

# ФОТОЛИЗ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

© 2020 г. Е. И. Исаева\*, В. В. Горбунова, А. М. Назарова

*Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,  
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия*

*\*e-mail: katiavolkova@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 31 июля 2020 г.

После доработки 31 июля 2020 г.

Принято к печати 14 августа 2020 г.

Фотохимическим восстановлением комплексных соединений палладия(II)  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ ,  $[Pd(Gly)_2]$ ,  $[Pd(\beta-Ala)_2]$  получены наночастицы палладия в объеме фотолита. Наибольшая скорость формирования наночастиц палладия в объеме фотолита наблюдается при фотолизе комплекса  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ , наименьшая – при фотолизе  $[Pd(\beta-Ala)_2]$ . Наибольшей стабильностью при хранении обладают частицы палладия, полученные при фотолизе водных растворов комплексов  $[Pd(\beta-Ala)_2]$  и  $[Pd(Gly)_2]$  даже в отсутствие стабилизатора. При прокаливании на воздухе в присутствии наноконкомпозитных частиц Pd на носителе  $SeO_2$  температура начала окисления понижается, а потеря массы образца (сажи) увеличивается.

**Ключевые слова:** фотолиз, наночастицы палладия, комплексные соединения палладия(II) с аминокислотами

**DOI:** 10.31857/S0044460X20120124

Наночастицы благородных металлов применяются в различных областях науки, техники, медицины, энергетики благодаря их уникальным свойствам и значительной стабильности. Высокая адсорбционная способность наноразмерного палладия позволяет отнести его к перспективному материалу водородной энергетики [1, 2]. Палладий широко применяется в химической промышленности в качестве катализатора низкотемпературного дожигания выхлопных газов, окисления углеводородов, реакций гидрирования 1,3-бутадиена, в реакциях Хека и Сузуки [3–9]. Активно ведутся работы по использованию наночастиц палладия в биологических и медицинских целях [10]. В связи с этим актуальна разработка методики фотохимического синтеза наночастиц палладия, а также исследование их каталитической активности.

Известно большое количество методов получения наноструктур палладия: химическое восстановление [11–14], фото- и радиационно-химическое восстановление [15–18], синтез наночастиц

в эмульсиях, сонохимический синтез, электрохимический и термический синтез [19–22]. В качестве восстановителей при получении наночастиц палладия в растворах обычно используют гидриды щелочных металлов, тетрагидридобораты, амино- и гидразинобораны, гипофосфиты, соли щавелевой, лимонной и винной кислот, формальдегид, гидрохинон, полиолы, и т. д. Ранее фотохимическим методом синтеза нами были получены наночастицы палладия на поверхности кварцевого стекла и в его объеме, а также в объеме фторуглеродной катионообменной мембраны МФ-4СК [15].

Нами исследованы оптические свойства и состав продуктов фотолиза комплексных соединений палладия(II) с органическими кислотами, в том числе с аминокислотами, и изучена зависимость протекания фотохимического синтеза наночастиц палладия от состава, концентрации комплексного соединения и стабилизатора.

Для получения наночастиц палладия использовали водные растворы фоточувствительных ком-

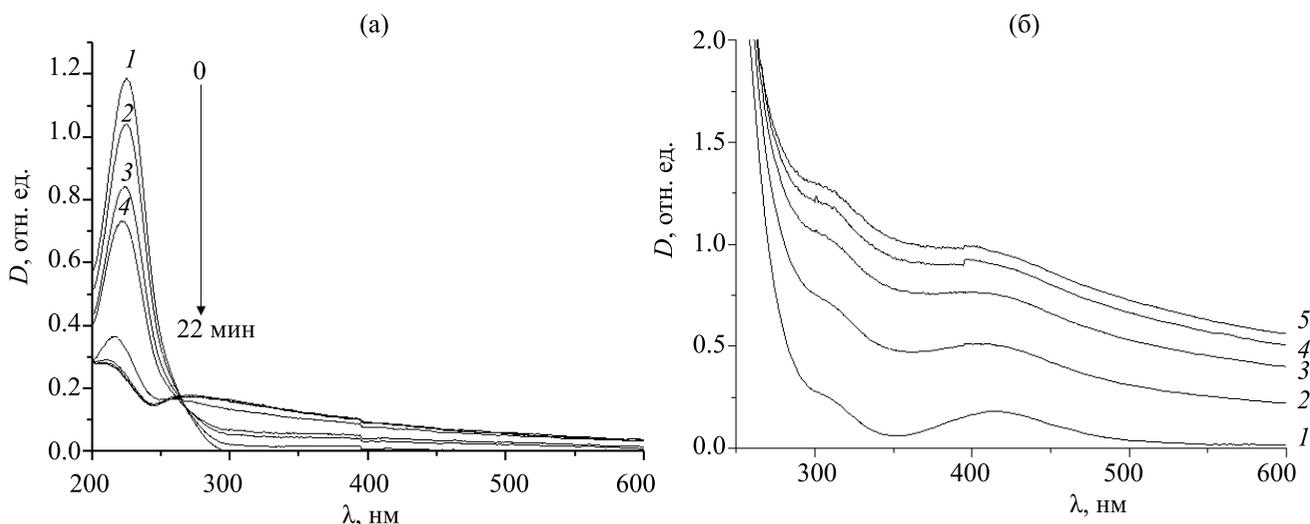


Рис. 1. Эволюция спектров поглощения водных  $1 \times 10^{-4}$  (а) и  $1 \times 10^{-3}$  М. (б) растворов  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  при фотолизе монохроматическим светом,  $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм, в течение: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3, 5 – 4 мин.

