

팔라듐 나노입자가 담지된 메조포러스 실리카의 제조와 이를 이용한 Suzuki Cross-Coupling 반응의 적용연구

김상욱, 주진^{†*}

아주대학교 분자과학기술학과
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5번지
[†]경북대학교 응용화학과
702-701 대구광역시 북구 산격동 1370번지

(2010년 12월 15일 접수; 2011년 3월 21일 수정본 접수; 2011년 3월 24일 채택)

Synthesis of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Phosphine Ligand-Grafted Mesoporous Silicas and Their Application to Suzuki Cross-Coupling Reaction

Sang-Wook Kim and Jin Joo^{†*}

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 443-749, Korea
[†]Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

(Received for review December 15, 2010; Revision received March 21, 2011; Accepted March 24, 2011)

요약

포스핀(phosphine) 리간드(ligand)가 도포된 메조포러스 실리카(mesoporous silicas)에 팔라듐 나노입자를 도입하여 새로운 팔라듐(Pd) 불균일 촉매(heterogeneous catalyst)를 제조하였다. 제조된 촉매는 브롬화벤젠 유도체(bromobenzene derivatives)들의 Suzuki cross-coupling 반응에 대하여 뛰어난 촉매활성을 나타내었고 촉매를 두 번째 사용하였을 때는 수율이 감소하였다.

주제어 : 메조포러스 실리카, 팔라듐 나노입자, Suzuki cross-coupling

Abstract : Phosphine ligand-grafted mesoporous silica materials with large pores were prepared for the ligand-modified heterogeneous Pd nanocatalysts. New heterogeneous catalytic system was developed using palladium nanoparticles encapsulated in phosphine ligand-grafted mesoporous silica. The catalyst showed good catalytic activities for Suzuki cross-coupling using bromobenzene derivatives due to excellent phosphine ligand effects. Catalytic results showed nanoparticle catalysts can be recycled twice with decreased yields.

Keywords : Mesoporous silica, Pd nanoparticles, Suzuki cross-coupling reaction

1. 서론

정밀화학산업에서 촉매는 보다 쉽게 원하는 물질을 제조할 수 있게 할 뿐만 아니라 반응의 선택성을 높이고 합성수율을 증가시키는 역할을 한다. 하지만 촉매 자체가 매우 비싼 귀금속 화합물이거나 독성을 함유한 경우가 많기 때문에 사용된 촉매의 회수와 재활용은 친 환경적인 화학산업의 발전에 필수적인 요소라 할 수 있다.

촉매는 반응 용액에 대한 상에 따라 불균일 촉매와 균일 촉매로 구분된다. 불균일 촉매는 용액 상의 반응에서 균일 촉매(homogeneous catalyst)에 비해 촉매를 분리하기 쉽고 재활용

이 가능한 장점을 갖고 있다[1,2]. 반면 균일 촉매는 불균일 촉매에 비하여 촉매의 활성과 반응의 선택성이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 따라서 불균일 촉매의 촉매회수성과 재활용 가능성, 그리고 균일 촉매의 뛰어난 활성을 동시에 갖는 촉매를 개발하여 이를 비대칭 유기화합물의 합성 등에 이용하는 연구가 폭발적으로 진행되어 왔다[1-4]. 이와 동시에 나노미터(nanometer) 수준의 금속입자들을 불균일 촉매로 이용하기 위한 연구도 많이 진행되어 왔다[5-7]. 이들 금속 나노입자들은 매우 높은 표면적-부피 비율을 갖고 있기 때문에 많은 금속원자들이 입자의 표면에 노출되어 있고 따라서 거의 대부분의 금속원자들을 촉매반응의 활성점(active site)으로 이용할 수 있다. 특히, 콜로이드 상의 금속 입자는 일반적인 불균일 촉매에 비해 다양한 장점을 갖고 있으며 입자의 크기를

