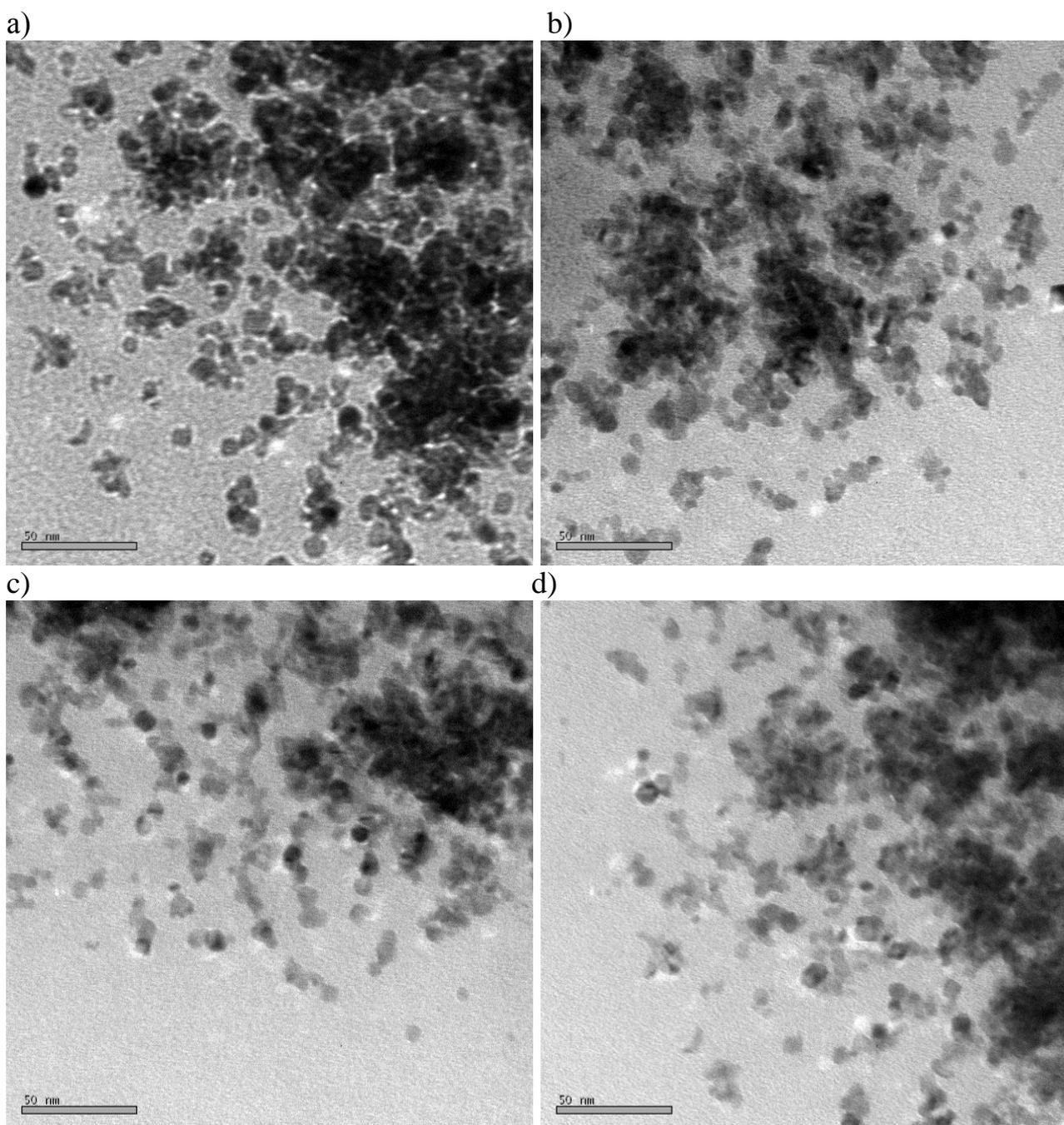
Пик при 271 нм для чистого палладия постепенно уширяется с увеличением количества никеля. При соотношении Pd:Ni=0.3:0.7 спектр имеет очень широкий диапазон, вызванный превышением количества никеля.

На рисунках 45, 46 приведены снимки ПЭМ биметаллических НЧ, стабилизированных в дендримерах М6 и М10.



(a) Pd_{0.9}-Ni_{0.1}, (b) Pd_{0.7}-Ni_{0.3}, (c) Pd_{0.5}-Ni_{0.5}, (d) Pd_{0.3}-Ni_{0.7}

Рисунок 45 – Микрофотографии биметаллических наночастиц палладий-никеля, стабилизированных в модифицированном дендримере М6



(a) Pd_{0.9}-Ni_{0.1}, (b) Pd_{0.7}-Ni_{0.3}, (c) Pd_{0.5}-Ni_{0.5}, (d) Pd_{0.3}-Ni_{0.7}

Рисунок 46 – Микрофотографии биметаллических наночастиц палладия-никеля, стабилизированных в модифицированном дендримере M10

Наблюдаемая форма биметаллических наночастиц в просвечивающем электронном микроскопе не менялась при наклоне образца, что подтверждает их сферический характер.

В таблице 8 приведены размеры синтезированных моно- и биметаллических НЧ, полученных в дендримерах M10 и M6.

Таблица 8 – Размеры наночастиц Pd, Pd-Ni и Ni в модифицированных дендримерах M10 и M6 (стабилизатор:биметалл=1:10)

Стабилизатор	Pd	Pd0.9-Ni0.1	Pd0.7-Ni0.3	Pd0.5-Ni0.5	Pd0.3-Ni0.7	Ni
	Размер и стандартное отклонение, нм					
M10	2,9±1,5	4,4±1,4	5,7±1,0	5,4±1,1	4,0±1,3	3,4±1,6
M6	4,1±1,1	5,1±1,3	5,9±1,9	6,3±1,2	6,5±1,6	7,7±1,4

Как видно из таблицы 8, при составе Pd0.9-Ni0.1 стабилизатором M10 размер НЧ составляют $\varnothing 4,4 (\pm 1,4)$ нм и размер НЧ увеличивается при соотношениях Pd0.3-Ni0.7 и составляет $\varnothing 5,7 (\pm 1,04)$ нм. Наименьший размер имеют биметаллические НЧ, полученные при соотношениях Pd0.3-Ni0.7 ($4,0 \pm 1,27$) и наиболее узкое распределение 15 нм при Pd0.5-Ni0.5.

Таким образом, можно сделать вывод, что на размер наночастиц оказывает влияние соотношение солей палладия и никеля, а также ветвление дендримера.

Исследования продолжительности стабильности биметаллических наночастиц PdNi в модифицированных дендримерах M10 проводились УФ/вид спектроскопией (рисунок 47).

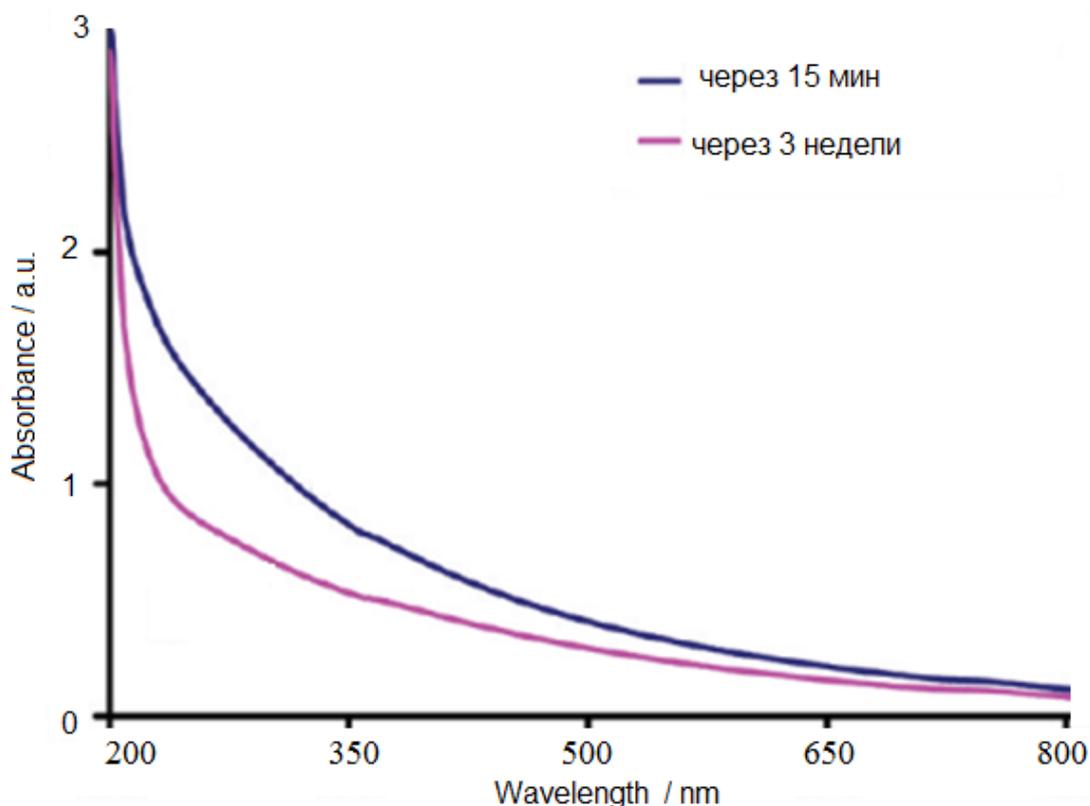


Рисунок 47 – УФ/вид спектры Pd0.5-Ni0.5_NP, стабилизированных в дендримере M10

Из данных спектров биметаллических наночастиц PdNi, представленных на рисунке 47, следует, что при равных соотношениях палладия и никеля дендример M10 может инкапсулировать наночастицы PdNi более трех недель и предотвращает агрегацию наночастиц. Эти результаты показывают, что периферия дендримеров выступает в качестве наночастиц для синтеза наночастиц селективного размера и формы. Расстояния между соседними терминальными группами дендримеров с различным числом ветвления были рассчитаны с использованием молекулярного моделирования и составляют в среднем 14.5 и 8.1 Å для M6 и M10 соответственно.

УФ/вид спектроскопические результаты показывают, что дендример в периферии модифицированным ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом является хорошим стабилизатором для наночастиц палладий-никель в течение нескольких недель.

