В.М. Огенко, С.І. Орисик, Л.Б. Харькова, О.Г. Янко

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРСПЕКТИВНИХ НАНО-РОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НОСІЇВ ДЛЯ АДСОРБЦІЙНИХ ТА КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

**e-mail: kharkova.ljudmila@gmail.com*

Методами електронної та ІЧ-спектроскопії досліджено поведінку розчинів хлоридів родію, рутенію та паладію у поверхневому шарі вуглецевих квантових точок (ВКТ). Встановлено, що, відповідні зміни смуг поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ електронних переходів в УФ-області ВКТ, а також смуг поглинання переходів з переносом заряду з ліганду на метал і d-d-електронних переходів у розчинах хлоридів металів (у видимій області) свідчать як про сорбцію металів на поверхні ВКТ, так і про можливе координування їх з ВКТ. Аналіз ІЧ-спектрів ВКТ також показав наявність ряду характеристичних смуг поглинання для функціоналізованих ВКТ, що підтверджує координацію металів на поверхні ВКТ.

К л ю ч о в і с л о в а : квантово-розмірні, метал-вуглецеві, каталітичні системи, родій, рутеній, паладій.

ВСТУП. Серед методів синтезу нанорозмірних каталізаторів усе більшого значення набувають способи синтезу кластерів металів заданих розмірів на поверхні функціоналізованих носіїв (Al_2O_3 , SiO_2 , графенових структур), так як у роботах Г.Б. Сергєєва і В.І. Бухтіярова показано, що системи на основі нанорозмірних металів проявляють максимальну каталітичну активність за рахунок квантово-розмірних ефектів [1, 2]. Шаруваті вуглецеві гідрофобно-гідрофільні структури найбільш цікаві у цьому плані, оскі-

льки у них можливе утворення активних адсорбційних центрів у заданих співвідношеннях. Таким чином вдається розділити реагуючі молекули за енергіями адсорбційної взаємодії на фронтальній площині гідрофобної поверхні та гідрофільним групам по периметру адсорбенту, що може забезпечувати більш оптимальні умови проходження хімічних взаємодій та перетворень у поверхневому шарі носія. Атоми металів, які здатні до координаційної взаємодії з функціональними групами носія, розташовуються на

© В.М. Огенко, С.І. Орисик, Л.Б. Харькова, О.Г. Янко, 2020

його поверхні на певних відстанях один від одного за рахунок координаційного зв'язку, що надає нові можливості у процесі дизайну таких каталітичних систем [3].

Виявлено ефективні прийоми модифікування електронно-донорних властивостей поверхні шляхом введення атомів азоту у гексагональну структуру вуглецевих систем. Таким чином, авторам роботи [4] вдалося отримати желатиноподібні гелі значно вищої антиоксидантної активності, ніж у вихідних речовинах. У роботі [5] оксид графену використовували як зручний каталізатор у процесі деполімеризації целюлози в глюкозу, а у роботі [6] – в процесі отримання вуглецевих трубок із карбоксиметилцелюлози. Особливий інтерес представляють каталізатори на основі біметалевих сплавів у процесах риформінгу газу, прямого синтезу етанолу із синтезу газу, крос-сполучення [7, 8]. Разом з тим, процес отримання нанокаталізаторів заданих розмірів на основі графену представляє складну задачу.

Робота направлена на синтез та спектральні дослідження потенційно перспективних нанокаталізаторів на основі вуглецевих квантових точок (ВКТ) і осаджених та відновлених на них металів платинової групи: родію, рутенію та паладію із водних розчинів їх хлоридів.

ЕКСПЕРЕМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Розчин ВКТ синтезували автоклавним гідротермальним методом [1] з лимонної кислоти та етилендіаміну. Для цього 1,05 г лимонної кислоти та 0,3 г етилендіаміну розчиняли у 10 мл дистильованої води, суміш переносили у фторопластовий реактор у металевому кожуху

сі і нагрівали при 200°C протягом 5 годин у муфельній шафі. Відомо, що графенові квантові точки характеризуються інтенсивною люмінесценцією, діапазон емісії якої залежить від їх розміру. На рис. 1 наведено характерний вигляд випромінюючих квантових точок при збудженні лазерним світлом $\lambda=532$ нм, які мають жовтий, зелений, фіолетовий, блакитний і навіть білий колір. Вміст ВКТ у продукті синтезу, визначений ваговим методом, складав 85 мг/мл.