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: joojin@knu.ac.kr

조절하거나 표면의 리간드를 필요로 하는 다양한 종류의 리간드들로 치환함으로써 특성을 크게 변화시킬 수 있다. 이러한 방법을 통하여 많은 종류의 콜로이드 상 전이금속 나노입자들을 정밀화학반응의 촉매로 활용하거나 에너지 저장 매체로 이용하는 연구결과들이 보고되었다[8-16]. 그러나 콜로이드 상의 나노입자를 이용하는 이와 같은 반응 시스템을 산업화하기에는 대량생산의 관점에서 여러 가지 문제점들을 안고 있다. 첫째, 촉매를 회수-재활용하기 위해서는 수 차례의 원심분리 과정을 거쳐야만 한다. 두 번째, 나노입자들의 표면에 배워되어 있는 리간드들은 표면에서 끊임없이 떨어져나갔다가 다시 배워되는 동역학적인 과정을 반복하기 때문에 높은 온도에서 나노입자들의 용매에 대한 분산도가 낮아져 뭉치는 현상이 발생하고 따라서 다양한 화학반응의 촉매로서 한계점을 갖는다.

본 연구에서는 이를 해결하기 위하여 포스핀 리간드로 개질된 메조포러스 실리카의 표면에 팔라듐 나노입자를 고정시킨 새로운 불균일 촉매를 제조하고 이들의 촉매활성에 대해 고찰하였다. 이 촉매 시스템은 실리카 표면에 도포된 금속나노입자 촉매와 포스핀 리간드에 배워된 균일 촉매의 장점을 결합한 특성을 갖는다. 이와 비슷한 연구로 Jiang and Gao[17]는 메조포러스 실리카인 SBA-15의 표면을 아민 작용기를 갖는 덴드리머(dendrimer)로 개질하고 여기에 팔라듐 나노입자를 배워시켜 알릴 알콜(allyl alcohol)의 수소화 반응에 적용한 예를 들 수 있다. 또한 Bedford et al.[18]은 비정질 실리카의 표면에 팔라듐 나노입자를 분산시켜 브롬화 아릴(aryl bromide)의 Suzuki cross-coupling에 이용하였다. 하지만 브롬화 아릴 화합물은 매우 반응성이 높기 때문에 대량생산에 있어 브롬화벤젠을 이용하는 경우에 비해 한계를 가질 수밖에 없다.

2. 실험

2.1. 포스핀 리간드로 표면이 개질된 MSU-F 메조포러스 실리카의 합성

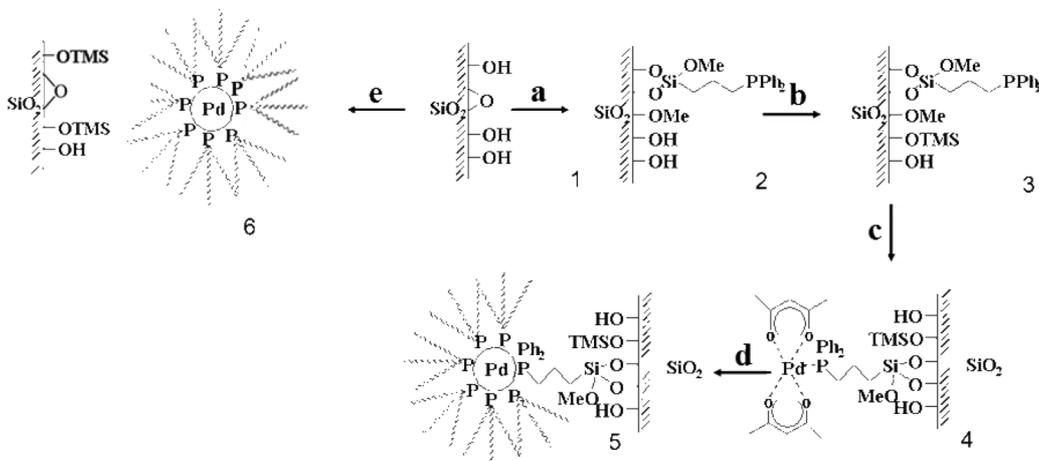


Figure 1. The synthetic route for palladium nanoparticles encapsulated in phosphine ligand-grafted mesoporous silica. *Reagents and conditions:* a: Diphenylphosphinotrimethoxysilane, toluene, reflux, 12 h; b: HMDS, TMSCl, reflux, 12 h; c: Pd(acac)₂, TOP; d: 298 °C, 0.5 h; e: HMDS, TMSCl, reflux, 12 h, followed by the treatment with Pd(acac)₂ and TOP at 298 °C.

