

**Ю. В. Синютнич, Ж. В. Игнатович, Е. В. Королёва,
А. Н. Еремин, В. Е. Агабеков**

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОКОМПОЗИТОВ НИКЕЛЯ

Наночастицы никеля и его композиты синтезированы в смеси вода–ДМСО (1:1) путем восстановления $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ тетрагидридоборатом натрия. Для образования НЧ никеля в среде, содержащей 5,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, оптимальным является 5-кратный избыток NaBH_4 . На основе поливинилпирролидона (ПВП), гидроксипатита и алюминиевого порошка сформированы никелевые наноконкомпозиты. Обнаружена зависимость морфологии композита (ПВП)Ni от концентрации $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, что позволяет формировать никелевые частицы разной формы с ПВП носителем. Полученные НЧ никеля и его композиты проявили себя эффективными катализаторами в реакции восстановительного ($\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$) аминирования 4-карбметоксibenзальдегида N-(2-метил-5-нитрофенил)-4-(пиридин-3-ил)пиридин-2-амином с образованием метил 4-{{4-метил-3-(4-(пиридин-3-ил)пиридин-2-иламино)фениламино}метил} бензоата.

Ключевые слова: наночастицы никеля, наноконкомпозиты, катализаторы, восстановительное аминирование, производные 2-ариламинопиридина.

J. V. Siniutnich, Zh. V. Ihnatovich, E. V. Koroleva, A. N. Eryomin, V. E. Agabekov

Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

FORMATION OF NICKEL NANOPARTICLES AND NANOCOMPOSITES

Nickel nanoparticles and its composites have been synthesized in a water–DMSO (1:1) mixture by reduction of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ with sodium tetrahydridoborate. It has been found that, to obtain Ni nanoparticles in 5.0 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ solution, it is best to use 5-fold excess of NaBH_4 . Nickel nanocomposites have been formed on the basis of polyvinylpyrrolidone (PVP), hydroxyapatite and aluminium powder. The relationship between $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ concentration and (PVP)Ni composite morphology has been established, which allows to form nickel particles of various shapes with a PVP polymeric carrier. These nickel NPs and its composites have proved to be efficient catalysts in the reaction of reductive ($\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$) amination of 4-carbomethoxybenzaldehyde with N-(2-methyl)-4-(pyridin-3-yl)pyrimidin-2,5-diamine to give methyl 4-{{4-methyl-3-(4-(5-methylpyridin-3-yl)pyrimidin-2-ylamino)phenylamino}methyl} benzoate.

Keywords: nickel nanoparticles, composites, catalysts, reductive amination, 2-aryl amino pyrimidine derivatives.

Введение. Получение высокоактивных и избирательных нанокатализаторов является перспективным направлением нанохимии [1–3]. В этой связи активно изучается каталитическая эффективность золы золота, серебра и металлов платиновой группы [2, 3]. Однако в ряде процессов нанокатализаторы на основе благородных металлов можно заменить наночастицами (НЧ) никеля: при гидрировании олефинов и карбонильных соединений с переносом водорода, восстановительном аминировании альдегидов, активировании первичных спиртов в α -алкилировании кетонов, реакции аза-Виттига с последующим восстановлением для получения вторичных аминов, активировании спиртов в присутствии илидов фосфора и др. [2]. В изученных реакциях свободные НЧ никеля проявили активность, превосходящую другие катализаторы, включая никель Ренея. Также используются каталитические системы на основе биметаллических комплексов: Pd–Ni(OAc)₄ применен в селективном гидрировании ацетиленовых связей, Rh₃Ni – в восстановлении NO₂-группы ароматических соединений, Pd–Ni – в реакции кросс-сочетания Сузуки [4].

Для получения НЧ металлов широко применяют способы, основанные на восстановлении растворов их солей в присутствии различных восстановителей, а также высокомолекулярных соединений или ПАВ в качестве стабилизаторов [3]. Описано использование 10 и 40 кДа поливинилпирролидона (ПВП) [5] для модификации поверхности НЧ никеля размером 3–4 нм, при этом увеличивалась агрегативная устойчивость частиц без существенного изменения их электронных и магнитных свойств.

Гидроксиапатит (ГА), как инертный носитель, нередко применяется для получения нанокатализаторов [6]. Из-за непористой структуры он не вызывает значительного ограничения массопереноса, обладает высокой способностью ионного обмена и адсорбционной емкостью, а его низкая поверхностная кислотность препятствует протеканию побочных реакций [6]. НЧ палладия, рутения, серебра и золота, осажденные на ГА, проявляют высокую каталитическую активность в аэробном окислении спиртов, окислительном расщеплении алкенов, гидрировании ароматических соединений, окислении фенилсиланов, эпоксицировании стирола [7–9].

