

УДК 546.98:543.42

М.І. Буряк

СИНТЕЗ, БУДОВА СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСІВ Pd (II) ТА ЇХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ДО НАНОЧАСТИНОК

Синтезовано сольва́токомплекси Pd (II) у спиртах при 20 °С, за спектроскопічними даними охарактеризовано їх склад і будову. Встановлено, що в етанолі, етиленгліколі та гліцерині утворюються сольва́токомплекси $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ плоскоквадратної будови симетрії D_{4h} . Показана можливість синтезу металевих наночастинок паладію в спиртах із сольва́токомплексів Pd (II) при їх деструкції за допомогою відновника.

Проведений аналіз синтезу наночастинок свідчить, що в даний час використовуються високо-температурні процеси атомізації сполук з наступною їх конденсацією до кластерів різних розмірів і форм, що мають вірогідний характер, зумовлений геометричними та конструкційними особливостями приладів [1, 3—6].

Фізико-хімічні методи синтезу наночастинок із різних комплексних сполук у рідкій фазі дозволяють контролювати процеси і завдяки цьому можуть забезпечити високопродуктивні технології створення нових наноматеріалів.

Особливу роль відіграють комплексні сполуки Pd (II) в неводних середовищах, оскільки такі системи можуть бути використані для одержання наночастинок паладію [1—7]. У зв'язку з цим отримання наночастинок паладію в органічних розчинниках при низькотемпературній деструкції утворених в них сольва́токомплексів паладію є перспективним. Важливе значення у вирішенні проблеми мають методи хімічного відновлення комплексних сполук металів [7]. Це дозволяє контролювати процеси синтезу наночастинок із комплексних сполук металів у рідкій фазі і завдяки цьому забезпечити створення нових наноматеріалів.

У даній роботі проведено синтези по одержанню комплексних сполук йонів паладію в органічних розчинниках, ретельне дослідження їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів. Розроблено метод синтезу наночастинок та гетероструктурних нанокомпозитів паладію в рідкій фазі із комплексних сполук Pd (II), що дозволяє створювати реакційні середовища наносистем.

У дослідженнях застосовували наступні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопію (Specord M-

80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М) та про-свічуючу (JEOL-100) електронну мікроскопію. ЕСП утворених комплексів Pd (II) досліджували після введення солі $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ (0.001—0.01 моль/л) в етанол, етиленгліколь і гліцерин в області 40000—12000 cm^{-1} при температурі 20 °С. Виміри проводили в кварцевих комірках з товщиною поглинаючого шару 5 мм.

Оскільки PdCl_2 у досліджуваних розчинниках практично не розчиняється, ми провели пошук сполук Pd (II), які були б розчинні в неводних середовищах. Такою розчинною сполукою є $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$, що синтезована нами за методом [8].

В ЕСП при розчиненні $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$ в етанолі зафіксовані смуги поглинання 30000, 25800, 20000 cm^{-1} (рис. 1, крива 1). Характер спектрів і частоти поглинання, відповідно до даних [9, 10], характерні для комплексів Pd (II) з утворенням центрального вузла $[\text{PdO}_4]$ плоскоквадратної будови.

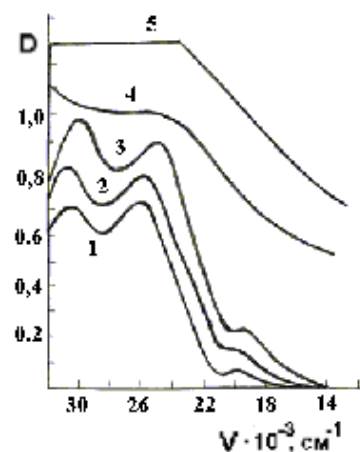


Рис. 1. ЕСП комплексів паладію (II) в етанолі (1), етиленгліколі (2) та гліцерині (3) при температурі 20 °С і введенні відновника NaH_2PO_2 (4, 5).