Рис. 1. Характерний вигляд випромінюючих квантових точок при збудженні лазерним світлом $\lambda=532$ нм на полосі конусу Тіндалля.

Розчини хлориду родію ($C_{Rh} = 5,18$ мг/мл) та хлориду рутенію ($C_{Ru} = 5,0$ мг/мл) отримували із солей $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ та $RuCl_3$ розчиненням їх у воді та 0,1н соляній кислоті відповідно, розчин хлориду паладію ($C_{Pd} = 5,6$ мг/мл) – розчиненням порошку металу у 0,1н соляній кислоті у присутності перекису водню. Концентрації металів у розчинах визначали атомно-адсорбційним методом.

Електронні спектри поглинання заре-

естровані на Specord UV-VIS, товщина кварцових кювет 1 мм. Коефіцієнт екстинкції (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$) визначали на основі Закону Бугера-Ламберта-Бера за методикою, вказаною у роботі [9]. Запис ІЧ спектрів проводили на Specord M-80, наносячи 3 краплі розчину на поліетиленову плівку з наступним його висушуванням. Після нагрівання на повітрі при температурі 500-600°C плівка ВКТ повністю окислюється.

Рис. 2. Спектри поглинання водного розчину ВКТ, $C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/мл.

На рис 2, (табл. 1) представлено електронний спектр поглинання продукту синтезу – розчину ВКТ у воді. Як і для характерних сполук з конденсованими вуглецевими кільцями, в УФ області, для даного розчину характерна присутність трьох смуг поглинання (СП): плечеподібних при 48725 cm^{-1} і 41711 cm^{-1} та СП при 28935 cm^{-1} , які відповідають так званим β -, p - та α -СП, що відрізняються по інтенсивності. Найінтенсивнішою є β -СП_{ВКТ} при 48725 cm^{-1} ($\epsilon = 55,3$), а найменшою по інтенсивності – α -СП_{ВКТ} при 28935 ($\epsilon = 18,7$) [10]. Крім того, наявність слабо інтенсивної СП при 22400 cm^{-1} свідчить про

модифікацію ВКТ (а саме зміну функціональних груп на периферії конденсованих кілець на більш полярні) та ймовірну появу несиметричних конденсованих кілець, що зумовлює зміщення переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в довгохвильову область. Зазначені СП по відношенню до класичних ненасичених вуглеводнів знаходяться у батхромному зміщенні, що викликано великою кількістю конденсованих кілець ВКТ та відповідною полярністю розчинника.

Рис.3. Спектри поглинання водних розчинів: 1 – ВКТ з хлоридом родію ($C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/л, $C_{Rh} = 0,0065$ мг/л); 2 – розчину ВКТ $C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/мл; 3 – хлориду родію, $C_{Rh} = 0,0669$ мг/л.

На рис. 3, (табл. 1) представлено спектри поглинання водних розчинів: ВКТ з хлоридом родію ($C_{Rh} : C_{ВКТ} = 1:20$) (крива 1), ВКТ (крива 2) та хлориду родію за відсутності ВКТ (крива 3). У спектрі водного розчину хлориду родію (рис. 3, 3) в УФ області спостерігається інтенсивна СП при 45571 cm^{-1} ($\epsilon = 24,91$), що відповідає електронним переходам $(\pi+\sigma)^2 t_{1u} \rightarrow e_g^2$ та характеризує шестикоординаційний галогенідний комплекс $[RhCl_6]^{3-}$ [11]. Малоінтенсивні СП при 32270 cm^{-1} ($\epsilon = 1,41$),

22270 ($\epsilon = 0,16$) та 25903 см^{-1} ($\epsilon = 0,63$) відповідають за електронні переходи з переносом заряду з металу на ліганд та d-d-електронні переходи $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ і $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$, які характеризують перебування металу у трьохвалентному стані [11-13]. При введенні у розчин ВКТ хлориду родію ($C_{Rh} : C_{ВКТ} = 1:20$) відбувається батохромне зміщення β -, p -СП_{ВКТ} на 625 і 351 см^{-1} та гіпсохромне зміщення α -СП_{ВКТ} на 40 см^{-1} (рис. 3, 1). Відсутність у розчині інтенсивної СП, яка характеризує електронні переходи $(\pi+\sigma)^2 t_{1u} \rightarrow ^2e_g$, вказує на проходження адсорбції металу на поверхні ВКТ. При цьому, батохромне зміщення СП, що відповідає за електронні переходи $n \rightarrow \pi^*$ на 185 см^{-1} разом з гіпсохромним зміщенням d-d-електронних переходів в іоні металу на 652 см^{-1} свідчить про утворення комплексних сполук металу з ВКТ.

