

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БИЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ – НОВЫЙ ПУТЬ К СМЕШАННО-МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАНОМАТЕРИАЛАМ

*Н.Ю. Козицына, *М.Н. Варгафтик, *С.Е. Нефедов, *И.А. Якушев,
*И.И. Мусеев

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Разработаны оригинальные синтетические подходы к получению биядерных гетерометаллических комплексов палладия, содержащих структурный мотив $[Pd(\mu-OOCR)_4M]$ ($R = Me, t-Bu$; $M = Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Ce(IV), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tm(III), Yb(III)$). Комплексы выделены с количественным выходом в монокристаллическом виде и охарактеризованы физико-химическими методами, в том числе данными рентгеноструктурного анализа. Смешанно-металлические наноматериалы могут быть получены восстановлением синтезированных комплексов.

Гетерометаллические комплексы на основе палладия представляют практический интерес в качестве перспективных исходных соединений для получения смешанно-металлических сплавов [1-3] и катализаторов [4-7].

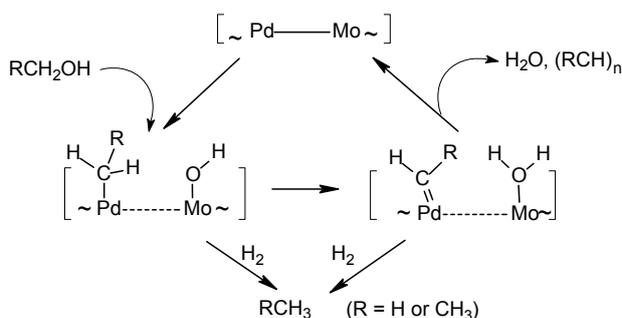
Типичными примерами таких систем являются, например, катализаторы Pd-Co для гидроформилирования алкенов

[5, 6] и топливных элементов [8, 9], а также катализаторы Pd-Cu для селективного окисления олефинов [10-15].

Биметаллические Rh-Pt катализаторы, нанесенные на углеродную нанотрубку, оказались весьма активными в восстановлении муконовой кислоты до адипиновой [16, 17] по реакции:



Основной особенностью биметаллических катализаторов является наличие двух различных по природе металлоцентров. Так, например, при взаимодействии спиртов с комплексом $Na_2\{Pd_4[CrMo(CO)_3]_4\}$, как предполагается, на первой стадии происходит окислительное присоединение спирта по фрагменту -Pd-Mo- [18]:



Вторая стадия включает в себя перенос протона от связанного с атомом палладия алкильного лиганда к координированной на

соседнем атоме молибдена гидроксильной группе с образованием, соответственно, карбеновой частицы и воды. Дальнейшая десорбция воды и димеризация карбеновых фрагментов приводит в случае бензилового спирта к образованию *транс*-стильбена, $2 PhCH_2OH \rightarrow trans-PhCH=CHPh + 2 H_2O$ а в присутствии водорода – алканов.

Существует два основных подхода к приготовлению биметаллических катализаторов:

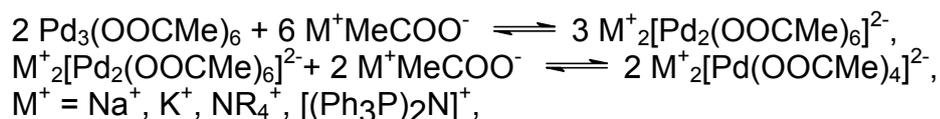
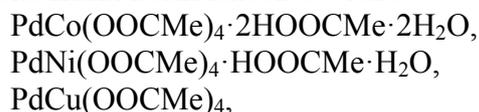
- последовательное нанесение комплексов разных металлов (как правило, простых солей) с их дальнейшим восстановлением на подложке;
- синтез исходного соединения, содержащего два металла, нанесение такого комплекса на носитель и последующее восстановление.

Однако известные способы приготовления биметаллических ката-

лизаторов имеют ряд существенных недостатков: трудоемкость, низкий выход при синтезе исходных соединений, сложность удаления лигандов при восстановлении и, наконец, сегрегация сплава после удаления всех лигандов.

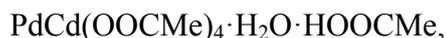
Большинство изученных соединений палладия(II) с переходными металлами содержат галогенидные, гидроксильные и/или органические N- и P-донорные лиганды, присутствие которых существенно осложняет процедуру приготовления полиметаллических катализаторов. Возможными перспективными исходными соединениями могли бы стать гетеро-металлические комплексы палладий(II) – переходный металл с легко удаляемыми лигандами, например, карбоксилатными (ацетат, пивалат и т.п.).

Кембриджский банк структурных данных содержит только две записи для структурно охарактеризованных ацетатных комплексов палладия(II) с пост-переходными металлами – $\text{Pd}_2\text{Cd}_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{HOOCMe})_2$ [19] и $\text{PdTi}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OCOMe})$ [20] и ни одной — для комплексов с переходными металлами. В 60-х г.г. было опубликовано краткое сообщение [21] о синтезе нескольких комплексов состава:



существующие в растворе в виде тесных ионных пар с соответствующими катионами.

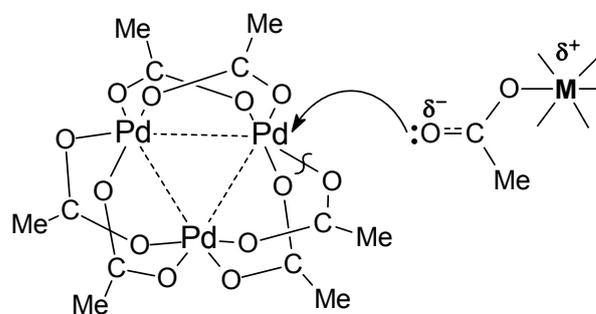
По аналогии с указанными реакциями было предположено, что моноядерные ацетатные комплексы щелочно-земельных и переходных металлов в степени окисления +2, а также редкоземельных металлов в степени окисления +3 могут служить источниками ацетат-анионов, способных осуществлять нуклеофильную атаку на молекулу $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$:



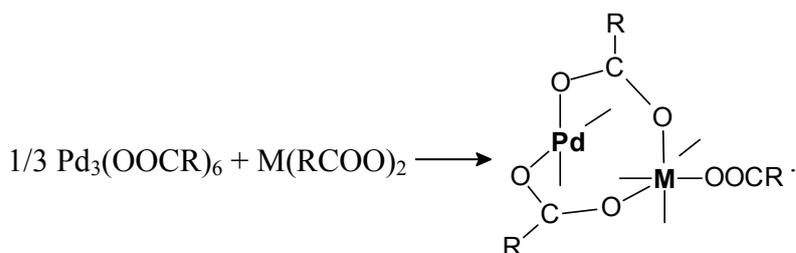
охарактеризованных данными химического анализа и ИК-спектров.