плексных соединений палладия(II) с анионами щавелевой кислоты, глицина (Gly) и  $\beta$ -аланина ( $\beta$ -Ala), фотолиз которых в области переноса заряда лиганд $\rightarrow$ металл ( $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм) приводит к восстановлению палладия(II) до нульзарядных форм.

Состав синтезированных фоточувствительных комплексных соединений палладия(II) подтвержден методами электронной и ИК спектроскопии поглощения. Комплекс  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  характеризуется антисимметричными и симметричными валентными колебаниями карбоксильной группы при  $1657$ – $1710$  и  $1408$   $\text{см}^{-1}$  соответственно. Полосы при  $1641$   $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ас}}$ ) и в области  $1321$ – $1388$   $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{с}}$ ) в ИК спектре комплекса  $[Pd(\text{Gly})_2]$  подтверждают координацию групп  $\text{COO}^-$  к атому палладия. Две полосы поглощения в области  $3125$ – $3227$   $\text{см}^{-1}$  с расщеплением между ними около  $100$   $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям группы  $\text{NH}_2$ , координированной к металлу. Полосы в области  $504$ – $597$   $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи Pd–N. В ИК спектре хелатного комплекса  $[Pd(\beta\text{-Ala})_2]$  присутствует интенсивная полоса при  $1642$   $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к валентным антисимметричным колебаниям карбоксильной группы, связанной с палладием, а также полосы валентных колебаний координированной аминогруппы при  $3228$  и  $3125$   $\text{см}^{-1}$ . Так же, как и для комплексного соединения палладия(II) с глицином, в спектре  $[Pd(\beta\text{-Ala})_2]$  наблюдаются полосы при  $504$ – $598$   $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям связи Pd–N.

Для ИК спектров комплексных соединений палладия(II) характерны менее выраженные полосы поглощения в области  $3300$ – $2500$   $\text{см}^{-1}$  по сравнению с аминокислотами, что может указывать на связывание аминогруппы с ионами палладия(II); исчезновение полос поглощения в области  $1700$ – $1680$   $\text{см}^{-1}$  в спектрах комплексных соединений с аминокислотами и уменьшение их интенсивности в спектре оксалатного комплекса палладия(II) свидетельствует о координации карбоксильных групп к палладию.

По данным электронной спектроскопии, комплексные соединения палладия(II) с оксалат-ионами, а также с анионами аминокислот поглощают в области  $210$ – $250$  и  $320$ – $430$  нм. Максимум поглощения в УФ области спектра характеризует полосу переноса заряда лиганд $\rightarrow$ металл (ПЗЛ $\rightarrow$ М). Поэтому для формирования наночастиц палладия использовали источник облучения,  $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм.

Состав комплексного соединения  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  подтверждали методом термогравиметрического анализа. Анализ термограммы позволяет выделить три области, соответствующие ступеням термического разложения соединения. В диапазоне  $20$ – $90^\circ\text{C}$  наблюдается незначительное уменьшение массы образца, связанное с удалением кристаллизационной воды. В диапазоне температур от  $100$ – $230^\circ\text{C}$  происходит основная потеря массы образца, обусловленная разложением  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ , формированием металлического палладия, оксалата калия и с удалением оксида углерода(IV). При

330°C начинается ступень (третья) разложения оксалата калия на карбонат калия и оксид углерода(II). Стабильная конечная масса достигается при 380°C.

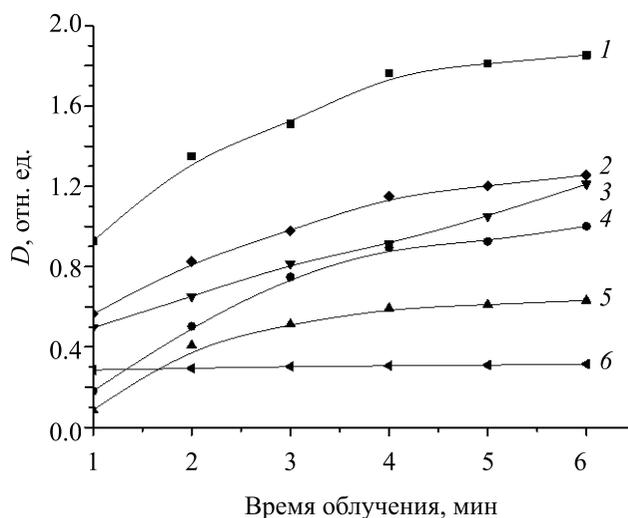
Облучение  $1 \times 10^{-4}$  М. водного раствора  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  УФ светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм), в течение 13 мин приводит к уменьшению оптической плотности при  $\lambda = 240$  нм от 1.18 до 0.28 отн. ед. (рис. 1а), что указывает на восстановление катионов палладия(II) при возбуждении комплекса светом с энергией, соответствующей переносу заряда лиганд→металл. Одновременно происходит возрастание оптической плотности в видимом диапазоне спектра и изменение светло-желтого цвета раствора на коричневый, что свидетельствует о формировании нульвалентных наноразмерных форм палладия. Продолжение облучения до 22 мин не приводит к изменениям в спектральных характеристиках фотолита, что свидетельствует о полном восстановлении палладия(II) и формировании наночастиц палладия.

