

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СПИРТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $\text{PdCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$

Е.А. Бахтиева, аспирант, А.В. Крылов, доцент,

М.С. Соловьев, студент, Т.А. Морозова, доцент

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: ekaterinabakhtieva@gmail.com

**И**сследованы основные каналы образования палладийсодержащих частиц в водно-спиртовых растворах. Выявлены факторы, влияющие на их образование. Определены электрокинетические характеристики дисперсий наноразмерных частиц.

**Ключевые слова:** наночастицы, спирт, вязкость, диэлектрическая проницаемость,  $\xi$ -потенциал.

### Введение

Каталитические процессы на основе солей палладия на протяжении нескольких последних десятилетий развиваются весьма бурно. Большое внимание сегодня уделяют наночастицам переходных металлов, в том числе, палладия, как катализаторам реакций органического синтеза. Однако четкая граница между гомогенными и гетерогенными реакционными формами  $\text{Pd}^0$  отсутствует. Это могут быть наночастицы  $\text{Pd}^0$  или  $\text{PdO}$ , а также растворимые формы иона  $\text{Pd(II)}$  [1].

Наноразмерные частицы (НРЧ) палладия, в основном, получают химическими методами – восстановлением солей палладия [2]. Исходными соединениями, как правило, выступают дихлорид палладия, ацетилацетонат или диацетат палладия; в качестве восстановителей интерес представляет использование мягких восстановителей – спиртов, например, этанола, этиленгликоля, различных полиолов, гидроксикислот. При этом обеспечивается возможность регулировать скорость процесса восстановления и размеры образующихся НРЧ.

Известно [3], что в водных растворах ионы  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  акватируются с образованием хлораквакомплексов общего состава  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$ . В зависимости от концентрации хлорид-иона  $n$  варьируется от 1 до 4, при этом, как видно из общей формулы, меняется и заряд комплексного иона от -2 до +2. Образующиеся хлораквакомплексы обладают различной реакционной способностью по отношению к спиртам и могут быть использованы для получения НРЧ.

Из тетрааквакомплекса палладия(II) получали коллоидный палладий. Изучена и кинетика восстановления с участием катионного тетрааквакомплекса палладия(II) [4, 5]. Показано, что тетрааквапалладат(II) – ион, полученный из  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  в избытке перхлората натрия или из  $\text{PdCl}_2$  при осаждении хлорид – иона нитратом серебра, взаимодействует со спиртами в сильноокислительных средах с образованием НРЧ  $\text{Pd}^0$  и окисленных форм спиртов. Установлено [6], что скорость окисления спиртов увеличивается в

ряду: метанол  $\approx$  2-пропанол  $<$  этанол  $\approx$  2-бутанол  $<$  1-пропанол  $<$  1-бутанол. Авторы [6] полагают, что основной стадией процесса является стадия отщепления молекулы воды от спирта с образованием  $\pi$ -аллильных комплексов. Наименее изучена кинетика восстановления НРЧ  $\text{Pd}^0$  в нейтральных и слабоокислительных хлоридных средах. Установлена связь между размером наночастиц и концентрацией спирта в растворителе в присутствии защитного полимера поли-N-винилпирролидона (ПВП) [7]. Наблюдается уменьшение диаметра монодисперсных наночастиц  $\text{Pd}$  в ряду метанол  $>$  этанол  $>$  1-пропанол. Минимальный диаметр частиц образуется при содержании около 40% по объему спирта в смешанном растворителе. В этом случае скорость восстановления ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  является важным фактором для получения более мелких частиц.

Кроме многообразия аквакомплексов палладия, особенностью систем  $\text{PdCl}_2\text{--H}_2\text{O--NaCl}$  является также способность образующихся комплексов  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$  к гидролизу, что позволяет характеризовать образующиеся комплексы как слабые кислоты:



Согласно [8], величина  $\text{pK} = 2.1$  для  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и  $\text{pK} = 3.83$  для гидролиза воды в  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$  [9] при концентрации  $\text{Cl}^-$  0.3–1.0 М. Значение  $\text{pH}$  свежеприготовленного водно-спиртового раствора  $\text{PdCl}_2$  зависит от величины хлоридного фона и меняется в широких пределах от 4.19 до 5.44 при изменении концентрации хлорид-иона от 0.067 М до 1.2 М, что затрудняет исследование кинетики процесса.

Цель настоящей работы – установление зависимостей, характеризующих восстановление палладия(II) в водных растворах  $\text{PdCl}_2 + \text{NaCl}$  алифатическими спиртами и полиолами, а также влияния природы спиртов на агрегативную и седиментационную устойчивость образующихся НРЧ  $\text{Pd}^0$ .