Основная цель настоящей работы – разработка способа синтеза с высоким выходом биядерных гетерометаллических комплексов палладия, установление строения полученных соединений физико-химическими методами, прежде всего, методом рентгеноструктурного анализа, а также исследование особенностей и характера продуктов их восстановления в мягких условиях.

В качестве исходного реагента для получения биядерных гетерометаллических комплексов использовали ацетат палладия(II) $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$. Известно, что он представляет собой весьма стабильный и мало реакционно-способный трехъядерный комплекс, который может расщепляться под действием некоторых нуклеофильных реагентов, например, ацетатов щелочных металлов, катионов NR_4^+ или $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ [22-24]. Возникающие при этом координационные вакансии в плоскоквадратном окружении атомов Pd(II) заполняются дополнительными ацетатными лигандами, образуя биядерные $[\text{Pd}_2(\text{OCOMe})_6]^{2-}$ и моноядерные $[\text{Pd}(\text{OCOMe})_4]^{2-}$ анионные комплексы:



с образованием не только ионных пар, но и ковалентно-связанных гетерометаллических комплексов:



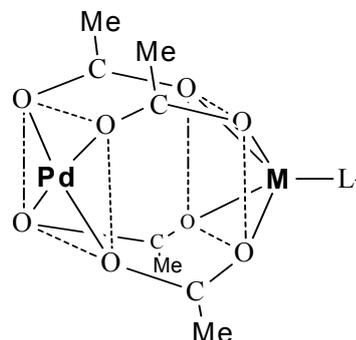
Наши опыты показали, что $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ реагирует с моноядерными ацетатами бария(II), цинка(II), меди(II), никеля(II), кобальта(II), марганца(II), церия(III), неодима(III), самария(III), европия(III), тулия(III), иттербия(III) в уксусной кислоте с образованием биядерных гетерометаллических карбоксилатных комплексов. При использовании других растворителей, таких, как бензол или тетрагидрофуран (ТГФ), биядерные комплексы не образуются, а спирты в ходе реакции частично восстанавливают палладий до металла. В большинстве случаев, за исключением $\text{Cu}(\text{OOCMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нагревание ацетата палладия с ацетатом дополнительного металла в соотношении $\text{Pd}^{\text{II}} : \text{M}^{\text{II,III}}$, равном 1 : 1, при температуре 90 – 110°C в течение 1 – 2 ч приводит к образованию гетерометаллических комплексов в соотношении 1 : 1 с выходом 75 – 95%.

Полученные комплексы выделены в монокристаллическом виде после перекристаллизации из уксусной кислоты, ТГФ или ацетонитрила, молекулы которых либо входят в состав комплексов в виде аксиальных лигандов (H_2O , ТГФ, MeCN , HOOCMe), связанных с атомами дополнительного металла (но легко удаляемых при последующей восстановительной термообработке), либо в виде сольватных молекул (ТГФ, HOOCMe), образующих прочные

водородные связи со структурным фрагментом $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{ML}$. Молекулярная и кристаллическая структура полученных комплексов $\text{Pd}^{\text{II}}\text{—M}^{\text{II,III}}$ определена методом рентгеноструктурного анализа, а состав всего образца полностью совпадает с данными элементного микроанализа.

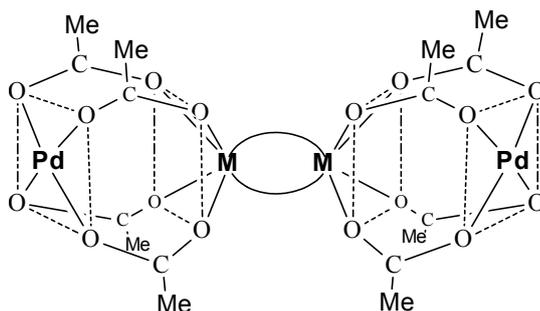
Рентгеноструктурное исследование показало, что все синтезированные гетерометаллические комплексы содержат в качестве структурообразующего блока плоскоквадратный фрагмент $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4]$, при этом получены соединения следующей геометрии:

I) асимметричный «китайский фонарик» с аксиальным лигандом, связанным с атомом дополнительного металла:



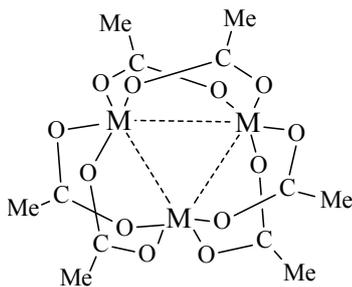
$\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ba}; \text{L} = \text{MeCN}; \text{CH}_3\text{COOH};$

II) два асимметричных «китайских фонарика», связанных между собой или двумя ацетатными мостиками, или двумя водородно-связанными ацетатными мостиками, соединяющими атомы дополнительного металла:



$\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Ce}; \cap = \text{OOCMe}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}; \cap = \text{OC}(\text{Me})\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}.$

III) треугольник из двух атомов Pd и одного атома Cu, изоструктурный комплексу Pd₃(OOCMe)₆:



M = Pd, Cu.

Таким образом, основной структурный мотив – «китайский фонарик» в молекулах I и II типов задается плоско-квадратной геометрией атома Pd(II), формирующего четырехмостиковый фрагмент Pd(OOCMe)₄M, в котором плоскости Pd^{II}O₄ и M^{II-IV}O₄ расположены «лицом к лицу»; в комплексе третьего типа координационные плоскости атомов Pd(II) и Cu(II) повернуты под углом 60° друг к другу.