Рис. 4. Спектри поглинання водних розчинів: ВКТ з хлоридом рутенію ($C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/л, $C_{Ru} = 0,0063$ мг/л); 2 – розчину ВКТ $C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/мл; 3 – хлориду рутенію, $C_{Ru} = 0,125$ мг/л.

За відсутності ВКТ, у спектрі водного розчину хлориду рутенію (рис. 4, 3) в УФ області спостерігаються дві інтенсивні

СП при 47404 см^{-1} ($\epsilon = 135,34$) та 35803 см^{-1} ($\epsilon = 84,12$), які відповідають за електронні переходи $(\pi+\sigma)^2 t_{1u} \rightarrow ^2e_g$ та перенос заряду з ліганду на метал [13, 14]. Крім цього, у спектрі присутні малоінтенсивні СП: плечеподібна при 31545 см^{-1} ($\epsilon = 14,58$) та СП при 23430 см^{-1} ($\epsilon = 4,14$), які відповідають як за переходи з переносом заряду з металу на ліганд так і за d-d-електронні переходи [13, 14]. Слід відмітити, що дані СП характеризують перебування іону металу як у трьох- (31545 см^{-1}), так і у чотирьохвалентному (23430 см^{-1}) стані.

Спектр водного розчину ВКТ з рутенієм (рис. 4, 1) подібний до попереднього спектру ВКТ з родієм з аналогічними змінами. В УФ області спектру відсутня інтенсивна СП, яка характеризує перебування іону металу у шестикоординаційному оточенні хлорид-аніонів [14]. Це свідчить про проходження адсорбції металу на поверхні ВКТ. Крім того, наявність компоненту СП при 27055 та 25125 см^{-1} , що є складовою α -СП_{ВКТ}, та які визначено після розкладу спектру на Гаусові компоненти, свідчить про дублетний електронний перехід з основного рівня 2T_2 на енергетичний рівень 2A_1 терму 2I та перебування іону рутенію у трьохвалентному стані. Батохромне зміщення p -СП_{ВКТ} на 128 см^{-1} та гіпсохромне зміщення α -СП_{ВКТ} на 161 см^{-1} свідчить про ймовірне комплексоутворення ВКТ з іоном Ru^{3+} [13, 14].

У спектрі водного розчину хлориду паладію (рис. 5, 3; табл. 1) в УФ області спостерігаються три смуги поглинання при 48128 ($\epsilon = 178,19$), 42112 ($\epsilon = 124,17$) та 32470 см^{-1} ($\epsilon = 11,94$), які відповідають електронним переходам з переносом за

Т а б л и ц я 1.

Смуги поглинання (ν , см^{-1}) та коефіцієнти екстинкції (ϵ , $\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) досліджуваних розчинів.

Розчин	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ
ВКТ + H_2O	48725	58,08	41711	28,23	36500				28935	18,50	22380	6,09
RhCl_3 + H_2O	45571	24,91			32270	1,41			25903	0,63	22903	0,16
ВКТ + RhCl_3 + H_2O	48312		41360	34,53	36270		28975	2,19	26830		22145	
RuCl_3 + H_2O	47404	135,34	41583	35,71	35803	84,12	31545	14,58			23430	4,14
ВКТ + RuCl_3 + H_2O			41583	35,71	35183	18,07	29096	12,82	27055	14,16	25125	8,08
PdCl_3 + H_2O	48128	178,19	42112	124,17			32470	11,94			24200	6,96
ВКТ + Pd + H_2O			41176	33,69			29191		25448	8,62		
п* – плечеподібна смуга поглинання												

ряду з ліганду на метал: $2e_u \rightarrow 3b_{1g}$, $3e_u, b_{2u} \rightarrow 3b_{1g}$ та $\pi e_u \rightarrow b_{1g}$ [11-13]. Крім того, зареєстровано одну смугу поглинання у видимій області при 24200 см^{-1} ($\epsilon = 6,96$), яка відповідає d-d-електронним переходам в іоні металу ($2e_g \rightarrow 3b_{1g}$) та свідчить про гідролізовану форму металу, скоріш за все складу $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$.

