

Метилвиологен и тетравиологеновый каликс[4]резорцин — медиаторы электрохимического восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с образованием мелкодисперсного Pd^0 *

В. В. Янилкин,* Г. Р. Насыбуллина, Э. Д. Султанова,
А. Ю. Зиганишина, А. И. Коновалов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук,
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8.
Факс: (843) 275 2253. E-mail: yanilkin@iopc.ru

Метилвиологен и тетравиологеновый каликс[4]резорцин с децильными заместителями в резорцинольных циклах (MVCA-C_{10}^{8+}) являются медиаторами электрохимического восстановления комплексного дианиона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, облегчающими его восстановление на стеклотуголеродном электроде на 0.5–0.6 В. Продуктом восстановления соли Pd^{2+} является мелкодисперсный металлический палладий, структура и некоторые свойства которого определяются природой медиатора. При использовании метилвиологена палладий осаждается на электроде и диспергируется в виде хлопьев в растворе, а в случае MVCA-C_{10}^{8+} он практически полностью осаждается на электроде в виде наночастиц совместно с каликсрезорцином.

Ключевые слова: тетравиологеновый каликс[4]резорцин, тетрахлорид Pd^{II} , медиатор, электрохимическое восстановление, частицы Pd^0 .

В настоящее время мелкодисперсные металлы вызывают большой практический интерес в связи с развитием нанотехнологий, созданием наноразмерных проводов, устройств, катализаторов, ферромагнетиков и т.д. Это стимулирует разработку новых методов синтеза таких частиц. Одним из классических методов получения металлов и сплавов является электрохимическое восстановление их ионов и комплексов, широко используемое в промышленных масштабах для выделения и рафинирования металлов разного типа, а также для создания гальванопокрытий. Известны электрохимические способы получения металлической черни, в частности, платины и палладия¹, а при малой длительности электролиза также и наноразмерных частиц металлов^{2–5}. Все эти процессы хорошо отработаны для осаждения и получения металлов на поверхности электродов. При электрохимическом получении наночастиц металла в растворе возникают проблемы, связанные с их осаждением на электроде. При традиционных подходах трудно, а часто практически невозможно, исключить или минимизировать осаждение металла на электроде. По-видимому, по этой причине сравнительно мало внимания уделяется электрохимическому получению мелкодисперсных (включая наноразмерные) металлов в растворе: такого рода частицы получают в основном под действием реагентов — восстановителей ионов и комплексов металлов.

Одним из подходов к реализации электрохимического способа получения наноразмерных частиц металлов и их сплавов в растворе может быть проведение восстановления ионов или их комплексов путем перевода реакции, используя медиаторы, с поверхности электрода в объем раствора. Эта идея была предложена нами ранее^{6–14} для создания двойной медиаторной системы, состоящей из органического переносчика электронов и иона (комплекса) металла и эффективно осуществляющей восстановление различных органических соединений. В таких системах на электроде восстанавливается органический переносчик, который в объеме раствора восстанавливает ион (комплекс) металла с образованием каталитически активного металла в нулевой степени окисления. Позднее этот способ использовали и другие исследователи^{15–18}.

Недавно¹⁹ мы провели медиаторное восстановление PdCl_2 , присутствующего при избытке NaCl в виде дианиона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, с использованием в качестве медиатора тетравиологенового каликс[4]резорцина с пентильными заместителями в резорцинольных циклах (MVCA-C_5^{8+}). В растворе получали два типа частиц металлического палладия со средними гидродинамическими размерами 160 и 850 нм при существенном преобладании последних. После их выделения и ультразвуковой обработки получали частицы металла Pd^0 размером от 45 до 220 нм, причем более крупные из них состояли из слипшихся мелких частиц.

Хорошо известные¹ коллоидные растворы с размером частиц палладия от 1 до 1000 нм представляют

* Посвящается академику Российской академии наук О. Н. Чупахину в связи с его 80-летием.

огромный интерес в связи с их каталитическими свойствами во многих высокоселективных процессах восстановления, окисления или сочетания. Такие растворы получают химическим восстановлением различных соединений Pd^{II} . Разработаны также процедуры химического получения и стабилизации монодисперсных наночастиц Pd^0 малого размера (1–10 нм) с использованием различного типа матриц, в частности полимеров^{20–38}. Медиаторное электрохимическое восстановление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ — перевод реакции восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с поверхности электрода в объем раствора — минимизирует осаждение металла на электроде, что делает электрохимическое превращение аналогичным химическому. Тем самым открывается возможность электрохимического получения монодисперсных частиц металлического Pd определенного размера в растворе с использованием описанных в литературе^{20–38} стабилизирующих матриц.

Поскольку наночастицы металлического палладия являются нейтральными электронодонорами, а тетравиологеновые каликсрезорцины амфифилами, то возможна некоторая стабилизация частиц металла как в полости, образованной электроноакцепторными виологеновыми единицами, так и в гидрофобной полости, сформированной фрагментами одной или нескольких молекул каликсрезорцина. Чем большее число молекул каликсрезорцина участвует в образовании полости, тем больше ее размер и, соответственно, размер наночастиц металла. Поэтому природа медиатора может играть важную роль в образовании и размере наночастиц металла. В этой связи мы продолжили исследования медиаторного электрохимического восстановления дианиона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в среде, содержащей 40% воды и 60% ДМФА (далее 60 об.% ДМФА), об использовании которой сообщалось ранее в работе¹⁹. В качестве медиатора был взят тетравиологеновый каликс[4]резорцин (MVCA-C_{10}^{8+}) с более длинными, чем в MVCA-C_5^{8+} децильными радикалами в резорцинольных циклах. Кроме того, для понимания роли пространственной организации четырех виологеновых единиц на каликс[4]резорциновой платформе в проявлении ими медиаторных свойств, а также в целом роли каликсрезорцинов в стабилизации наночастиц металла в работе использовали и метилвиологен (MV^{2+}), представляющий отдельно взятую структурную единицу каликсрезорцинов.