Таким образом, можно констатировать, что дендритные стабилизаторы первой генерации на основе ПАМAM, модифицированные ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом, могут эффективно действовать в качестве нанореакторов наночастиц палладия и палладия-никеля.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

В органическом синтезе с помощью металлокомплексного катализа может быть осуществлено огромное количество разнообразных реакций: реакции сочетания - конденсация органических радикалов посредством разложения интермедиатов каталитического цикла, основным атомом в котором служит атом металла, реакция кросс-сочетания, т.е. конденсация двух различных органических фрагментов является мощным методом синтеза структур с новой связью углерод-углерод и углерод-гетероатом [186]. В результате использования в реакциях кросс-сочетания безлигандных комплексов, предшественником катализатора, которых служат палладиевые соли, делает процесс эффективным и дешевым.

4.1 Исследование каталитических свойств наночастиц палладия в реакции Сузуки-Мияура

В данной работе для расширения ряда существующих катализаторов реакции С, С кросс-сочетания и в целях определения влияния дендримеров низкого поколения на каталитическую активность частиц Pd исследовалась реакция Сузуки-Мияура между фенилборной кислотой и арилгалогенидами, используя в качестве катализатора наночастицы палладия, стабилизированные в дендримере первой генерации на основе ПАМАМ, модифицированные ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом. Для оптимизации условий исследования была взята реакция превращения 2-бромтолуола с фенилборной кислотой (таблица 9).

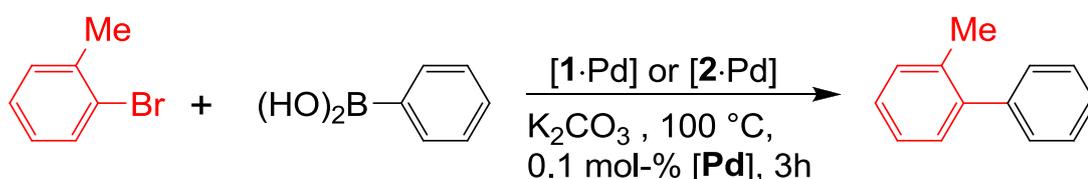


Таблица 9 – Выход реакции Сузуки-Мияура между 2-бромтолуолом и фенилборной кислотой с катализаторами частиц палладия, стабилизированных дендримерами М6 и М10 при различных молярных соотношениях МХ к Pd (а - 0,1 моль% Pd, b- 1,0 моль% Pd-, c-0,25 моль% Pd), 100 °С

№	Дендример	Соотношение дендримера к палладию	Выход, (%)
1	2	3	4
1	-	-	22 ^b
2	М6	1:10	56 ^c
3	М6	1:50	30 ^a
4	М6	1:100	61 ^a

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4
5	M6	1:150	93 ^a
6	M6	1:200	87 ^a
7	M6	1:250	82 ^a
8	M6	1:500	28 ^a
9	M6	1:1000	21 ^a
10	M10	1:10	9 ^b
11	M10	1:50	16 ^b
12	M10	1:100	58 ^b
13	M10	1:150	22 ^b
14	M10	1:200	32 ^b
15	M10	1:250	40 ^b
16	M10	1:500	35 ^b
17	M10	1:1000	26 ^b

В работе [127] было установлено, что дендримеры второй генерации не обеспечивают эффективную защиту, в то время как дендримеры третьей и четвертой генерации оказались хорошими стабилизаторами и при этом не уменьшалась каталитическая активность синтезированных наночастиц в реакциях Сузуки-Мияура. Однако существуют сложности при синтезе палладиевых наночастиц в дендримерах третьей и четвертой генерации.

Предлагаемый нами подход использования палладиевых наночастиц в дендримере первой генерации модифицированных ди(этиленгликоль)этилэфиракрилатом в катализе предполагает субстратную селективность катализаторов на их основе. Ассоциация коллоидов и стабилизирующих молекулярных единиц дает новые синергические свойства собранных композитов, которые отличаются от соответствующих сыпучих материалов. Наблюдаются два пути влияния дендримера на поведение наночастиц палладия. С одной стороны, он действует как стабилизирующий агент, который предотвращает образование каталитически неактивного палладия (таблица 9, номер 1). С другой стороны, он прикрывает активный катализатор от молекулы субстрата [127]. Таким образом, соотношение дендримера к палладию должно быть оптимизировано (таблица 9, номера 2 - 9). Соотношение дендримера M6 к палладию при 1:150 обеспечивает наилучшие результаты (таблица 9, номер 5), что соответствует частицам с наименьшим гидродинамическим диаметром (см. выше). Возможно, этот результат объясняется сравнительно высокой площадью поверхности к объему этих частиц, что объясняет высокое число атомов палладия, доступное для молекул субстрата. Несмотря на более высокую нагрузку дендримера M10, каталитическая активность Pd значительно снизилась по сравнению с каталитической активностью Pd,

стабилизированного дендримером М6 (таблица 9, номер 5 против 13). Таким образом, для дальнейших исследований выбраны наночастицы палладия, стабилизированные в дендримере М6 в соотношении 1:150.

Синтезированные дендример-стабилизированные частицы Pd были использованы в качестве катализатора при оптимизированных условиях в реакциях между различными арилгалогенидами и фенилборной кислотой.

Схема уравнения реакции Сузуки-Мияура с палладиевым катализатором приведена ниже на примере 4-бромацетофенола с фенилборной кислотой:

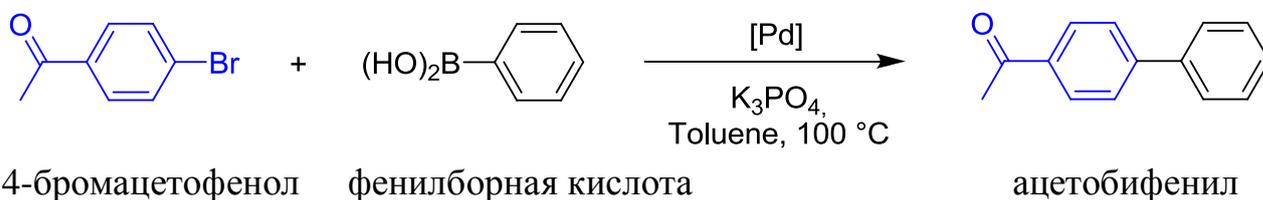


Таблица 10 – Выход реакция Сузуки-Мияура между различными арилгалогенидами и фенилборной кислотой, с использованием в качестве катализатора М6_Pd (М6: Pd = 1:150, 0,25 моль% Pd), 100 °С

№	Арилгалогенид	Выход, %	№	Арилгалогенид	Выход, %
1		100	7		74
2		99	8		35
3		98	9		27
4		60	10		10
5		71	11		26
6		70	12		17

Видно, что активированные, не активированные и дезактивированные бромарены могут быть соединены при загрузке катализатора 0,25 моль% Pd с образованием соответствующих биариллов с высоким выходом (таблица 10,

номера 1 - 6). В нашем случае достигнут значительно высокий выход даже при менее реакционноспособных бромаренах по сравнению с синтезированными частицами, стабилизированными ПАМAM-дендримерами Diallo и соавт. [174]. Однако основным недостатком полученных частиц Pd является низкая каталитическая активность в отношении взаимодействия с орто-замещенными субстратами (таблица 10, номера 7 - 10) и хлораренами (таблица 10, номера 11 и 12).

В таблице 11 приведены данные каталитической реакции Сузуки-Мияура, проведенной с разными дендример-инкапсулированными наночастицами палладия при нагрузке Pd 0,25 моль% (MX : Pd =1:100 и 1:10) в течение 3 часов.

Таблица 11 – Использование различных наночастиц палладия в реакции 4-бромацетофенола с фенилборной кислотой при нагрузке Pd 0,25 моль% (MX : Pd =1:100 и 1:10), 100°C

№	t, час	M2_Pd-NP, %		M6_Pd-NP, %		M10_Pd-NP, %	Без стабилизатора, %
		1:100	1:10	1:100	1:10	1:100	
1	0,15	21	68	39	92	75	21
2	0,3	33	85	61	95	98	32
3	0,45	42	88	70	96	98	37
4	1	52	95	70	96	100	38
5	1,5	49	100	77	97	98	38
6	2	53	100	73	97	97	37
7	3	52	100	80	97	97	39

Анализ продуктов каталитической реакции проводился методами ЯМР- и ИК- спектроскопии. Результаты представлены ниже:

ИК (KBr) 2227, 1685, 1604, 1523, 1268 cm^{-1} ; ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 8.09–8.07 (d, $J = 8$ Гц, 2 H), 7.79-7.69 (m, 6 H), 2.70 (s, 3H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 197.4, 144.2, 143.4, 136.8, 132.7, 129.1, 127.8, 127.4, 118.7, 111.7, 26.5; аналитически вычислены для $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}$: C, 81.39; H, 5.03; найдены C 81.50; H 5.10.

Кривые конверсии, построенные на основе данных ^1H ЯМР-спектроскопии, приведены на рисунке 48.