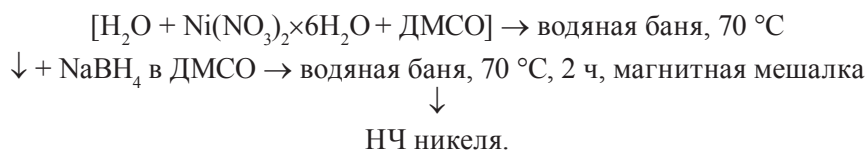
В настоящее время проводятся исследования по созданию наноразмерных порошков алюминия – перспективных материалов для использования в металлургии и химической промышленности [10]. Проблемой является пассивирование поверхности НЧ алюминия, так как под воздействием атмосферного кислорода толщина образующегося оксидного слоя Al_2O_3 составляет ~2,5 нм. С уменьшением диаметра частиц массовая доля оксида существенно возрастает – в НЧ алюминия с диаметром 20–30 нм массовая доля оксида составляет ~50%. Предложен метод получения «непассивируемых» наноконпозитов: (Al)Pd, (Al)Ag, (Al)Ni, которые из-за большой площади удельной поверхности проявляют высокую реакционную способность [10].

Нами разработаны методики синтеза НЧ никеля и его композитов на основе поливинилпирролидона, наноразмерного гидроксиапатита и порошка алюминия для использования в качестве нанокатализаторов в восстановительных реакциях.

Экспериментальная часть. В работе использовали поливинилпирролидон (ПВП, 360 кДа) фирмы «Sigma-Aldrich» (США), боргидрид натрия («Carl Roth GmbH + Co. KG», Германия) и реактивы производства «Реахим» (Россия). Наноразмерный гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) овальной формы с длиной частиц <75 нм, толщиной ~22 нм и удельным объемом (29,7–33,5 мл/г) синтезировали по методике [11].

В исследовании применяли ультразвуковую ванну Elmasonic S 30 Н (Германия), характеризующуюся частотой 37 кГц, эффективной мощностью 60 Вт и максимальной пиковой мощностью 240 Вт. Спектры поглощения регистрировали на спектрофлуориметре CM 2203 («SOLAR», Беларусь), инфракрасные (ИК) спектры – на Фурье-спектрометре Bruker Tenzor 27 в таблетках КВг в области 400–4000 см^{-1} . Перед регистрацией ИК-спектра НЧ никеля осаждали и осадок 3 раза промывали дистиллированной водой и один раз этанолом, а затем высушивали при комнатной температуре. Дзета-потенциал и гидродинамический диаметр частиц определяли с помощью прибора Zetasizer Nano («Malvern Instruments», Великобритания). Размер и форму синтезированных НЧ никеля оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) («JIM/100SX», Япония).

Результаты и их обсуждение. НЧ никеля синтезировали в смеси вода–ДМСО (1:1) по схеме:



Начальные концентрации компонентов в реакционном растворе равны 5,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 50 об.% ДМСО, 5–25 мМ NaBH_4 . Процесс восстановления $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ протекает очень быстро, реакционная среда окрашивается в черный цвет и наблюдается выделение газа. В образце, где отсутствует NaBH_4 , изменения не наблюдаются. Последовательное укрупнение кластеров никеля, предшествующих НЧ, сопровождается снижением их химического потенциала, что делает процесс нуклеации термодинамически выгодным [3]. В полученном золе никеля быстро формируется черный осадок. Формально в основе образования НЧ никеля лежит реакция:



Однако авторами [1] показано, что полученный черный осадок содержит не только никель, но и соединения бора, примерно один атом бора на два атома металла. Более того, образующийся

продукт также содержит и водород, так как он выделяется при нагревании черного осадка НЧ в вакууме при 100–800 °С.

Спектр экстинкции золя в диапазоне 250–900 нм не имеет ясно выраженного максимума, но поглощение возрастает с уменьшением длины волны (рис. 1, б). Интенсивность поглощения при 400 нм золя никеля увеличивается с ростом концентрации NaBH_4 в 1–5-кратном избытке по отношению к $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По данным [3], поглощение никеля имеет максимум при 215 ± 5 нм, а значение коэффициента экстинкции ϵ , отнесенное к концентрации атомов металла, при указанной длине волны составляет $4,7 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Кроме того, имеется слабовыраженное плечо при ~350 нм. Оптические спектры золя никеля обусловлены межзонными электронными переходами и резонансным поглощением плазмонов [3]. Однако в отличие от золь золота и серебра в спектре НЧ никеля нет индивидуальной полосы поглощения плазмонов, что можно рассматривать, как следствие, менее выраженного свободного состояния электронов в них [3].