Фотолиз  $1 \times 10^{-3}$  М. раствора  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  сопровождается резким скачком оптической плотности в течение 4 мин в видимом диапазоне спектра поглощения (рис. 1б). Дальнейшее облучение (более 5 мин) приводит к коагуляции коллоидного раствора и седиментации осадка палладиевой черни.

Фазовый состав и кристаллическая структура полученного осадка исследованы рентгено-дифракционным методом анализа. Образцы характеризуются низкоинтенсивными дифракционными пиками при  $2\theta = 39.97$  и  $46.65^\circ$ , соответствующими гранцентрированной кубической решетке палладия [23].

**Таблица 1.** Кинетические закономерности фотохимического формирования наночастиц палладия из водных растворов комплексов палладия(II) в присутствии стабилизаторов различной природы ( $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм)

Комплекс	$c$ , моль/л	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	Стабилизатор	$v_{\text{нач}}$ , мин <sup>-1</sup>
$K_2[Pd(C_2O_4)_2]$	$5 \times 10^{-3}$	418	—	0.361
	$1 \times 10^{-3}$		—	0.322
	$5 \times 10^{-4}$		—	0.320
	$1 \times 10^{-3}$		Додecilсульфат натрия	0.262
			Цитрат натрия	0.008
			Поливинил- <i>N</i> -пирролидон	0.156
$[Pd(Gly)_2]$	$1 \times 10^{-3}$	322	—	0.0035
$[Pd(\beta\text{-Ala})_2]$	$1 \times 10^{-3}$	320	Поливинил- <i>N</i> -пирролидон	0.0041
			—	0.0022
			Поливинил- <i>N</i> -пирролидон	0.0053



**Рис. 2.** Кинетические кривые формирования наночастиц палладия при фотолизе водного раствора  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  при  $c = 5 \times 10^{-3}$  (1),  $1 \times 10^{-3}$  (4),  $5 \times 10^{-4}$  (5) моль/л без стабилизаторов;  $1 \times 10^{-3}$  (3) в присутствии поливинил-*N*-пирролидона,  $1 \times 10^{-3}$  (2) в присутствии додецилсульфата натрия,  $1 \times 10^{-3}$  (6) моль/л в присутствии цитрата натрия.

Кинетические закономерности формирования наночастиц палладия при фотолизе  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  представлены на рис. 2 и в табл. 1. Как видно из данных таблицы, средние скорости фотохимического формирования наночастиц очень близки в диапазоне концентраций комплекса  $5 \times 10^{-3}$ – $5 \times 10^{-4}$  моль/л, однако наибольшая скорость наблюдается при использовании  $5 \times 10^{-3}$  М. раствора  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ . Уменьшение концентрации комплексного соединения приводит к закономерному понижению начальной скорости формирования наночастиц палладия.