Характер спектру водного розчину ВКТ з паладієм (рис. 5, 1) аналогічний попереднім спектрам. Відсутність інтенсивної СП при 48128 см^{-1} , яка характеризує перебування іону паладію у формі $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, свідчить про адсорбцію металу на поверхні ВКТ. При цьому, зміна хвильового числа d-d-електронних переходів (25448 см^{-1}) разом з батохромним зміщенням p -СП_{ВКТ} на 535 см^{-1} та гіпсохромним зміщенням α -СП_{ВКТ} на 256 см^{-1} свідчить про заміну ко-

Рис.5. Спектри поглинання водних розчинів: ВКТ з хлоридом паладію ($C_{\text{ВКТ}} = 0,1403 \text{ мг/л}$, $C_{\text{Pd}} = 0,0070 \text{ мг/л}$); 2 – розчину ВКТ $C_{\text{ВКТ}} = 0,1403 \text{ мг/мл}$; 3 – хлориду паладію, $C_{\text{Pd}} = 0,1400 \text{ мг/л}$.

ординаційного оточення в іоні металу з можливим формуванням зв'язку $\text{Pd} \rightarrow \text{N}$ [11-13].

Наявність в усіх спектрах досить слабо інтенсивних СП, які відповідають за d-d-електронні переходи в іоні металу, свідчить про те, що більшість металу адсорбовано на поверхні ВКТ.

В ІЧ-спектрах ВКТ з родієм, рутенієм та паладієм присутні ряд характеристичних смуг поглинання для функціалізованих ВКТ. У височастотній області присутні широкі СП при 3500, 3260 та 2930-3000 см^{-1} , характерні для валентних коливань H_2O , $\nu(\text{N-H})$ та $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ [10]. Наявність декількох смуг поглинання валентних коливань карбонільної групи (C=O) при 1830, 1840 та 1850 см^{-1} свідчить про присутність у досліджуваному зразку ангідридної групи з шестичленними спряженими насиченими та ненасиченими циклами; СП дублетного характеру при 1770 см^{-1} свідчить про наявність у зразку групи атомів -C=O(NH) , а СП при 1680 та дублет при 1640 см^{-1} характеризують коливання $\nu(\text{C=N})$ та $\delta(\text{N-H})$ [10, 15]. Валентні коливання (C=C) ароматичних кілець проявляються декількома СП в області 1610-1540 см^{-1} . При 1420 та 1280 см^{-1} присутні площинні деформаційні коливання (C-H) та $\nu(\text{-C-N-})$, а при 980 см^{-1} – позаплощинні $\delta(\text{C-H})$. Також у спектрах присутні СП $\delta(\text{C-H})$, характерні для 1,3- та 1,2,3-заміщених ароматичних похідних, а у низькочастотній області при 330-340 см^{-1} присутні СП $\nu(\text{Rh-Cl, Ru-Cl, Pd-Cl})$ [13, 15, 16].

ВИСНОВКИ. Таким чином, дослідження поведінки розчинів хлоридів родію, рутенію та паладію у поверхневому шарі ВКТ показало координацію металів на поверхні ВКТ з ймовірним утворенням координаційних зв'язків з ними по їх дос-

тупній поверхні, що важливо для синтезу двох- та трьохкомпонентних перспективних каталізаторів на основі послідовного нанесення заданих кількостей хлоридів металів з послідуочим їх відновленням до нульвалентного стану.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В.М.Огенко, С.И.Орысык, Л.Б.Харькова*,
О.Г.Янко

*Институту общей и неорганической химии
Национальной Академии Наук Украины, 32-34 пр. Академика Палладина, 32/34, Киев,
03142, Украина*

**e-mail: kharkova.ljudmila@gmail.com*

Методами электронной и ИК-спектроскопии исследовано поведение растворов хлоридов родия, рутения и палладия в поверхностном слое углеродных квантовых точек (УКТ). Установлено, что соответствующие изменения полос поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в УФ-области УКТ, а также полос поглощения переходов с переносом заряда с лиганда на металл и d-d-электронных переходов в растворах хлоридов металлов (в видимой области) свидетельствуют как о сорбции металлов на поверхности УКТ, так и о возможной их координации с УКТ. Анализ ИК-спектров УКТ также показал наличие ряда характеристических полос поглощения для функционализированных УКТ, что подтверждает координацию металлов на поверхности УКТ.