Для первого типа соединений – атом палладия находится в плоскости четырех атомов кислорода четырех мостиковых ацетатных групп, а атом дополнительного металла немного выходит из плоскости O₄, и его координационная сфера дополнена молекулами ацетонитрила, как в случае никеля и кобальта: PdCo(μ-OOCMe)₄(NCMe)·3MeCN (1a) (рис. 1) [25],

PdCo(μ-OOCMe)₄(NCMe)·0.5MeCN (1b) и PdNi(μ-OOCMe)₄(NCMe)·3MeCN (2) [26].

Расстояния Pd—M (Pd—Co 2.515 Å; Pd—Ni 2.526 Å) существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов металлов и лишь немного превышают сумму ковалентных радиусов этих атомов (Pd—Co 2.44, Pd—Ni 2.43 Å). Сравнительно короткие расстояния Pd—Co и Pd—Ni (рис. 2) могли бы указывать на наличие связи металл—металл, хотя в принципе электронное взаимодействие между атомами Pd(II) (d⁸) и Co(II) (d⁷) или Ni(II) (d⁸) маловероятно.

Похожую геометрию имеет и совсем недавно синтезированный комплекс непереходного металла – бария состава PdBa(μ-OAc)₄(HOAc)₄ (3) (рис. 3). В нем, аналогично комплексам с переходными металлами, присутствует структурный мотив «китайского фонарика». Координационное окружение бария (К.Ч.=8) дополнено четырьмя молекулами уксусной кислоты (Ba—O(конец) 2.78(1) — 2.98(1) Å). Атомы водорода уксусной кислоты образуют короткие контакты (1.64 Å) с атомами кислорода мостиковых карбоксилат-анионов, приводящие к существенному разрыхлению связи Ba—O(мост) (2.73(1) – 2.76(1) Å).

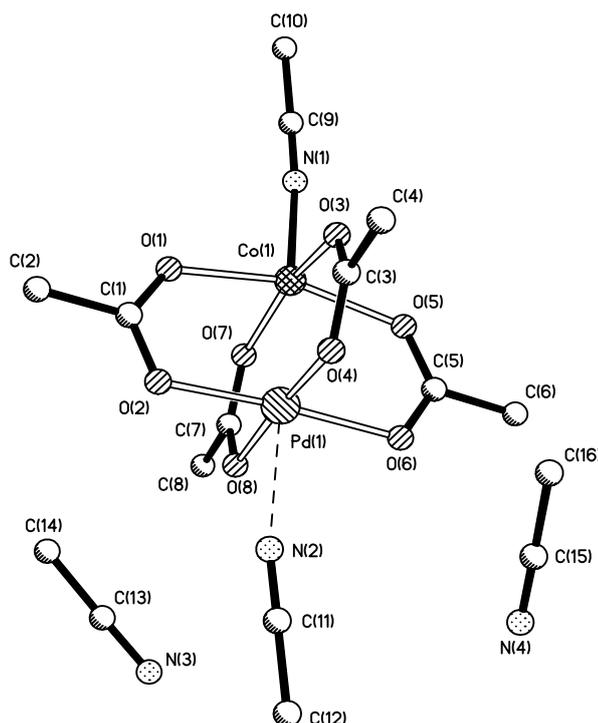


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса PdCo(μ-OOCMe)₄(NCMe)·3 MeCN (1).

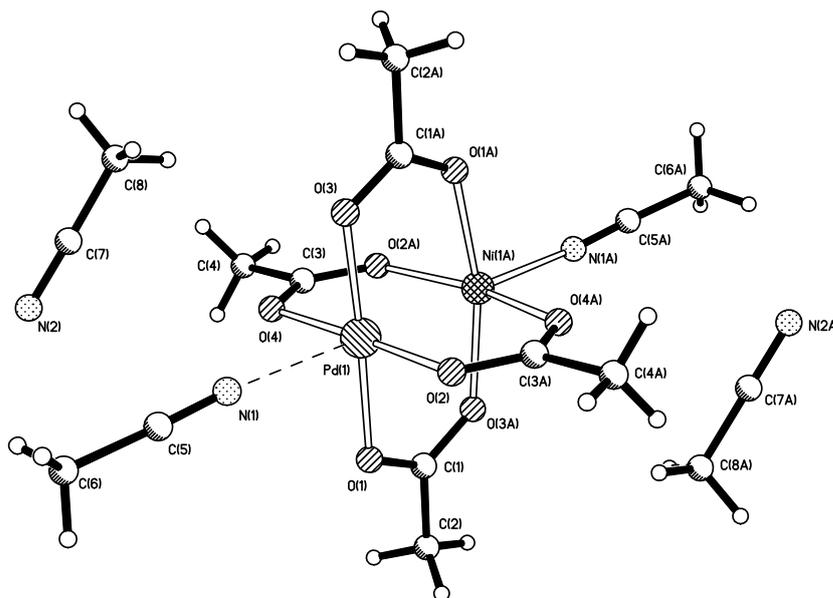


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса $\text{PdNi}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe}) \cdot 3\text{MeCN}$ (2).

К соединениям с геометрией I, по данным РСА, относятся и большинство триметилацетатных биметаллических комплексов переходных и редкоземельных металлов, получаемых при обмене ацетат-

анионов в соответствующих соединениях на пивалат-анионы кипячением в бензольном растворе триметилуксусной кислоты. В монокристаллическом виде охарактеризованы:

- $\text{PdCo}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ (4),
- $\text{PdNi}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ (5),
- $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)_2$ (6),
- $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ (7) (рис. 4),
- $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\eta^2\text{-OOCBu}^t)(\text{HOOCBu}^t)_2$ ($\text{M}=\text{Tm}, \text{Yb}$) (8),
- $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{OOCBu}^t)(\text{HOOCBu}^t)_3$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Eu}$) (9)
- $\text{PdCe}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{OOCBu}^t)_2(\text{HOOCBu}^t)_2$ (10) (рис. 5)