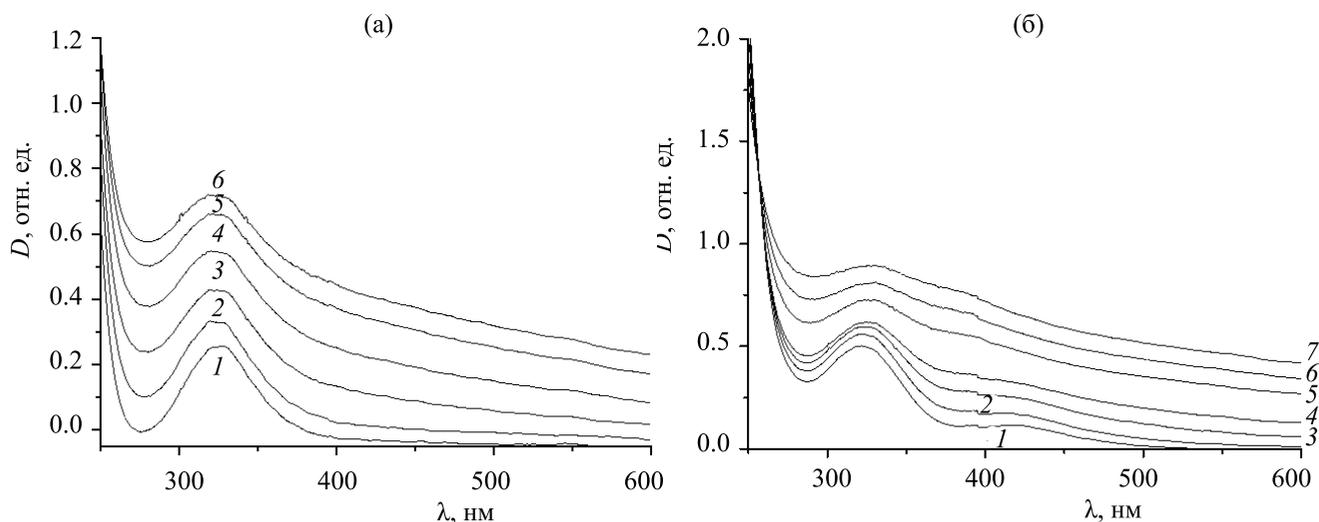


Рис. 3. Эволюция спектров поглощения водных  $1 \times 10^{-3}$  М. растворов  $[\text{Pd}(\text{Gly})_2]$  (а) и  $[\text{Pd}(\beta\text{-Ala})_2]$  (б) при фотолизе монохроматическим светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм) в течение: 1 – 0, 2 – 15, 3 – 30, 4 – 60, 5 – 80, 6 – 140, 7 – 180 мин.

Фотолиз в течение 3 мин  $1 \times 10^{-3}$  М. растворов  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  с добавками додецилсульфата натрия или поливинил-*N*-пирролидона в качестве стабилизаторов также сопровождается изменением светло-желтого цвета раствора на серо-коричневый и возрастанием оптической плотности в видимом диапазоне длин волн. Начальная скорость фотохимического формирования наночастиц уменьшается в 2 раза в присутствии поливинил-*N*-пирролидона и в 1.7 раз – в присутствии додецилсульфата натрия (рис. 2, табл. 1). Добавление цитрата натрия не приводит к значительному

увеличению оптической плотности фотолита даже при облучении в течение 60 мин и его использование в качестве стабилизатора при синтезе наночастиц палладия нецелесообразно (табл. 1).

Образцы, полученные фотохимическим восстановлением  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  в присутствии додецилсульфата натрия не изменяли оптических характеристик при хранении на воздухе в течение 2 недель, в присутствии поливинил-*N*-пирролидона – в течение 1.5 лет. Следовательно, для стабилизации наночастиц палладия, образующихся при фотолизе оксалатного комплекса палладия(II), целесообразно использовать поливинил-*N*-пирролидон.

При фотолизе  $1 \times 10^{-3}$  М. раствора  $[\text{Pd}(\text{Gly})_2]$  в течение 140 мин изменение светло-желтого цвета раствора на серо-коричневый сопровождается возрастанием оптической плотности в видимом диапазоне длин волн (рис. 3а). Увеличение продолжительности облучения не приводит к возрастанию оптической плотности. Введение в фотолит добавки поливинил-*N*-пирролидона практически не влияет на характер изменения оптических характеристик образцов при облучении, однако скорость восстановления ионов палладия(II) возрастает. Наибольшая скорость фотохимического формирования наночастиц наблюдается при использовании  $1 \times 10^{-3}$  М. раствора  $[\text{Pd}(\text{Gly})_2]$  в присутствии поливинил-*N*-пирролидона она в 1.2 раза больше, чем в отсутствие стабилизатора (рис. 4, табл. 1). Однако разница в скорости формирования частиц в

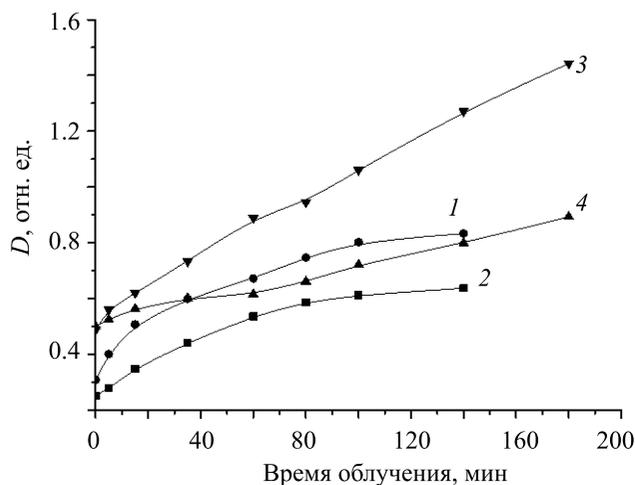


Рис. 4. Кинетические кривые формирования наночастиц палладия при фотолизе  $1 \times 10^{-3}$  М. водного раствора  $[\text{Pd}(\text{Gly})_2]$  в присутствии (1) и в отсутствие (2) поливинил-*N*-пирролидона;  $[\text{Pd}(\beta\text{-Ala})_2]$  в присутствии (3) и в отсутствие (4) поливинил-*N*-пирролидона.



$[E^0(2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0.49 \text{ В}]$  и окислительной способностью катионов палладия(II)  $[E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = 0.95 \text{ В}]$ . На основании литературных данных [24, 25] можно предположить следующий механизм фоторазложения комплекса  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ . Под действием света ( $\lambda_{\text{возб}} = 254 \text{ нм}$ ) происходит образование ион-радикала **1**, распадающегося в дальнейшем с формированием оксалат-ион-радикала **3**, который выступает в роли восстановителя однозарядных форм **2** палладия до нульзарядных форм (схема 1).