Экспериментальная часть

Исследования выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), микроэлектролиза.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали с помощью потенциостата Р-30S (без IR-компенсации) в инертной атмосфере (азот) в среде 60%-ного водного ДМФА/0.1 М NaCl. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) электрод в виде диска ($d = 3.4$ мм), впрессованный во фторопласт. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. вспомо-

гательный электрод — Pt-проволока. Потенциалы измерены и приведены относительно насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.), имеющего потенциал -0.41 В относительно формального потенциала редокс-системы Fc/Fc^+ . Измерения проводили при 295 К. Диффузионную природу токов пиков (i_p) доказывали сравнением с теоретической вольтамперограммой и на основании линейной зависимости $i_p - \nu^{1/2}$, а адсорбционную природу — по наличию адсорбционного максимума и линейной зависимости $i_p - \nu$ при варьировании скорости развертки потенциала (ν) в интервале от 10 до 200 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Микроэлектролиз проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с диафрагмой (пористое стекло) в потенциостатическом режиме в атмосфере инертного газа (азот) при $\sim 20^\circ \text{C}$ с помощью потенциостата Р-30S. В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Рабочий электрод — стеклоуглеродная ткань ($S = 12.6 \text{ см}^2$), вспомогательный электрод — Pt-проволока, погруженная в раствор фонового электролита, электрод сравнения — нас.к.э. Концентрации субстратов в ходе электролиза контролировали методом ЦВА на индикаторном СУ-электроде непосредственно в электролизере.

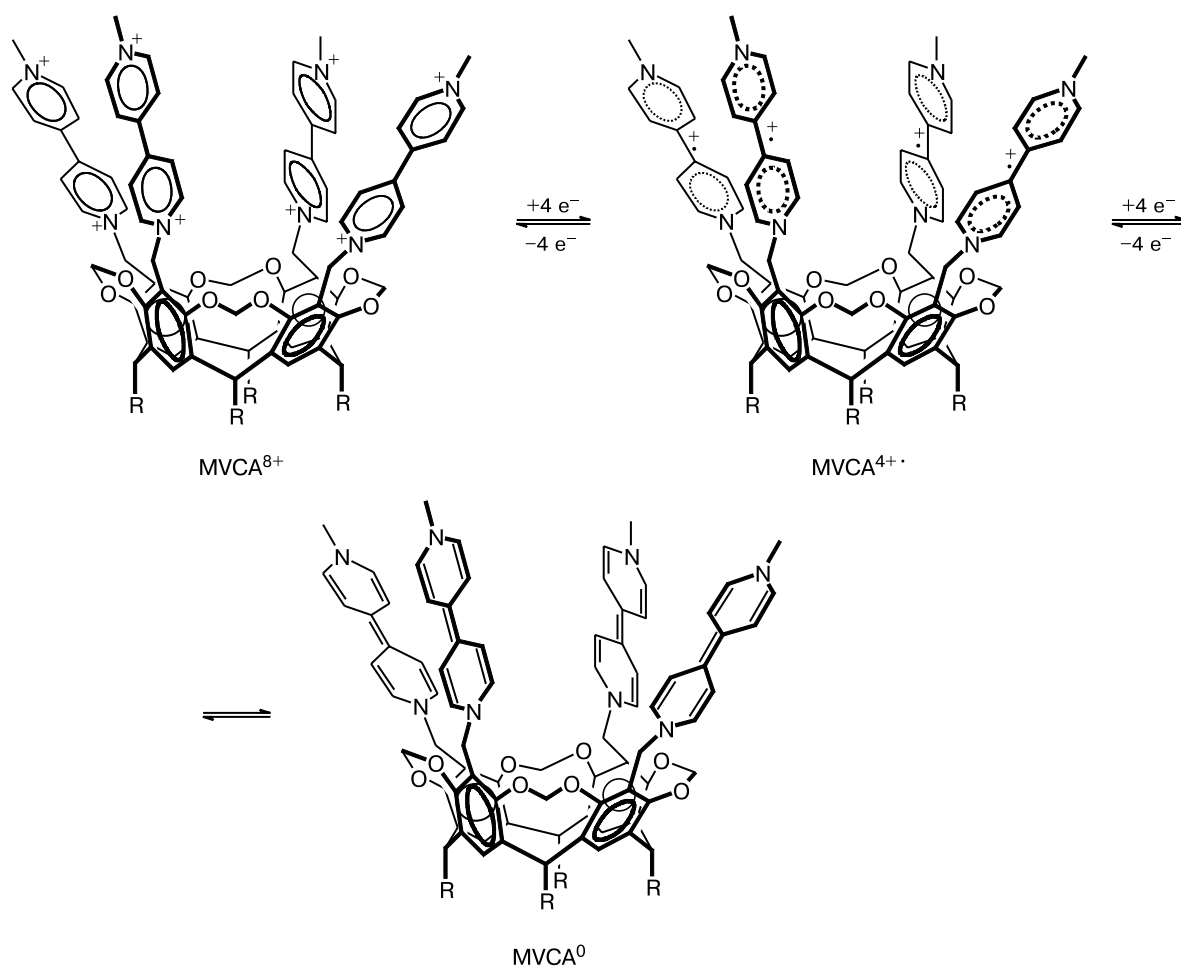
Для электролиза рабочий раствор объемом 20 мл готовили растворением $\text{MVCA-C}_{10}^{8+} \cdot 8\text{Cl}^-$ (21.2 мг) или $\text{MV}^{2+} \cdot 8\text{Cl}^-$ (10.3 мг), PdCl_2 (5.3 мг) и фоновой соли NaCl (117 мг).