Figure 1은 팔라듐 나노입자를 메조포러스 실리카의 기공 표면에 부착시키는 촉매시스템을 합성 전체과정을 보여주고 있다. 실험에 사용된 메조포러스 실리카는 MSU-F (1)로 Pinnavaia 연구진에 의해 개발된 다공성 물질이다[19]. 디페닐포스핀(diphenylphosphine)을 실리카의 표면에 부착시키기 위하여 메조포러스 실리카와 톨루엔(toluene)에 용해된 (CH₃O)₃SiCH₂CH₂CH₂PPh₂ (diphenylphosphinopropyltrimethoxysilane, DPPTMS)을 환류조건(reflux condition)에서 반응시켰다(Figure 1(b)). 이를 위해 먼저 373 K의 온도에서 6시간 동안 건조한 메조포러스 실리카를 50 mL의 물이 제거된 톨루엔을 가한 후 과량의 DPPTMS를 주사기를 이용하여 주입한 후 12시간 동안 환류 시켰다. 전술한 모든 실험 과정은 아르곤(Ar) 분위기에서 수행하였다. 반응 혼합물을 상온까지 냉각시킨 후 종이 필터를 이용하여 여과하고 분리된 실리카 분말을 톨루엔, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 그리고 아세톤(ace-tone)을 이용하여 순서대로 실리카 분말을 씻고 DPPTMS가 표면에 부착된 메조포러스 실리카 (2)를 350 K에서 건조시킨다(Figure 1(a)). 이를 20 mL 헥사메틸디실론산(hexamethyldisiloxane, HMDS)과 10 mL의 클로로트리메틸실란(chlorotrimethylsilane, TMSCl)과 섞은 후 6시간 동안 환류 시켰다. 여기서 HMDS는 실리카 표면의 실라놀(silanol) 작용기를 제거하고 TMSCl은 용매로 사용되었다 (3). 환류가 끝난 후 반응 혼합물 용액을 상온으로 냉각시킨 후 여과와 건조과정을 거쳐 최종적으로 디페닐포스핀이 기공의 표면에 부착된 다공성 실리카를 제조하였다(Figure 1(b)). 이 후 마지막으로 메조포러스 실리카 표면의 포스핀에 배워된 팔라듐 전구체를 메조포러스 실리카의 기공내부에서 열분해 함으로써 팔라듐 나노입자가 표면에 부착된 메조포러스 실리카 촉매를 제조하였다 [20].

2.2. 팔라듐 나노입자가 표면에 부착된 다공성 실리카의 제조

팔라듐 나노입자를 포스핀 리간드가 부착된 메조포러스 실

리카의 표면에 부착시키는 과정은 다음과 같다. 먼저 팔라듐-트리옥틸포스핀(trioctylphosphine, TOP) 착화합물을 합성하기 위해 0.2 g의 팔라듐 아세틸아세토네이트($\text{Pd}(\text{acac})_2$), 0.66 mmol)과 2 mL의 TOP를 아르곤 분위기에서 반응시키면 용액의 색깔이 노란색에서 오렌지색으로 변하면서 팔라듐 전구체가 완전히 용해된다. 이로부터 제조된 팔라듐-TOP 착화합물을 포스핀 리간드가 부착된 메조포러스 실리카와 10 mL의 TOP 혼합용액에 주입한다(Figure 1(c)). 이 혼합물을 573 K까지 천천히 온도를 올려 메조포러스 실리카의 기공 내부에서 팔라듐-TOP 착화합물 전구체가 열분해되도록 유도하고 온도가 573 K에 이르면 이 온도에서 30분간 반응을 더 진행시켜 나노입자를 성장시킨다(Figure 1(d)). 반응이 끝난 후 용액을 상온으로 냉각시키고 실리카의 표면에 고정되지 않고 용액 상에 콜로이드로 존재하는 팔라듐 나노입자를 제거하기 위해 헥산, 메틸렌 클로라이드, 아세톤의 순서로 세척하여 최종적으로 팔라듐이 담지된 메조포러스 실리카 촉매를 제조한다(Figure 1의 5).