Це можливо при утворенні в етанолі сольватокон-
плексів $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$ плоскоквдратної будови.
У відповідності до енергетичної схеми рівнів для
 d^8 -електронної конфігурації [10] три смуги погли-
нання для сольватоконплексів $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$ си-
метрії D_{4h} можуть бути віднесені до переходів:
 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$; ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$; ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ відповідно.

ЕСП, отриманий при розчиненні $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$
в етиленгліколі, характеризується також трьома
смугами — 30200, 25300, 20200 cm^{-1} (рис. 1, кри-
ва 2). Такий тип спектру та область смуг погли-
нання, відповідно до літературних даних [8, 9],
характерні для конплексів Pd (II) з утворенням
хромофорів $[\text{PdO}_4]$ плоскоквдратної будови, а
смуги поглинання можуть бути віднесені до пере-
ходів: ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$; ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$; ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ від-
повідно. Можливість координації молекул ети-
ленгліколю бідентатним чином [11] повинна при-
водити до утворення сольватоконплексів Pd (II)
найбільш імовірного складу $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$ си-
метрії D_{4h} .

У гліцерині ЕСП хромофорів Pd (II) подіб-
ний із спектром в етиленгліколі і характеризує-
ться також трьома смугами поглинання — 30000,
24400, 19800 cm^{-1} (рис. 1, крива 3). В гліцерині, по
аналогії з етиленгліколем, утворюються хромофо-
ри $[\text{PdO}_4]$ плоскоквдратної будови. Координація
Pd (II) молекулами гліцерину відбувається, віро-
гідніше всього, бідентатним чином з утворенням
сольватоконплексів $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ симетрії D_{4h} .

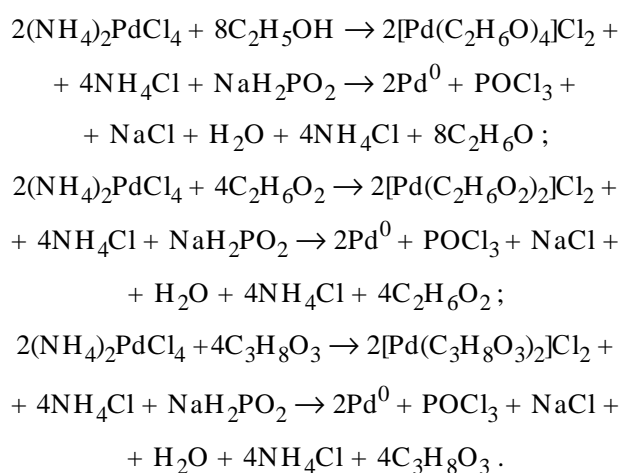
Отже, наявність хромофорів $[\text{PdO}_4]$ у спи-
ртах обумовлена утворенням сольватоконплексів
 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$ та $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$
плоскоквдратної будови симетрії D_{4h} .

Про відсутність атомів хлора в координаційній
сфері конплексів Pd (II) у досліджуваних розчин-
никах (етанолі, етиленгліколі та гліцерині) сви-
дчать наступні факти. Введення солі NH_4Cl (аж
до насичення) в досліджувані системи не приво-
дило до змін в ЕСП для сольватоконплексів Pd
(II). А при додаванні AgNO_3 до систем, в яких при-
сутні сольватоконплекси Pd (II), відбувалося утво-
рення осаду AgCl , що свідчить про присутність
йонів Cl^- у розчинниках та їх відсутність у коор-
динаційній сфері сольватоконплексів Pd (II).

Нами запропоновано низькотемпературне пе-
ретворення синтезованих сольватоконплексів Pd
(II) у спиртах до наночастинок за допомогою
відновника. Було проведено пошук відновників,
які б розчинялися в спиртах і відновлювали до-
сліджувані сольватоконплекси Pd (II) [7]. Виявле-

но, що найбільше підходить до даної системи від-
новлення сольватоконплексів Pd (II) у спиртах гі-
пофосфіт натрію — NaH_2PO_2 .

