

УДК (546.98+678.675):542,8:544.47

**ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТАМА: ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРА****И.Д. Ахмедов, Н.Е. Мельникова, А.З. Бабаева, В.М. Ахмедов***Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*
E-mail: advsv@gmail.com*Статья поступила 17 июня 2016 г.**С доработки — 25 октября 2016 г.*

Синтезированы новые нанокompозиты Pd(0) с использованием поликапролактама в качестве восстанавливающей и стабилизирующей матрицы. Получены данные о механизме формирования наночастиц в матрице поликапролактама в условиях изменяющихся значений pH среды и соотношений концентраций реагентов. Структура нанокompозитов изучена методами электронной, инфракрасной спектроскопии, рентгенодифракционного анализа, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии. Определен размер металлсодержащих частиц в составе композитов и их распределение по размерам. Полученные нанокompозиты могут служить в качестве гетерогенных катализаторов.

DOI: 10.15372/JSC20170419

Ключевые слова: палладий, поликапролактама, нанокompозит, физико-химические методы анализа, гетерогенный катализ.**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы наблюдается значительный рост числа публикаций, посвященных синтезу композитных материалов с наночастицами металлов и изучению их свойств [1, 2]. Эти исследования являются важным этапом для решения проблем химической промышленности, биотехнологии и медицины, энергетики, электроники.

Особый интерес представляют перспективы использования наноструктур с металлами в катализе. Наноразмерные катализаторы позволяют сократить технологические стадии производства, повысить выход целевого продукта, минимизировать потери дорогостоящих металлов, повысить экологическую безопасность промышленных процессов. Значительная каталитическая активность палладия делает этот металл особенно перспективным для получения катализаторов на основе его наночастиц [3].

Круг реакций, катализируемых наночастицами палладия, достаточно широк. Это реакции кросс-сочетания, активации связей C—C и C—гетероатом, окисления, селективного и энантиоселективного гидрирования, циклизации и циклоароматизации и др. [4—6]. Выявлены специфические реакции, которые катализируются наночастицами Pd(0) и не характерны для палладия в других формах [7].

Важной проблемой в области использования нанокатализаторов является сочетание высокой активности с возможностями их регенерации. Поэтому разработка гетерогенных наноразмерных каталитических систем, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью при многократном использовании, весьма актуальна.

Для введения наночастиц Pd(0) в матрицу довольно часто применяются неорганические классические носители для гетерогенных катализаторов — SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ [8]. Они, однако, содержат поры с довольно широким и плохо воспроизводимым распределением по размерам.

Возможно применение наноструктурированных неорганических матриц — наноуглеродных материалов (нанотрубки, нановолокна, мезопористая сажа, фуллерены и др.), цеолитов [9, 10]. В отличие от обычных твердых носителей, они обладают упорядоченной структурой и узким распределением по размерам.

Весьма привлекательными при создании металлнанокомпозитов для гетерогенного катализа оказались полимерные гели и сверхсшитые полимеры [11, 12]. Как правило, они содержат множество функциональных групп, способных связывать ионы металла — источники будущих наночастиц, и позволяют путем изменения степени сшивки полимерных цепей задавать размеры образующихся наночастиц.

Перспективно использование специально разработанных наноструктурированных полимернеорганических матриц, получаемых, в частности, интеркаляцией полимеров и наночастиц в слоистые неорганические системы [1]. В таких гибридных материалах ограничены процессы агломерации наночастиц, что делает их более активными и стабильными в каталитических реакциях.

В данной статье представлены результаты исследования процессов формирования нанокомпозитов Pd(0) для гетерогенного катализа с применением поликапролактама (ПКЛ) в качестве восстанавливающей и стабилизирующей матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанокомпозита осуществляли по нижеописанной методике. В стакане на магнитной мешалке растворяли 1 г ПКЛ (ММ 20000) в 20 мл 80—85%-ой муравьиной кислоты (МК). К полученному бесцветному прозрачному раствору добавляли 0,0176—0,06 ммоль (0,003—0,01 г) PdCl₂. После перемешивания цвет раствора с pH 1—3 становится соломенно-желтым. Добавлением в раствор щелочи (NaOH) pH доводили до 9—10,5 и перемешивали при 70—80 °С в течение 15 мин, систему охлаждали и высаждали в деионизированную воду или этанол. После высаживания композит отфильтровывали, промывали многократно дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 40 °С. В зависимости от количества металла цвет полученного композита менялся от светло-серого до черного.