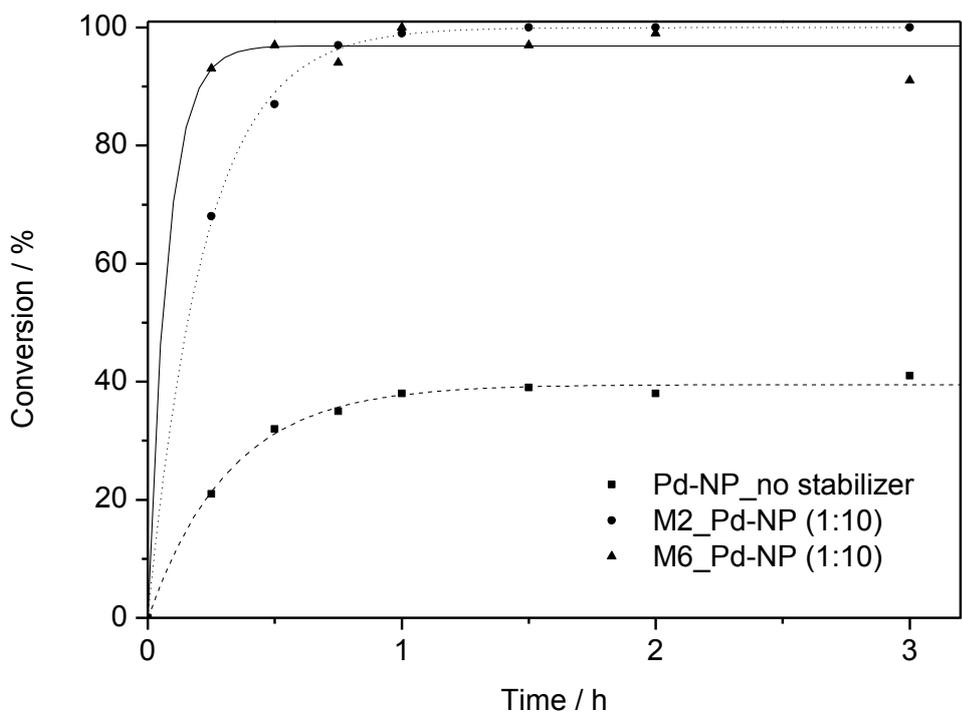
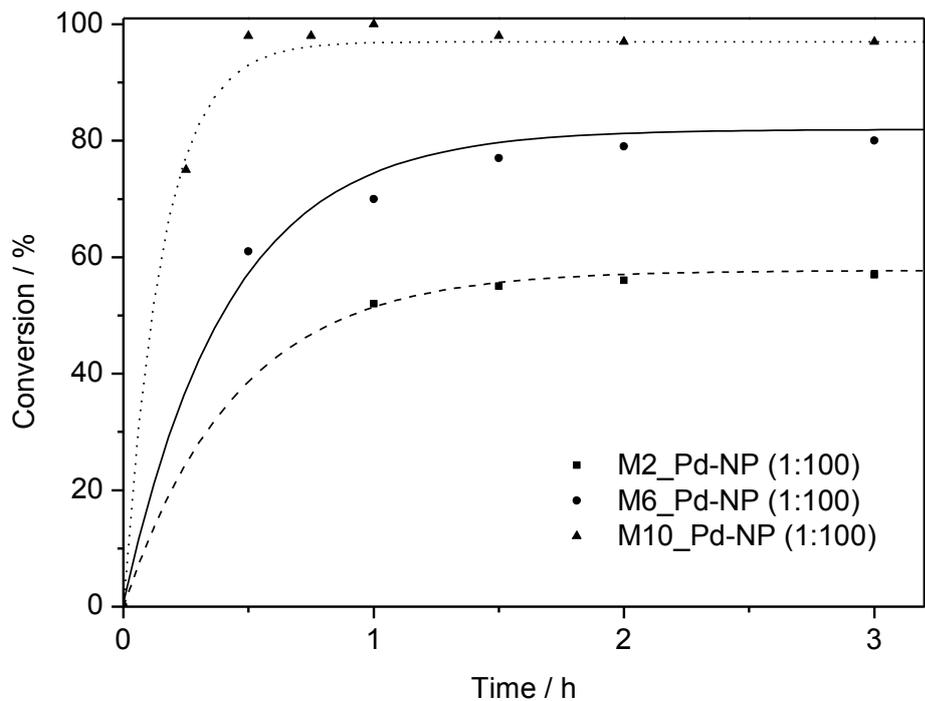


Рисунок 48 – Зависимость конверсии реакции Сузуки-Мияура от продолжительности реакции при нагрузке Pd 0,25 моль% (MX : Pd = 1:100 и 1:10), 100°C

Из графических кривых можно увидеть четкую тенденцию о каталитических результатах этих исследований. На каталитическую активность влияют число ветвлений и размеры частиц, чем больше ветвление дендримера, тем меньше размер полученных в них наночастиц и меньшие наночастицы по размеру являются более активными в катализе, чем более крупные. Вероятно, это объясняется следствием относительной открытости дендритной архитектуры дендримеров первой генерации: более открытая архитектура обеспечивает более легкий вход и выход субстратов и продуктов.

Необходимым условием каталитической реакции с палладием является наличие или возможность создания при диссоциации связи металл-лиганды вакантного координационного места, по которому к нему присоединяется реагент [186]. Координационные места у атома палладия возникают при потере связанных с ним дендримеров. Определяющими факторами при использовании наноконкомпозита палладия в катализе являются их размер и форма, а также распределение размера наночастиц по объему образца. Такие параметры наночастиц палладия контролировали, изменяя условия при синтезе: концентрация, дендримеры с разными числами ветвления, продолжительность реакции.

Механизм реакции Сузуки-Мияура между фенолборной кислотой и *n*-бромацетофенолом, катализируемой наночастицами палладия, представлен на рисунке 49 каталитическим циклом, который состоит из нескольких процессов [185].

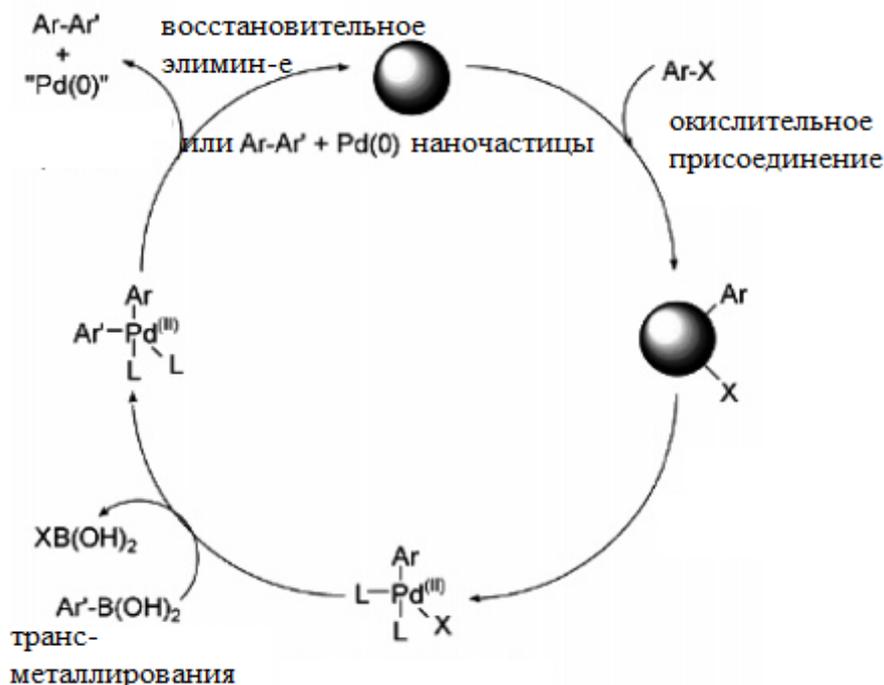


Рисунок 49 – Каталитический цикл реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура с участием наночастиц палладия

Таблица 12 – Исходные данные для реакции Мизороки-Хека и результаты анализа ЯМР-спектроскопии

№	Стабилизатор	Моль% [Pd]	Время, ч	Конверсия, %			
				MX/[Pd] = 1/150	MX/[Pd] = 1/100	MX/[Pd] = 1/50	MX/[Pd] = 1/25
1	M6	1	1,5	20,5	55,5	60,5	26
			3	22	59	66	30
			6	43	63	84	54
			9	47	71	86	68
			24	47	76,5	86	69,5
2	M6	0,5	1,5	15,5	13,5	51	20
			3	17	18,5	59,5	23
			6	20	35	59	35
			9	20	54	67	50
			24	20,5	53,5	66	51,5
3	M6	0,1	1,5	16,5	7	26	9,5
			3	18	13	27	14,5
			6	18	25	43	16
			9	19	40	55	48
			24	19,5	41	55,5	49
4	M10	1	1,5	28	50,5	80	50,5
			3	32,5	55,5	81	62
			6	34	56	83	77
			9	41	59	86	90
			24	42	62,5	86	91
5	M10	0,5	1,5	16,5	34	50,5	58,5
			3	18,5	40	54,5	77,5
			6	18	53	61	79
			9	21	67	84	89
			24	21,5	69	85	89,5
6	M10	0,1	1,5	10,5	0	0	0
			3	14	3,5	36,5	14
			6	14	49	47	21
			9	15	53	77	23
			24	16	69	78,5	23,5

Кривые конверсии, построенные на основе данных ^1H ЯМР-спектроскопии, приведены на рисунке 50.

