

Синтез и комбинационное рассеяние содержащих палладий ультрадисперсных детонационных алмазов

А.П. Луговский¹, Г.А. Гусаков², М.П. Самцов², Е.С. Воропай³,
А.А. Луговский², В.А. Пархоменко³

¹Республиканский центр проблем человека Белорусского государственного университета, Минск

²Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск

³Белорусский государственный университета, Минск

E-mail: lugovski@bsu.by

В настоящее время исследования в области создания новых материалов на основе ультрадисперсных алмазов (УДА) динамично развиваются. За последнее десятилетие удалось отработать методики прививки на поверхность УДА ряда активных молекул, расширяющих возможности практического применения наноалмазов. Учитывая ключевую роль состава поверхности УДА, а также узкого распределение частиц по размеру для использования их в конкретных приложениях в последние годы активно начали проводиться исследования каталитической активности наноразмерных металлических частиц, абсорбированных на поверхности УДА [1–3]. Вместе с тем, задача создания эффективных катализаторов на основе ультрадисперсных алмазов еще далека от завершения. Основными инструментами для оптимизации их свойств является варьирование структурных характеристик металлических частиц (дисперсность, форма, распределение по зерну носителя) и свойств углеродного носителя (размер частиц, а также площадь, структура и функциональный состав их поверхности). Следует также отметить, что пока не изучены свойства нанокомпозитов на основе УДА для замены традиционных катализаторов в реакциях кросс-сочетания в органическом синтезе. Задачей данного исследования являлось получение палладийсодержащих композитов на основе предварительно очищенного и монофункционализированного УДА и исследование их структуры. В качестве основного метода исследования выбрана спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), поскольку она высокочувствительна к присутствию соединений, которые могут образоваться в процессе создания катализатора, в том числе, к PdO, α - и β -PdCl₂.

В качестве исходного соединения использовался УДА-ГО производства НП ЗАО «Синта» (Минск). Очистка шихты УДА от неалмазных примесей на предприятии-производителе осуществлялась в два этапа. Первый заключался в длительной обработке алмазной шихты

азотной кислотой в критическом состоянии. На втором этапе проводилась дополнительная кислотно-щелочная обработка порошка (NaOH, H₂SO₄), многократная отмывка дистиллированной водой и сушка. Нами проводилась дополнительная обработка УДА, которая заключалась в отжиге образцов УДА в вакууме (10⁻² Па) в течение 1 часа при температурах 750 и 1050 °С и последующем охлаждении образцов после отжига вместе с печью. Далее обработанные образцы УДА подвергались окислительному озонированию с целью модификации поверхности с созданием на ней карбоксильных групп (-COOH). Данные функциональные группы в дальнейшем необходимы для связывания с солями палладия. Озонирование УДА после термообработки проводилось в водной среде в присутствии перекиси водорода в щелочной среде в течении различного временного периода от 0.5 до 2 часов. Осаждения палладия на поверхность УДА осуществлялось в диметилформамиде. Для этого предварительно обработанную ультразвуком суспензию УДА вводили в реакцию с хлоридом палладия. При этом палладий предположительно образует солевые комплексы с карбоксильными группами на поверхности УДА. В дальнейшем проводилось восстановление палладия на поверхности УДА диметилформамидом при повышенной температуре. В последствии УДА многократно промывались диметилформамидом и деионизованной водой для удаления непрореагировавшего хлорида палладия. Количество нанесенного палладия контролировалось спектрофотометрически путем регистрации комплекса Pd²⁺ с Арсеназо III в отделенном при промывках растворителе. Среднее массовой содержание металлического палладия в УДА в зависимости от режимов восстановления составило от 1.3 до 2.2 %.

Полученный нанокompозит характеризовались с использованием комплекса методик, включающего методы КР-, ИК-спектроскопии, рентгено-дифракционного анализа и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В результате проделанной работы реализованы синтетические схемы по получению новых палладийсодержащих нанокompозитов на основе УДА, которые в дальнейшем будут использованы в качестве каталитических систем для реакций кросс-сочетания в органическом синтезе.

1. *Vajda, S., Pellin, M.J., Greeley et al.* // Nature Materials. 2009. V. 8. P. 213–216.
2. *Shi, X.-Q., Jiang, X.-H., Lu, L.-D. et al.* // Materials Letters. 2008. V. 62. P. 1238–1241.
3. *Neeraj Gupta, Yuxiao Ding, Zhenbao Feng et al.* // ChemCatChem. 2016. V. 8, P. 922–928.