Электронные спектры записаны на спектрофотометре Cary 50 Varian.

ИК спектры синтезированных нанокомпозитов записаны на спектрометре Bruker ALPHA в диапазоне частот 500—4000 см⁻¹ в пленках, полученных горячим прессованием синтезированных нанокомпозитов при 160 °С.

Содержание Pd(0) в нанокомпозите определено атомно-абсорбционным методом на спектрометре Analyst 200, Perkin Elmer.

Рентгенодифракционный анализ выполнен на порошковом дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker с CuK_α-излучением (Ni-фильтр). Определение параметров элементарной ячейки выполняли методом внутреннего стандарта по отражению линии 111, в качестве стандарта использовали кварц. Расчет размеров кристаллитов проводили по формуле Дебая—Шеррера [13].

Изображения нанокомпозитов получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-1011 с разрешающей способностью в 0,3 нм, увеличением до 600 000 крат и ускоряющим напряжением до 100 кВ.

Поверхность наноструктур изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Integra Prima в контактном режиме с использованием платиновых зондов.

Величину pH регистрировали на pH-метре Basic pH Meter 840088 фирмы Sper Scientific.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в ПКЛ отдельные линейные макромолекулы связаны между собой прочными водородными связями по схеме =N—H...O=C=. При растворении ПКЛ в МК эти связи разры-

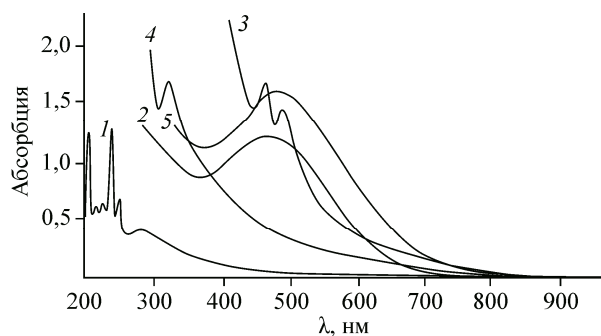
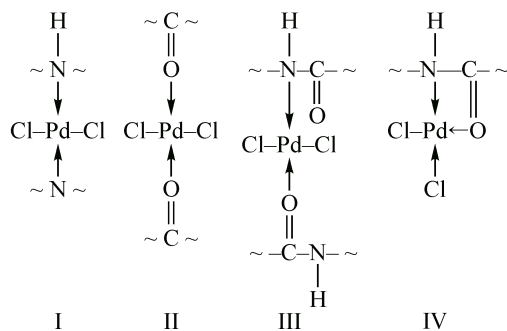


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: раствора ПКЛ в МК (1), раствора PdCl_2 в МК (2), системы $\text{PdCl}_2/\text{ПКЛ}/\text{МК}$ (кислая среда) (3), системы $\text{PdCl}_2/\text{ПКЛ}/\text{МК}$ (щелочная среда) (4), полимерного нанокompозита $\text{Pd}(0)\text{—ПКЛ}$ после повторного растворения в МК (5)

ваются, и в спектрах системы в ультрафиолетовой области обнаруживаются полосы поглощения при 230 и 240 нм, отвечающие амидной группе —NH , и поглощение при 250 нм, свидетельствующее о переносе заряда в структуре молекулы ПКЛ (рис. 1, спектральная линия 1). Одновременно с этим фиксируется присутствие формиат-аниона HCOO^- при 235 и 275 нм. В спектре раствора PdCl_2 в МК присутствует полоса поглощения с максимумом при 450 нм (см. рис. 1, спектральная линия 2).