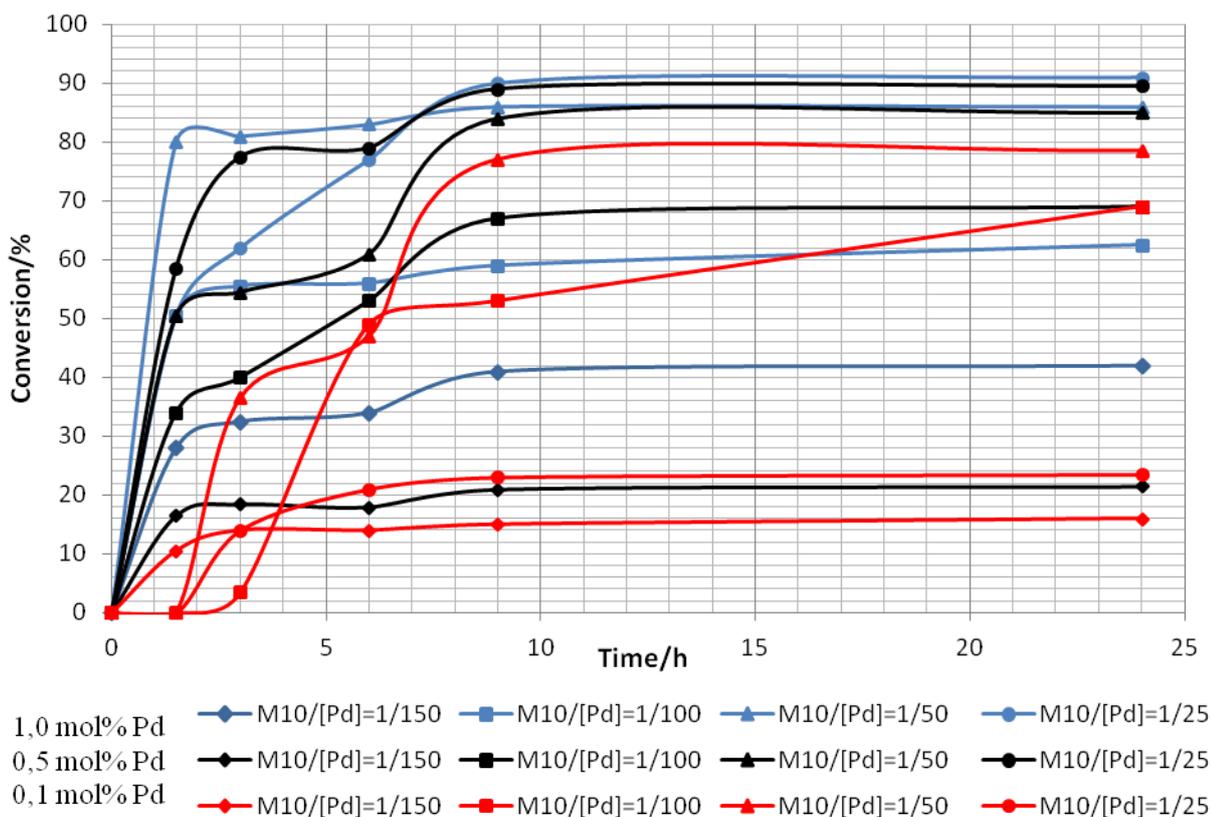
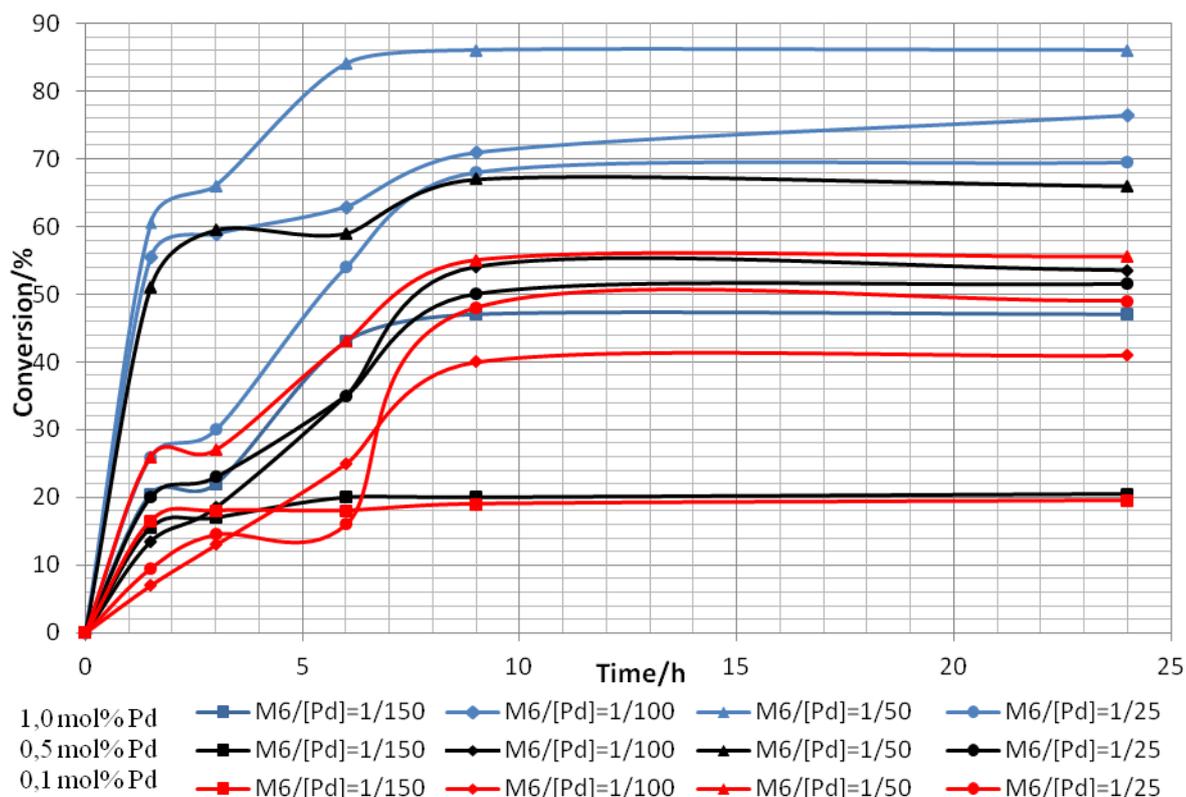


Рисунок 50 – Кинетическое исследование реакции Мизороки-Хека с наночастицами палладия, стабилизированных дендримерами М6 и М10

В зависимости от дендримера, соотношений дендример:палладий, концентрации палладия и продолжительности протекания каталитической реакции конверсия продуктов варьируется от 75 до 92%. При высоких концентрациях металла (стабилизатор:металл = 1:100 и 1:150) наблюдается снижение каталитической активности, что может быть объяснено следствием физической ограниченности комплексов металлов на ограниченной поверхности макромолекулы.

Эффективность протекания каталитической реакции связана, вероятно, с тем, что привитые периферии дендример - палладиевых комплексов обеспечивают доступность субстратов в катализе и возможностью стимулирования образования углерод-углеродных связей между двумя большими реагентами в интерьере дендримера. Механизм реакции Мизороки-Хека, катализируемой палладийсодержащими наноккомпозитами, представлен каталитическим циклом [188], который показан на рисунке 51.

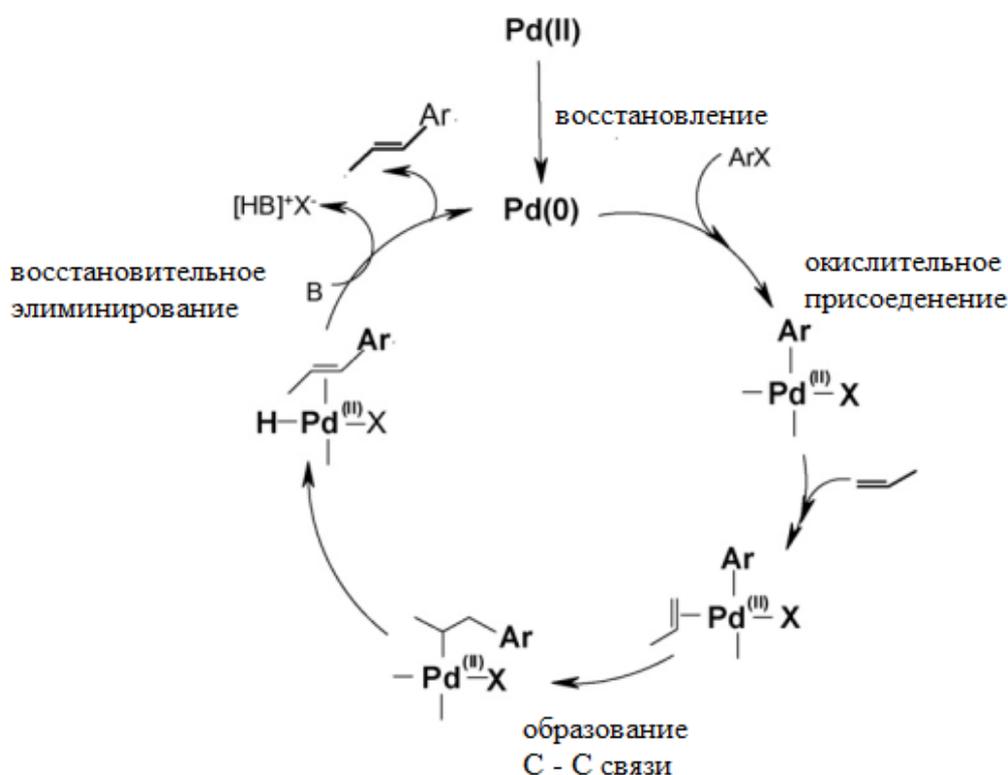


Рисунок 51 – Механизм реакции Мизороки-Хека

Неотъемлемой частью всех стадий этих процессов является активация иодбензола посредством окислительного присоединения. Характерная особенность каталитического цикла реакции Мизороки-Хека - это использование иодида меди для активации олефина, который участвует в стадии переметаллирования. Сравнение полученных результатов с литературными данными показывает, что катализ с применением дендримеров первой генерации имеет более высокие количественные характеристики и

экономически более выгоден за счет значительного снижения концентрации палладиевого катализатора. Температура, при которой протекает реакция, намного ниже, чем в классических условиях реакции Мизороки-Хека [138, 188-190] и это характерно и для стабилизированных коллоидных частиц палладия [89, 90, 92] (80 °С против 120 °С и 130 °С, соответственно). Кроме того, в данном катализе используются наночастицы, стабилизированные в дендримерах первой генерации, в то время как в известных работах применены дендримеры третьей и четвертой генераций с вытекающей отсюда необходимостью многостадийного продолжительного синтеза. Следует также отметить, что применение в катализе вместо металлических палладиевых катализаторов наночастиц палладия обеспечивает экологический эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы по результатам диссертационных исследований

1. Разработан способ синтеза наночастиц никеля в органическом полимере на основе полиэтиленгликоля. На основе исследований методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии установлены состав, структура, размеры стабилизированных в полиэтиленгликоле наночастиц никеля. Найдено, что размеры наночастиц никеля в полиэтиленгликоле имеют равномерное распределение по всему объему и соответствуют 10 -14 нм и не зависят от продолжительности реакции. Образование нанокompозита из частиц металла и молекул полимера происходит за счет хемосорбционных связей между поверхностью частиц металла и макромолекулами полимера. Наночастицы никеля имеют гранецентрированную кубическую структуру. Отсутствие характерного пика хлорида никеля под углом $2\theta = 15.4^\circ$ на рентгенограмме подтверждает металлическую природу наночастиц.

2. Разработан способ синтеза наночастиц палладия в дендримере на основе полиамидамина низкой генерации. Применен метод химического восстановления из растворов его солей. Показано, что на первой стадии в порах дендримера адсорбируется раствор прекурсора с образованием комплекса с модифицированным полиамидаминным дендримером. На второй стадии, после восстановления боргидридом натрия *in situ* образуется координационная связь между неподеленной электронной парой атома азота третичного амина полиамидаминного дендримера и нуль-валентным палладием. В таких реакторах диаметры образующихся наночастиц ограничены размерами пор, и они иммобилизованы внутри матрицы.

3. Установлено, что независимо от природы дендримера во всех изученных системах образуются стабилизированные наночастицы палладия. При переходе от исходного дендримера к нанокompозиту палладия на ИК-спектрах наблюдается изменение частот полос поглощения, соответствующих эфирным группам С–О–С при 1180 и амидным группам при 1600 см^{-1} некоординированного дендримера. Появляется широкая полоса в области 3350-3200 см^{-1} , характерная валентным колебаниям N–H группы ПАМAM дендримеров, координационно связанной с наночастицей металла.

4. Методами УФ/вид спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии изучено влияние молярного соотношения дендример:палладий и природы дендримера на размер и распределение наночастиц и показано, что в дендритных молекулах можно получать частицы определенных размеров и чем больше число разветвлений, тем лучше результаты инкапсуляции, предотвращения агрегации и осаждения наночастиц палладия и соотношение 1:25 является оптимальным молярным соотношением дендример:палладий. Число ветвлений влияет также на форму генерируемых частиц: наночастицы, полученные в дендримерах M10 имеют более или менее правильные

сферические формы, тогда как частицы, стабилизированные в дендримере M2, имеют несколько морфологий.

5. Методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-, УФ/вид спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии изучены основные физико-химические свойства полученных металлсодержащих нанокомпозитов и показано, что они представляют собой индивидуальные соединения.

6. Разработан способ синтеза дендример-инкапсулированных биметаллических наночастиц PdNi и показано, что периферия дендримеров выступает в качестве нанофильтра для синтеза наночастиц определенного размера и формы.

7. Показаны преимущества и недостатки применения наночастиц палладия, стабилизированных в дендримерах, в катализе. Синтезированные наночастицы палладия показали высокую эффективность в сложных реакциях углерод-углеродных кросс-сочетания Сузуки-Мияура и Мизороки-Хека.

Оценка полноты решения поставленных задач. Полнота решения поставленных задач достигнута путем синтеза и комплексного исследования влияния природы дендримера и полимера на формирование и физико-химические свойства наночастиц палладия, палладия-никеля и никеля в растворах полимеров. В результате проведенных исследований разработаны способы синтеза наночастиц палладия в дендримере на основе полиамидоамина первой генерации и никеля в органическом полимере на основе полиэтиленгликоля; установлены основные закономерности влияния природы дендримера и полимера на формирование наночастиц палладия, никеля; изучены основные физико-химические свойства полученных металлсодержащих наноконпозитов; исследованы аспекты практического применения синтезированных дендример-палладиевых наноконпозитов в катализе. Поставленные задачи решены полностью.

Рекомендация по конкретному использованию результатов исследования. Результаты работы могут быть использованы для теоретической оценки процессов образования наночастиц металлов в растворах дендримеров и полимеров, при разработке новых нанокатализаторов.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Впервые разработаны методы синтеза наноконпозитов на основе терминально-функционализированных дендримеров. Определены основные параметры процессов синтеза, влияющие на размер и состав образующихся наночастиц. Впервые изучены каталитические свойства наночастиц палладия, стабилизированных в модифицированном дендримере на основе полиамидоамина первой генерации в реакции кросс-сочетания. Установлено, что полученные наночастицы палладия являются эффективным катализатором реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура и Мизороки-Хека.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Сергеев В.Г. Нанохимия. -М.: МГУ, 2003. -288с.
- 2 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. -672 с.
- 3 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. -М.: Наука-Физматлит, 2007. -416 с.
- 4 Bradley J. S. Cluster and Colloids, From Theory to Applications; G., Schmid, Ed. by Gunter Schmid. -VCH: Inc.; New York, 1994. -549 p.
- 5 Ge J., Hu Y., Biasini M., Dong C., Guo J., Beyermann W.P., Yin Y. One-Step Synthesis of Highly Water-Soluble Magnetite Colloidal Nanocrystals //J. Chem. Eur. -2007. -№13. -P. 7153–7161
- 6 Templeton A.C., Wuelfing W.P., Murray R.W. Monolayer-Protected Cluster Molecules// Acc. Chem. Res. -2000. –Vol. 33, -№1. -P. 27-36.
- 7 Dong S.A., Zhou S.P. Photochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles //Mater. Sci. Eng. -2007. №140. -P. 153-159.
- 8 Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Получение, динамики структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах. //Успехи химии. -2011. -Т. 80, №7. -С. 635-662.
- 9 Губин С.П., Кособудский И.Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах// Успехи химии. -1983. Т.52, вып. 8. -С. 1350-1364.
- 10 Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Микрогранулы и наночастицы на их поверхности//Неорган. матер. -2005. -Т.41, №10. - С.1159-1175.
- 11 Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой архитектурой// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2002. -Т. 46, №5. -С. 64-73.
- 12 Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. //Высокомолекулярные соединения. Б. -2000. –Т. 42, №6. -С. 1069-1073.
- 13 Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства//Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2001. -Т. 45, №3. -С. 20-30. Наночастицы металлов в водных растворах//Успехи химии. -2001. -Т. 66, № 2. -С. 103-116.
- 14 Astruc D., Blais J.C., Daniel M.C., Gatard S., Nlate S., Ruiz J. Metallodendrimers and dendronized gold colloids as nanocatalysts, nanosensors and nanomaterials for molecular electronics// C.R. Chimie. -2003. -№6. -P. 1117-1127.
- 15 Feldheim D. L., Foss Jr. C. A., Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications. –Eds: M. Dekker; -New York, 2002. – 296 p.
- 16 Berger P., Adelman N.B., Beckman K.J., Campbell D.J., Ellis A.B., Lisensky G.C. Preparation and properties of an Aqueous Ferrofluid// J. Chem. Education. -1999. –Vol. 76, №7.- P. 943–948.
- 17 Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства//Успехи Химии. -2005. - Т. 74, №6. -С. 539–574.

- 18 Desvaux C., Amiens C., Fejes P., Renaud P., Respaud M., Lecante P., Snoeck E., Chaudret B. Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles // *Nature Materials*. -2005. -№4. -P. 750–753.
- 19 Ban I., Drogenik M., Makovec D. The synthesis of iron-nickel alloy nanoparticles using a reverse micelle technique// *JMMM*. -2006. –Vol. 307, -P. 250–256.
- 20 Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., de Oliveira A.J.A., Zarbin A.J.G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties// *J. of Colloid and Interface Sci.* -2007. – Vol. 311, -P. 461–468.
- 21 Hou Y., Kondoh H., Ohta T., Gao S. Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles// *Appl. Surf. Sci.* -2005. –Vol. 241, -P. 218–222.
- 22 Liu D., Ren S., Wang G., Wen L., Yu J. Rapid synthesis and morphology control of nickel powders via a microwave-assisted chemical reduction method // *J. Mater. Sci.* -2009. –Vol. 44, -P. 108–113.
- 23 Salavati-Niasari M., Davar F., Fereshteh Z. Synthesis of nickel and nickel oxide nanoparticles via heat-treatment of simple octanoate precursor// *J. Alloys Compd.* -2010. –Vol. 494, -P. 410–414.
- 24 Zhao Y., Chen Y., Chen C., Xi F., Synthesis of well-defined star polymers and star block copolymers from dendrimer initiators by atom transfer-radical polymerization// *Polymer*. -2005, –Vol. 46, -P. 5808.
- 25 Frechet J.M.J. Dendrimers and other Dendritic Macromolecules: From Building Blocks to Functional Assemblies in Nanoscience and Nanotechnology// *J. Polym. Sci. Part. A. Polym. Chem.* -2003. –Vol. 41,- P. 3713-3725.
- 26 Yuan W., Yuan J., Zhou M, Sui X. Synthesis, Characterization, and Thermal Properties of Dendrimer-Star, Block-Comb Copolymers by Ring-Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization// *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. -2006. – Vol. 44, -P. 6575–6586.
- 27 Knecht M.R., Garcia-Martinez J.C., Crooks R.M. Synthesis, characterization, and magnetic properties of dendrimer-encapsulated nickel nanoparticles containing <150 atoms // *Chem Mater*. -2006. -№18. -P. 5039-5083.
- 28 Benito J.M., de Jesus E., de la Mata F.J., Flores J.C., Gomes R. Generation effects on the microstructure and product distribution in ethylene polymerization promoted by dendritic nickel catalysts // *Chem Commun* -2005. -P. 5217-5226.
- 29 Larsen G., Noriega S., Dendrimer-mediated formation of Cu–CuOx nanoparticles on silica and their physical and catalytic characterization// *Appl. Catal.* -2004. –Vol. 278, –P. 73.
- 30 Abdelsayed V., Glaspell G., Nguyen M., Howe J., El-Shall M. S. Laser synthesis of bimetallic nanoalloys in the vapor and liquid phases and the magnetic properties of PdM and PtM nanoparticles. (M = Fe, Co and Ni)// *J. Royal Society of Chemistry*. 2008. *Faraday Discuss.* -2008. –Vol. 138, -P.163–180.

- 31 Henglein A., Gutierrez M., Janata E., Ershov B.G. Absorption spectrum and chemical reactions of colloidal cadmium in aqueous solution // J. Phys. Chem. -1992. –Vol. 96, № 11. -P. 4598-4602.
- 32 Zhang Zh., Nenoff T. M., Leung K., Ferreira S. R., Huang J. Y., Berry D.T., Provencio P. P., Stumpf R. Room-Temperature Synthesis of Ag-Ni and Pd-Ni Alloy Nanoparticles// J. Phys. Chem. -2010. –Vol. 114, -P. 14309–14318.
- 33 Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубенчук В.Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия//Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им Д.И.Менделеева). -2006, -Т.50, №4. -С. 55-60.
- 34 Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. //Вестн. Моск.ун-та.Сер. 2. Химия. -2001, -Т. 42, №5. -С. 308-314.
- 35 Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю. Нанокпозиционные металлполимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства// Вестн. Моск.ун-та. Сер. 2. Химия. -2001, -Т. 42, №5. -С. 325-331.
- 36 Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Кокшаров Ю.А., Бузник В.М. Получение и свойства композиционных материалов на основе ренийсодержащих наночастиц и микрогранул политетрафторэтилена // Перспективные материалы. -2010. -№5. -С. 24-30.
- 37 Mathur S., Veith M., Sivakov V., Shen H., Huch V., Hartmann U., Gao H.B. Phase Selective Deposition and Microstructure Control in Iron Oxide Films Obtained by Single-Source CVD // Chem.Vap. -2002. -№8. - P. 277-283.
- 38 Yin M., Willis A., Redl F., Turro N.J., O'Brien S.P. Influence of capping groups on the synthesis of γ -Fe₂O₃ nanocrystals// J. Mater. Res., -2004. –Vol. 19, №.4 -P. 1208-1215.
- 39 Yang S., Liu H. A novel approach to hollow superparamagnetic magnetite /polystyrene nanocomposite microspheres via interfacial polymerization //J. Mater. Chem., -2006, -№16. -P. 4480-4487.
- 40 Liu X., Kaminski M.D., Guan Y., Chen H., Liu H., Rosengart A.J. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel//JMMM. -2006. –Vol. 306, - P. 248-253.
- 41 Насибулин А.Г., Шурыгина Л.И., Каурпинен Е.И. Синтез наночастиц методом парофазного разложения ацетилацетоната меди (II)// Коллоид. ж. - 2005. -Т. 67, №1. -С. 1-21.
- 42 Васильева Е.С., Насибулин А.Г., Толочко О.В., Каурпинен Е.И. Синтез наночастиц методом парофазного разложения пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода //Ж. физико-химическая кинетика в газовой динамике. -2006. –Т.4, –С.9-15.
- 43 Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза// Наносистемы. -2009. -Т.1, №1. -С. 129-147.
- 44 Lisiecki I., Parker D., Salzemann C., Pileni M.P. Face-Centered Cubic Supra-Crystals and Disordered Three-Dimensional Assemblies of 7.5 nm Cobalt

Nanocrystals: Influence of the Mesoscopic Ordering on the Magnetic Properties// Chem. Mater. -2007. -№19. -P. 4030–4036.