Синтез $\text{MVCA-C}_{10}^{8+} \cdot 8\text{Cl}^-$ осуществляли по методике, описанной в работе³⁹. Коммерческие соли PdCl_2 , NaCl, $\text{MV}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ и растворитель ДМФА («Rangas») использовали без дополнительной очистки, а воду брали бидистиллированную. В исследованных условиях PdCl_2 присутствует в растворе в виде $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (см. лит.¹⁹). Остальные соли в выбранной среде хорошо диссоциируют, поэтому в статье оперируем в основном понятием ионы.

Обсуждение полученных результатов

На кривых ЦВА октакатиона MVCA-C_{10}^{8+} (0.5 ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$) наблюдаются два типичных^{39–46} для соединений MVCA^{8+} пика восстановления C_1 и C_2 ($E_{p,\text{red}}^1 = -0.45$, $E_{p,\text{red}}^2 = -0.93$ В) и сопряженные с ними два пика реокисления A_1 и A_2 ($E_{p,\text{reox}}^1 = -0.37$, $E_{p,\text{reox}}^2 = -0.76$ В) (рис. 1). На первой ступени происходит восстановление виологеновых единиц до тетра(катион-радикала) MVCA-C_{10}^{4+} (схема 1), на второй ступени их дальнейшее восстановление до дигидробипиридилов, т.е. нейтрального состояния (MVCA-C_{10}^0). Первый пик восстановления MVCA-C_{10}^{8+} — диффузионный, несколько искаженный вкладом адсорбционной составляющей. Все остальные пики — адсорбционные, т.е. адсорбция исходного октакатиона на электроде невелика, тогда как MVCA-C_{10}^{4+} и MVCA-C_{10}^0 адсорбируются в значительной степени. Аналогичная картина при тех же потенциалах наблюдалась¹⁹ и для MVCA-C_5^{8+} . Отличие заключается только в том, что в данном случае исходное соединение не адсорбируется, вследствие чего первый пик восстановления является чисто диффузионным. В идентичных условиях метилвиологен (MV^{2+}) и продукты его восстановления (MV^{+} , MV^0) на СУ-электроде не адсорбируются и оба пика восстановления являются одноэлектронными, обратимыми и диффузионными (рис. 2).

Схема 1



$R = \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

В растворах $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) на кривых ЦВА фиксируется растянутый, электрохимически необратимый пик восстановления C_3 при $E_{p, \text{red}}^3 = -0.91 \text{ В}$ (рис. 3). По значению потенциала этот пик находится между первым и вторым пиками восста-

новления MVCA^{8+} и MV^{2+} . Продуктами восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ являются частицы металлического палладия (Pd^0), окисление которых проявляется в виде четкого пика A_3 при $E_{p, \text{reox}}^3 = +0.66 \text{ В}$.

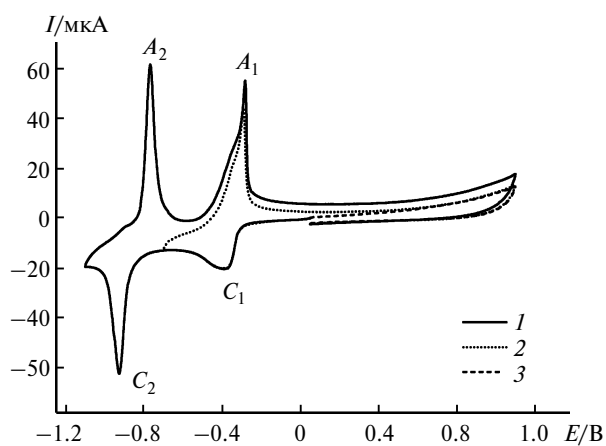


Рис. 1. Кривые ЦВА катиона MVCA-C_{10}^{8+} ($0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), зарегистрированные с начальной разверткой потенциалов в катодную (1, 2) и анодную сторону (3), $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

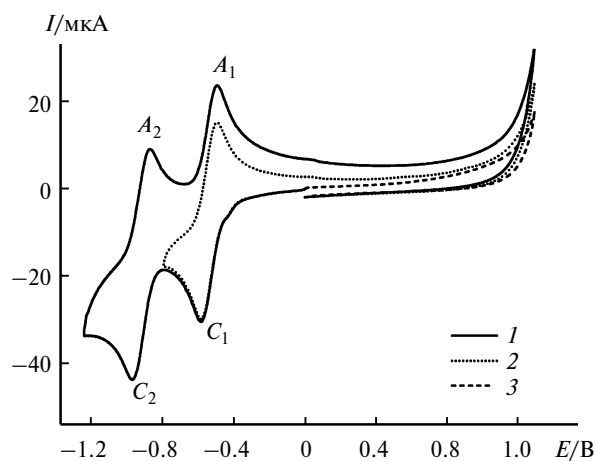


Рис. 2. Кривые ЦВА катиона MV^{2+} ($2.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), зарегистрированные с начальной разверткой потенциалов в катодную (1, 2) и анодную сторону (3), $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