В спектрах системы $\text{PdCl}_2/\text{ПКЛ}/\text{МК}$ обнаруживаются полосы поглощения при 465 и 480 нм (см. рис. 1, спектральная линия 3), характеризующие комплексы с предполагаемыми структурами I—IV, образуемыми группами NH и CO с Pd^{2+} при участии Cl^- и/или HCOO^- в качестве противоанионов.



Образование комплексов I—IV в изучаемой системе происходит исключительно в кислой среде. При постоянных значениях pH и температуры образовавшиеся в этой системе комплексы очень устойчивы, что подтверждается отсутствием изменений в спектрах, снятых повторно спустя несколько суток.

В условиях щелочной среды (pH 9—10,5) начинается процесс восстановления Pd(II) и образования Pd(0) . При этом раствор, теряя соломенно-желтую окраску, превращается в коллоидную систему серого цвета, при осаждении которой в виде комка выделяется металлополимерный композит. По завершении восстановительного процесса появляется узкий максимум при 310 нм (см. рис. 1, спектральная линия 4), указывающий на присутствие крупных ассоциатов изолированных частиц наноразмерного Pd(0) [14].

При повторном растворении высушенного полимерного нанокompозита в МК получается сероватого цвета коллоидная масса, в спектрах которой в диапазоне 360—700 нм поглощения не наблюдаются. Но через 6—8 ч в интервале 400—500 нм возникает широкая полоса поглощения с максимумом в области 470 нм, свидетельствующая о том, что в системе вновь происходит процесс комплексообразования (см. рис. 1, спектральная линия 5). В процессе стабилизации этой полосы, продолжающемся около 12 ч, наночастицы Pd(0) растворяются, и в системе со временем формируется анион $[\text{PdCH}_2\text{O}_2]^{2-}$. Эта система чрезвычайно активна, и Pd(II) при повторном восстановлении вновь превращается в Pd(0) .

Исследования влияния величин pH и соотношений исходных концентраций на процессы восстановления Pd(II) показали, что значительных выходов композитов — 80—90 % — удается достичь при pH 10,5. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии, максимальное содержание металла в композите $\text{Pd(0)\text{—ПКЛ}}$ достигается при $\text{Pd(II)/ПКЛ} = 0,055$ ммоль/г, оно составляет 8,6 %.

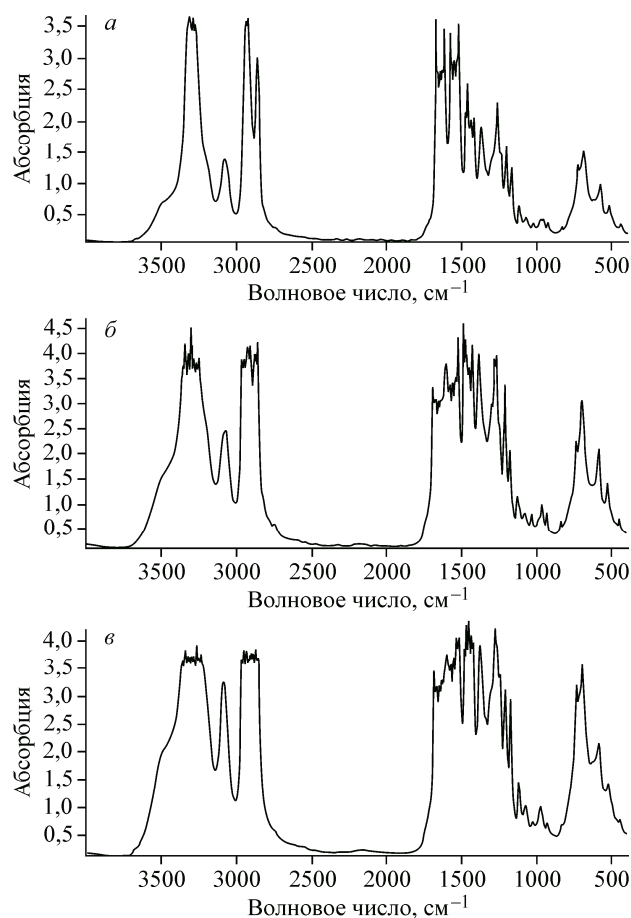


Рис. 2. ИК спектр поглощения ПКЛ (а), нанокompозита К1 (б) и К2 (в и в)