К л ю ч е в ы е с л о в а: квантово-размерные, металл-углеродные, каталитические

системы, родий, рутений, палладий.

SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF PERSPECTIVE NANOSIZED CARBON QUANTUM DOTS FOR ADSORPTION AND CATALYTIC PROCESSES

V.M.Ohenko, S.I.Orysyk, L.B.Kharkova*,
O.G.Yanko

*Vernadsky Institute of General and Inorganic
Chemistry of the National Academy of Sciences
of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue,
Kyiv, 03142, Ukraine*

*e-mail: kharkova.ljudmila@gmail.com

Processes of interaction between carbon quantum dots (CQDs) and solutions of rhodium, ruthenium and palladium chlorides in the surface layer have been investigated by electron and IR spectroscopy. When rhodium chloride is added to a solution of CQDs, a bathochromic shift of the β - and p -absorption bands (ABs) at 48725 and 41711 cm^{-1} as well as hypsochromic shift of the α -AB at 28935 cm^{-1} indicate that rhodium adsorption occurs on the surface of CQDs. The bathochromic shift of the absorption bands at 22400 cm^{-1} together with the hypsochromic shift of ABs corresponding to d-d electron transitions in the metal ions indicates the formation of rhodium with CQDs. When ruthenium and palladium chlorides are added to an aqueous solution of CQDs, the intensive of ABs characterizing the complex anions $[\text{RuCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ or $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ are absent in the UV-Vis spectra. This indicates the passage of adsorption processes of metals on the surface of CQDs. The presence of ABs (at 27055 and 25125 cm^{-1}) indicate the trivalent state of ruthenium ion; the p -ABs bathochromic shift as well as α -ABs hypsochromic shift indicates the probable complex formation of CQDs with Ru^{3+} ions. The change in the position of the absorption bands of d-d electron transitions (at 25448 cm^{-1}) together

with the bathochromic shift of p -ABs and hypsochromic shift of α -ABs indicates a change in coordination environment in the palladium ion with the possible formation of $\text{Pd} \rightarrow \text{N}$ bond. The IR-spectra data of CQDs showed the presence of a number of characteristic ABs for functionalized CQDs: $\nu(\text{N-H})$ at 3260 cm^{-1} , (C=O) at 1830, 1840 and 1850 cm^{-1} , $-\text{C=O}(\text{NH})$ at 1770 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$ at 1680 and $\delta(\text{N-H})$ at 1640 cm^{-1} , which confirms the coordination of metals on the surface of CQDs.

K e y w o r d s: quantum-dimensional, metal-carbon, catalytic systems, rhodium, ruthenium, palladium.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. -М.: Московский Университет, 2003. -С. 201–217.
2. *Бухтияров В.И., Мороз Б.Л., Бек И.Е., Просвири И.П.* Размерные эффекты в катализе нанесенными наночастицами металлов. // Катализ в промышленности. -2008. -**8**, № 5. -С. 44–56.
3. *Yuge R., Zhang M., Tomonari M. et al.* Site identification of Carboxyl groups on graphene edges with Pt derivatives. // ASC NANO. -2008. -**2**, № 9. -P. 1865–1870.
4. *Eletskii A.V., Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., Krasikov D.N.* Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. -2011. -**181**, № 3. -P. 233–268.
5. *Boonyakarn T., Wataniyakul P., Boonnoun P. et al.* Enhanced levulinic acid production from cellulose by combined bronsted hydrothermal carbon and lewis acid catalysts. // Ind. Eng. Chem. Res. -2019. -**58**. -P.2697–2703.
6. *Dubrovina L.V., Naboka O.V., Ogenko V.M. et al.* One-pot synthesis of carbon nanotubes