3. 결과 및 고찰

Figure 2(a)는 합성된 팔라듐-메조포러스 실리카 촉매를 전자현미경으로 관찰한 것으로 2~3 nm 크기의 나노입자가 메조포러스 실리카의 기공 표면에 잘 부착되어 있는 것을 볼 수 있다. 실리카 기공의 표면에 부착된 포스핀 리간드가 나노입자의 성장에 미치는 영향을 확인하기 위하여 포스핀 리간드가 부착되지 않은 MSU-F 실리카를 이용하여 전술한 방법으로 팔라듐 나노입자의 부착을 시도하였다. Figure 2(b)는 포스핀 리간드가 없는 메조포러스 실리카의 기공에서 성장한 팔라듐 나노입자의 투과전자현미경 이미지로 평균 크기가 5~

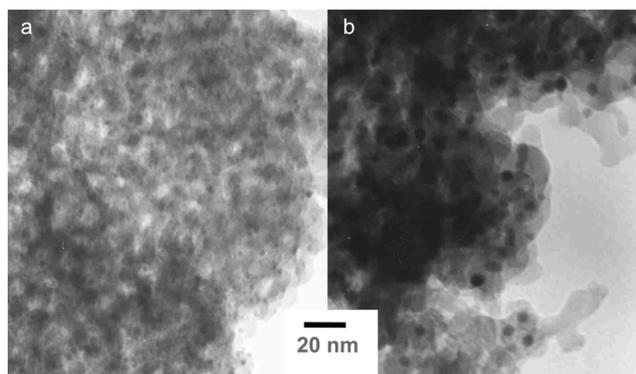


Figure 2. TEM images of Pd nanoparticles on MSU-F: (a) PPh_2 grafted MSU-F (b) No PPh_2 , TMS-protected MSU-F.

6 nm 정도의 더 큰 팔라듐 나노입자들이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 실리카의 표면에 부착된 포스핀 리간드가 팔라듐 전구체에 배위된 상태로 온도가 상승함에 따라 실리카의 표면에서 입자들이 성장하기 때문에 성장에 필요한 전구체의 공급이 용액 중에 콜로이드 상으로 존재할 때보다 원활하지 않기 때문이다.

두 가지 실험에 대해 실험에 사용된 MSU-F의 메조포러스 구조는 촉매의 합성과정에서 변하지 않고 처음의 상태를 유지하고 있다. 촉매의 합성 과정에서 메조포러스 실리카의 표면적은 최초의 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 1의 1)에서 $114 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 1의 2)과 $135 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 1의 3)으로 각각 감소하였다(Figure 3). 하지만 이와 같은 표면적의 감소에도 불구하고 MSU-F의 기공의 크기는 $\sim 30 \text{ nm}$ 정도로 큰 변화를 보이지 않았다[21,22]. 이것은 MSU-F의 실리카 벽에 존재하는 나노미터 이하 수준의 마이크로 기공이 실리카 표면에 포스핀 작

Table 1. Suzuki cross-coupling reactions using Pd nanoparticles encapsulated in MSU-F^a