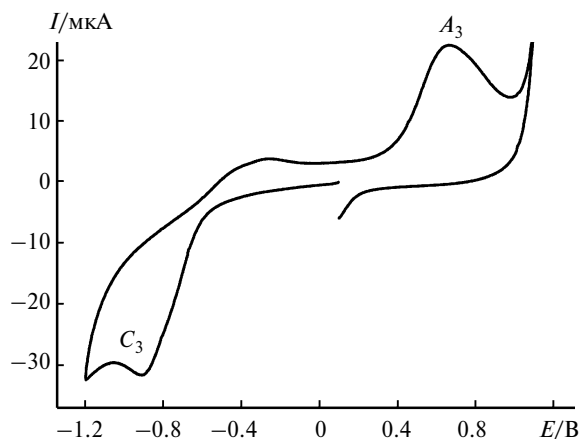


Рис. 3. Кривые ЦВА иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), зарегистрированные на СУ-электрод в 60%-ном водном ДМФА на фоне 0.1 M NaCl , $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Взаимодействие каликсрезорцинов MVCA-C_{10}^{8+} ($0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) и MVCA-C_5^{8+} (см. лит.¹⁹) с дианионом $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) сопровождается образованием некоторого количества нерастворимых агрегатов (мути). В аналогичных условиях MV^{2+} ($2.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) не связывается с $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), на что указывают отсутствие мути в растворах и полная идентичность его спектров ЯМР ^1H как в отсутствие, так и в присутствии комплексного дианиона.

Кривые ЦВА (рис. 4, 5) систем MVCA-C_{10}^{8+} — $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и MV^{2+} — $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ во многом аналогичны таковым¹⁹ для системы каликсрезорцина MVCA-C_5^{8+} — $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Отсюда следует, что MV^{2+} и MVCA-C_{10}^{8+} при потенциалах первой стадии восстановления, как и MVCA-C_5^{8+} ,¹⁹ выступают в роли медиатора по отношению к восстановлению $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (схема 2). В смеси этих катионных частиц с $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ также исчезает пик восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ C_3 и появляется пик C_1' редокс-каталитического восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, высота которого возрастает с увеличением концентрации комплексного иона. В случае MVCA-C_{10}^{8+} (см. рис. 4) этот пик находится при том же потенциале, что и для MVCA-C_5^{8+} ($E_{\text{p,red}}^{1'} = -0.33 \text{ В}$). Катион MV^{2+} восстанавливается несколько труднее каликсрезорцинов ($\Delta E_{\text{p,red}}^1 = -140 \text{ мВ}$), и предпик C_1' регистрируется при более отрицательных потенциалах ($\Delta E_{\text{p,red}}^{1'} = -70 \text{ мВ}$) (см. рис. 5). Как и в растворах MVCA-C_5^{8+} (см. лит.¹⁹), на обратной ветви ЦВА-кривой при реверсе потенциала с первого и второго пиков восстановления медиатора фиксируется по два пика окисления частиц $(\text{Pd}^0)_m$ разной интенсивности. Потенциалы этих пиков зависят от природы медиатора, но для всех медиаторных систем они ниже, чем для системы в отсутствие медиатора. Для MVCA-C_{10}^{8+} доминирующий пик по сравнению с пиком катиона MVCA-C_5^{8+} ($E_{\text{p,ox}}^3 = +(0.18-0.20) \text{ В}$) находится при несколько меньших ($E_{\text{p,ox}}^3 = +(0.12-0.16) \text{ В}$), а для MV^{2+} при более анодных потенциалах ($E_{\text{p,ox}}^3 = +0.56 \text{ В}$). Существует вполне определенная зависимость между потенциалом окисления и размером наночастиц металлов⁴⁷

$$E_{\text{нч}}^{0'} = E^{0'} - a/r_{\text{нч}},$$

где $E_{\text{нч}}^{0'}$ — формальный потенциал окисления наночастицы; $E^{0'}$ — формальный потенциал окисления массивного металла; a — коэффициент, являющийся функцией поверхностной энергии, атомного веса, плотности металла и числа Фарадея; $r_{\text{нч}}$ — радиус наночастицы. Учитывая обратно пропорциональную зависимость между $E_{\text{ок}}$ и размером частиц металлов⁴⁷, приходим к выводу, что при медиаторном восстановлении $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ размер образующихся частиц металла ниже, чем в отсутствие медиатора: $(\text{Pd}^0)_m < (\text{Pd}^0)_n$. В свою очередь, в ряду медиаторов MV^{2+} , MVCA-C_5^{8+} , MVCA-C_{10}^{8+} размер генерируемых частиц металлического палладия снижается. Ранее было показано¹⁹, что при использовании в качестве медиатора MVCA-C_5^{8+} образуются наночастицы металла, следовательно, можно предположить, что в случае MVCA-C_{10}^{8+} такие частицы будут меньшего размера. Подчеркнем, что медиаторы, содержащие каликсрезорцин, способны не только выполнять функцию переносчика электронов между электродом и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, но и в опреде-

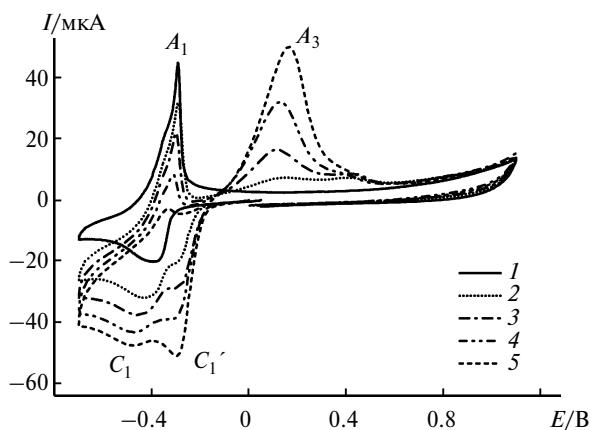


Рис. 4. Кривые ЦВА системы MVCA-C_{10}^{8+} ($0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) — $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, зарегистрированные при разных концентрациях $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$: 0 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 2.5 (5); $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