При кімнатній температурі (20 °C) для соль-
ватоконплексів Pd (II) в етанолі, етиленгліколі, глі-
церині при введенні відновника NaH_2PO_2 в ЕСП
зникають характерні смуги сольватоконплексів
Pd (II) у спиртах і фіксується лише цілковите по-
глинання (рис. 1, криві 4,5). Це обумовлене руй-
нуванням сольватоконплексів $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$,
 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ та відновлення
Pd (II) до Pd (0), що відбувається у спиртах за на-
ступною схемою:



Підтвердженням запропонованих процесів від-
новлення Pd (II) до Pd (0) є продукти реакції, от-
римані нами при дії на сольватоконплекси Pd
(II) у спиртах відновником NaH_2PO_2 .

Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, ви-
ділених із досліджуваних систем, свідчить про утво-
рення металічного паладію. Розмір кристалітів
паладію, оцінених по фізичному уширенню піків
[12], становить приблизно 3 нм, що відповідає утво-
ренню наночастинок [1, 7]. За даними просві-
чуючої електронної мікроскопії підтверджено утво-
рення в спиртах наночастинок паладію при
відновленні сольватоконплексів Pd (II) відновни-
ком NaH_2PO_2 : в етанолі — 5–25 нм, етиленглі-
колі — 4–20 нм, гліцерині — 3–15 нм (рис. 2).

Виявлено також, що поряд з відновленням Pd
(II) до Pd (0) відбувається окиснення P^{1+} до P^{5+} і
утворення оксихлорид фосфору POCl_3 . Підтверд-
женням цьому є наявність в ІЧ-спектрах досліджу-
ваних систем характерних смуг поглинання POCl_3
— $\nu_1(\text{PCl}_3)$ 486 cm^{-1} та $\nu_2(\text{PO})$ 1290 cm^{-1} . Крім то-
го, з часом відбувається часткова взаємодія POCl_3

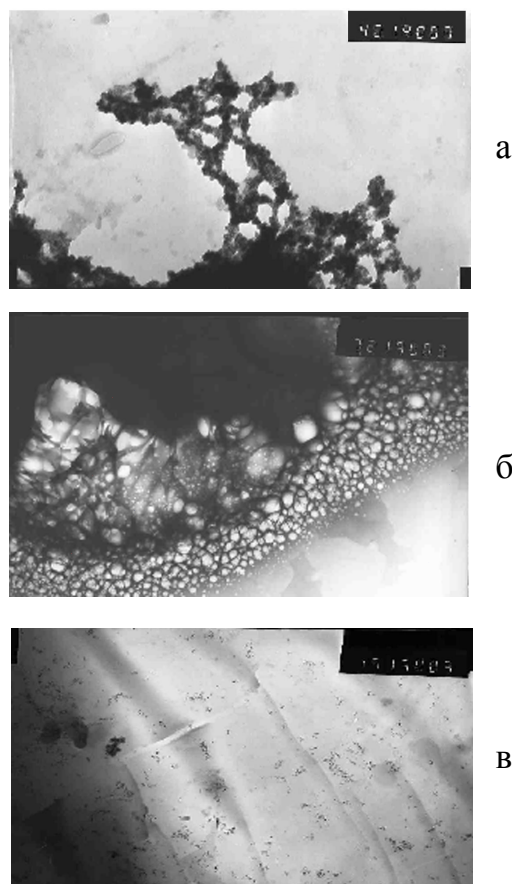
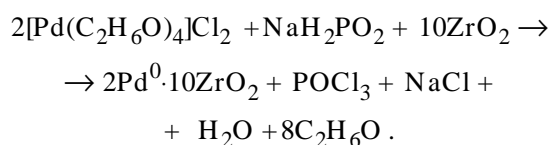
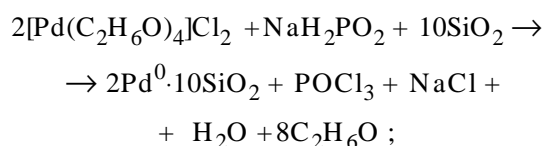


Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія металевих наночастинок паладію, отриманих відновленням NaNH_2PO_2 сольватокмплесів: $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$ в етанолі — 5–25 нм (а); $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$ в етиленгліколі — 4–20 нм (б); $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ у гліцерині — 3–15 нм (в) при температурі 20°C .