### Экспериментальная часть

В качестве исходной палладийсодержащей системы использовали гомогенный водный или водно-спиртовой раствор  $\text{PdCl}_2$  в присутствии постоянной концентрации  $\text{NaCl}$ . Концентрация свежеприготовленного водного раствора дихлорида палладия (квалификация «ч», ТУ 6–09–2025–86) составляет  $10^{-2}$  моль/л и  $\text{NaCl}$  – 0.2 моль/л, значение pH 6.36. По мере выдерживания растворов pH медленно уменьшается до равновесного значения 3.175, что указывает на протекание процессов гидролиза аквахлоридных комплексов палладия. В качестве восстановителей использовали алифатические одноосновные и многоосновные спирты (гликоли) и полиолы – ПВС (400 кДа).

Исследование кинетики образования палладийсодержащих наночастиц проводили методом потенциометрии на иономере ЭКСПЕРТ-001 с электродом ЭСК-10601/7 (комбинированный электрод общего назначения для измерения pH от 0 до 12, мембрана сферическая,

встроенный электрод сравнения – хлорсеребряный двухключевой перезаряжаемый) с автоматической регистрацией результатов измерения при комнатной температуре.

При введении в исходный раствор спиртов этанола, изопропанола и 1,3-бутиленгликоля с концентрацией 66.6% об. значение pH водно-органической системы изменяется в сторону увеличения значения pH в результате смещения равновесия в системе и изменения величин стандартных потенциалов полужелезов.

Зависимость изменения величины pH от концентрации иона гидроксония была изучена нами при постоянной концентрации органического растворителя на растворах  $\text{HCl}$ , при изменении последней от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  М. Полученные результаты обрабатывали по линейному уравнению:

$$pH = A + B \times pH_{H_2O}$$

Значения коэффициентов уравнения для различных спиртов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (1) для водно-спиртовых растворов

| Растворитель                               | ROH, об. % | A      | B     |
|--------------------------------------------|------------|--------|-------|
| $\text{H}_2\text{O}$                       | 0          | 0      | 1     |
| 1,3 БГ                                     | 66.7       | 0.260  | 0.804 |
| <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | 66.7       | 0.107  | 0.966 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$            | 66.7       | -0.594 | 1.197 |
| ПВС                                        | 6.67       | -0.126 | 1.469 |

С использованием приведенного выше уравнения, значения pH системы в водно-спиртовых средах пересчитывали в  $pH_{H_2O}$  и использовали для определения концентрации иона гидроксония в системе. При расчете концентрации иона гидроксония учитывали вклад начальной концентрации  $\text{H}_3\text{O}^+$  за счет диссоциации аквахлоридных форм комплексов палладия.

Размеры образующихся из дисперсий наноразмерных частиц в изученных водно – органических системах и электрокинетические характеристики двойного электрического слоя определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) на приборе Desla Nano Submicron Particle Size and Zeta Potential; Particle Analyzer (Центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова).

### Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые образования иона гидроксония для различных спиртов, при концентрации последних 66.7% об. и при постоянной концентрации хлорид-иона, равной 0.067 М в спрямляющих координатах первого порядка приведены на рис. 1.

Скорость реакции с участием одноосновных спиртов заметно ниже, чем многоатомных спиртов. Увеличение разветвленности радикала для *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  по сравнению с этанолом

приводит к понижению константы скорости более чем в три раза, что совпадает с данными работы [6]. Полученный результат, по-видимому, можно объяснить хелатирующим эффектом 1,3-БГ при образовании комплекса  $[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2)\text{Cl}_3]^-$  с ионами палладия(II). Введение водорастворимого полимера ПВП в концентрации 2% об. практически не влияет на скорость реакции. Однако замена ПВП на гидроксилсодержащий полимер – поливиниловый спирт (ПВС) приводит к увеличению скорости выделения иона гидроксония. Отметим, что случае алифатических спиртов, диолов и ПВП наблюдается помутнение реакционной среды за счет выпадения НРЧ, раствор при этом остается окрашенным в характерный светло-коричневый цвет. При введении ПВС одновременно с помутнением раствора наблюдается выделение флоккул, и раствор в конце реакции остается практически неокрашенным.

Выводы кинетических исследований хорошо согласуются с электрокинетическими характеристиками частиц, полученными методом фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) для реакционных дисперсий (табл. 2). Полученные методом ФКС значения диаметров образующихся из дисперсий наноразмерных частиц в изученных водно-органических системах приведены в табл. 2.