На примере глицинатного комплекса палладия на основе литературных [26, 27] и экспериментальных данных предложен механизм формирования наноразмерного палладия в результате фотолиза комплексов палладия(II) с аминокислотами. При облучении водного раствора ( $\lambda_{\text{возб}} = 254 \text{ нм}$ ) комплекса палладия(II) с глицином происходит одноэлектронное восстановление центрального иона с образованием ион-радикала **4** и карбоксиламинного радикала **5**. Радикал **5** декарбоксилируется с образованием  $\text{CO}_2$  и метиламинного радикала **6**, который при взаимодействии с  $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$  дает  $\text{NH}=\text{CH}_2$  и радикал **4** (схема 2). Неустойчивый в водном растворе метилиденимин  $\text{NH}=\text{CH}_2$  распадается на аммиак и формальдегид. Разложение ион-радикала **4** сопровождается декарбоксилированием и образованием наноразмерного палладия и аминотетильного радикала **6**. Аминотетильные радикалы участвуют в реакции продолжения цепи, а также в реакции рекомбинации.

Таким образом, кинетические закономерности формирования наноразмерного палладия в результате фотолиза комплексных соединений палладия (II) с аминокислотами определяются устойчивостью комплексных соединений в растворе, восстановительными свойствами лиганда, устойчивостью промежуточных продуктов фотолиза, их восстановительной способностью и степенью участия в конкурирующих процессах.

Предположительно меньшая скорость образования частиц палладия при фотолизе комплекса  $[\text{Pd}(\beta\text{-Ala})_2]$  связана с повышенной устойчивостью шестичленного хелатного комплекса по сравнению с пятичленным  $[\text{Pd}(\text{Gly})_2]$ , а также с меньшей восстановительной способностью промежуточных продуктов фотолиза. Предполагаемый механизм фотолиза требует тщательного изучения и

экспериментального подтверждения, однако на данном этапе исследования позволяет объяснить особенности фоторазложения комплексов палладия в зависимости от природы лиганда.

Каталитические свойства наноразмерного палладия позволяют проводить реакции в более мягких условиях по сравнению с применяемыми в промышленности никелевыми катализаторами. Наночастицы палладия чаще всего используют в катализе на различных носителях: оксидах алюминия, кремния, церия(IV) и на магнетите [28, 29]. Нанесение наночастиц палладия на оксид церия(IV) приводит к созданию гибридных материалов, обладающих новым набором каталитических свойств [30]. Применение цериевых носителей для палладиевых катализаторов позволяет существенно улучшить их характеристики за счет диспергирования металла на поверхности носителя, причем увеличивается не только каталитическая активность, но и термическая устойчивость гетеросистем, что продлевает срок службы катализатора.

В связи с этим были изучены состав и свойства систем на основе оксида церия(IV), полученного по разработанной нами ранее методике [31], и наночастиц палладия. Модификацию оксида церия(IV) частицами палладия проводили путем фотолиза растворов светочувствительных комплексных соединений палладия(II)  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  и  $[\text{Pd}(\text{Gly})_2]$ . Состав образцов подтверждали методом рентгенодифракционного анализа. На рентгенограммах образцов  $\text{CeO}_2$ , модифицированных палладием, полученных при фотолизе оксалатного и глицинатного комплексов палладия(II), наблюдаются только пики кубической кристаллической решетки церианита, углы  $2\theta$  которых близки к соответствующим значениям, приведенным в литературе [32]. Размер кристаллитов ( $D$ ) оксида церия(IV), рассчитанный по уравнению Селякова–Шеррера (1), составил 27–30 нм.

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cos \theta. \quad (1)$$

Здесь  $k$  – постоянная величина ( $k = 1.0747$ );  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\beta$  – полуширина пика рентгеновской дифракции (рад),  $\theta$  – угол дифракции Брэгга.

Отсутствие четких рефлексов палладия объясняется малым размером образующихся частиц палладия, которые не дают яркой дифракционной

**Таблица 2.** Зависимость температуры начала окисления сажи и потери массы образца при прокаливании в атмосфере воздуха от состава катализатора

Образец	Температура начала окисления, °С	$\Delta m$ , %
Сажа, НЧ <sup>a</sup> Pd из $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$	416	47
Сажа, $CeO_2$ , НЧ Pd из $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$	409	68
Сажа, $CeO_2$ , НЧ Pd из $[Pd(Gly)_2]$	415	50

<sup>a</sup> НЧ – наночастицы.

картины, и большой долей аморфной фазы в образцах (69–71%).