В ИК-спектре НЧ никеля имеются полосы колебаний при 3454, 1641–1632, 1462–1453, 1274, 1060, 664 и 470 см^{-1} (рис. 1, а), что соотносится с имеющимися литературными данными [12]. Широкая полоса при 3454 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями О–Н группы, а при 1641–1632 и 664 см^{-1} – деформационными колебаниями. Так как при промывке образца использован этанол, возможно образование алкоксида, алкильный заместитель которого проявляется при 1462–1453 см^{-1} .

НЧ никеля проявляют восстановительные свойства, легко окисляясь кислородом и пероксидом водорода [3]. Считается, что при окислении кислородом образуется малорастворимый оксид NiO (или $\text{Ni}(\text{OH})_2$) [3], который покрывает поверхность частиц нерастворимой плотной пленкой. В ИК-спектре НЧ никеля валентные колебания Ni–O проявляются при 1060 см^{-1} .

В результате реакции (1) образуются NaNO_3 и H_3BO_3 , поэтому в структуру НЧ никеля возможно встраивание анионов $[\text{NO}_3]^-$ и $[\text{BO}_3]^{3-}$, в этой связи полосу при 1274 см^{-1} в ИК-спектре можно соотнести с валентными колебаниями нитрогруппы [10].

Для получения НЧ никеля меньшего диаметра в среде должен быть, по крайней мере, 5-кратный избыток NaBH_4 , так как при большем избытке восстановителя образуется большое количество зародышевых частиц и их агрегации препятствуют NaNO_3 и H_3BO_3 . Необходимость из-

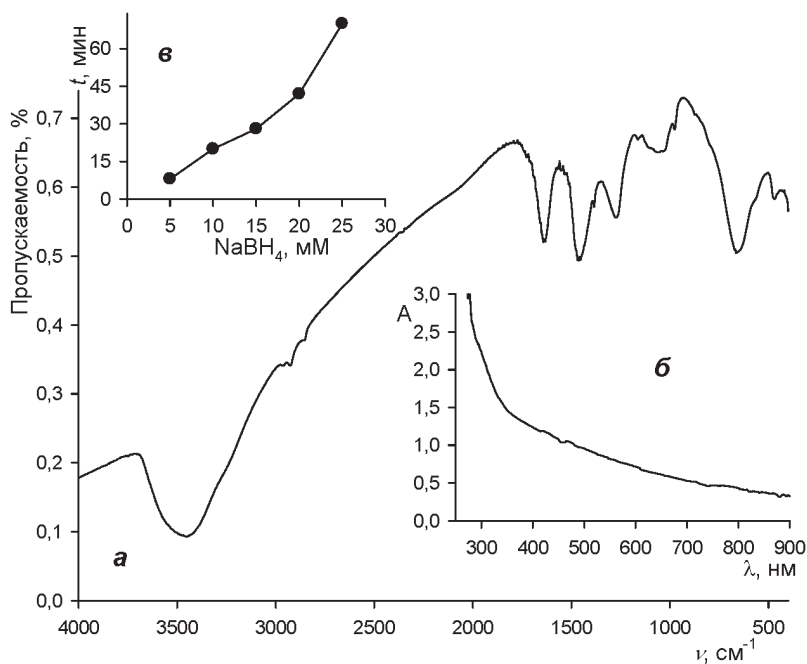
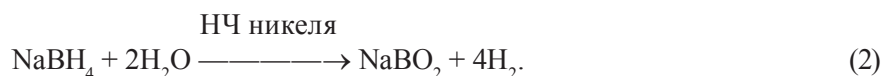


Рис. 1. ИК-спектр (а), спектр поглощения (б) и зависимость времени осаждения НЧ никеля от концентрации NaBH_4 (в)

Fig. 1. IR spectrum (a), the absorption spectra (b): of nickel NPs and the dependence of nickel NPs precipitation time upon NaBH_4 concentration (c)

бытка NaBH_4 обусловлена также тем, что образующиеся НЧ никеля активно катализируют гидролиз NaBH_4 [1]:



Помимо концентрации NaBH_4 , эффективность образования НЧ никеля зависит от содержания диметилсульфоксида (ДМСО) в реакционной среде, который ускоряет формирование частиц, препятствует их агломерации и защищает от окисления. Для эффективного образования НЧ никеля концентрация ДМСО в среде синтеза должна быть не менее 50 об.%.