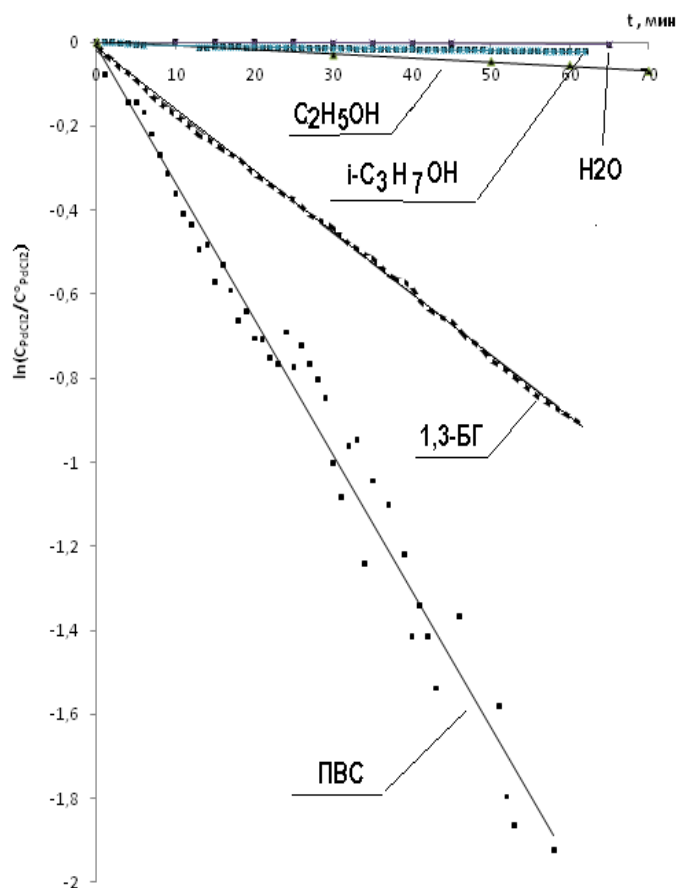


Рис. 1. Кинетические кривые образования иона гидроксония в спрямляющих координатах  $\ln(C_{\text{PdCl}_2}/C_{\text{PdCl}_2}^0)$ .

Дисперсионная среда обычно характеризуется двумя величинами: диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) и вязкостью ( $\eta$ ). Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  среды изменяется от 42.6 до 78.3, в то время как вязкость среды увеличивается от 1 до 85 сПз для 1,3-БГ и до

283 сПз для раствора ПВС. Антибатная зависимость  $k$  от вязкости указывает на ее малое влияние на скорость реакции выделения иона гидроксония. В то же время эффект вязкости заметно проявляется на электрокинетических характеристиках системы.

Таблица 2. Электрокинетические характеристики частиц, образующихся в реакции восстановления в системе  $\text{PdCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - S - \text{NaCl}$

| Растворитель (S)                        | S, % об.  | $\eta$ , сПз | $\epsilon^*$ | Размер Z, нм | $\xi$ , мВ | $k \cdot 10^4$ , мин <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------------|-----------|--------------|--------------|--------------|------------|------------------------------------|
| H <sub>2</sub> O                        | 100       | 0.894        | 78.3         | —            | —          | 0.7                                |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН      | 66.7      | 2.073        | 38.28        | —            | —          | 3.0                                |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН+ ПВП | 66.7 +2.0 | 25.600       | 35.2         | 14.9         | -0.75      | 4.0                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН        | 66.7      | 1.078        | 42.6         | 2421.3       | -20.33     | 10.1                               |
| БГ (1,3)                                | 66.7      | 85.049       | 48.6         | 115.6        | -158.55    | 186                                |
| ПВС                                     | 6.67      | 283.164      | ~78.3        | 124.8        | -1.52      | 327                                |

\* Диэлектрическую постоянную среды вычисляли по объемно-аддитивному уравнению:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon_{\text{РОН}} \cdot V_{\text{РОН}}, \text{ где } V_i - \text{объемная доля компонента смеси.}$$

Необходимо подчеркнуть, что результаты измерения не относятся к данным по размерам частиц, образующихся непосредственно в течение кинетических опытов, т.к. получены через 7 дней после окончания реакции. Тем не менее, прослеживается прямая корреляция размеров частиц со скоростью их образования.