По результатам энергодисперсионного анализа в спектре образца  $CeO_2/Pd$ , полученного фотолизом водного раствора  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ , присутствовали линии  $K_{\alpha}$  кислорода (52.28 ат%),  $L_{\alpha}$  церия (20.95 ат%),  $L_{\alpha}$  палладия (2.54 ат%) и  $K_{\alpha}$  алюминия (24.23 ат%). Отсутствие линий  $K_{\alpha}$  углерода свидетельствует о формировании частиц палладия и об отсутствии исходного комплекса в исследуемом образце. Пересчет ат% с учетом использования в качестве подложки алюминия, покрытого оксидной пленкой, позволяет предположить, что состав образцов включает  $CeO_2$  и палладий.

В образце  $CeO_2/Pd$ , полученном фотолизом водного раствора  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ , находится больше палладия (2.54 ат%), чем в образце, синтезированном в аналогичных условиях из  $[Pd(Gly)_2]$  (1.16 ат%).

Каталитическая активность наночастиц палладия исследована на примере модельной реакции окисления сажи с использованием метода термогравиметрии. Использование наноразмерного палладия, в том числе нанесенного на оксид церия (IV) при фотолизе комплексных соединений палладия(II), приводит к уменьшению температуры начала окисления сажи, которая по литературным данным [33] лежит в диапазоне 550–600°C, и к увеличению полноты сгорания сажи.

Из анализа кривых ТГА/ДСК следует, что температура начала окисления сажи в присутствии наночастиц палладия, полученных при фотолизе оксалатного комплекса палладия(II) в течение 2 мин, составляет 416°C, убыль массы образца в ходе прокаливании – 47%. При прокаливании сажи в присутствии катализатора на основе оксида церия(IV), модифицированного наночастицами палладия, полученными при фотолизе комплексных соединений  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  и  $[Pd(Gly)_2]$ , темпера-

тура начала окисления сажи понижается, а потеря массы образца при прокаливании увеличивается (табл. 2). Наибольшее понижение температуры начала окисления сажи до 409°C и наибольшая потеря массы (до 68%) наблюдается при использовании образца  $CeO_2/Pd$ , полученного при фотолизе  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  (2.54% палладия).

Таким образом, разработана методика получения наночастиц палладия в объеме фотолита при фотолизе комплексных соединений палладия(II) с анионами щавелевой, аминокислотной, 3-аминопропановой кислот. Исследование кинетических закономерностей формирования наночастиц палладия позволило предложить механизм фотохимического разложения комплексных соединений палладия(II) с оксалат- и глицинат-ионами. Нанесение наночастиц палладия на оксид церия(IV) способствует понижению температуры начала модельной реакции окисления сажи, что указывает на проявление ими каталитических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений для синтеза наноразмерных частиц палладия использовали фоточувствительные комплексные соединения палладия(II) с анионами щавелевой кислоты, глицина (Gly) и  $\beta$ -аланина ( $\beta$ -Ala). Для синтеза комплексных соединений палладия(II)  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ ,  $[Pd(Gly)_2]$ ,  $[Pd(\beta-Ala)_2]$  использовали хлорид палладия(II) (Ч), оксалат калия (ЧДА), глицин (ХЧ),  $\beta$ -аланин (ХЧ).

ИК спектры образцов регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Концентрацию комплексных соединений варьировали в диапазоне от  $5 \times 10^{-3}$  до  $1 \times 10^{-4}$  моль/л. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду, в качестве

стабилизаторов – додецилсульфат натрия, цитрат натрия (ЧДА), поливинил-*N*-пирролидон (Полидон-А, «Оргполимерсинтез») в концентрации 1 мас%.

Растворы комплексных соединений с заданной концентрацией помещали в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см и облучали монохроматическим УФ светом ртутной лампы Philips TUV 4W/G4 05,  $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм, интенсивность падающего света  $4.8 \times 10^{16}$  квант  $\times$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

**Диоксалатопалладат(II) калия  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$**  получали по модифицированной методике [18]. 0.2213 г хлорида палладия(II) растворяли в 2 мл 6 н. HCl и прибавляли 10 мл дистиллированной воды. К полученному раствору медленно приливали 10 мл водного раствора оксалата калия (1.15 г моногидрата оксалата калия), выдерживали 20 мин на холоде для осаждения избытка оксалата калия, который отфильтровывали. К фильтрату приливали равный объем этилового спирта, выпавший осадок отфильтровывали, полученный светлый желто-коричневый порошок сушили на воздухе.

**Палладий(II)диглицинат  $[Pd(Gly)_2]$  и палладий(II)ди- $\beta$ -аланинат  $[Pd(\beta-Ala)_2]$**  получали по методике [34] в два этапа. К раствору хлорида палладия (II) в 6 н. HCl добавляли рассчитанное количество хлорида калия и получали хлоропалладат(II) калия. Затем к  $K_2[PdCl_4]$  добавляли эквивалентное количество аминокислоты и равный объем этилового спирта. Образовавшийся осадок перекристаллизовывали и анализировали методами электронной и ИК спектроскопии, термогравиметрии.

Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA NETZSH 449F Jupiter. Термическое разложение комплексного соединения проводили в атмосфере аргона в температурном режиме от 20 до 600°C при скорости нагрева 15 град/мин. Скорость потока аргона – 40 мл/мин. Тигель корундовый. Для изучения каталитических свойств наночастиц палладия в реакциях окисления сажи (сажа П-803, ООО «Авапровайдинг») в ряде опытов в качестве носителя использовали оксид церия(IV), полученный в лаборатории термическим методом при прокаливании нитрата церия(III) на целлюлозе в качестве темплата [31].