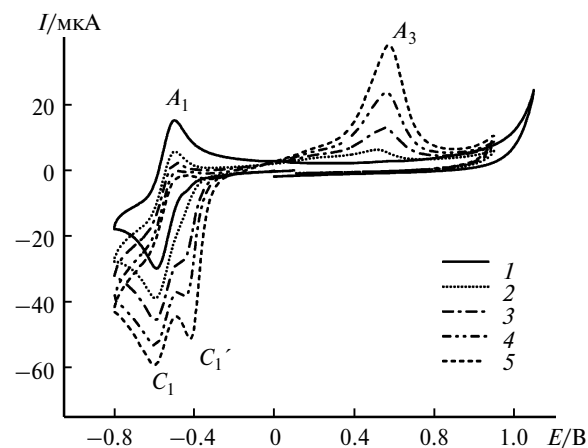
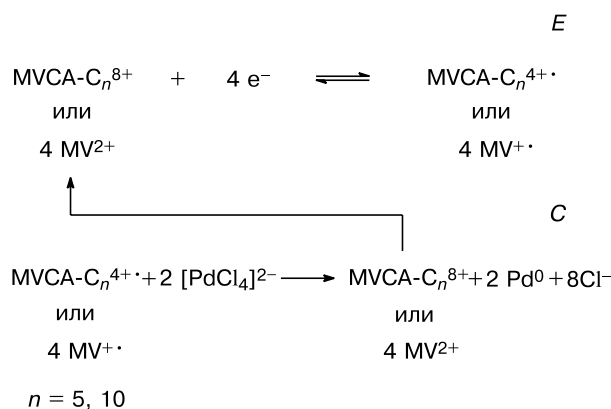


Рис. 5. Кривые ЦВА системы MV^{2+} ($2.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) — $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, зарегистрированные при разных концентрациях $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$: 0 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 2.5 (5); $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

ленной степени участвовать в стабилизации частиц $(Pd^0)_m$. В наибольшей степени стабилизирующую роль можно приписать $MVCA-C_{10}^{8+}$, обладающему большей гидрофобностью, а в наименьшей степени — MV^{2+} .

Схема 2



При электролизе смеси $MVCA-C_{10}^{8+}$ ($0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) с $[PdCl_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) при контролируемом потенциале первой ступени восстановления $MVCA-C_{10}^{8+}$ на СУ-ткани ($E = -0.60 \text{ В}$) муть исчезает и раствор становится гомогенным. Раствор после электролиза имеет слегка желтоватый цвет, характерный для $MVCA-C_{10}^{8+}$. В отличие от $MVCA-C_5^{8+}$, в данном случае темно-коричневый цвет наночастиц $(Pd^0)_m$ и фиолетовый цвет межмолекулярно π -димеризованных метилвиологеновых катион-радикалов не появляется после пропускания теоретически необходимого ($Q = 2 \text{ Ф}$ на моль $[PdCl_4]^{2-}$) или избыточного количества электричества ($Q = 3 \text{ Ф}$ на моль $[PdCl_4]^{2-}$). После электролиза на кривых ЦВА раствора (рис. 6) отсутствуют пики, отнесенные к восстановлению $[PdCl_4]^{2-}$ (C_1' или C_3) и окислению $(Pd^0)_m$ ($E_{p,геох}^3$), и фиксируются только пики восстановления и реокисления $MVCA-C_{10}^{8+}$. Их потенциалы практически совпадают с пиками отдельно взятого $MVCA-C_{10}^{8+}$, однако их интенсивность существенно (на 60 %) ниже. При обратном окислении при $+0.6 \text{ В}$ даже при длительном электролизе (110 мин) удастся пропустить лишь 67% нужного количества электричества (2 Ф на 1 моль $[PdCl_4]^{2-}$) и вернуть исходное состояние раствора не удастся (рис. 7). Мы полагаем, что наноразмерный металлический палладий полностью осаждается на рабочем электроде совместно с каликсрезорцином с образованием конгломератов, электрохимически не окисляющихся при $+0.6 \text{ В}$. Ранее⁴⁰ было показано, что тетра(катион-радикалы) $MVCA-C_5^{4+}$ в водно-органических средах π -димеризуются с образованием высокомолекулярных трудно окисляющихся ассоциатов (π -полимеров) $(MVCA-C_5^{4+})_n$. Вероятно, аналогичное образование ассоциатов происходит и в случае тетра(катион-радикала) $MVCA-C_{10}^{4+}$. Наличие же длинного гидрофобного радикала в резорцинольных циклах ($C_{10}H_{21}$) снижает растворимость каликсрезорцина и способствует осаждению

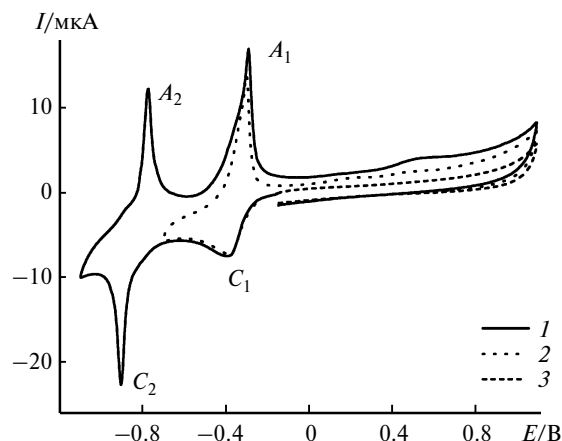


Рис. 6. Кривые ЦВА системы $MVCA-C_{10}^{8+}$ ($0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) — $[PdCl_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), зарегистрированные в электролизной ячейке после электролиза при $E = -0.6 \text{ В}$ ($Q = 3 \text{ Ф}$ на 1 моль $[PdCl_4]^{2-}$) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную сторону (3), $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