Интересные наблюдения были сделаны при изучении растворимости композитов. Композиты, полученные при низких соотношениях Pd(II)/ПКЛ, хорошо растворяются в МК, в отличие от полученных при высоких соотношениях, которые легко растворяются в слабой МК и даже в воде. Эти наблюдения связаны, на наш взгляд, с процессами окислительной деструкции, протекающими в матрице в условиях кислой среды. Принято считать, что наиболее слабым звеном в полиамидной цепи является связь CO—NH, оказывающаяся поляризованной под влиянием кислорода. Это обуславливает ее большую чувствительность к действию различных полярных агентов, в частности, кислот и щелочей, и температуры. В результате этих реакций — гидролиза, аммонолиза, ацидолиза и других, возможного выделения свободной мономерной единицы из матрицы — происходит деструкция макромолекул полимера [15, 16].

Ценным источником информации о процессах, протекающих при взаимодействии матрицы ПКЛ с Pd(II) в процессе формирования композитов, и структуре композитов является сравнительный анализ ИК спектров чистой матрицы и нанокompозитов с различным содержанием Pd(0) (рис. 2). При рассмотрении спектров нанокompозитов К1 (Pd(II)/ПКЛ = 0,017 ммоль/г) и К2 (Pd(II)/ПКЛ = 0,046 ммоль/г) в обширном диапазоне частот от 500—4000 см⁻¹ наряду с очевидным сходством обнаруживаются существенные различия. Последние обусловлены, с одной стороны, сложными химическими процессами, протекающими в полиамидной матрице при растворении (возможные реакции гидролиза, ацидолиза, редокс-процессы в щелочной среде в условиях повышенных температур, которые, как известно, существенно активизируются в присутствии солей переходных металлов [15]), а с другой — являются результатом взаимодействия стабилизирующей матрицы с наночастицами Pd(0) при формировании композита.

Так, в диапазоне частот 3650—3000 см⁻¹ отмечаются абсорбционные полосы, ответственные за валентные колебания связей —NH, —NH₂, —N⁺—. С увеличением содержания Pd(0)

максимумы этих полос сдвигаются в более высокочастотную область, интенсивность и площадь пиков, характеризующих NH₂-группы, увеличиваются.

Полоса монозамещенного амина, отмечаемая в ПКЛ при 3083,56 см⁻¹, с увеличением содержания Pd смещается в коротковолновую область до 3066,77 см⁻¹, т.е. на 16,99 см⁻¹, и интенсивность максимума полосы в этом положении увеличивается. Это объясняется усилением процессов деструкции в матрице с увеличением содержания Pd и возрастанием вероятности образования монозамещенного амина в конце цепи.

В диапазоне частот 2960—2850 см⁻¹ в спектре ПКЛ присутствуют три пика, отвечающие CH₂-группам трех типов: равноценные —CH₂-группы, составляющие основную цепь ПКЛ, и —CH₂-группы, связанные с группами NH и C=O. В спектре K1 эти группы представлены семью пиками. В случае K2 спектральная картина нивелируется — поглощения в этой области представлены в виде одной широкой полосы, расщепленной на семь практически равноценных слабых пиков, отвечающих равноценным CH₂-группам. Это свидетельствует о сложном структурном окружении CH₂-групп в композитах различными группировками, среди которых могут оказаться, в частности, —COH, —COOH, концевые NH₂-группы полимера и др., участвующие и не участвующие в стабилизации наночастиц.

Весьма информативным оказывается диапазон частот 1700—1500 см⁻¹. Он содержит полосы поглощения, характерные для амида I (валентные колебания CO-группы) и амида II (деформационные колебания групп —NH—, —NH₂). Положение этих полос в K1 и K2 практически полностью совпадает с положением в чистой матрице, не меняется и, следовательно, не зависит от количественного содержания Pd в композитах. Известно [17], что частота поглощения в области характеристических колебаний карбонильной группы сильно зависит от электронодонорных и электроноакцепторных свойств связанных с ней группировок. Она увеличивается, если CO-группа связана с акцепторными группами, и уменьшается, если к ней присоединены донорные группы. Наблюдаемое смещение полос амида I в более сильную область указывает на взаимодействие этих групп с группой CO. Подобное же смещение наблюдается и с полосами, ответственными за поглощение амида II.