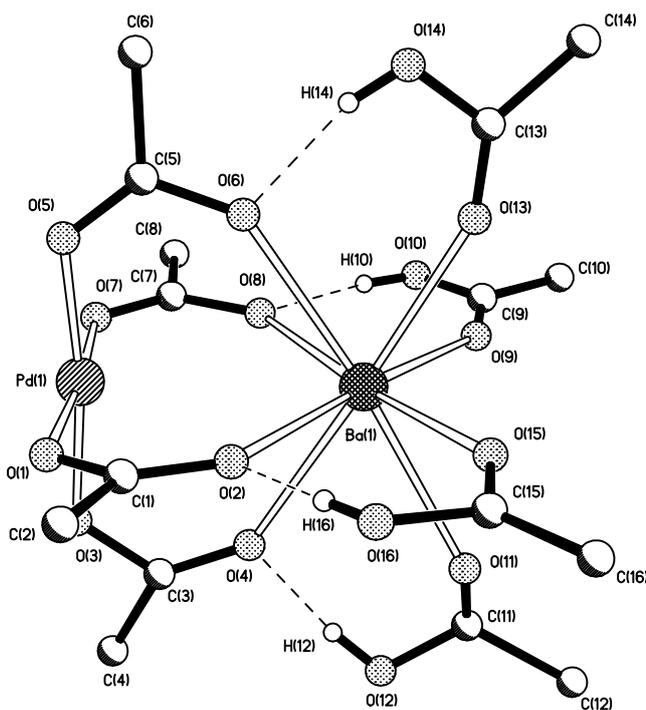


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $\text{PdBa}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$.

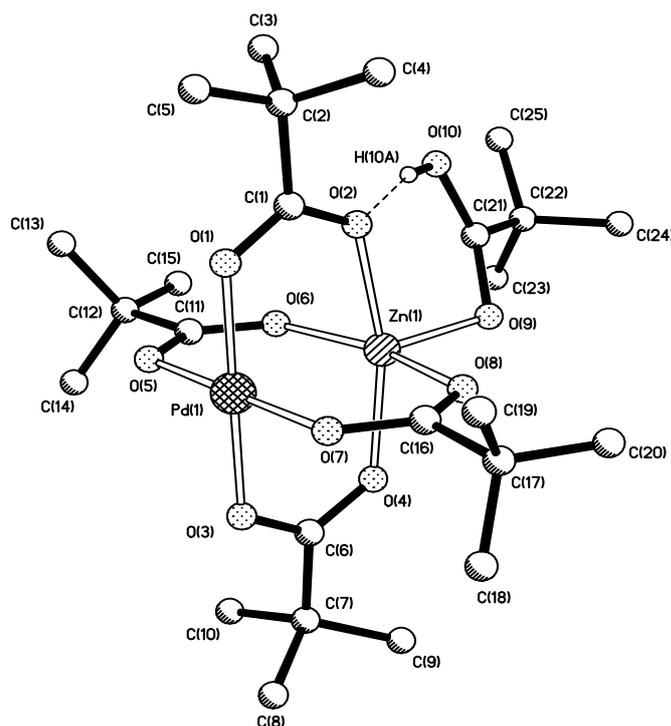
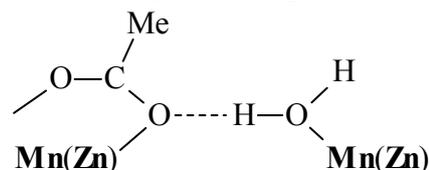


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ (7).

Фрагменты палладий – дополнительный металл в комплексах с геометрией II, PdMn(μ -OOCMe)₄(OH₂)·ТГФ (**11**) [26] и PdZn(μ -OOCMe)₄(OH₂)·ТГФ (**12**) [26] построены аналогично обнаруженным в комплексах **1a,b** и **2** однако в них с дополнительным металлом связан лиганд L = H₂O (вместо MeCN), участвующий в образовании коротких водородных связей с сольватной молекулой ТГФ (H(1w)·O(10) 1.96 и 1.82 Å; O(9)···O(10) 2.653(7) и 2.655(7) Å в **11**, **12**, соответственно) и одним из атомов мостикового

ацетат-аниона второго димера:



(H(2w)—O(6A) 1.86 и 1.78 Å; O(6)···O(9) 2.691(6) и 2.692(6) Å (рис. 6). В результате одна из связей М—О удлинняется по сравнению с остальными (М—O(6) 2.200(3) и 2.135(3) Å в **11**, **12**, соответственно).

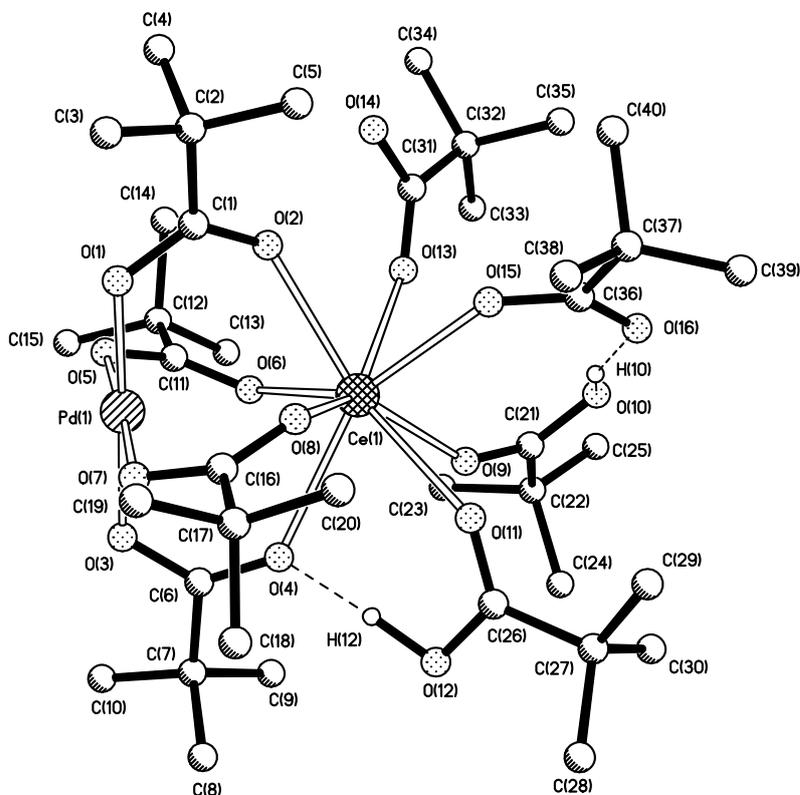
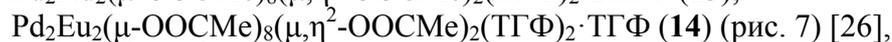
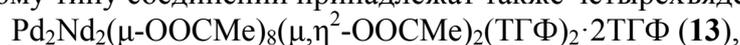


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса PdCe(μ -OOCBu^t)₄(OOCBu^t)₂(HOOCBu^t)₂ (**10**).