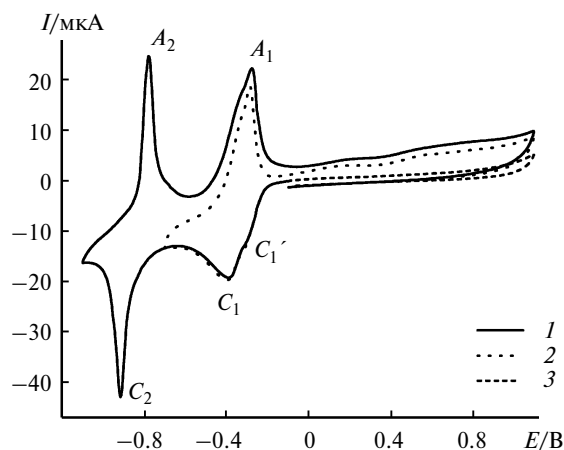


Рис. 7. Кривые ЦВА системы $MVCA-C_{10}^{8+}$ ($0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) — $[PdCl_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), зарегистрированные в электролизной ячейке после восстановления при $E = -0.6 \text{ В}$ ($Q = 3 \text{ Ф}$ на 1 моль $[PdCl_4]^{2-}$) и реокисления при $E = +0.6 \text{ В}$ ($Q = 2 \text{ Ф}$ на 1 моль $[PdCl_4]^{2-}$) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную сторону (3), $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

ассоциатов $(MVCA-C_{10}^{4+})_n$ и/или $(MVCA-C_{10}^{8+})_n$ совместно с наночастицами $(Pd^0)_m$ на поверхности СУ-электрода (ткани).

Иная картина наблюдается при электролизе системы MV^{2+} ($2.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) — $[PdCl_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) в аналогичных условиях. В ходе электролиза при -0.7 В в растворе появляются хлопья черного цвета и даже после пропускания $Q = 4.6 \text{ Ф}$ в расчете на 1 моль $[PdCl_4]^{2-}$ раствор не окрашивается в синий цвет катион-радикалов MV^{+} . На кривых ЦВА электролизата фиксируются только обратимые пики восстановления MV^{2+} , по всем параметрам соответствующие свободному MV^{2+} той же концентрации (рис. 8). При обратном окислении при $+0.6 \text{ В}$ в течение 78 мин ($Q = 4 \text{ Ф}$ на моль $[PdCl_4]^{2-}$) не удастся полностью окислить генерированный металлический палладий

и вернуть исходное состояние раствора (рис. 9). Раствор в ходе электролиза светлеет, появляется характерный для Pd^{II} желтый цвет, но не такой интенсивный, как до электролиза. После окисления в растворе черных хлопьев нет, но наблюдаются небольшие темные частицы, а раствор темнеет и мутнеет. На кривой ЦВА регистрируется пик окисления частиц Pd^0_m (см. рис. 9). При встряхивании СУ-ткани из нее выпадают темные частицы. В данном случае метилвиологен и его катион-радикал не адсорбируются на электроде и медиаторное восстановление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в большей степени происходит в объеме раствора. Образующиеся частицы металлического палладия не стабилизированы, как в случае каликсрезорцинов, а слипаются в хлопья. Избыточное количество электричества ($Q > 2 \text{ Ф}$ на 1 моль $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) расходуется, по-видимому, на выделение водорода из воды на осажденном металлическом палладии, а при обратном окисле-

нии — на окисление генерированных в ходе восстановления водорода и гидроксид-ионов.

Таким образом, обобщая результаты данного и ранее проведенного исследования¹⁹ по медиаторному восстановлению $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, можно отметить следующее. Показана возможность гомогенного электрохимического восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в 60%-ном водном ДМФА на СУ-электроде до Pd^0 при использовании в качестве медиатора производных метилвиологена: свободного (MV^{2+}) и ковалентно закрепленных на каликсрезорциновой платформе (MVCA-C_5^{8+} , MVCA-C_{10}^{8+}). В присутствии этих соединений восстановление комплексного дианиона облегчается на 0.5–0.6 В. Скорость медиаторного восстановления достаточно высока, вследствие чего первый пик на ЦВА-кривой восстановления метилвиологеновых единиц смещается в сторону менее катодных потенциалов (пик C_1'), что характерно для всех процессов обратимого переноса с последующей химической реакцией (EC-механизм) (см. схему 2). Активной формой медиаторов, восстанавливающих $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, являются соответствующие катион-радикалы ($\text{MV}^{+\bullet}$, $\text{MVCA-C}_5^{4+\bullet}$, $\text{MVCA-C}_{10}^{4+\bullet}$). Структура продукта восстановления мелкодисперсного Pd^0 зависит от природы медиатора. При использовании MV^{2+} наночастицы Pd^0 осаждаются на электроде и/или диспергируются в виде хлопьев в растворе, в присутствии MVCA-C_{10}^{8+} полностью осаждаются в виде наночастиц совместно с каликсареном на электроде, а в случае MVCA-C_5^{8+} наночастицы Pd^0 со средним гидродинамическим радиусом 80 и 425 нм стабилизируются в растворе.