Сравнена агрегативная устойчивость золя никеля в реакционной среде (образец 1) в присутствии 20 мМ гидразина (образец 2) и в смеси гидразина (20 мМ) с водным раствором аммиака (1,0 М) (образец 3). Если НЧ никеля находятся при комнатной температуре в перемешиваемой на магнитной мешалке реакционной среде, не содержащей гидразин, то в ней визуально не обнаруживаются агрегированные частицы. На ПЭМ изображении можно различить рыхлые агрегаты НЧ никеля (рис. 2). Зета-потенциал НЧ никеля равен 3,8 мВ, и они осаждаются в поле постоянного магнита (~85 мТл) в течение 51 мин. В то же время в золе, содержащей гидразин и перемешиваемой на магнитной мешалке при 70 °С, быстро формируются большие агрегаты, которые в магнитном поле осаждаются в течение ~13 мин. Если в золе никеля, кроме гидразина, присутствует аммиак (образец 3) и при этом частицы обрабатываются ультразвуком (УЗ), то процесс их агрегации замедляется; в этом случае в магнитном поле частицы осаждаются в течение ~65 мин. Агрегаты НЧ никеля разрушаются, уменьшается их средний гидродинамический диаметр (рис. 2), если производить 10-кратное разведение золя водой с последующей обработкой УЗ.

НЧ никеля синтезированы как в объеме реакционной среды, так и на матрице, в качестве которой использованы ПВП, наноразмерный ГА и алюминиевый порошок. В случае синтеза композита (ПВП)Ni предварительно готовили водный раствор полимера, в который добавляли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, а затем – ДМСО и NaBH_4 . Начальные концентрации компонентов были равны: 0,1 мг/мл ПВП, 1–12 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 50 об.% ДМСО, 25 мМ NaBH_4 . Золи, полученные в среде с 1,0 и 2,5 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, являются стабильными и имеют соответственно светло- и темно-коричневый цвет. При концентрациях растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 5,0 и 7,0 мМ отмечается слабая агрегация частиц, а при увеличении до 9 и 12 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – сильная. Спектры поглощения НЧ никеля и композита (ПВП)Ni практически не различаются.

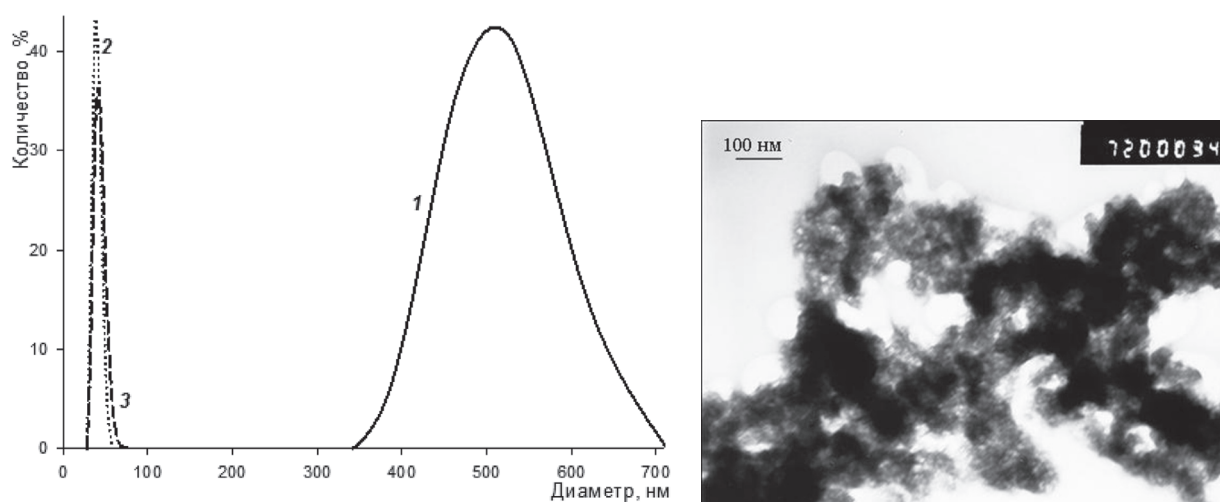


Рис. 2. Кривые распределения количества НЧ никеля в зависимости от их гидродинамического диаметра при разведении золя дистиллированной водой в 1 – 10, 2 – 40 и 3 – 80 раз; ПЭМ изображение НЧ никеля (образец 1), $\times 72\,000$ раз

Fig. 2. Distribution curves of nickel NPs amount by hydrodynamic diameter at dilution of sol by distilled water in 1 – 10, 2 – 40 and 3 – 80 times; TEM image of nickel NPs (sample 1), increase by 72,000 times

Использование ПВП в качестве матрицы влияет и на морфологию получаемых частиц. При концентрации раствора 5,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в смеси растворителей ДМСО–вода (1:1) образуются четко выраженные стержнеобразные частицы с длиной около 100 нм (рис. 3, а), при увеличении концентрации раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ до 7,0 мМ – глобулярные структуры с диаметром около 100 нм (рис 3, б), в среде с концентрацией соли никеля 9,0 мМ – малоразмерные, плохо различимые НЧ никеля (рис 3, в).