Как видно из табл. 2, чем меньше скорость образования НРЧ  $\text{Pd}^0$ , тем большая агрегация

частиц наблюдается, что согласуется с [7]. В менее реакционноспособном растворителе C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН по сравнению с 1,3-БГ наблюдаются наиболее крупные частицы ( $Z=2421.3$  нм), так как плохая стабилизирующая способность РОН для частиц палладия не препятствует последующему процессу агломерации частиц. Введение стабилизатора – ПВП значительно понижает скорость побочного процесса, и средний

размер частиц не превышает 15 нм даже через 7 дней после окончания реакции.

Обращает на себя внимание близость размеров НРЧ для диола и ПВС, несмотря на то, что скорости реакции отличаются практически вдвое. Полученный результат хорошо коррелируется с электрокинетическими характеристиками двойного электрического слоя. Характеристиками ДЭС служили измеренные нами величины  $\xi$ -потенциала дисперсий в соответствующих водно-органических растворителях. Время реакций до измерения характеристик составляло 7 дней.

Полимерный эффект стабилизации частиц за счет обволакивания НРЧ  $\text{Pd}^0$  полимерной молекулой в системе  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{ПВП}$  хорошо проявляется в характеристиках двойного электрического слоя. Величина  $\xi$ -потенциала падает от -20.33 мВ в этаноле практически до нуля ( $\xi = -0.75\text{ мВ}$ ) для системы  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{ПВП}$ . В случае 1,3-БГ наблюдается эффект стабилизации дисперсии НРЧ при непосредственной адсорбции молекул диола на наночастицах, что характеризуется повышением  $\xi$ -потенциала до -158.55 мВ. Однако более слабая стабилизация НРЧ  $\text{Pd}^0$  по сравнению с комплексным ионом палладия  $\text{Pd(II)}$  приводит к увеличению во времени размеров частиц до 115.6 нм.

В растворах ПВС размеры частиц практически одинаковы с результатами для БГ, что подтверждает выводы кинетических исследова-

ний о реакционной способности диолов и полиолов. Полимерный эффект стабилизации образующихся НРЧ  $\text{Pd}^0$  проявляется в резком снижении величины  $\xi = -1.52\text{ мВ}$ .

На основании полученных данных можно предложить следующую схему процесса восстановления (схема 1), включающую не только стадию (2) образования комплексов палладия со спиртами, но и стадии агрегации (4) и стабилизации (5) образующихся НРЧ молекулами спирта:

1.  $[\text{PdCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^- + \text{Cl}^-$
2.  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^- + \text{RCH}_2\text{OH} \rightleftharpoons [\text{Pd}(\text{RCH}_2\text{OH})\text{Cl}_3]^- + \text{H}_2\text{O}$
3.  $[\text{Pd}(\text{RCH}_2\text{OH})\text{Cl}_3]^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{RCON} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{Cl}^-$
4.  $n\text{Pd}^0 \rightarrow (\text{Pd})_n$
5.  $(\text{Pd})_n + m\text{RCH}_2\text{OH} \rightleftharpoons (\text{Pd})_n^*(\text{RCH}_2\text{OH})_m$

Схема 1. Образование наночастиц палладия в водно-спиртовом растворе.

В случае диолов возможно бидентатное присоединение двухатомных спиртов. Однако маловероятно, что процесс пойдет с участием нейтрального комплекса  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^0$ , т.к. последний представляет собой сольватированный исходный  $\text{PdCl}_2$ .

Более вероятным представляется процесс:



Согласно представленной схеме, отсутствие зависимости константы скорости  $k$  от вязкости среды можно объяснить тем, что стадии агрегации НРЧ  $\text{Pd}^0$  и стабилизации агрегатов протекают после лимитирующей стадии. Таким образом, можно предположить, что лимитирующей стадией является стадия (3) внутримолекулярного восстановления комплекса  $[\text{Pd}(\text{RCH}_2\text{OH})\text{Cl}_3]^-$ .

Для проверки сделанного предположения мы исследовали зависимость скорости реакции

от концентрации  $\text{Cl}^-$ . Концентрацию хлорид-иона меняли 0.067 до 1.2 М. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Значение тангенса угла наклона зависимости равно -1.9, т.е. близко к -2. В этом случае зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации хлорид-иона описывается уравнением:

$$k_{\text{набл}} = k_0 \cdot \frac{1}{\text{Cl}^-}$$

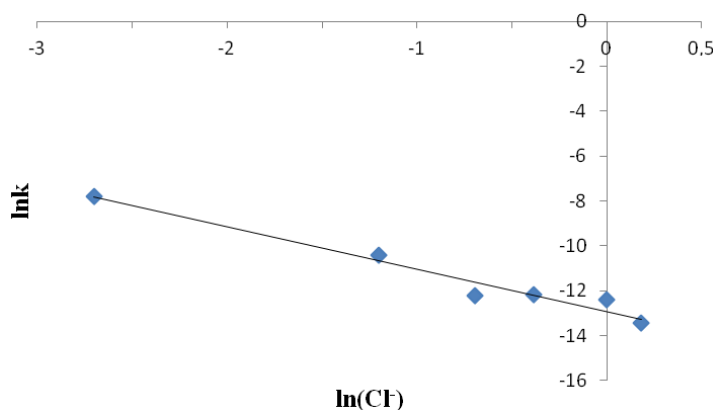


Рис. 2. Зависимость константы скорости восстановления  $\text{Pd}^0$  от концентрации хлорид-иона в системе  $\text{PdCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 1,3\text{-БГ}$  (66.7% об.).

Полученная зависимость указывает на то, что в величину  $k$  входят константы равновесия стадий (1) и (2), предшествующие лимитирующей стадии (3). В случае быстрых равно-

весных стадий можно применить метод квазиравновесных концентраций и конечное уравнение будет иметь вид:

$$W = k_3 \cdot [Pd(RCH_2OH)(H_2O)Cl_2] = k_3 \cdot K_1 \cdot K_2' \cdot \frac{(RCH_2OH)}{(Cl^-)^2} \cdot [PdCl_4]^{2-}$$

Концентрации БГ и СГ намного больше концентрации  $[PdCl_4]^{2-}$ , следовательно, их концентрации можно включить в константу:

$$W = k_{\text{эфф}} \cdot [PdCl_4]^{2-}, \text{ где } k_{\text{эфф}} = k_3 \cdot K_1 \cdot K_2' \cdot \frac{(RCH_2OH)}{(Cl^-)^2}$$

Полученное выражение совпадает с экспериментальным уравнением.

#### Заключение

На основании полученных кинетических данных и электрохимических характеристик НРЧ предложены основные каналы образования палладийсодержащих наночастиц в водно-спиртовых растворах. Сделан вывод, что реакция восстановления протекает с участием аква-хлоридных комплексов палладия, концентра-

ция которых определяется концентрацией хлорид-иона. Скорость реакции существенным образом зависит от природы спирта и способа его координации, что приводит к существенному ускорению реакции для диолов, способных к бидентатной координации с ионами палладия. Не менее важным для реакции является и стабилизация образующихся НРЧ  $Pd^0$ , которая наиболее заметно проявляется для полиола – ПВС.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Шмидт А.Ф., Аль-Халайка А., Смирнов В.В., Курохтина А.А. О состоянии палладия в «безлигандных» каталитических системах для реакции Хека с неактивированным бромбензолом // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 669–674.
2. Губин С.П. Наночастицы палладия // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 4. С. 46–54.
3. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
4. Мацура В.А., Потехин В.В., Платонов В.В., Таценко О.М., Украинцев В.Б., Хохряков К.А. Изучение гидрирования и окисления аллилового спирта в присутствии коллоидного палладия *in situ* // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. Вып. 12. С. 2009–2012.
5. Потехин В.В. Об образовании низковалентных частиц палладия при окислении спиртов тетрааквакомплексом палладия(II) // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1477–1480.
6. Троцкий С.Ю., Федоров М.А., Лихолобов В.А. Изучение продуктов щелочного гидролиза  $[PdCl_4]^{2-}$  // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1993. № 4. С. 675–680.
7. Teranishi T., Miyake M. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures // Chem. Mater. 1998. V. 10 (2). P. 594–600.
8. Richens D.T. The Chemistry of Aqua Ions. – Oxford: John Wiley, 1997. 617 p.
9. Cruywagen J., Kriek R.J. Complexation of palladium(II) with chloride and hydroxide // J. Coord. Chemistry. 2007. V. 60. № 4. P. 439–447.

## THE INFLUENCE OF THE NATURE OF ALCOHOLS ON THE FORMATION OF PALLADIUM NANOPARTICLES IN THE SYSTEM $PdCl_2$ – $NaCl$ – $H_2O$

E.A. Bakhtieva<sup>@</sup>, A.V. Krylov, M.S. Solov'ev, T.A. Morozova

\* M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: ekaterinabakhtieva@gmail.com

The main ways of formation of palladium particles in the water-alcohol solution were studied. The basic factors governing this process were established, and the electrokinetic characteristics of dispersions of nanoparticles were determined.

**Key words:** palladium, nanoparticles, alcohol, viscosity, dielectric constant,  $\xi$ -potential.