Исследованные соединения не только выполняют функцию переносчика электронов между электродом и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, но и в разной степени участвуют в стабилизации наночастиц Pd^0 . В наибольшей степени стабилизирующая роль принадлежит каликсрезорцину MVCA-C_{10}^{8+} с более длинными гидрофобными углеводородными цепочками, в наименьшей степени — MV^{2+} . Большой размер наночастиц Pd^0 в принципе может определяться большим размером стабилизирующей полости, образуемой каликсрезорцинами. Однако вопрос о причинах проявления стабилизирующих взаимодействий пока остается открытым. Тетра(катион-радикалы) $\text{MVCA}^{4+\bullet}$ потенциально являются донорами четырех электронов, причем при донировании электронов донорная способность частиц $\text{MVCA}^{4+\bullet}$, $\text{MVCA}^{5+3\bullet}$, $\text{MVCA}^{6+2\bullet}$ и $\text{MVCA}^{7+1\bullet}$ сохраняется. Это достаточно уникальный случай для органических соединений, так как обычно по мере передачи большего числа электронов донорная способность заметно снижается. Мы предполагаем, что при связывании в полости каликсрезорцина двух частиц $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ тетра(катион-радикалы) $\text{MVCA}^{4+\bullet}$ способны восстанавливать их с образованием Pd^0 — Pd^0 и далее стабилизировать эти донорные частицы в полости каликсрезорцина за счет взаимодействия с четырьмя акцепторными виологеновыми единицами. В общем случае можно полагать, что с этим свойством каликсрезорцинов связано их участие в стаби-

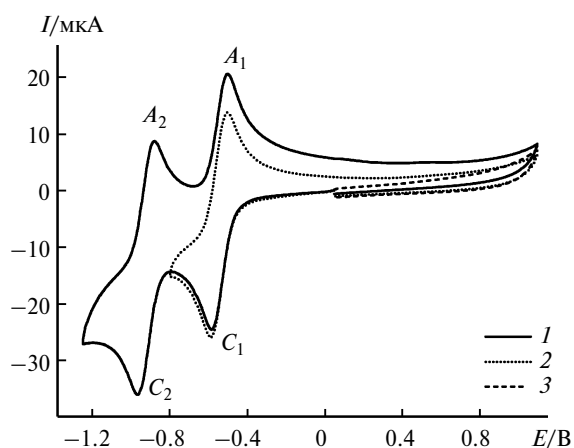


Рис. 8. Кривые ЦВА системы MV^{2+} ($2.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$)— $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), зарегистрированные в электролизной ячейке после электролиза при $E = -0.7 \text{ В}$ ($Q = 4.6 \text{ Ф}$ на 1 моль $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную сторону (3), $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

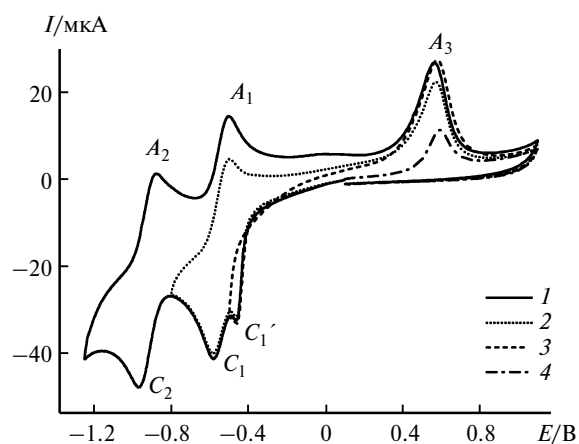


Рис. 9. Кривые ЦВА для системы MV^{2+} ($2.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$)— $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), зарегистрированные в электролизной ячейке после восстановления при $E = -0.7 \text{ В}$ ($Q = 4.6 \text{ Ф}$ на 1 моль $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) и реокисления при $E = +0.6 \text{ В}$ ($Q = 4.0 \text{ Ф}$ на 1 моль $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2, 3) и анодную сторону (4), $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

лизации наночастиц металлов на начальных этапах формирования таких частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00379 и № 14-03-00405).