В этиленгликоле синтезированы НЧ никеля при массовом соотношении $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}:\text{ПВП}$, равным 1: 1 [9]. Средний размер полученных частиц составил 3,4–3,8 нм [9]. НЧ никеля, полученные нами в среде с 0,1 мг/мл ПВП и 9,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, имеют такой же размер (рис. 3, в). Методами ИК и рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что карбонильные группы ПВП скоординированы на поверхности НЧ никеля, образуя с ними прочную связь и препятствуя дипольному магнитному связыванию между частицами [12].

Описано восстановление бис(1,5-циклооктадиен)никеля водородом в присутствии ПВП со средней молекулярной массой 10 и 40 кДа в дихлорметане с образованием сферических агломератов НЧ никеля размером 20–30 нм [9]. Эти агломераты включали НЧ никеля размером 3–4 нм, и при магнитном взаимодействии формировали на подложке кольцеобразные структуры. Авторы [9] считают, что агломерация НЧ никеля зависит от молекулярной массы ПВП и выбора растворителя.

В синтезе НЧ никеля нами был использован ПВП со средней молекулярной массой 360 кДа, однако полученные НЧ не формировали регулярные структуры. По-видимому, в среде дихлорметана низкомолекулярный ПВП образует слой вокруг НЧ никеля, который не мешает дипольному магнитному связыванию, а цепи высокомолекулярного ПВП в этой среде создают вокруг

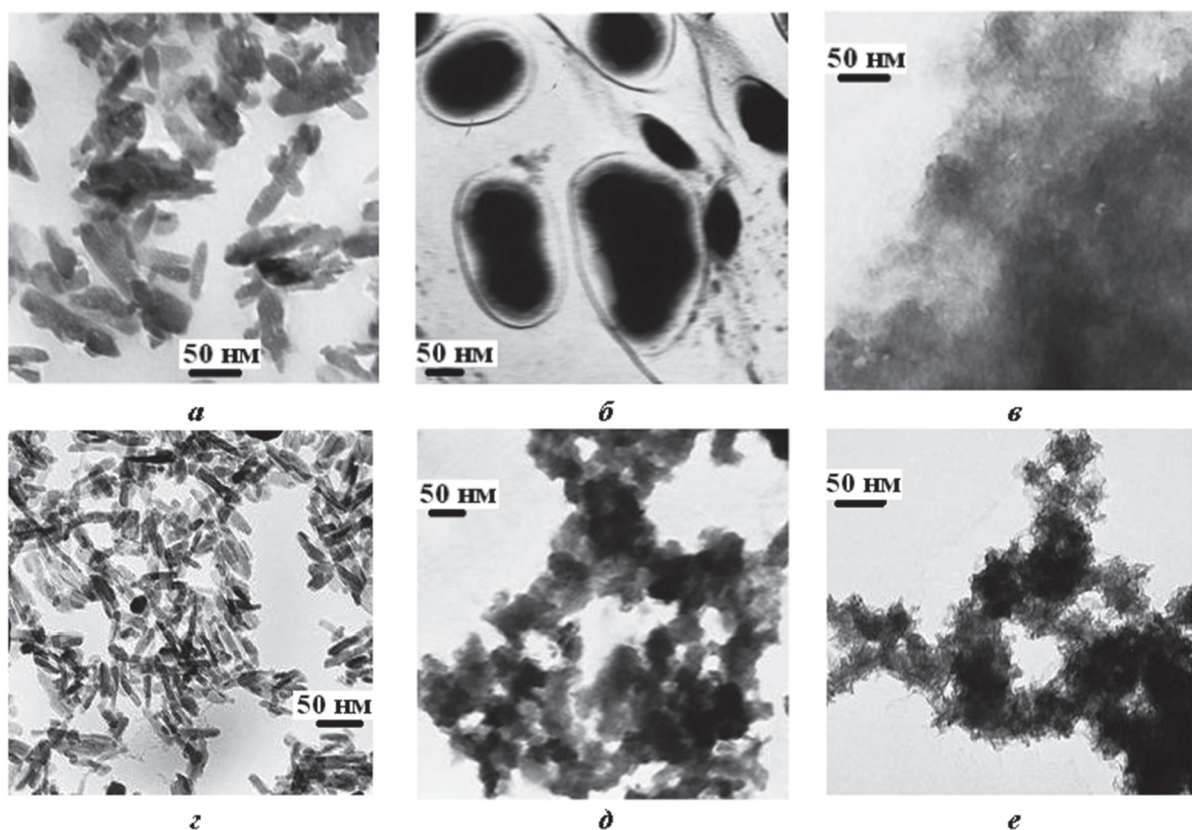


Рис. 3. ПЭМ изображения композитов, содержащих НЧ никеля и ПВП (а–в), ГА (з), (ГА)Ni (д), порошок Al (е): а, б и в – 0,1 мг/мл ПВП, 5,0 (а), 7,0 (б) и 9,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (в), з – ГА, д – 0,1 мг/мл ГА, 5,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, е – 0,1 мг/мл порошок Al, 5,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. × 72000 (б, д) и 100000 (а, в, з, е) раз