В области 1260—1270 см⁻¹ в ИК спектрах фиксируются валентные колебания связи группы C—N в амиде III. В спектре матрицы они фиксируются в виде одиночного пика, в K1 он расщепляется на два пика, в K2 полоса поглощения, ответственная за эту группу, отмечается в виде расширенного пика.

В области 1500 см⁻¹ в спектре матрицы присутствует группа полос, характеризующих деформационные колебания в CH₂-группе. В спектрах композитов они расщепляются (в K1 они отмечаются в виде четырех пиков, в K2 — в виде пяти пиков) и несколько сдвигаются в высокочастотную область.

Положение единичного пика, отвечающего CH₃-группе в матрице (1373,44 см⁻¹), в композитах практически не меняется.

В области 800—500 см⁻¹ спектры ПКЛ и композитов совпадают.

Присутствие в системе палладия в наноразмерном состоянии подтверждают рентгенографические данные (см. таблицу).

Параметры составляющей элементарную решетку кристаллической фазы по размерам соответствуют 0-валентному палладию. Размеры кристаллитов, составляющих металлическую фазу, лежат в нанометровом диапазоне 6,7—7,4 нм. Средние размеры кристаллитов металлической фазы зависят от содержания Pd(0), т.е. от соотношения Pd(II)/ПКЛ, что делает возможным их направленное регулирование.

Изучение нанокompозитов методом ПЭМ (рис. 3) показало, что в процессе восстановления Pd(II) образуются частицы сферической формы, доля частиц со средним диаметром до 20 нм составляет 50 %. В ряде случаев они сливаются в ассоциаты более крупного размера. Распределение наночастиц по размерам более широкое.

Рентгенографические данные Pd(0)-содержащих композитов

Образец	Pd(II)/ПКЛ, ммоль/г	Содержание Pd(0), %	a , нм	Размер наночастиц, нм	Степень кристалличности, %
Pd станд. [18]	—	—	0,3890	—	—
I	0,017	2,2	0,3890	6,7	51
II	0,028	3,6	0,3890	6,7	59,7
III	0,046	4,8	0,3893	6,9	53,7
IV	0,055	8,6	0,3898	7,4	53,5

При рассмотрении пространственной локализации частиц обращает на себя внимание тот факт, что во многих случаях частицы группируются в слитные образования — металлические ядра, покрытые едиными объемными стабилизирующими оболочками. Появление таких не имеющих правильной геометрической формы металлических структур свидетельствует о стабилизации металлической фазы и доминировании процессов агрегации частиц [1, 17].

Анализ данных АСМ образцов нанокompозитов, полученных при различных соотношениях компонентов исходной смеси, показывает, что чем больше концентрация Pd(0) в композите, тем больше размер частиц: при Pd(II)/ПКЛ = 0,017 ммоль/г около 50 % частиц имеют размеры 25 нм, при 0,028 ммоль/г — 30 нм, при 0,046 ммоль/г — более 40 нм.

Типичный АСМ-снимок частиц палладия в составе нанокompозитов Pd(0)—ПКЛ представлен на рис. 4.

Преобладающим типом структурных единиц в композите Pd(0)—ПКЛ являются сложные, не имеющие правильной геометрической формы, увеличенного размера образования, возникающие, вероятно, в результате активно протекающих процессов ассоциации сформировавшихся наночастиц. На снимках визуально просматриваются зоны остроугольных молекулярных структур с широким диапазоном варьируемых размеров, т.е. внутри одной матричной единицы (или геометрически неправильной структуры нанокompозита) расположено несколько металлических ядер.

Результаты исследования структур и размеров наночастиц композитов дают основания считать их вполне пригодными для каталитических применений.

ВЫВОДЫ

Получены новые нанокompозиты палладия с использованием ПКЛ в качестве восстанавливающей и стабилизирующей матрицы.