Entry	Catalyst	Reactant	Product	Yield(%) ^b
1	5	3-Bromo-nitrobenzene	Nitro-biphenyl	97
2	5	4-Bromo-acetophenone	Phenyl acetophenone	97
3	5	Dibromobenzene	Terphenyl	97
4	5	4-Chloro-nitrobenzene	Nitro-biphenyl	80
5	Recovered from #4	4-Chloro-nitrobenzene	Nitro-biphenyl	53
6	Recovered from #5	4-Chloro-nitrobenzene	Nitro-biphenyl	20
7	5	4-Chloroanisole	Methoxybiphenyl	35
8	5	4-Chloro-acetophenone	Phenyl-acetophenone	20
9	5	4-Chlorotoluene	Methoxybiphenyl	21
10	6	3-Chloro-nitrobenzene	Nitro-biphenyl	34
11	6	4-Chloro-nitrobenzene	Nitro-biphenyl	20

^a All reactions were carried out for 12 h.

^b Isolated yields.

용기를 도입하는 과정에서 유기물에 의해 차단되어 메조 세공의 크기는 유지한 채 표면적만을 감소시키기 때문이다[22].

Suzuki coupling으로 알려져 있는 할로젠화 아릴(aryl halide)과 아릴 보론화 산(arylboronic acid)의 cross-coupling 반응은 비대칭 biaryl 유도체 합성에 많이 사용되는 반응으로 뉴클레오시드(nucleoside) 화합물 등의 제조와 제약산업에서 많이 이용되어 왔다[23,24]. 최근 이러한 Suzuki coupling 반응을 보다 효율적으로 이용하기 위해 대략 10 nm 정도의 팔라듐 나노입자를 촉매로 이용하는 방법 등이 보고된 바 있다[25]. 이와 같은 노력의 일환으로 본 연구에서는 포스핀 리간드가 표면에 부착된 메조포러스 실리카를 이용하여 팔라듐 나노입자를 효과적으로 실리카의 표면에 분산시킴으로써 Suzuki coupling 반응을 진행시키는 실험을 수행하였다. Cross-coupling 반응은 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 중에서 2 mol%의 팔라듐을 이용하여 150 °C의 온도에서 진행하였다. Table 1에서 보여주는 바와 같이 포스핀 리간드를 통하여 메조포러스 실리카의 기공 표면에 부착된 팔라듐 나노입자는 브롬화벤젠 유도체들에 대하여 97%의 높은 수율을 보여주고 있을 뿐만 아니라(entry 1-3) 염화니트로 벤젠(chloronitrobenzene, entry 4)에 대해서도 80%의 비교적 높은 수율을 나타내고 있다. 촉매의 재활용 가능성(recyclability)을 확인하기 위해 Suzuki cross-coupling을 수행한 촉매를 종이 필터로 반응 혼합물로부터 분리한 후 아세톤 등의 유기용매로 씻어 다시 cross-coupling 반응을 수행하였다. 재사용된 촉매의 활성은 Table 1 (entry 5와 6)에서 보여주는 바와 같이 염화니트로 벤젠에 대하여 각각 53%와 20%로 수율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 촉매의 활성이 감소하는 이유는 나노입자들이 cross-coupling 반응 중 뭉치는 현상(aggregation)이 발생하고 또한 입자의 표면에 존재하는 팔라듐 원자들이 용액 중으로 떨어져 나가기 때문이다. 이와 관련하여 Pd 나노입자의 표면에서 원자가 떨어져 나옴으로써 재활용 시 촉매의 활성이 20% 이하로 크게 감소하는 현상이 보고된 바 있다[26]. Ellis et al.[27]은 X-ray absorption spectroscopy (XAS)와 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 Suzuki cross-coupling 반응이 진행되는 동안 Pd 나노입자의 표면에서 Pd 원자가 떨어져 나옴과 불균일계 촉매 반응은 Pd 입자의 표면에 존재하는 안정한 표면결합원자에서 일어남을 보고하였다.