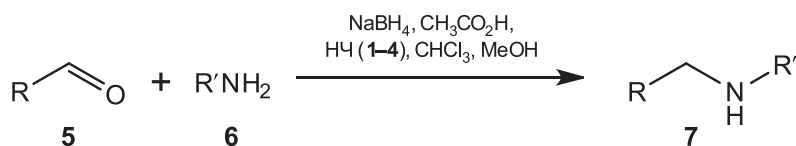
Fig. 3. TEM images of composites containing the nickel NPs and PVP (a–v), HA (z), (HA)Ni (d), the Al powder (e): a, b and v – 0.1 mg/ml PVP, 5.0 (a) 7.0 (b) and 9.0 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (v), z – HA, d – 0.1 mg/ml HA, 5.0 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, e – 0.1 mg/ml Al powder, 5.0 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Increase by 72000 (b, d) and 100000 (a, v, z, e) times

частиц изоляционный слой, препятствующий их конденсации. В то же время в смеси вода–ДМСО высокомолекулярный ПВП не формирует такой слой вокруг НЧ никеля, поэтому в этой среде можно получить никелевые композиты различной морфологии (рис. 3, а–в).

Для синтеза НЧ никеля на ГА на первом этапе готовили водную суспензию ГА, в которую добавляли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, а затем – ДМСО и NaBH_4 . Начальные концентрации компонентов были равны: 0,1 мг/мл ГА, 5,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 50 об.% ДМСО, 25 мМ NaBH_4 . Полученный золь стабилен и имеет темно-коричневый цвет. Форма наноразмерного ГА подобна рисовым зернам (рис. 3, з). Исходная форма НЧ ГА изменяется в композите (ГА)Ni (рис. 3, д). В ГА катионы Ca^{2+} легко заменяются на различные моно-, би- и трехвалентные катионы [14]. По-видимому, ионы Ni^{2+} , вытесняя Ca^{2+} , связываются поверхностным слоем ГА и являются основой для образования множества НЧ никеля, которые в процессе старения золя формируют большие НЧ никеля, связанные с ГА. Вследствие этих процессов ГА частично растворяется, теряя свою изначальную форму (рис. 3, д).

В качестве подложки для НЧ никеля также использовали алюминий в виде порошка (ГОСТ 6058–73) с размером частиц 140–250 мкм. Сначала готовили раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в смеси вода–ДМСО (1:1), а затем вносили в него аликвоты суспензии порошка алюминия и NaBH_4 в ДМСО. Начальные концентрации компонентов были равны: 0,1 мг/мл порошка алюминия, 5,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 50 об.% ДМСО, 25 мМ NaBH_4 . Полученный золь является стабильным и имеет темно-коричневый цвет. Из данных ПЭМ можно заключить, что образуются игольчатые НЧ, которые агломерируют (рис. 3, е). По форме спектры поглощения золь (Al)Ni и других частиц не отличаются между собой.

Полученные НЧ и композиты: Ni (1), (ПВП)Ni (2), (ГА)Ni (3) и (Al/Al₂O₃)Ni (4) использованы в качестве катализаторов в реакции восстановительного аминирования 4-карбметоксибензальдегида (5) N-(2-метил-5-нитрофенил)-4-(пиридил-3-ил)пиримидин-2-амином (6) в присутствии восстановительной системы – тетрагидроборат натрия–НЧ никеля–уксусная кислота, генерирующей активный триацетоксиборгидрид натрия, с образованием в результате бензиламина – метил 4-{{4-метил-3-(4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино) фениламино}метил}бензоата (7):



К охлажденной до 0 °С суспензии 0,12 ммоль (2 экв.) тетрагидробората натрия в 0,5 мл хлороформа прибавляли (1,2 ммоль, 10 экв.) уксусной кислоты и полученную смесь перемешивали при охлаждении 30 мин. Затем в нее приливали золь катализатора (1–4) в 1 мл метанола и добавляли предварительно приготовленную смесь амина 6 (0,6 ммоль, 1 экв.) и бензальдегида 5 (0,6 ммоль, 1 экв.) в 1 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при охлаждении и 2 ч при комнатной температуре. В результате наблюдалась полная конверсия исходных амина 6 и бензальдегида 5 в бензиламин 7, исходя из данных тонкослойной хроматографии на пластинках фирмы Merk «DC-Plasticfolien Kieselgel 60 F₂₅₄» в системе хлороформ : метанол, 95:5. В сравнении с ранее разработанной методикой [15] время протекания реакции сокращается с 10–12 до 4 ч, выходы целевых продуктов достигают 86–94% и не наблюдается образование побочных продуктов. Таким образом, перспективными являются дальнейшие исследования НЧ никеля и его нанокompозитов в качестве катализаторов реакции восстановительного аминирования.