**Модификацию оксида церия(IV) частицами палладия** проводили путем фотолиза растворов

$K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  и  $[Pd(Gly)_2]$ . К водной дисперсии оксида церия(IV) при перемешивании добавляли комплексное соединение палладия(II) в мольном соотношении  $n(Pd):n(CeO_2) = 1:10$  из расчета, что комплексное соединение полностью фотохимически разлагается. Полученный раствор облучали 40 мин монохроматическим УФ светом лампы Philips TUV 4W/G4 T5 ( $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм), затем центрифугировали 2 мин (2000 об/мин) и промывали осадок водой и спиртом.

Исследование кристаллической структуры и фазового состава полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с использованием характеристического излучения медного анода  $CuK_{\alpha 1}$ . Состав образцов  $CeO_2/Pd$ , нанесенных на алюминиевую подложку, определяли с помощью рентгеноструктурного спектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO 40, оснащенный энергодисперсионным рентгеноспектральным детектором.

Каталитическую активность частиц палладия и композитов  $CeO_2/Pd$  в реакциях окисления сажи изучали на синхронном термическом анализаторе STA NETZSH 449F Jupiter. Образец массой 10–15 мг помещали в корундовый тигель и нагревали от 20 до 800°C (15 град/мин), скорость потока воздуха 100–200 мл/мин. В камеру весов подавали аргон со скоростью 40 мл/мин и фиксировали температуру начала окисления, потерю массы.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования центров коллективного пользования факультета химии и Научно-исследовательского института физики Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К данной статье приложены дополнительные материалы.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horinouchi S., Yamanoi Y., Yonezawa T., Mouri T., Nishihara H. // Langmuir. 2006. Vol. 22. N 4. P. 1880. doi 10.1021/la052657+