다른 종류의 염화벤젠 유도체를 이용했을 때는 20~40% 정도의 수율을 나타내었다(entry 7-9). 메조포러스 실리카의 표면에 디페닐포스핀(PPh₂) 리간드가 없을 경우의 팔라듐 나노입자 촉매의 활성을 측정하기 위해 포스핀 리간드 없는 순수한 실리카의 기공 내부에서 합성한 팔라듐 나노입자(Figure 1의 6)를 이용하여 같은 조건에서 Suzuki cross-coupling 반응을 수행한 결과 3-Chloro-nitrobenzene과 4-Chloro-nitrobenzene에 대해 각각 34%와 20%의 nitrobiphenyl을 얻을 수 있었다(entry 10과 11). 실험 결과 실리카 표면의 포스핀 리간드에 배워진 팔라듐 나노입자가 포스핀 리간드 없이 합성된 팔라듐-실리카 촉매보다 훨씬 뛰어난 촉매활성을 나타내었다. 포

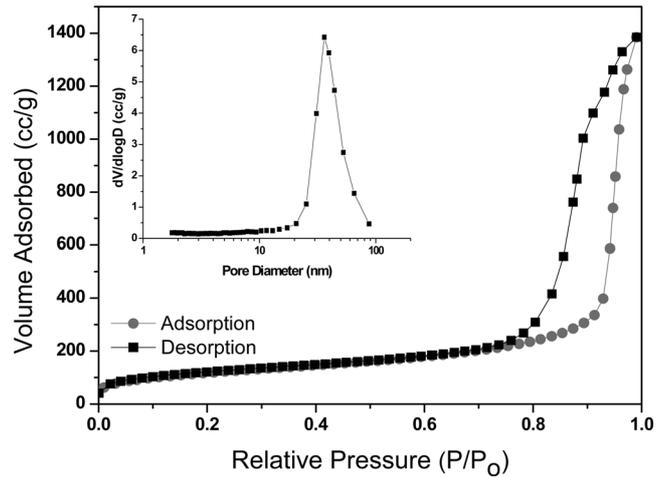


Figure 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of MSU-F silica. (inset) Pore size distribution calculated by BJH (Barett-Joyner-Halenda) method from adsorption branch.

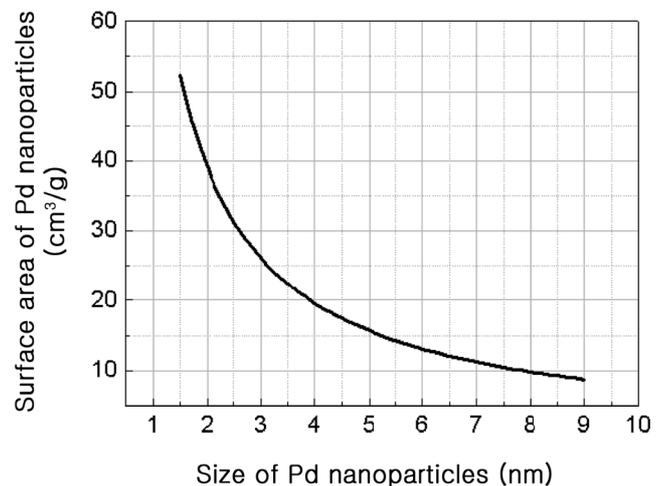


Figure 4. Calculated total surface area of Pd nanoparticles as a function of their average diameter.

스핀 리간드에 배워진 팔라듐 나노입자의 촉매활성이 뛰어난 것은 두 가지의 효과로부터 기인하는 것으로 볼 수 있다. 첫째, 포스핀 리간드의 전자 공여에 의해 리간드에 배워진 팔라듐 나노입자의 표면에 위치한 팔라듐 원자의 활성 증가 때문일 것으로 판단된다. 둘째, 표면적의 차이로 인한 반응속도의 증가로 생각할 수 있다. 포스핀 존재 하에 형성된 팔라듐 나노입자와 포스핀 없이 합성된 팔라듐 입자의 크기는 각각 2~3 nm, 5~6 nm이다(Figure 2). 투과전자 현미경 이미지로부터 팔라듐 1 g당 표면적을 비교하면 입자의 크기가 2 nm인 Pd 나노입자는 6 nm일 때보다 3배 이상의 높은 표면적을 나타내게 된다(Figure 4). 앞서 실험에 사용된 반응들은 촉매의 표면에 반응물이 흡착하여 일어나는 반응이므로 반응물의 농도가 일정한 조건에서 반응속도는 결국 표면적에 비례하게 된다. 따라서, 메조포러스 실리카의 표면에 포스핀 리간드를 부착하지 않고 팔라듐 촉매를 제조하는 경우, 입자의 크기가