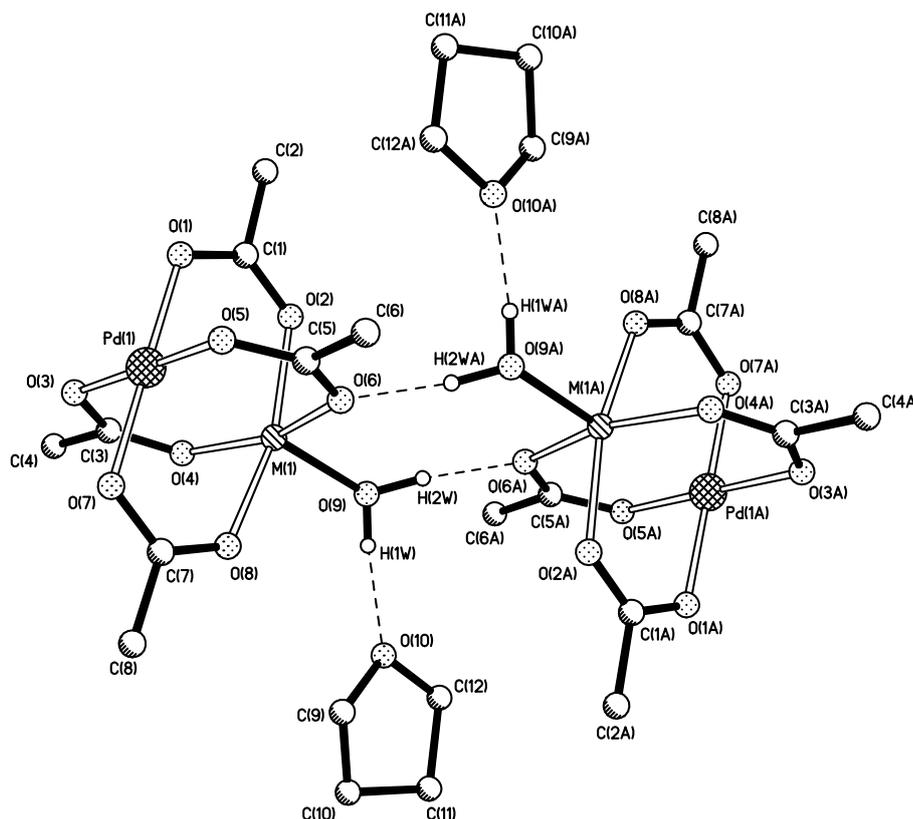
К этому типу соединений принадлежат также четырехъядерные комплексы:



Pd^{II}₂Ce^{IV}₂(μ , η^2 -OOCMe)₂(η^1 -OOCMe)₂(μ -OOCMe)₈(H₂O)₂·2H₂O·2MeCOOH·C₆H₆ (**15**) [26] (рис. 8),



построенные в виде двух биядерных Pd—Nd(Eu, Sm, Tm, Yb, Ce) «китайских фонариков», соединенных между собой двумя μ , η^2 -ацетатными мостиками (например, для **13** Nd···Nd 4.1442(8) и 4.1691(8) Å; Nd—O 2.449(5)—2.557(5) Å; для **14** Eu·Eu 4.0822(9) и 4.0962(9) Å, Eu—O 2.404(7)—2.525(7) Å; для **15** Ce···Ce 4.4691(8), Ce—O 2.432(3) — 2.527(3) Å).

Рис. 6. Структура комплексов **11** и **12** (M = Mn, Zn).

В каждом из биядерных фрагментов межатомные расстояния Pd—M (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb, Ce) существенно меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов соответствующих металлов (например: Pd—Nd 3.2125(9) – 3.2411(10) (**13**), Pd—Eu 3.2026(10) – 3.2170(10) Å (**14**), Pd—Ce 3.4022(9) (**15**) Å) и близки к сумме их ковалентных радиусов (ср. Pd—Nd 2.92, Pd—Eu 3.11 Å, Pd—Ce 2.93 Å, соответственно). Координационное число каждого атома РЗЭ дополнено О-связанной молекулой ТГФ, так что координационное число атомов РЗЭ равно восьми (в предположении об отсутствии прямой связи Pd^{II}—M^{III}).

Комплекс **15** по составу отличается от комплексов Pd—M (M=Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) и содержит не 10, а 12 ацетат-анионов на формульную единицу Pd₂Ce₂, что связано с окислением кислородом воздуха в условиях синтеза исходного комплекса церия(III) до церия(IV), причем концевые ацетатные анионы связаны с атомами церия по η¹-типу (рис. 8), дополняя их координационное число до девяти.

Соединения с геометрией **III** обнаружены в комплексах Pd₂Cu(μ-OOCMe)₆ (**16**) [26] и

Pd₂Cu(μ-OOCBu^t)₆ (**17**). Реакция между ацетатами Pd(II) и Cu(II) заметно отличается от реакций получения других биметаллических комплексов, что, по-видимому, определяется склонностью иона Cu(II) образовывать плоско-квадратные комплексы в присутствии лигандов сильного поля. Вероятно, в системе палладий(II) – медь(II) при соотношении Pd:Cu, равном 1:1, образуется несколько термодинамически неустойчивых соединений, находящихся в равновесии в растворе, а при охлаждении кристаллизуется только трехъядерный комплекс **16**. Максимальный выход **16** достигается при исходном соотношении ацетатов Pd:Cu, равном 2:1, и кристаллизации из бензола. При этом образуются пригодные для рентгеноструктурного исследования желто-зеленые кристаллы комплекса Pd₂Cu(μ-OOCMe)₆ (**16**), в отличие от оранжевых монокристаллов исходного Pd₃(μ-OOCMe)₆.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что строение комплекса **16** близко к структуре трехъядерных карбоксилатов Pd₃ (рис. 9) [28-30].