і H_2O з утворенням ортофосфорної та хлорної кислот: $\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$. Це підтверджено наявністю в ІЧ-спектрах смуг поглинання H_3PO_4 — $\nu_3(\text{PO})$ 1065 cm^{-1} і $\nu_4(\text{OPO})$ 565 cm^{-1} , які співпадають з літературними даними [13]. Також зафіксовані в ІЧ-спектрах характерні смуги поглинання для вільного NH_4Cl (ν_3 — 3150 , ν_4 — 1400 cm^{-1}) [13]. Це означає, що NH_4Cl не бере участі в реакціях, які відбуваються.

Для запобігання агрегації та встановлення можливості стабілізації розміру наночастинок паладію використаний метод введення в систему дрібнодисперсних оксидів — SiO_2 та ZrO_2 для сорбції на них наночастинок паладію. Співвідношення між SiO_2 , ZrO_2 і наночастинками паладію складало 5:1 і було оптимальним.

Нанесення наночастинок паладію на оксиди SiO_2 та ZrO_2 відбувалося із систем, де утворюються сольватокмплеси Pd (II), — в етанолі, етиленгліколі, гліцерині. Відновлення утворених сольватокмплесів Pd (II) відбувалося за допомогою відновника NaNH_2PO_2 в присутності оксидів SiO_2 та ZrO_2 . Покриття оксидів SiO_2 та ZrO_2 здійснюється за наступною схемою (як приклад взято схему в етанолі):



Підтвердженням запропонованої схеми процесу відновлення Pd (II) до Pd (0) і сорбції металевих наночастинок паладію на поверхні дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 у рідкій фазі є спектроскопічні дослідження таких систем. Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених після реакції і промивки, показав утворення металічного паладію на поверхні оксидів SiO_2 та ZrO_2 .

За даними просвічуючої електронної мікроскопії розмір отриманих наночастинок паладію, зв'язаних на поверхні SiO_2 та ZrO_2 , у досліджуваних системах становить 8–14 нм (рис. 3).

Підтвердження утворення металевого паладію та сорбції його на поверхні SiO_2 та ZrO_2 дав метод ЕСХА. Він був використаний нами для дослідження стану паладію і силіцію та цирконію після деструкції сольватокмплесів Pd (II) до Pd (0) на поверхні SiO_2 та ZrO_2 . Енергетичне розподілення фотоелектронів, вибитих рентгенівським опроміненням при взаємодії із зразком, дає пряму інформацію про електронний стан внутрішнього рівня або валентних орбіталей, з яких вивільнився електрон, і є дуже чутливим до змін, які проходять в процесі тих або інших взаємодій. За даними спектрів ЕСХА досліджуваних зразків, де паладій сорбовано на поверхні SiO_2 та ZrO_2 в етанолі, етиленгліколі та гліцерині, отримано електронний стан рівнів паладію $3d_{3/2}$ (M_{IV} -оболонка), $3d_{5/2}$ (M_{V} -оболонка) та силіцію $2p_{1/2}$ (L_{II} -оболонка) на поверхні SiO_2 і цирконію $3d_{3/2}$ (M_{IV} -оболонка) на поверхні ZrO_2 . Для M -оболонки паладію, адсорбованого на поверхні SiO_2 , відбува-