45 Sciortino L., Giannici F., Martorana A., Ruggirello A. M., Liveri V. T., Portale G., Casaletto M. P., Longo A. Structural Characterization of Surfactant-Coated Bimetallic Cobalt/Nickel Nanoclusters by РФЭС, EXAFS, WAXS, and SAXS //J. Phys. Chem. -2011. –Vol. 115, -P. 6360–6366.

46 Moffitt M., Vali H., Eisenberg A. Assemblies of semiconductor nanoparticle in water soluble block copolymer aggregates//Chem. Mater. -1998. – Vol. 10, -P. 1021-1028.

47 Nath S., Jana S., Pradhan M., Pal T. Ligand-stabilized metal nanoparticles in organic solvent//J. Coll. Int. Sci. -2010. –Vol. 341, -P. 333–352.

48 Ивановская М.И. Ультрадисперсные оксиды как носители активности полупроводниковых газовых сенсоров. - Минск: Выбрания науковыя працы БДУ, 2002. -С. 242-252.

49 Devarajan S., Bera P., Sampath S. Bimetallic nanoparticles: A single step synthesis, stabilization, and characterization of Au–Ag, Au–Pd, and Au–Pt in sol–gel derived silicates// J. Colloid and Inter. Sci. -2005. –Vol. 290, №1. -P.117-129.

50 Liu Y.-J., Schindler J. L., DeGroot D. C., Kannewurf C. R., Hirpo W., Kanatzidis M. G. Synthesis, Structure and Reactions of Poly(ethylene-oxide)V₂O₅ Intercalative Nano-composites// Chem. Mater. -1996. -№8. -P. 525-534.

51 Faraday M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. Philos. Trans. R. Soc. London. -1857. –Vol. 147, -P. 145–181.

52 Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт//Успехи химии. -2000. -Т.69, №10. -С.963-980.

53 Shin H., Collins R. J., De Guire M. R., Sukenik C.N. Synthesis and Characterization of TiO₂ Films on Organic Self-Assembled Monolayers: II. Film Formation via an Organometallic Route//J. Mater. Res. -1995. –Vol. 10, №3.- P. 692-703.

54 Flory P. J., Fox T. G. Treatment of Intrinsic Viscosities //J. Amer. Chem. Soc. -1951. -№73.- P.1904-1908.

55 Mandelkern L., Flory P. J. The Frictional Coefficient for Flexible Chain Molecules in Dilute Solution //J. Chem. Phys. -1952. -№20. -P. 212-214.

56 Buhleier E., Wehner W., Vogtle F. Cascade and Nonskid-chain-like Synthesis of Molecular Cavity Topologies//Synthesis. -1978. -№2.-P. 155-158.

57 Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F. Dendritic Macromolecules: Concepts, Synthesis, Perspectives. -Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 1996.

58 Vogtle F., Gestermann S., Kauffmann C., Ceroni P., Vicinelli V., Balzani V. Coordination of Co²⁺ ions in the interior of poly(propyleneamine) dendrimers containing fluorescent dansyl units in the periphery // J. Am. Chem. Soc. -2000. – Vol. 122, №42. -P. 10398-10404.

59 Pat. 4507466. USA. Dense star polymers having core, core branches, terminal groups /Tomalia D.A., Dewald J.R. -1985.

60 Martin I.K., Twyman L.J. Acceleration of an aminolysis reaction using a PAMAM dendrimer with 64 terminal amine groups// *Tetrahedron Lett.* -2001, –Vol. 42, -P.1123-1126.

61 Shi X., Wang S., Sun H., Baker J.R.Jr. Improved biocompatibility of surface functionalized dendrimer-entrapped gold nanoparticles// *Soft Matter.* -2007. - №3. -P. 71-74.

62 Luo C., Zhang Y., Wang Y. Palladium nanoparticles in poly(ethyleneglycol): the efficient and recyclable catalyst for Heck reaction// *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* -2005. –Vol. 229, -P. 7-12.

63 Pietscha T., Appelhansb D., Gindya N., Voitb B., Fahmi A. Oligosaccharide-modified dendrimers for templating gold nanoparticles: Tailoring the particle size as a function of dendrimer generation and -molecular structure//*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* -2009. –Vol. 341, - P. 93-102.

64 Umeda Y., Kojima C., Harada A., Horinaka H., Kono K. PEG-attached PAMAM dendrimers encapsulating gold nanoparticles: growing gold nanoparticles in the dendrimers for improvement of their photothermal properties//*Bioconjugate Chem.* -2010. -№21. -P. 1559-1564.

65 Cakara D., Borkovec M. Microscopic protonation mechanism of branched polyamines: poly(amidoamine) *versus* poly(propyleneimine) dendrimers//*Croat. Chem. Acta* -2007. –Vol. 80, №3-4. -P. 421–428.

66 Chechik V., Zhao M., Crooks R. M. Self-Assembled Inverted Micelles Prepared from a Dendrimer Template: Phase Transfer of Encapsulated Guests// *J. Am. Chem. Soc.* -1999. –Vol. 121. -P.4910-4911.

67 Chechik V., Crooks R. M. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles as Fluorous-Phase-Soluble Catalysts// *J. Am. Chem. Soc.* -2000. –Vol. 122. -P. 1243-1244.

68 Yeung L.K., Crooks R.M. Heck Heterocoupling within a Dendritic Nanoreactor// *R. M. Nano Letters.* -2001.- №1. -P.14-17.

69 Yeung L. K., Lee C. T., Johnston K. P., Crooks R.M. Heck Catalysis in Supercritical CO₂ using Palladium Nanoparticles Encapsulated in Dendrimer Nanoreactors // *Chem. Commun.* -2001. -P. 2290-2291.

70 Crooks R. M., Zhao M., Sun L., Chechik V., Yeung L. K. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis// *Acc. Chem. Res.* -2001. –Vol. 34, №3, -P.181-190.

71 Niu Y., Yeung L.K., Crooks R.M. Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles// *J. Am. Chem. Soc.* -2001. –Vol. 123. -P. 6840-6846.

72 Dietrich S., Chandra S., Georgi C., Thomas S., Makarov D., Schulze S., Hietschold M., Albrecht M., Bahadur D., H. Lang. Design, Characterization and Magnetic Properties of Fe₃O₄-Nanoparticle Arrays Coated with PEGylated-Dendrimers// *Mat. Chem. Phys.* -2012. -P. 292-299.

- 73 Newkome G.R., Yao Z., Baker G.R., Gupta V.K. Cascade molecules: a new approach to micelles//*J. Org Chem* -1985. –Vol. 50, -P. 2003-2007.
- 74 Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules // *J. Polym.* -1985. -№17. -P. 117-132.
- 75 Astruc D., Chardac F. Dendritic catalysts and dendrimers in catalysis// *Chem. Rev.* -2001. –Vol.101, - P. 2991
- 76 van Heerbeek R., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M., Reek J.N.H. Dendrimers as support for recoverable catalysts and reagents// *Chem. Rev.* -2002. – Vol. 102, -P. 3717
- 77 Pat. 4694064. USA. Rod-shaped dendrimer /Tomalia D.A., Kirchoff P.M. - 1987.
- 78 Teranishi T., Miyake M. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures // *J. Chem. Mater.* - 1998. -Vol.10, №2. -P. 594-600.
- 79 Scott R. W. J., Wilson O. M., Crooks R. M. Synthesis, Characterization, and Applications of Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles// *J. Phys. Chem. B.* -2005. – Vol. 109, №2. -P. 692-704.
- 80 Rigaut S., Delville M.-H., Astruc D. Triple C–H/N–H activation by O₂ for molecular engineering: heterobifunctionalization of the 19-electron redox catalysts [Fe^ICp(arene)]// *J. Am. Chem. Soc.* -1997. –Vol. 119, -P. 11132.
- 81 Rigaut S., Delville M.-H., Losada J., Astruc D. Water-soluble mono- and star-shaped hexanuclear functional organometallic catalysts for nitrate and nitrite reduction in water: syntheses and electroanalytical study// *Inorg. Chim. Acta* -2002. – Vol. 334, -P. 225.
- 82 Lang H. New Materials and Chemistry: Small Molecules – Great Progress// *Jordan J. of Chem.* -2011. –Vol. 6, №3. -P. 231-245.
- 83 Byrappa P., Young J.K., Moore J.S., Suslick K.S. Dendrimermetalloporphyrins: synthesis and catalysis// *J. Am. Chem. Soc.* -1996. – Vol. 118, -P. 5708.
- 84 Zubia A., Cossio F.P., Morao I., Rieumont M., Lopez X. Quantitative evaluation of the catalytic activity of dendrimers with only one active center at the core: application to the nitroaldol (Henry) reaction// *J. Am. Chem. Soc.* -2004. –Vol. 126, -P. 5243.
- 85 Andres R., de Jesus E., de la Mata F.J., Flores J.C., Gomez R. Dendritic-diketiminato titanium and zirconium complexes: synthesis and ethylene polymerization//*J. Organometal. Chem.* -2005. –Vol. 690, -P. 939.
- 86 Esumi K., Isono R., Yoshimura T. Preparation of PAMAM- and PPI-metal silver, platinum, and palladium, nanocomposites and their catalytic templates for reduction of 4-nitrophenol// *Langmuir.* -2004. –Vol. 20, -P. 237.
- 87 Hayakawa K., Yoshimura T., Esumi K. Preparation of gold-dendrimer nanocomposites by laser irradiation and their catalytic reduction of 4-nitrophenol// *Langmuir.* -2003. –Vol. 19, №13. -P. 5517-5521.

88 Saville PM, Reynolds PA, White JW, Hawker CJ, Frechet JMJ, Wooley K.L. Neutron reflectivity and structure of polyether dendrimers as langmuir films.// J. Phys Chem -1995. –Vol. 99, -P. 8283-8291.

89 Miller T.M., Neenan T.X., Zayas R., H.E. Bair. Synthesis and characterization of a series of a monodisperse, 1,3,5-phenylene-based hydrocarbon dendrimers including C₂₇₆H₁₈₆ and their fluorinated analogs // J. Am. Chem. Soc. - 1992. –Vol. 114, №3. -P. 1018-1025.