Положения атомов Pd и Cu в молекуле **16** разупорядочены по трем позициям в вершинах треугольника Pd₂Cu. Атомы палладия(II) и меди(II) имеют практически одинаковое плоско-квадратное окружение

с почти равными межатомными расстояниями Pd–O и Cu–O (1.938(4) – 1.959(4) Å) и углами O–Pd(Cu)–O (84.7(5) – 92.5(3) °). Комплекс **17** получен реакцией **16** с пивалиновой кислотой в кипящем бензоле.

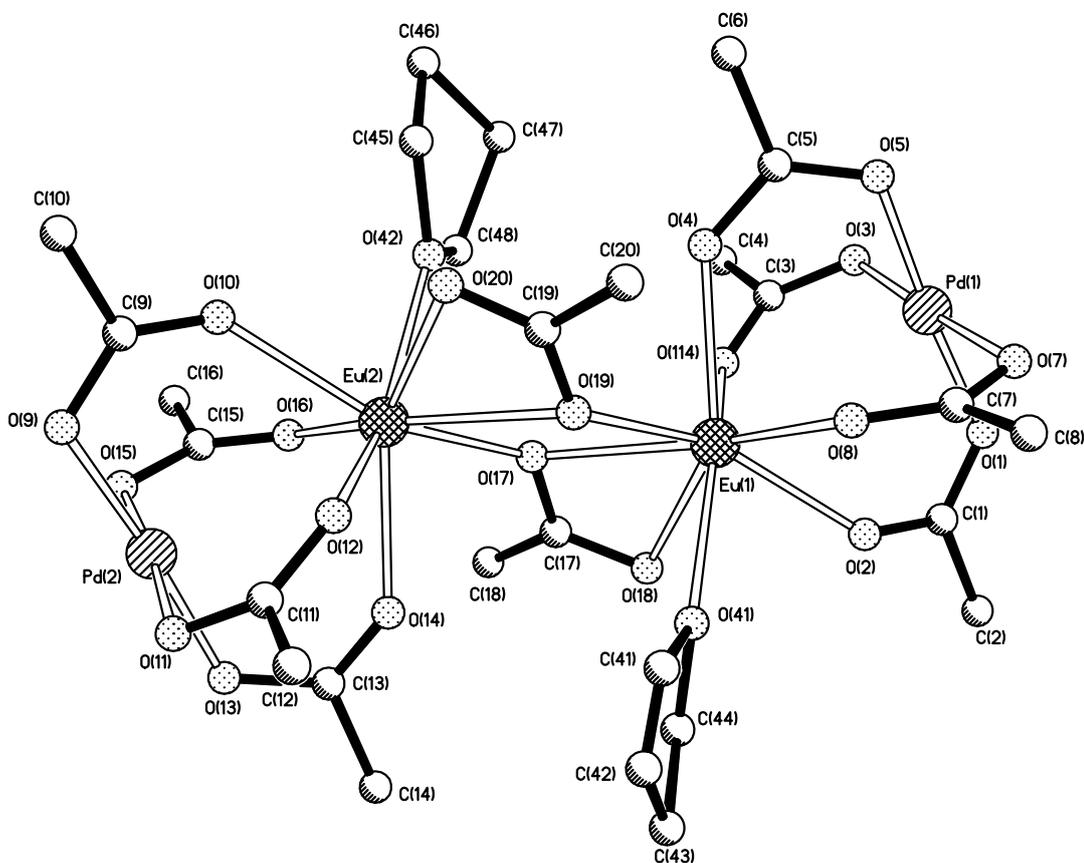
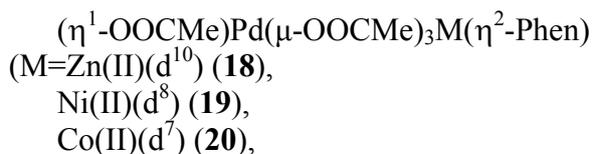


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса Pd₂Eu₂(μ-OOCMe)₈(μ,η²-OOCMe)₂(THF)₂ (**14**).

Изучены реакции полученных биметаллических комплексов 3d – переходных металлов с *o*-фенантролином (Phen). Оказалось, что характер образующихся в них продуктов определяется природой переходного металла и заместителя R в карбоксилатном мостике. Так, взаимодействие Phen с Pd(μ-OOCMe)M в смеси MeCN/ТГФ при комнатной температуре приводит к образованию комплексов



в которых вместо ожидаемого разрушения комплекса, связанного с присоединением сильного бидентатного N-донорного лиганда, сохраняется биметаллический

фрагмент Pd-M. По данным РСА, в **18-20** атомы металлов, соединенные тремя мостиковыми ацетат-анионами, находятся на коротких расстояниях длиной 2.7004(9) (**18**), 2.6021(7) (**19**), 2.6952(9) (**20**) Å. При этом атом Pd(II) остается плоско-квадратным за счет атома кислорода концевой ацетат-аниона, а атом дополнительного металла имеет тригонально-бипирамидальное окружение, дополненное, помимо трех атомов кислорода мостиковых анионов, двумя атомами азота координированной молекулы фенантролина. При переходе к более электронодефицитному комплексу, содержащему марганец(II) (d⁵), в аналогичных условиях реакция приводит к возникновению комплекса Pd(μ-OOCMe)₄Mn(η²-Phen)(**22**), в котором центральный четырех-мостиковый мотив «китайского фонарика» сохраняется (Pd-Mn 2.8425(5) Å).