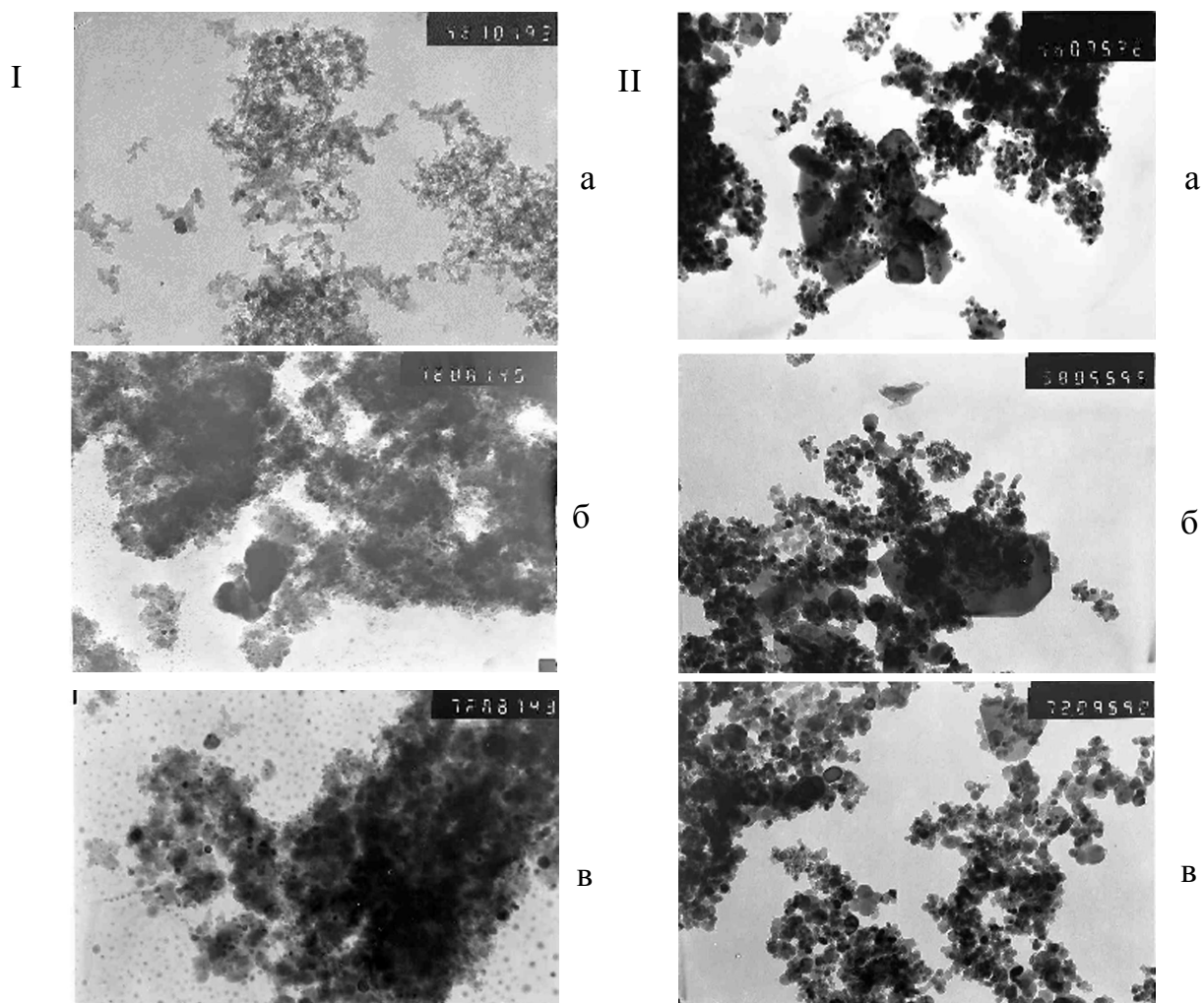


Рис. 3. Просвічуюча електронна мікроскопія металевих наночастинок паладію розміром 8—14 нм на поверхні SiO_2 (I) та 10—14 нм на поверхні ZrO_2 (II) в етанолі (а), етиленгліколі (б), гліцерині (в).

ється хімічний зсув ($M_{IV} — 339.8$, $M_V — 334.8$ eV) відносно вільного металевого паладію ($M_{IV} — 340$, $M_V — 335$ eV) [14]. Аналогічні зміни відбуваються для L_{II} -оболонки атомів силіцію в SiO_2 . Так, для атомів силіцію в SiO_2 значення L_{II} -оболонки складає 103 eV [15], тоді як при взаємодії з паладієм відбувається хімічний зсув оболонки L_{II} до 103.4 eV.