Таким образом, синтез НЧ никеля и его композитов можно проводить не только в спиртовой среде [2], но и в смеси растворителей вода–ДМСО (1:1), в которой ускоряется их образование и затруднена агрегация частиц. Для эффективного образования НЧ никеля в среде, содержащей 5,0 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, необходим, по крайней мере, 5-кратный избыток NaBH_4 , поскольку он расходуется на реакции гидролиза NaBH_4 , катализируемую НЧ никеля, и образующиеся в процессе реакции NaNO_3 и H_3BO_3 препятствуют агломерации полученных частиц. Связывая НЧ никеля с ПВП, ГА или алюминиевым порошком, можно формировать композиты, которые легко

удалять из реакционной среды и использовать повторно. Обнаруженная зависимость морфологии композита (ПВП)Ni от концентрации $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ позволяет получать никелевые наностержни на полимерной основе. Полученные НЧ никеля и его композиты проявили себя эффективными катализаторами в реакции восстановительного ($Na[BH(OAc)_3]$) аминирования 4-карбметоксibenзальдегида N-(2-метил-5-нитрофенил)-4-(пиридил-3-ил)пиримидин-2-амином с образованием метил 4-{{4-метил-3-(4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино)фениламино}метил}бензоата.

Список использованных источников

1. Catalytically Active Borohydride – Reduced Nickel and Cobalt Systems / R. C. Wade, D. G. Holan, A. N. Hughes, B. C. Hui // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1976. – Vol. 14, N 2. – P. 211–246.
2. Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // *Acc. Chem. Res.* – 2011. – Vol. 44, N 5. – P. 379–391.
3. Ершов, Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б. Г. Ершов // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2001. Т. XLV, № 3. – С. 20–30.
4. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью / В. П. Анаников [и др.] // *Успехи химии*. – 2014. – Т. 83, № 10. – С. 885–985.
5. Ely, T.O. Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties / T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11, N 3. – P. 526–529.
6. Rakap, M. Hydroxyapatite-supported palladium(0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane / M. Rakap, S. Ozkar // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36, N 12. – P. 7019–7027.
7. Zahmakiran, M. Ruthenium(0) nanoclusters supported on hydroxyapatite: highly active, reusable and green catalyst in the hydrogenation of aromatics under mild conditions with an unprecedented catalytic lifetime / M. Zahmakiran, Y. Tonbul, S. Ozkar // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46, N 26. – P. 4788–4790.
8. Supported Silver-Nanoparticle-catalyzed Highly Efficient Aqueous Oxidation of Phenylsilanes to Silanols / T. Mitsudome [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 47, N 41. – P. 7938–7940.
9. Efficient and selective epoxidation of styrene with TBHP catalyzed by Au_{25} clusters on hydroxyapatite / Y. Liu [et al.] // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46, N 4. – P. 550–552.
10. Foley, T.J. Inhibition of Oxide Formation on Aluminum Nanoparticles by Transition Metal Coating / T. J. Foley, C. E. Johnson, K. T. Higa // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17, N 16. – P. 4086–4091.
11. Синтез композитов на основе гидроксиапатита, наночастиц золота и серебра при ультразвуковом воздействии / А. Н. Еремин [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2013. – № 3. – С. 60–68.
12. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties / G. G. Couto [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 311, N 2. – P. 461–468.
13. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
14. Boanini, E. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature / E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi // *Acta Biomater.* – 2010. – Vol. 6, N 6. – P. 1882–1894.
15. Новый препаративный метод получения бензилированных гетероциклических и ароматических аминов / Е. В. Королева [и др.] // *ЖОрХ*. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 580–584.