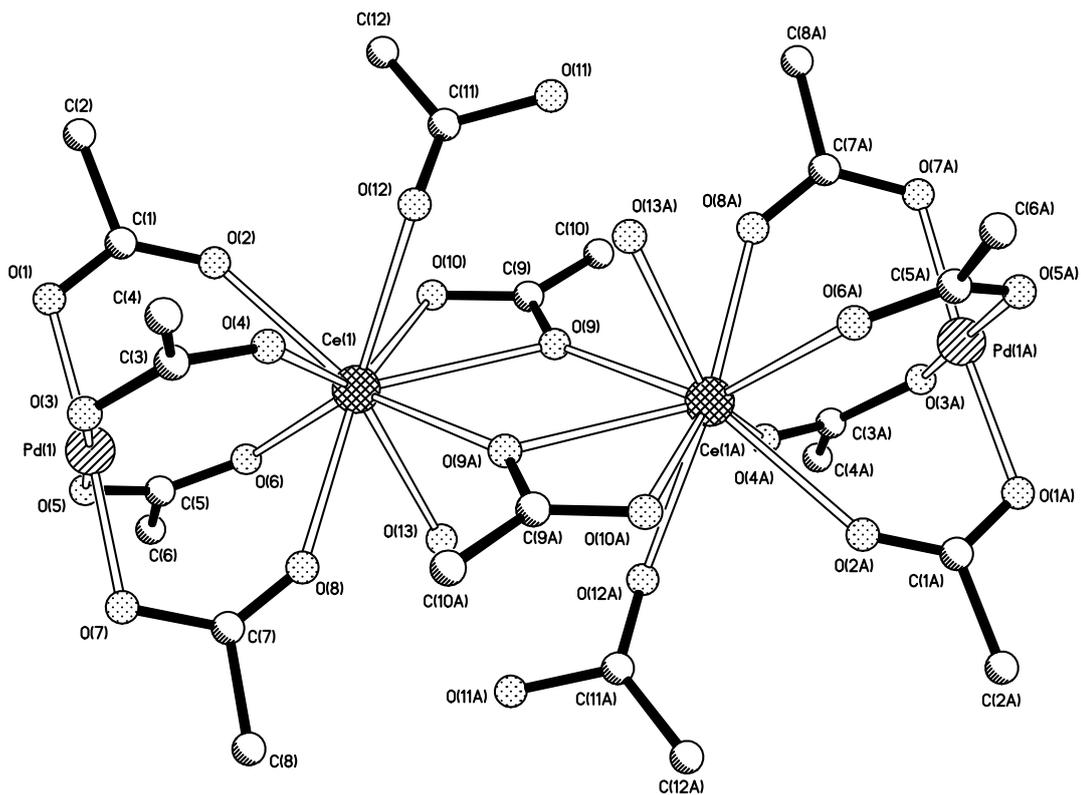


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\eta^1\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCOOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (15).

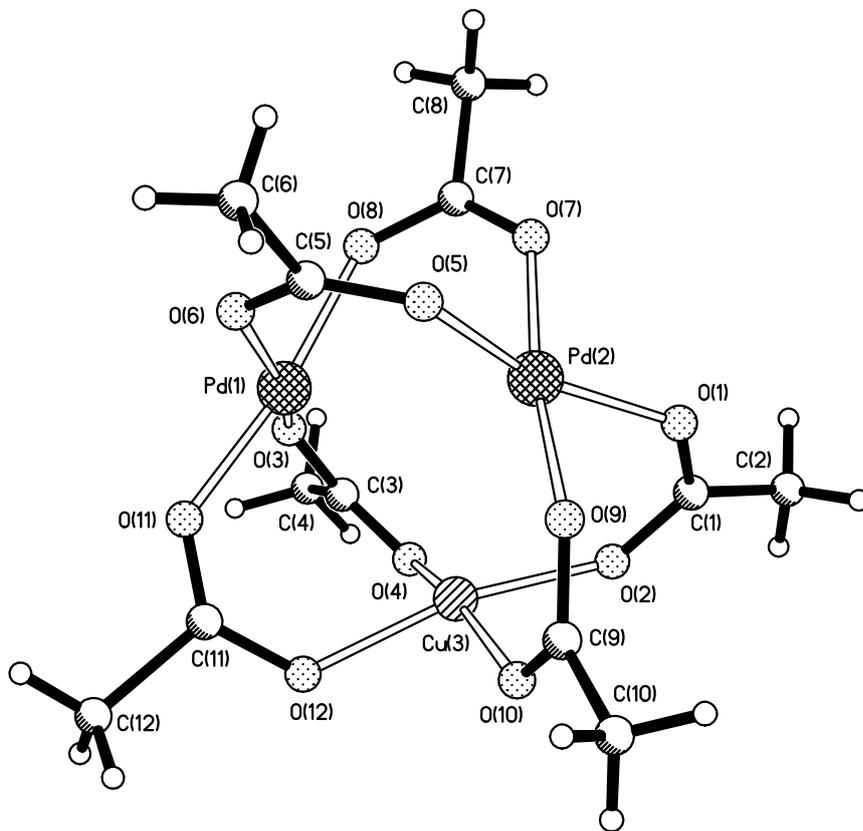


Рис. 9. Молекулярная структура комплекса $\text{Pd}_2\text{Cu}(\mu\text{-OOCMe})_6$ (16).

И, наконец, центральный четырех-мостиковый мотив «китайского фонарика» сохраняется при изменении природы заместителя мостикового лиганда в комплексе $\text{Pd}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{Co}(\eta^2\text{-Phen})(\mathbf{23})$ (Pd-Co 2.7983(9) Å), полученном в аналогичных условиях.

Образование соединений **18-23** позволяет надеяться на их возможное использование при получении гетерометаллических гигантских кластеров при восстановлении по аналогии с фенантролинсодержащим гигантским кластером палладия, показавшим необычную каталитическую активность [31].

Можно ожидать, что смешанно-металлические соединения будут образовываться при восстановлении синтезированных биядерных гетерометаллических молекулярных комплексов:

водородом в твердой фазе и в растворах (методами «мокрой химии»);

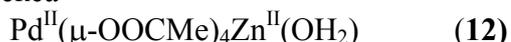
металлоорганическими и органическими реагентами (бутиллитий, реактивы Гриньяра, олефины и т.п.);

комплексами переходных металлов в низких степенях окисления (карбонилы металлов, ценовые комплексы и т.п.).