- from renewable resource: cellulose acetate. // *J. Mater. Sci.* -2013. DOI: 10.1007/s10853-013-7793-8.
7. Guo Y., Lin Y., Wang Y. Catalytic and drifts Studies of Pt-based bimetallic alloy catalysts in aqueous-phase reforming of glycerol. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2019. - **58**. -P.2649–2758.
 8. Zhong H., Wang Y., Guo S. et al. Mutual tailored bimetallic Rh-Co Supported on La modified SiO₂ for direct ethanol synthesis from syngas. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2019. - **58**. -P. 2631–2643.
 9. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. -К.: Вид.-полігр. центр "Київський університет", 2002. -331 с.
 10. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учебное пособие для вузов. -М.: «Высшая школа», 1971. - 264 с.
 11. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных растворах. Палладий, платина, родий, иридий. // *Координац. химия.* -1999. -**25**, №3. -С. 165-176.
 12. Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. -Минск: Университетское, 1990. -279 с.
 13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М: Мир, 1987. -**1**. -493 с.
 14. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Рутений, осмий. // *Координац. химия.* - 2000. -**26**, №6. -С. 403-411.
 15. Bel'skaya O.B., Gulyaeva O.B., Gulyaeva T.I. et al. // Interaction between Pt(IV) and Pd(II) Chloro Complexes in Solution and on the Al₂O₃ Surface // *Kinetics and Catalysis.* -2010. -**51**, № 1. -P. 105–119.
 16. Hola K., Sudovska M., Kalitchuk S. et al. Grafting nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. // *ACS NANO.* -2017. -**11**, № 12. -P. 12402–12410.

REFERENCES

1. Sergeev G.B. *Nanochemistry*. (Moscow: Moscow University, 2003). [in Russian].
2. Bukhtiyarov V.I., Moroz B.L., Bekk I.Ye., Prosvirin I.P. Size effects in catalysis by deposited metal nanoparticles. *Kataliz v Promyshlennosti*. 2008. **8**: 44.
3. Yuge R., Zhang M., Tomonari M., Yoshitake T., Iijima S., Yudasaka M. Site identification of Carboxyl groups on graphene edges with Pt derivatives. *ASC NANO*. 2008. **2**: 1865.
4. Eletskii A.V., Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., Krasikov D.N. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2011. **181**: 233.
5. Boonyakarn T., Wataniyakul P., Boonnoun P., Quitain A.T., Kida T., Sasaki M., Laosiripojana N., Jongsomjit B., Shotipryk A. Enhanced levulinic acid production from cellulose by combined bronsted hydrothermal carbon and lewis acid catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. **58**: 2697.
6. Dubrovina L.V., Naboka O.V., Ogenko V.M., Gatenholm P., Enoksson P. One-pot synthesis of carbon nanotubes from renewable resource: cellulose acetate. *J. Mater. Sci.* Moscow 2013. DOI: 10.1007/s10853-013-7793-8.
7. Guo Y., Lin Y., Wang Y. Catalytic and

- drifts Studies of Pt-based bimetallic alloy catalysts in aqueous-phase reforming of glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. **58**: 2649.
8. Zhong H., Wang Y., Guo S., Fang K., Lin Y. Mutual tailored bimetallic Rh-Co Supported on La modified SiO₂ for direct ethanol synthesis from syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. **58**: 2631.
9. Skopenko V.V., Zub V.Ya. *Coordination Chemistry. Practicum: Manual*. (Kyiv: Publishing and printing center "Kyiv University", 2002). [in Ukraine].
10. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *The application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. Textbook for Universities*. (Moscow: Higher School Publishing House, 1971). [in Russian].
11. Buslaeva T.M., Simanova S.A. State of platinum metals in hydrochlorideacidic and chlorides solutions. Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium. *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. **25**: 165. [in Russian].
12. Buslaeva T.M., Umreyko D.S., Novitskiy G.G. *Chemistry and Spectroscopy of platinum metal halides*. (Minsk: University, 1990). [in Russian].
13. Liver E. *Electron Spectroscopy of inorganic Compounds*. (Moscow: Mir, 1987). - **1**. [in Russian].
14. Buslaeva T.M., Simanova S.A. State of platinum metals in aqueous solutions of hydrochlorideacid and chlorides. Ruthenium, osmium. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. **26**: 379. [in Russian].
15. Bel'skaya O.B., Gulyaeva O.B., Gulyaeva T.I., Arbuzov A.B., Duplyakin V.K., Likhobov V.A. Interaction between Pt(IV) and Pd(II) Chloro Complexes in Solution and on the Al₂O₃ Surface. *Kinetics and Catalysis*. 2010. **51**: 105.
16. Hola K., Sudovska M., Kalitchuk S., Nachtigallova D., Rogach A., Otyapka M., Zoril R. Grafiticnitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. *ACS NANO*. 2017. **11**: 12402.

Надійшла 29.10.2019