켜져 표면적이 크게 감소함으로써 반응속도가 저하되는 효과를 가져오게 된다.

4. 결론

메조포러스 실리카의 표면에 포스핀 리간드를 부착시킨 후 이 리간드들을 이용하여 팔라듐 나노입자 촉매를 실리카의 기공 표면에 고정시켜 새로운 팔라듐 나노입자 촉매를 합성하였다. 이 촉매는 불균일 촉매와 같이 반응 혼합물로부터 분리가 매우 용이할 뿐만 아니라 브롬화 벤젠을 이용한 Suzuki cross-coupling 반응에 이용하였을 때 균일 촉매처럼 뛰어난 활성을 보여 주었다. 또한 산업적인 생산에서 친환경적인 생산의 측면을 고려하여 재활용 실험을 시도하였으며 팔라듐 나노입자의 표면 개질을 통한 재활용 가능 촉매의 개발을 위한 연구를 수행 중에 있다.

감사

이 논문은 2009학년도 경북대학교 신입교수정착연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Blaser, H., Baiker, A., and Prins, R., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- Clark, J. H., and Macquarrie, D. J., "Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids," *Chem. Commun.*, **34**(8), 853-860 (1998).
- Baiker, A., "Chiral catalysis on solids," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**(1), 86-93 (1998).
- Ertl, G., Knözinger, H., and Weitkamp, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- Klingelhofer, W. H., Greiner, A., Oestreich, S., Forster, S., and Antonietti, M., "Preparation of Palladium Colloids in Block Copolymer Micelles and Their Use for the Catalysis of the Heck Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(42), 10116-10120 (1997).
- Mayer, A. B. R., Mark, J. E., and Morris, R. E., "Palladium and Platinum Nanocatalysts Protected by Amphiphilic Block Copolymers," *Polym. J.*, **30**(3), 197-205 (1998).
- Toshima, N., Shiraishi, Y., Teranishi, T., Miyake, M., Tomioka, T., Watanabe, H., Brijoux, W., Bonnemann, H., and Schmid, G., "Various ligand-stabilized metal nanoclusters as homogeneous and heterogeneous catalysts in the liquid phase," *Appl. Organomet. Chem.*, **15**(3), 178-196 (2001).
- Bonnemann, H., Brijoux, W., Siepen, K., Hormes, J., Franke, R., Pollmann, J., and Rothe, J., "Surfactant stabilized palladium colloids as precursors for cis-selective alkyne-hydrogenation catalysts," *Appl. Organomet. Chem.*, **11**(10-11), 783-796 (1997).
- Chen, C. W., Serizawa, T., and Akashi, M., "Preparation of Platinum Colloids on Polystyrene Nanospheres and Their