Із досліджуваних спектрів ЕСХА, де паладій сорбовано на поверхні ZrO_2 , отримано електронний стан рівнів для M -оболонки паладію, адсорбованого на поверхні ZrO_2 . Встановлено, що для паладію, адсорбованого на поверхні ZrO_2 , відбувається хімічний зсув M -оболонки ($M_{IV} — 341.3$, $M_V — 336.3$ eV) відносно вільного металевого па-

ладію ($M_{IV} — 340$, $M_V — 335$ eV). Також відбуваються і зміни для атомів цирконію в ZrO_2 , тоді як для атомів цирконію в ZrO_2 значення M_{IV} -оболонки складає 182.7 eV, а при взаємодії з паладієм відбувається хімічний зсув оболонки цирконію M_{IV} до 182.4 eV.

Зміни енергії зв'язку внутрішніх електронів для паладію і силіцію може бути пояснено перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок при утворенні хімічного зв'язку. Оскільки хімічний зсув для оболонок атомів паладію, силіцію і цирконію незначний, то зв'язок дуже слабкий і не приводить до змін валентного стану паладію та силіцію і цирконію від початкового.

Зміни, що спостерігаються, можна інтерпре-

тувати в рамках йонної взаємодії між паладієм та силіцієм у SiO_2 і цирконієм у ZrO_2 . При цьому валентні електрони паладію не проникають у середину атомних остовів, і тому хімічні зсуви для всіх внутрішніх електронів повинні бути однакові [14]. Така картина спостерігається в проведених експериментах для M -оболонки паладію, де відстань між M_{IV} та M_V -оболонками зберігається 5 eV як для вільного металу, так і для сорбованого.

Розроблені методи синтезу металевих наночастинок Pd деструкцією з різних спиртових сольватоконкомплексів Pd (II) в етанолі, етиленгліколі, гліцерині дозволяють контролювати процеси створення різних за величиною наночастинок паладію 4—30 нм. Показано можливість стабілізації розміру наночастинок Pd до 8—14 нм при введенні в досліджувані системи дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 , а також утворення гетероструктурних наноконкомпозитів.

Результати досліджень по синтезу металевих наночастинок та гетероструктурних наноконкомпозитів паладію можуть бути використані при створенні нових каталізаторів, селективних адсорбентів, медичних препаратів та інш.

Автори висловлюють подяку члену-кореспонденту НАН України В.І. Пехню за активну участь в обговоренні отриманих експериментальних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані сольватоконкомплекси Pd (II) в спиртах при 20 °C і по спектроскопічним даним охарактеризовані їх склад і будова. Установлено, що в етанолі, етиленгліколі і гліцерині утворюються сольватоконкомплекси $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ плоскоквадратного будови симетрії D_{4h} . Показано можливість синтезу металічних наночастинок в спиртах із сольватоконкомплексів Pd (II) їх деструкцією при допомозі відновителя.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

SUMMARY. Pd (II) solvate complexes have been synthesized in alcohols at 20 °C, and their composition and structure have been characterized on the basis of spectroscopic data. It has been found that in ethanol, ethylene glycol and glycerol, solvate complexes $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ of square-planar structure of D_{4h} symmetry are formed. It has been shown that palladium nanoparticles can be synthesized in alcohols from Pd (II) solvate complexes by breaking them down with the aid of a reductant.

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
2. *Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S.* // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 20. -P. 6620—6625.
3. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Личин Г.В.* // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.
4. *Анисимов М.П.* // Там же. -2003. -**72**, № 7. -С. 664—705.
5. *Ролдугин В.И.* // Там же. -2000. -**69**, № 10. -С. 899—923.
6. *Андреевский Р.А.* // Там же. -2005. -**74**, № 12. -С. 1163—1175.
7. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
8. *Кукушкин Ю.Н., Власов Р.А., Пазухина Ю.Л.* // Журн. прикл. химии. -1968. -**44**, № 11. -С. 2381—2385.
9. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
10. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
11. *Knetsch D., Groeneveld W.L.* // Inorg. Chem. Acta. -1973. -**7**, № 1. -P. 81—87.
12. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.
13. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
14. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др.* Электронная спектроскопия. -М.: Мир, 1971.
15. *Силинская Т.А., Буряк Н.И., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 9. -С. 8—12.

Надійшла 29.05.2009