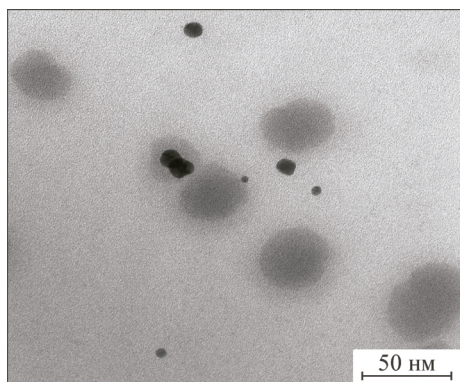


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение Pd(0)-содержащих частиц в составе нанокompозита K1

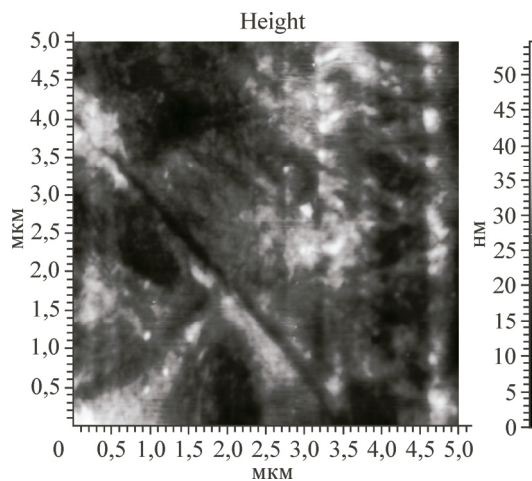


Рис. 4. АСМ-снимок нанокompозита K1(0,017)

В зависимости от условий восстановления в системе реализуется либо механизм комплексообразования (в кислой среде), либо механизм формирования нанокompозита (в щелочной среде). Получены данные, характеризующие взаимодействие наночастиц Pd(0) с ПКЛ-матрицей, претерпевающей деструкцию в условиях синтеза композита.

Охарактеризованы параметры металлической фазы нанокompозитов, изучена поверхностная структура исследуемых нанокompозитов и определен размер частиц.

Полученные нанокompозиты имеют большой потенциал применения в качестве новых гетерогенных катализаторов для синтеза ряда органических веществ.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF/GAM-3-2014-6(21)-24/09/4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000.
2. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. // Успехи химии. – 2013. – **82**, № 4. – С. 303; Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V. et al. // Russ. Chem. Rev. – 2013. – **82**, N 4. – P. 303.
3. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 5. – С. 542; Bronstein L.M., Sidorov S.N., Valetsky P.M. // Russ. Chem. Rev. – 2004. – **73**, N 5. – P. 501.
4. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н. и др. // Изв. ВолгГТУ. – 2014. – **12**, № 7. – С. 5.
5. Balanta A., Godard C., Claver C. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**. – P. 4973.
6. Zhang H., Jin M., Xiong Y., Lim B., Xia Y. // Acc. Chem. Res. – 2013. – **46**. – P. 1783.
7. Chou J., Zhang S., Sun S., McFarland E. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – **44**. – P. 4735.
8. Семтерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984.
9. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003.
10. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н. А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. – М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
11. Deen Roshan G., Chua V. // Gels. – 2015. – **1**, N 1. – P. 117.
12. Biffis A., Orlandi N., Corain B. // Adv. Mater. – 2003. – **18**, N 15. – P. 1551.
13. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов (практическое руководство по рентгенографии, электронографии и электронной микроскопии). – М.: Металлургиздат., 1963.
14. Еришов Б.Г. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – **45**, № 3. – С. 20.
15. Коршаков В.В., Фрунзе Т.М. Синтетические гетероцепные полиамиды. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.
16. Карасева С.Я., Красных Е.Л., Леванова С.В., Петров Г.Г., Садивский С.Я. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – **50**, № 3. – С. 54.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
18. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс]: Inorganic Phases card #00-046-1043 (Pd, space group *Fm-3m* (225), the lattice parameter: $a = 3,89019 \text{ \AA}$), 2012. – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).