- Catalytic Properties in Hydrogenation," *Chem. Mater.*, **11**(5), 1381-1389 (1999).
- Gao, R. H., and Angelici, R. J., "Combination Catalysts Consisting of a Homogeneous Catalyst Tethered to a Silica-Supported Palladium Heterogeneous Catalyst: Arene Hydrogenation," *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(29), 6937-6938 (1997).
- Weddle, K. S., Aikin, J. D., and Finke, R. G., "Rh(0) Nanoclusters in Benzene Hydrogenation Catalysis: Kinetic and Mechanistic Evidence that a Putative [(C₈H₁₇)₃NCH₃]⁺[RhCl₄]⁻ Ion-Pair Catalyst Is Actually a Distribution of Cl⁻ and [(C₈H₁₇)₃NCH₃]⁺ Stabilized Rh(0) Nanoclusters," *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(23), 5653-5666 (1998).
- Reetz, M. T., and Westermann, E., "Phosphane-Free Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: The Decisive Role of Pd Nanoparticles," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(1), 165-168 (2000).
- Li, Y., Hong, X. M., Collard, D. M., and El-Sayed, M. A., "Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution," *Org. Lett.*, **2**(15), 2385-2388 (2000).
- Kim, S.-W., Son, S. U., Lee, S. S., Hyeon, T., and Chung, Y. K., "Colloidal cobalt nanoparticles: a highly active and reusable Pauson-Khand catalyst," *Chem. Commun.*, **37**(21), 2212-2123 (2001).
- Son, S. U., Lee, S. I., Chung, Y. K., Kim, S.-W., and Hyeon, T., "The First Intramolecular Pauson-Khand Reaction in Water Using Aqueous Colloidal Cobalt Nanoparticles as Catalysts," *Org. Lett.*, **4**(2), 277-279 (2002).
- Kim, W., Kim D., Hong, Y., Kang, T., and Yi, J., "Hydrogen Storage Using Pd Doped Mesoporous Carbon Materials," *Clean Technology*, **12**(2), 107-111 (2006).
- Jiang, Y., and Gao, Q., "Heterogeneous Hydrogenation Catalyses over Recyclable Pd(0) Nanoparticle Catalysts Stabilized by PAMAM-SBA-15 Organic-Inorganic Hybrid Composites," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(3), 716-717 (2005).
- Bedford, R. B., Singh, U. G., Walton, R. I., Williams, R. T., and Davis, S. A., "Nanoparticulate Palladium Supported by Covalently Modified Silicas: Synthesis, Characterization, and Application as Catalysts for the Suzuki Coupling of Aryl Halides," *Chem. Mater.*, **17**(4), 701-707 (2005).
- Kim, S. -S., Pauly, T. R., and Pinnavaia, T. J., "Non-ionic surfactant assembly of ordered, very large pore molecular sieve silicas from water soluble silicates," *Chem. Commun.*, **36**(17), 1661-1662 (2000).
- Kim, S.-W., Park, J., Jang, Y., Chung, Y., Hwang, S., and Hyeon, T., "Synthesis of Monodisperse Palladium Nanoparticles," *Nano Lett.*, **3**(9), 1289-1291 (2003).
- Kim, S. -W., Bae, S. J., Hyeon, T., and Kim, B. M., "Chiral proline-derivative anchored on mesoporous silicas and their application to the asymmetric diethylzinc addition to benzaldehyde," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 523-529 (2001).
- Bae, S. J., Kim, S. -W., Hyeon, T., and Kim, B. M., "New

- chiral heterogeneous catalysts based on mesoporous silica: Asymmetric diethylzinc addition to benzaldehyde," *Chem. Commun.*, 31-32 (2000).
23. Miyaura, N., and Suzuki, A., "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds," *Chem. Rev.*, **95**(7), 2457-2483 (1995).
24. Suzuki, A., "Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998," *J. Organomet. Chem.*, **576**(1-2), 147-168 (1999).
25. Kim, S. -W., Kim, M., Lee, W. Y., and Hyeon, T., "Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for suzuki coupling reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(26), 7642-7643 (2002).
26. Sullivan, J. A., Flanagan, K. A., and Hain, H., "Suzuki coupling activity of an aqueous phase Pd nanoparticle dispersion and a carbon nanotube/Pd nanoparticle composite," *Catal. Today*, **145**(1-2), 108-113 (2009).
27. Ellis, P. J., Fairlamb, I. J. S., Hackett, S. F. J., Wilson, K., and Lee, A. F., "Evidence for the Surface-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reaction over Palladium Nanoparticles: An Operando XAS Study," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **122**(10), 1864-1868 (2010).