90 Семчиков Ю.Д. Дендримеры – новый класс полимеров //Соросовский образовательный журнал. -1998.-№12. -С. 45-51.

91 Tomalia D.A., Naylor A., III. Goddard W.A. Starburst dendrimers: molecular-level control of size, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1990. –Vol. 29, - P. 138-175.

92 Antoni P., Nystrom D., Hawker CJ, Hult A., Malkoch M. A chemoselective approach for the accelerated synthesis of well-defined dendritic architectures // Chem Commu. -2007. –Vol. 25, -P. 2249-2300.

93 Hawker C.J., Wooley K.L., Frechet J.M.J. Solvatochromism as a Probe of the Microenvironment in Dendritic Polyethers: Transition from an Extended to a Globular Structure // J. Am. Chem. Soc. -1993. –Vol. 115. -P. 4375-4376.

94 Medina S.H., El-Sayed M. E. H. Delivery of Chemotherapeutic Agents// Chem. Rev. -2009. –Vol. 109, №7. - P. 3141-3157

95 Stutz H. The glass temperature of dendritic polymers// J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys. -1995. –Vol. 33, №3. -P. 333-340.

96 Newkome G.R., Shreiner C.D. Poly(amidoamine), polypropylenimine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1/2 branching motifs: An overview of the divergent procedures// Polymer. -2008. –Vol. 49, - P. 1-173.

97 Dietrich S., Schulze S., Hietschold M., Lang H. Au nanoparticles stabilised by PEGylated low generation PAMAM dendrimers: Design, characterisation and properties// J.Coll. Inter. Sci. -2011. –Vol. 359, -P.454–460.

98 Gatard S., Kahlal S., Mery D., Nlate S., Cloutet E., Saillard J.-Y., Astruc D. Positive and negative dendritic effects and formation of dendritic ruthenium–polynorbornene stars// Organometallics -2004. –Vol. 23, -P. 1313-1324.

99 Balogh L., Tomalia D.A. Polyamidoamine, dendrimer-templated nanocomposites// J. Am. Chem. Soc. -1998. –Vol. 120, - P. 7355-7356.

100 Balogh L., Valluzzi R., Hagnauer G.L., Laverdure K.S., Gido S.P., Tomalia D.A.// J. Nanopart. Res. -1999 –Vol. 3. -P. 353

101 Sun L., Crooks R.M. Dendrimer-mediated immobilization of catalytic nanoparticles on flat, solid supports// Langmuir -2002. –Vol. 18, -P. 8231.

102 Crooks R.M., Lemon B.I., Sun L., Yeung L.K., Zhao M.// Top. Curr. Chem. -2001. –Vol. 212. -P. 81-135

103 Garcia M.E., Baker L.A., Crooks R.M.// Anal. Chem. -1999, –Vol. 71, -P. 256.

- 104 Knecht M.R., Garcia-Martinez J.C., Crooks R.M.// Chem. Mater. -2006. – Vol. 18. - P. 5039
- 105 Lang H., May R.A., Iversen B.L., Chandler B.D. Dendrimer encapsulated nanoparticle precursors to supported platinum catalysts// J. Am. Chem. Soc. -2003. – Vol. 125. -P. 14832.
- 106 Scott R.W.J., Wilson O.M., Oh S-K., Kenik E.A., Crooks R.M. Bimetallic palladium – gold dendrimer-encapsulated catalysts// J. Am. Chem. Soc. -2004., –Vol. 126, -P. 15583.
- 107 Vassilev K., Ford W. T. Poly(propylene imine) dendrimer complexes Cu (II), Zn (II) and Co (III) as catalysts of hydrolysis of p-Nitrophenyl diphenyl Phosphate //J. Polym. Sci. A. -1999. –Vol. 37. -P. 2727-2736.
- 108 Zhao M., Crooks R. M. Dendrimer-Encapsulated Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis// Adv. Mater. -1999. –Vol. 11. -P. 217-220.
- 109 Mery D., Astruc D. Dendritic catalysis: Major concepts and recent progress. Coordination Chem. Rev. -2006. –Vol. 250, –P. 1965–1979
- 110 Niu Y., Crooks R.M. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis// J. C.R. Chimie. -2003. -№6. -P. 1049-1059.
- 111 Kleij R. A., van Leeuwen P. W. N. M., van der Made A. W. EP0456317, 1991//Chem. Abstr. -1992. –Vol. 116, - P. 129870
- 112 Oosterom G.E., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., VAN Leeuwen P.W.N.M. Transition metal catalysis using functionalized dendrimers//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -2001. –Vol. 40, -P. 1828-1849.
- 113 Brunner H., Furst J., Ziegler J. Enantioselective catalysis// J. Organomet. Chem. -1993. –Vol. 454, -P. 87–94.
- 114 Knapen J. W. J., van der Made A. W., de Wilde J. C., van Leeuwen P. W. N. M., Wijkens P., Grove D. M., van Koten G. Homogeneous catalysts based on silane dendrimers functionalized with arylnickel (II) complexes //Nature -1994. –Vol. 372, -P. 659–663.
- 115 Kreiter R., Kleij A.W., Klein Gebbink R.J.M., van Koten G., in: Vogtle F., Schalley C. (Eds.), Dendrimers IV: Metal Coordination, self-assembly Catalysis. - Berlin.: Springer Verlag, 2001. -Vol. 217. -163 P.
- 116 Reetz M.T., Lohmer G., Schwickardi R. Synthesis and catalytic activity of dendritic diphosphane metal complexes//Angew. Chem. Int. Ed. -1997. –Vol. 36, - P. 1526–1529.
- 117 Zhao M., Sun L., Crooks R. M. Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates. //J. Am. Chem. Soc. -1998, –Vol. 120. -P. 4877- 4878.
- 118 Grohn F., Bauer B.J., Akpalu Y.A., Jackson C.L., Amis E.J. //Macromolecules. -2000. –Vol. 33. -P. 6042-6052.
- 119 Esumi K., Miyamoto K., Yoshimura T., Comparison of PAMAM-Au and PPI-Au nanocomposites and their catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol// J. Colloid Interf. Sci. -2002. –Vol. 254. -P. 402.

- 120 Ottaviani M. F., Bossmann S., Turro N. J., Tomalia D. A. Characterization of starburst dendrimers by the EPR technique. 1. Copper complexes in water solution// *J. Am. Chem. Soc.* -1994. –Vol. 116, -P. 661-671.
- 121 Ottaviani M. F., Montalti F., Turro N. J., Tomalia D. A. Characterization of starburst dendrimers by the EPR technique. Copper (II) ions binding full-generation dendrimers// *J. Phys. Chem. B* -1997. –Vol. 101, -P. 158-166.
- 122 Bosman A.W., Schenning A.P.H.J., Janssen R.A.J.J., Meijer E.W. Well-Defined Metallodendrimers by Site-Specific Coplexation//*Chem. Ber.Recueil* -1997. –Vol. 130.- P. 725-728.
- 123 Floriano P.N., Noble C.O., Schoonmaker J.M., Poliakoff E.D., McCarley R.L. Cu (0) Nanoclusters Derived from Polypropilene imine) demdrimers Coplexes of Cu (II) // *J. Am. Chem. Soc.* -2001. –Vol. 123, -P. 10545-10553.
- 124 Andres R., Jesurs E., Carlos Flores J. Catalysts based on palladium dendrimers// *New J. Chem.* -2007. –Vol. 31, -P. 1161–1191.
- 125 Brinkmann N., Giebel D., Lohmer G., Reetz M. T., Kragl U. // *J. Catal.* - 1999. –Vol. 183, - P. 163-168.
- 126 Zhao M., Crooks R. M. Homogeneous Hydrogenation Catalysis using Monodisperse, Dendrimer-Encapsulated Pd and Pt Nanoparticles//*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* -1999. –Vol. 38. -P. 364-366.
- 127 Li Y., El-Sayed M.A. The effect of stabilizers on the catalytic activity and stability of Pd colloidal nanoparticles in the Suzuki reactions in aqueous solution // *J. Phys. Chem.* -2001. №105. -P. 8938-8943.
- 128 Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Runova E.A., Skorkin V.A., Zolotukhina A.– VOL., Smerdov A. S., Tereshchenko A. Yu. Nanocatalysts based on dendrimers// *Pure Appl. Chem.* -2009. – Vol. 81, №11. -P. 2013–2023.
- 129 Lin B.-L., Liu L., Fu Y., Luo S.-W., Chen Q., Guo Q.-X. Comparing Nickel- and Palladium-Catalyzed Heck Reactions// *Organometallics* -2004. –Vol. 23, –P. 2114-2123.
- 130 Inamoto K., Kuroda J.-I., Danjo T., Sakamoto T. Highly Efficient Nickel-Catalyzed Heck Reaction Using Ni(acac)₂/N-Heterocyclic Carbene Catalyst//*SYNLETT.* -2005. -№ 10. -P. 1624–16261.
- 131 Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts Innovations in Organic Synthesis. Chichestra etc.: -Wiley, 1995. -P. 1-550.
- 132 Tsuji J. Modern Palladium Catalysis. Palladium Reagents and Catalysts: New Perspectives for the 21st Century. -New York: Wiley, 2004. -P. 1624.
- 133 Astruc D. Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View// *Inorg. Chem.* -2007. – Vol. 46, № 6, -P. 1884-1894.
- 134 Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. -М.: Мир, 1989. -504с.
- 135 Chen L.J., Wan C.-C., Wang Y.Y. Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition// *J. Colloid and Int. Sci.* -2006. –Vol. 297, -P.143–150.

136 Trzeciak A.M., Ziolkowski J.J. Structural and mechanistic studies of Pd-catalyzed C-C bond formation: The case of carbonylation and Heck reaction//*Coord. Chem. Rev.* -2005. –Vol. 249, -P. 2308–2322.

137 Трифонов А.А. Координационные соединения переходных металлов в гомогенном катализе. Эл. уч. пособие. -Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. -74 с.

138 de Vries J. G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species// *Dalton Trans.* -2006. - P. 421–429.

139 Suzuki A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998// *J. Organomet. Chem.* -1999. – Vol. 576, -P. 147-168.

140 Brae S., Meijere A. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, ed. A. de Meijere, Diederich F. -Weinheim: WileyVCH, 2004. – Vol. 1, -P. 125-161, -P.217–315.