References

1. Wade R.C., Holan D.G., Hughes A.N. and Hui B.C., "Catalytically Active Borohydride – Reduced Nickel and Cobalt Systems", *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 1976, vol. 14, no. 2, pp. 211–246.
2. Alonso F., Riente P. and Yus M., "Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions", *Accounts of Chemical Research*, 2011, vol. 44, no. 5, pp. 379–391.
3. Ershov B.G., "Metal nanoparticles in water solutions: electron, optical and catalytic properties", *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva)* [Journal of Russian Mendeleev Chemical Society], 2001, vol. XLV, no. 3, pp. 20–30.
4. Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Nuriev V.N., Dil'man A.D., Levin V.V., Koptyug I.V., Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Likholobov V.A., Romanenko A.V., Simonov P.A., Nenaidenko V.G., Shmatova O.I., Muzalevskii V.M., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Morozov O.S., Dzhevakov P.B., Osipov S.N., Vorob'eva D.V., Topchii M.A., Zotova M.A., Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Luponosov Yu.N., Rempel' A.A., Valeeva A.A., Stakheev A.Yu., Turova O.V., Mashkovskii I.S., Sysolyatin S.V., Malykhin V.V., Bukhtiyarova G.A., Terent'ev A.O. and Krylov I.B., "Development of modern selective organic synthesis methodology: preparation of functionalized molecules with atomic precision", *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2014, vol. 83, no. 10, pp. 885–985.
5. Ely T.O., Amiens C. and Chaudret B., "Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties", *Chemistry of Materials*, 1999, vol. 11, no. 3, pp. 526–529.

6. Rakap M. and Ozkar S., "Hydroxyapatite-supported palladium(0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 12, pp. 7019–7027.
7. Zahmakiran M., Tonbul Y. and Ozkar S., "Ruthenium(0) nanoclusters supported on hydroxyapatite: highly active, reusable and green catalyst in the hydrogenation of aromatics under mild conditions with an unprecedented catalytic lifetime", *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, no. 26, pp. 4788–4790.
8. Mitsudome T., Arita S., Mori H. and Kaneda K., "Supported Silver-Nanoparticle-catalyzed Highly Efficient Aqueous Oxidation of Phenylsilanes to Silanols", *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, vol. 47, no. 41, pp. 7938–7940.
9. Liu Y., Tsunoyama H., Akita T. and Tsukuda T., "Efficient and selective epoxidation of styrene with TBHP catalyzed by Au₂₅ clusters on hydroxyapatite", *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, no. 4, pp. 550–552.
10. Foley T. J., Johnson C. E., Higa K. T., "Inhibition of Oxide Formation on Aluminum Nanoparticles by Transition Metal Coating", *Chemistry of Materials*, 2005, vol. 17, no. 16, pp. 4086–4091.
11. Eryomin A.N., Abakshonok A.V., Agabekov V.E. and Makarenko M.V., "Synthesis of composites from hydroxyapatite substrate, gold and silver nanoparticles under ultrasonication", *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2013, no. 3, pp. 60–68.
12. Couto G. G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., de Oliveira A.J.A. and Zarbin A.J.G., "Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, vol. 311, no. 2, pp. 461–468.
13. Nakamoto K., *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds], Mir, Moscow, RU, 1991.
14. Boanini E., Gazzano M. and Bigi A., "Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature", *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 6, pp. 1882–1894.
15. Gusak K.N., Ermolinskaya A.L., Ihnatovich Zh.V. and Koroleva E. V., "A novel method for preparation of benzylated heterocyclic and aromatic amines", *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 2013, vol. 49, no. 4, pp. 580–584.

Информация об авторах

Синютич Юлия Вячеславовна – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: SiniutsichJulia@gmail.com.

Игнатович Жанна Владимировна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, зав. лаб. биополимерных капсулированных структур, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ignatovichz@inbox.ru.

Еремин Александр Николаевич – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yan47@mail.ru.

Королёва Елена Вадимовна – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evk@ichnm.basnet.by.

Агабеков Владимир Енокевич – академик, д-р хим. наук, профессор, директор Института химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by.

Для цитирования

Формирование наночастиц и нанокompозитов никеля / Ю. В. Синютич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 14–21.

Information about the authors

Siniutsich Juliya Vyacheslavovna – Junior Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: SiniutsichJulia@gmail.com.

Ihnatovich Zhanna Vladimirovna – Ph.D. (Chemistry), Leading Researcher. Head of laboratory of biopolymer encapsulated structures, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovichz@inbox.ru.

Koroleva Elena Vadimovna – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Institute of Chemistry of New Materials (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evk@ichnm.basnet.by.

Eryomin Alexander Nikolaevich – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yan47@mail.ru.

Agabekov Vladimir Enokovich – academician, D. Sc. (Chemistry) Professor, Director of the Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ichnm@ichnm.basnet.by.

For citation

Siniutsich J. V., Ihnatovich Zh. V., Koroleva E. V., Eryomin A. N., Agabekov V. E. Formation of nickel nanoparticles and nanocomposites. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 14–21.