2. Kobayashi H., Yamauchi M., Kitagawa H., Kubota Y., Kato K., Takata M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. N 6. P. 1818. doi 10.1021/ja078126k
3. Miyaura N., Suzuki A. // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. N 7. P. 2457. doi 10.1021/cr00039a007
4. Li Y., Dai Y., Yang Z., Li T. // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. Vol. 414. P. 59. doi 10.1016/j.ica.2014.01.041
5. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 384. P.1. doi 10.1016/j.ccr.2019.01.008
6. Ferri D., Elsener M., Krocher O. // *Appl. Catal. (B).* 2018. Vol. 220. P. 67. doi 10.1016/j.apcatb.2017.07.070
7. Tereshchenko A., Polyakov V., Guda A., Lastovina T., Pitmonova Y., Bulgakov A., Tarasov A., Kustov L., Butova V., Trigub A., Soldatov A. // *Catalysts.* 2019. Vol. 9. N 4. P. 385. doi 10.3390/catal9040385
8. Feng Y., Zhou L., Wan Q., Lin S., Guo H. // *Chem. Sci.* 2018. Vol. 9. N 27. P. 5890. doi 10.1039/C8SC00776D
9. Saldan I., Semenyuk Y., Marchuk I., Reshetnyak O. // *J. Mater. Sci.* 2015. Vol. 50. N 6. P. 2337. doi 10.1007/s10853-014-8802-2
10. Phan T.T.V., Huynh T.C., Manivasagan P., Mondal S., Oh J. // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10. N 1. P. 66. doi 10.3390/nano10010066
11. Tan Y., Dai X., Li Y., Zhu D. // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. N 5. P. 1069. doi 10.1039/B211386D
12. Nguyen V. L., Nguyen, D. C. Hirata, H., Ohtaki, M. Hayakawa T., Nogami, M. // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. Vol. 1. N 3. P. 035012. doi 10.1088/2043-6262/1/3/035012
13. Kettmann F., Wuithschick M., Caputo G., Kraehnert R., Pinna N., Rademann K., Polte J. // *Cryst. Eng. Comm.* 2015. Vol. 17. N 8. P. 1865. doi 10.1039/C4CE01025F
14. Bugaev A.L., Polyakov V.A., Tereshchenko A.A., Isaeva A.N., Skorynina A.A., Kamysheva E.G., Budnyk A.P., Lastovina T.A., Soldatov A.V. // *Metals.* 2018. Vol. 8. N 2. P. 135. doi 10.3390/met8020135
15. Boitsova T.B., Gorbunova V.V., Voronin Yu.M. // *J. Opt. Technol.* 2001. Vol. 68. N 10. P. 789. doi 10.1364/JOT.68.000789
16. Соловов Р.Д., Еришов Б.Г. // *Коллоидный журнал.* Т. 76. № 5. С. 645; Solovov R.D., Ershov B.G. // *Colloid J.* 2014. Vol. 76. N 5. P. 645. doi 10.7868/S0023291214050140
17. Rojas J.V., Castano C.H. // *Radiation Phys. Chem.* 2012. Vol. 81. N 1. P. 16. doi 10.1016/j.radphyschem.2011.08.010
18. Navaladian S., Viswanathan B., Varadarajan T.K., Viswanath R.P. // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. Vol. 4. N 10. P. 181. doi 10.1007/s11671-008-9223-4
19. Kim S.W., Park J., Jang Y., Chung Y., Hwang S., Hyeon T., Kim Y.W. // *Nano Lett.* 2003. Vol. 3. N 9. P. 1289. doi 10.1021/nl0343405
20. Nemamcha A., Rehspringer J.L., Khatmi D. // *J. Phys. Chem. (B).* 2006. Vol. 110. N 1. P. 383. doi 10.1021/jp0535801
21. Uberman P.M., Pérez L.A., Martin S.E. Lacconi G.I. // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. N 24. P. 12330. doi 10.1039/C3RA47854H
22. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Султанова Э.Д., Насретдинова Г.Р., Мухитова Р.К., Зиганшина А.Ю., Низамеев И.Р., Кадиоров М.К. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 1. С. 125; Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Sultanova E.D., Nasretdinova G.R., Mukhitova R.K., Zigan-shina A.Y., Nizameev I.R., Kadirov M.K. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65. N 1. P. 125. doi 10.1007/s11172-016-1274-6
23. McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Ettliger L., Hubbar C.R. // *Powder Diffr.* 1986. Vol. 1. N 2. P. 64. doi 10.1017/S0885715600011593
24. Катенин С.В., Логинов А.В., Воякин И.В., Шагисултанова Г.А. // *Коорд. хим.* 1986. Т. 12. № 12. С. 1621.
25. Mangiante D.M., Schaller R.D., Zarzycki P., Vanfield J.F., Gilbert B. // *ACS Earth Space Chem.* 2017. Vol. 1. N 5. P. 270. doi 10.1021/acsearthspacechem.7b00026
26. Исаева Е.И., Горбунова В.В. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 2038; Isaeva E.I., Gorbunova V.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 12. P. 2852. doi 10.1134/S1070363217120155
27. Lin C.J., Hsu C.S., Wang P.Y., Lin Y.L., Lo Y.S., Wu C.H. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. N 10. P. 4934. doi 10.1021/ic4031238
28. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Славинская Е.М., Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Данилова И.Г., Гуляев Р.В., Боронин А.И., Стонкус О.А., Зайковский В.И. // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. № 6. С. 767; Ivanova A.S., Korneeva E.V., Slavinskaya E.M., Zyuzin D.A., Moroz E.M., Danilova I.G., Gulyaev R.V., Boronin A.I., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I. // *Kinetics and Catalysis.* 2014. Vol. 55. N 6. P. 748. doi 10.7868/S0453881114060070
29. Mauriello F., Ariga H., Musolino M. G., Pietropaolo R., Takakusagi S., Asakura K. // *Appl. Catalysis (B).* 2015. Vol. 166. P. 121. doi 10.1016/j.apcatb.2014.11.014
30. Tan Q., Du C., Sun Y., Yin G., Gao Y. // *J. Mater. Chem. (A).* 2014. Vol. 2. N 5. P. 1429. doi 10.1039/C3TA13843G
31. Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Исаева Е.И. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 308; Volkov A.A., Boitsova T.B., Stozharov V.M., Isaeva E.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 2. P. 277. doi 10.1134/S1070363220020188
32. Natile M.M., Boccaletti G., Glisenti A. // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 6272. doi 10.1021/cm051352d
33. Сааб Е., Ауад С., Абу-Аад Е., Бокова М.Н., Жилинская Е.А., Абукаис А.А. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48. № 6. С. 899; Saab E., Aouad S., Abi-Aad E., Bokova M.N., Zhilinskaya E.A., Aboukaïs A. // *Kinetics and Catalysis.* 2007. Vol. 48. N 6. P. 841. doi 10.1134/S0023158407060134
34. Черняев И.И. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. М.: Наука, 1964. 340 с.

# Photolysis of Palladium(II) Complex Compounds Solutions with Organic Acids

E. I. Isaeva\*, V. V. Gorbunova, and A. M. Nazarova

*Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia*

*\*e-mail: katiavolkova@yandex.ru*

Received July 31, 2020; revised July 31, 2020; accepted August 14, 2020

We report the results of a photochemical reduction of palladium(II) complexes  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ ,  $[Pd(Gly)_2]$ ,  $[Pd(\beta-Ala)_2]$ . The effect of the concentration of the initial palladium(II) complex compound and the nature of the stabilizer on the rate of photochemical formation of palladium nanoparticles and their stability in aqueous solutions was studied. The highest rate of formation of palladium nanoparticles in the photolith volume was observed during the photolysis of the  $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$  complex, the lowest is  $[Pd(\beta-Ala)_2]$ . Palladium particles obtained by photolysis of aqueous solutions of  $[Pd(\beta-Ala)_2]$  and  $[Pd(Gly)_2]$  complexes have the highest storage stability even in the absence of a stabilizer.

**Keywords:** photolysis, palladium nanoparticles, palladium(II) complexes with aminoacids