141 Negishi E., Chiu K., Yosida T. An intermolecular alkyl-transfer reaction of tetraorganoborate anions with acyl halides. A novel method for moderating the carbanion reactivity// *J. Org. Chem.* -1975. –Vol. 40, №.11, -P. 1676-1677.

142 Stille J.K., Su H., Brechot P., Parrinello G., Hegedus L.S. Platinum-catalyzed asymmetric hydroformylation of olefins with (-)-BPPM/SnCl₂-based catalyst systems// *Organometallics*, -1991. –Vol. 10, -P. 1183-1189.

143 Beletskaya I. P., Cheprakov A.V. *Comprehensive Coordination Chemistry II*//Elsevier Pergamon. -2004.– Vol. 9, -P. 305-368.

144 Reetz M. T., Breinbauer R., Wanninger K. Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladium/nickel bimetallic clusters // *Tetrahedron Lett.* -1996. –Vol. 37, -P. 4499-4502.

145 Leadbeater N. E., Marco M. Rapid and amenable Suzuki coupling reaction in water using microwave and conventional heating// *J. Org. Chem.* -2003. - Vol. 68, -P. 888-892.

146 Narayanan R., El-Sayed M. A. Effect of Colloidal Catalysis on the Nanoparticle Size Distribution: Dendrimer-Pd vs PVP-Pd Nanoparticles Catalyzing the Suzuki Coupling Reaction// *J. Phys. Chem.* -2004. – Vol. 108, № 25, -P. 8572-8580.

147 Mizoroki T., Mori K., Ozaki A. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium.// *Bull. Chem. Soc. Jap.* -1971. – Vol. 44, -P. 581-586.

148 Heck R.F., Holley J.P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides// *J. Org. Chem.*, -1972. – Vol. 37, -P. 2320-2322.

149 Heck, R. F. Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides//*Org. React.* -1982. №27. –P. 345-390

150 Jeffery T. In *Advances in Metal-Organic Chemistry*; Liebeskind L. S., Ed. -Greenwich. CT: JAI Press Inc, 1996; -Vol. 5.

- 151 Reetz M.T., Westermann E. Phosphane-free palladium-catalyzed coupling reactions: The decisive role of Pd nanoparticles// *Angew. Chem. Int. Ed.*, -2000. - Vol. 39, №1. -P. 165-168.
- 152 Rahim E.H., Kamounah F.S., Frederiksen J., Christensen J.B. Heck Reactions Catalyzed by PAMAM-Dendrimer Encapsulated Pd(0) Nanoparticles// *Nano Lett.* - 2001. – Vol. 1, № 9, -P. 499-501.
- 153 Islam R. U., Witcomb M. J., Scurrall M. S., Van Otterlo W., Mallick K. In situ synthesis of a Pd–poly (1, 8-diaminonaphthalene) nanocomposite: An efficient catalyst for Heck reactions under phosphine-free conditions//*Catalysis Communications* -2010. –Vol. 12, -P. 116–121.
- 154 Ooe M., Murata M., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K., Supramolecular catalysts by encapsulating palladium complexes within dendrimers//*J. Am. Chem. Soc.* -2004. –Vol. 126, –P. 1604.
- 155 Dounda C.M, Bertino M.F, Blum F.D, Tokuhiko A.T, Lahiri-Dey D, Chattopadhyay S, et al. Radiolytic synthesis of bimetallic Ag-Pt nanoparticles with a high aspect ratio// *J. Phys. Chem. B.* -2003. -Vol. 107, -P. 2966-2970.
- 156 Zhao Y, Yang X, Tian J, Wang F, Zhan L. Methanol electrooxidation on Ni@Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media// *Int J. Hydrogen Energy.* -2010. –Vol. 35, –P. 3249-3257.
- 157 Long C. G., Gilbertson J. D., Vijayaraghavan G., Stevenson K. J., Pursell C. J., Chandler B. D.// *J. Am. Chem. Soc.* -2008. –Vol. 130, -P. 10103.
- 158 Lang H., Maldonado S., Stevenson K.J., Chandler B.D. Synthesis and characterization of dendrimer template supported bimetallic Pt–Au nanoparticles// *J. Am. Chem. Soc.* -2004. –Vol. 126, -P. 12949
- 159 Endo T., Yoshimura T., Esumi K. Synthesis and catalytic activity of gold–silver binary nanoparticles stabilized by PAMAM dendrimer// *J. Colloid Interf. Sci.* - 2005. –Vol. 286, -P. 602.
- 160 Scott R.W.J., Datye A.K., Crooks R.M. Bimetallic palladium–platinum dendrimer-encapsulated catalysts// *J. Am. Chem. Soc.* -2003. –Vol. 125, -P. 3708.
- 161 Scott R.W.J., Wilson O. M., Crooks R.M. // -2004. –Vol. 126, №47.
- 162 Chung Y.-M. Pt-Pd bimetallic nanoparticles encapsulated in dendrimer nanoreactor// *J. Catal letters.* -2003. –Vol. 85, №3-4. -P. 159-164.
- 163 Astruc D., Lu F., Aranzaes J.R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis// *Angew. Chem. Int. Ed.* -2005. –Vol. 44, -P. 7852 – 7872.
- 164 Губин С.П. Наночастицы палладия.// *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им. Д.И. Менделеева).* -2006. -Т. 50, № 4, -С. 46-53.
- 165 Lewis F.A. The Palladium Hydrogen system. -London: Academic Press, 1967. -178 p.
- 166 Singh S.K., Iizuka Y., Xu Q. Nickel-palladium nanoparticle catalyzed hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage// *Int. J. of hydrogen energy.* -2011.–Vol. 36, -P. 11794-11801.

167 Dietrich S., Nicolai A., Lang H., Amidoamine-based dendrimers with end-grafted Pd-Fe units: synthesis, characterization and their use in the Heck reaction// *J. Organomet. Chem.* -2011. –Vol. 699, -P. 739-747.

168 Lamac M., Tauchman J., Dietrich S., Cisarova I., Lang H., Stepnicka P. A Preparation of Planar-Chiral Multidonor Phosphanyl- Ferrocene Carboxamides and Their Application as Ligands for Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation// *J. Organometal. Chem.* -2010. –Vol. 24, -P. 326 – 331.

169 Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., de Oliveira A.J.A., Zabin A.J.G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties// *J. Colloid Interface Sci.* -2007. –Vol. 311, –P. 461–468.

170 Wan S., Huang J., Yan H., Liu K. Size-controlled preparation of magnetite nanoparticles in the presence of graft copolymers.// *J. Mater. Chem.* -2006. –Vol. 16, -P. 298–303.

171 International XPS Spectral Data Processors, <http://www.XPSdata.com>.

172 Chandra S., Dietrich S., Lang H., Bahadur D. Dendrimer - Doxorubicin Conjugate for Enhanced Therapeutic Effects for Cancer// *J. Mater. Chem.* -2011. - Vol. 21, –P. 5729-5737.

173 Khanna P.K., Gokhale R., Subbarao V.S., Vishwanath A.K., Das B.K., Satyanarayana C.V. PVA stabilized gold nanoparticles by use of unexplored albeit conventional reducing agents // *Mater. Chem. Phys.* -2005. –Vol. 92, -P. 229-233.

174 Boisselier E., Diallo A.K., Salmon L., Ornelas C., Riuz J., Astruc D. Encapsulation and Stabilization of Gold Nanoparticles with “Click” Polyethyleneglycol Dendrimers // *J. Am. Chem. Soc.* -2010. –Vol. 132, –P. 2729-2742.

175 Astruc D. Palladium catalysis using dendrimers: molecular catalysts versus nanoparticles// *J. Tetrahedron: Asymmetry* -2010. –Vol. 21, -P.1041–1054.

176 Chaubey G.S., Barcena C., Poudyal N., Rong C., Gao J., Sun S., Liu J.P. Synthesis and Stabilization of Fe, Co Nanoparticles// *J. Am. Chem. Soc.*, -2007. – Vol. 129, -P. 7214–7215.

177 Souza L. D', Sampath S. Preparation and characterization of silane-stabilized, highly uniform, nanobimetallic Pt-Pd particles in solid and liquid matrixes // *Langmuir.* -2000. –Vol. 22. -№16.- P. 8510-8517.

178 Twyman L.J., King A.S.H., Martin I.K. Catalysis inside dendrimers// *Chem. Soc. Rev.* -2002. –Vol. 31, –P. 69-82.

179 Divsar F., Nomani A., Chaloosi M., Haririan I., *Microchim. Acta.* -2009. – Vol. 165, -P. 421.

180 Zhai C., Wei C., Xu J., Yang P., Du Y. // *J. Colloid* -2009. –Vol. 71, –P. 764.

181 Gröhn F., Bauer B.J., Akpalu Y.A., Jackson C.L., Amis E.J.// *Macromolecules* -2000. –Vol. 33, -P. 6042.

182 Wachtman J.B., Kalman Z.H. *Characterization of Materials.* – Manning, Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1993. – 314 p.

183 (PCPGFWin) Ver 1.30. JCPDS ICDD. Swrthmore. PA. USA. 1997. NN 46-1043.

184 Carabineiro S. A. C., Thompson D. T., Gold: Science and Applications (Eds: C. Corti, R. Holliday). Boca Raton: CRC Press, 2010. -P. 89–122.

185 Phan N. T. S., Van der Sluys M., Jones C. W. On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura couplings Homogeneous or heterogeneous catalysis //J. Adv. Synth. Catal. -2006. –Vol. 348. – P. 609-679.

186 Белецкая И.П. Металлоорганическая химия. Часть 4. Образование связи углерод-углерод и углерод-гетероатом в реакции кросс-сочетания, катализируемой комплексами переходных металлов//Соросовский образовательный журнал. -2000. –Т.6, №2. -С. 88-92.

187 Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. Перспективы использования палладий-катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод//Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим.об-ва им. Д.И.Менделеева). -2006, -Т.50, №4. -С. 81-93.

188 Trzeciak A.M., Ziolkowski J.J. Monomolecular, nanosized and heterogenized palladium catalysts for the Heck reaction//Coordination Chem. Rev. - 2007. –Vol. 251, -P.1281–1293.

189 Pryjomska-Ray I., Trzeciak A. M., Ziolkowski J. J. Base-free efficient palladium catalyst of Heck reaction in molten tetrabutylammonium bromide// J. Molecular Catalysis A. Chem. -2006. –Vol. 257. -P. 3–8.

190 Biffis A., Zecca M., Basato M. Palladium metal catalysts in Heck C–C coupling reactions// J. Molecular Catalysis A. Chem. -2001. –Vol. 173. -P. 249–274.