Список литературы

1. Н. В. Коровин, *Коррозионные и электрохимические свойства палладия*, Москва, Металлургия, 1976, 240 с.
2. M. S. Celebi, K. Pekmez, H. Ozyoruk, A. Yildiz, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 2175.
3. F. Li, B. Zhang, S. Dong, E. Wang, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 2563.
4. D. J. Guo, H. L. Li, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, **286**, 274.
5. D. J. Guo, H. L. Li, *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**, 999.
6. В. В. Янилкин, Н. И. Максимюк, Е. И. Гриценко, Ю. М. Каргин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1991, 261 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*], 1991, **40**, 241].
7. В. В. Янилкин, Н. И. Максимюк, Е. И. Гриценко, Ю. М. Каргин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1992, 1760 [*Bull. Russ. Acad. Sci., Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*], 1992, **41**, 1363].
8. В. В. Янилкин, Н. И. Максимюк, Ю. М. Каргин, Е. И. Гриценко, Б. М. Гарифуллин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1992, 292 [*Bull. Russ. Acad. Sci., Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*], 1992, **41**, 217].
9. V. V. Yanilkin, B. M. Garifullin, F. F. Nigmatzyanov, Z. S. Titova, Yu. M. Kargin, *Mendeleev Commun.*, 1993, 208.
10. В. В. Янилкин, Н. И. Максимюк, Е. И. Струнская, Б. М. Гарифуллин, Ю. М. Каргин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1993, 1407 [*Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*], 1993, **42**, 1340].
11. В. В. Янилкин, Н. И. Максимюк, Е. И. Струнская, А. А. Карасик, Ю. М. Каргин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1994, 414 [V. V. Yanilkin, N. I. Maksimyuk, E. I. Strunskaya, A. A. Karasik, Yu. M. Kargin [*Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*], 1994, **43**, 372].
12. В. В. Янилкин, Н. И. Максимюк, Ю. М. Каргин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1994, 1022 [*Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*], 1994, **43**, 957].
13. В. В. Янилкин, Н. И. Максимюк, В. Н. Назмутдинова, Л. П. Чиркова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 1970 [*Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*], 1995, **44**, 1890].
14. В. В. Янилкин, Н. И. Максимюк, Е. И. Струнская, *Электрохимия*, 1996, 32, 130 [*Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*], 1996, **32**, 120].
15. M. Kuroboshi, A. Kuwano, H. Tanaka, *Electrochemistry*, 2008, 862.
16. M. Kuroboshi, R. Kobayashi, T. Nakagawa, H. Tanaka, *Synlett*, 2009, 85.
17. M. Kuroboshi, T. Yamamoto, H. Tanaka, *Synlett*, 2013, 197.
18. M. Kuroboshi, T. Shiba, H. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 3666.
19. V. V. Yanilkin, G. R. Nasybullina, A. Yu. Ziganshina, D. E. Korshin, A. I. Konovalov, *Mendeleev Commun.*, 2014, No. 2, 108–110.
20. Y. T. Vu, J. E. Mark, *Colloid Polym Sci*, 2004, **282**, 613.
21. V. L. Nguyen, D. C. Nguyen, H. Hirata, M. Ohtaki, T. Hayakawa, M. Nogami, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **1**, 035012.
22. X. Yan, Q. Li, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16095.
23. J. Cookson, *Platinum Metals Rev.*, 2012, **56**, 83.
24. R. W. Y. Man, A. R. C. Brown, M. O. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 11350.
25. X. Yang, Z. Fei, D. Zhao, W. H. Ang, Y. Li, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 3292.
26. B. Domènech, M. Mucos, D. N. Muraviev, J. Macanás, *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, **6**, 406.
27. J. V. Wittemann, A. Kipke, E. Pippel, S. Senz, A. T. Vogel, J. de Boor, D. S. Kim, T. Hyeon, V. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 023105.
28. F. A. Harraz, S. E. El-Hout, H. M. Killa, I. A. Ibrahim, *J. Catalysis*, 2012, **286**, 184.
29. C. Ornelas, L. Salmon, J. R. Aranzas, D. Astruc, *Chem. Commun.*, 2007, 4946.
30. R. Tatumi, T. Akita, H. Fujihara, *Chem. Commun.*, 2006, 3349.
31. R. U. Islam, M. J. Witcomb, M. S. Scurrall, E. van der Lingen, W. Van Otterlo K. Mallick, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 308.
32. I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, I. A. Khotina, A. R. Khokhlov, *Synlett*, 2008, 1547.
33. S. U. Son, Y. Jang, K. Y. Yoon, E. Kang, T. Hyeon, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1147.
34. M. De Bruyna, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 1624.
35. G. He, Y. Song, X. Kang, S. Chen, *Electrochim. Acta*, 2013, **94**, 98.
36. H. An, L. Pan, H. Cui, B. Li, D. Zhou, J. Zhai, Q. Li, *Electrochim. Acta*, 2013, **102**, 79.
37. G. Nie, X. Lu, J. Lei, L. Yang, X. Bian, Y. Tong, C. Wang, *Electrochim. Acta*, 2013, **99**, 145.
38. X. Chena, Z. Caid, Z. Huang, M. Oyamac, Y. Jiang, X. Chen, *Electrochim. Acta*, 2013, **97**, 398.
39. A. Y. Ziganshina, S. V. Kharlamov, D. E. Korshin, R. K. Mukhitova, E. Kh. Kazakova, Sh. K. Latypov, V. V. Yanilkin, A. I. Konovalov, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 5312.
40. Г. Р. Насыбуллина, В. В. Янилкин, А. Ю. Зиганшина, В. И. Морозов, Э. Д. Султанова, Д. Э. Коршин, Ю. С. Спиридонова, А. С. Балуева, А. А. Карасик, А. И. Коновалов, *Электрохимия*, 2014, **50**, № 2, 158 [*Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*], **50**].
41. А. Ю. Зиганшина, Г. Р. Насыбуллина, В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, Д. Э. Коршин, Ю. С. Спиридонова, Р. Р. Кашапов, М. Грюнер, В. Д. Хабихер, А. А. Карасик, А. И. Коновалов, *Электрохимия*, 2014, **50**, 158 [*Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*], 2014, **50**, 142].
42. Г. Р. Насыбуллина, В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, А. Ю. Зиганшина, Д. Э. Коршин, Ю. С. Спиридонова, А. А. Карасик, А. И. Коновалов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2012, 2274 [G. R. Nasybullina, V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, A. Yu. Ziganshina, D. E. Korshin, Yu. S. Spiridonova, A. A. Karasik, A. I. Konovalov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*], 2012, **61**, 2259].
43. G. R. Nasybullina, V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, D. E. Korshin, A. Y. Ziganshina, A. I. Konovalov, *J. Incl. Phen. and Macrocycl. Chem.*, 2012, **72**, 299.
44. В. В. Янилкин, А. Р. Мустафина, А. С. Степанов, Н. В. Настапова, Г. Р. Насыбуллина, А. Ю. Зиганшина, С. Е. Соловьева, А. И. Коновалов, *Электрохимия*, 2011, **47**, 1160 [*Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*], 2011, **47**, 1082].
45. C. Peinador, E. Roman, K. Abboud, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.*, 1999, 1887.
46. E. Roman, M. Chas, J. M. Quintela, C. Peinador, A. E. Kaifer, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 699.
47. W. J. Plieth, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3166.

Поступила в редакцию 26 февраля 2014;
после доработки — 16 апреля 2014