Наноразмерные биметаллические кластеры переходных металлов представляют значительный интерес для их возможного использования в качестве перспективных катализаторов. Так, сплав PdZn, полученный при температуре 400-600°C [32, 33], проявляет высокую каталитическую активность в паровой конверсии метанола



Исследованы особенности термического разложения гетеро-металлических комплексов **1-17** в температурном интервале 22 – 600°C в токе гелия, аргона, водорода и воздуха [34]. В частности, для комплекса



методами ДТА-ТГ исследован процесс термолитиза в контролируемой атмосфере (Ar, He, H₂). Методами РФА, XANES, EXAFS и элементного анализа установлено, что комплекс **12** легко восстанавливается в мягких условиях

(150–250°C, 5–10 % H₂/He) как в кристаллическом виде, так и в нанесенном на подложку виде (мезопористый пироуглеродный носитель Сибунит) с образованием наночастиц PdZn состава 1:1 размером 25±5 нм из кристаллического комплекса **12** и ~2 нм – из нанесенного комплекса **12**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан новый синтетический подход к получению биядерных гетерометаллических комплексов палладия(II), содержащих структурный мотив $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCR})_4\text{M}]$ (R = Me, t-Bu; M = Ba(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Nd(II), Sm(III), Eu(III), Tm(III), Yb(III), Ce(IV)). Комплексы выделены с количественным выходом в монокристаллическом виде и охарактеризованы физико-химическими методами, в том числе данными рентгеноструктурного анализа.

Обнаружено, что в реакциях биядерных гетерометаллических комплексов Pd-3d-металл с *o*-фенантролином структурный мотив $[\text{Pd}(\text{OOCR})_4\text{M}]$ сохраняется, однако число мостиковых карбоксилатных лигандов зависит от природы дополнительного металла и природы заместителя R в анионе.

Показано, что восстановление комплекса $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$ водородом в мягких условиях (150°C, 0.1–1 атм. H₂) приводит к образованию наночастиц Pd-Zn (1:1) с размером 2–25 нм (данные РФА, EXAFS, электронной микрофотографии (HREM) и методом ионизационно связанной плазмы (ICP)).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности развиваемого подхода к синтезу смешанно-металлических наноматериалов, включающих в себя широкий набор различных по природе металлов, что позволяет ожидать для этих объектов необычных магнитных, оптических, электрофизических и др. физических свойств. Как исходные гетерометаллические комплексы, так и получаемые из них нанокластеры – продукты их восстановления открывают

перспективу создания новых катализаторов для органического синтеза. 32578, 06-03-08173), Фонда Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ России, грант НШ-4959.2006.3) и Президиума Российской академии наук (программа «Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов»).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 05-03-32983, 05-03-32683, 06-03-

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kioussis, N. Gigant – magnetic clusters and susceptibility enhancement in Pd – Ni alloys. / N. Kioussis, J.W. Garland // Phys. rev. lett. – 1991. – Vol. 67. – P. 366.
2. Bryden, K.J. Thermal stability and hydrogen absorption characteristics of palladium – yttrium nanoalloys / K.J. Bryden, J.Y. Ying // Acta materialia. – 1996. – Vol. 44. – P. 3847.
3. (a) Okamoto, H. Pd – Sm (Palladium – Samarium) / H.Okamoto // J. phase equilibria. – 2001. – Vol. 22. – P. 364; (b) Sobal, N.S. Core–Shell Pd/Co Nanocrystals / N.S. Sobal N.S., M. Giersig // Austral. J. chem. – 2005. – Vol. 58. – P. 307.
4. Sinfelt, J.H. Bimetallic Catalysts. Discoveries, concepts and applications / J.H. Sinfelt – New York : Wiley, 1983. – 463 p.
5. Zamaraev, K.I. Chemical physics and catalysis / K.I. Zamaraev // Pure & appl. chem. – 1997. – Vol. 69. – P. 865.
6. Preparation and Characterization of a Model Bimetallic Catalyst: Co – Pd Nanoparticles Supported on Al₂O₃ / M. Heemeier [et al] // Angew. chem. int. ed. Engl. – 2002. – Vol. 41. – P. 4073.
7. Fernandez, J.L. Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M – Co (M: Pd, Ag, Au) / J.L. Fernandez, D.A. Walsh, A.J. Bard. // J. am. chem. soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 357.
8. Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell / O. Savadogo [et al] // J. New mat. electrochem. Systems. – 2004. – Vol. 7. – P. 77.
9. Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall – Verbindungen Das Consortium – Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd / J. Smidt [et al] // Angew. chem. – 1959. – Vol. 71. – P. 176.
10. Моисеев, И.И. Реакции окисления олефинов / И.И. Моисеев, М.Н. Варгафтик., Я.К. Сыркин // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 130. – С. 820; О механизме реакции солей палладия с олефинами в гидроксилсодержащих растворителях // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 133. – С. 377.
11. Моисеев, И.И. Комплексы в жидкофазном окислении олефинов / И.И. Моисеев. – М. : Наука, 1970. – 150 с.
12. Maitlis, P.M. The Organic Chemistry of Palladium / P.M. Maitlis. – New York : Academic Press, 1971. – 197 p.
13. Henry, P.M. // Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons. – Dordrecht, 1980. – P. 41.
14. Jira R. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. eds. Cornils B. and Herrmann W. A. – Weinheim, Wiley – VCH, 2002, V.1, P.386
15. Bimetallic nanocatalysts for the conversion of muconic acid to adipic acid / J.M. Thomas [et al] // Chem. commun. – 2003. – P. 1126.
16. Thomas, J.M. Designing catalysts clean technology, green chemistry, and sustainable development / J.M. Thomas, R. Raja // Annual review of materials research. – 2005. – Vol. 35 – P. 315.
17. Moiseev, I.I. Palladium Clusters: Stoichiometric and Catalytic Reactions / I.I. Moiseev, T.A. Stromnova, M.N. Vargaftik // J. mol. catal. – 1994. – Vol. 86. – P. 71.

18. The Origin of the Positive Effect of Cadmium Acetate on the Action of Supported Palladium Catalysts / S. Adam [et al] // Chem. eur. j. – 1998. – Vol. 4. – P. 1458.
19. Palladium – thallium interactions in dinuclear complexes with structural components that place the two metal centers in close proximity / A.L. Balch [et al] // Inorg. chim. acta. – 1993. – Vol. 212. – P. 149.
20. Brandon, R.W. Heteronuclear acetate – bridged complexes; reaction of palladium (II) acetate with bivalent metal acetates / R.W. Brandon, D.V. Claridge // Chem. commun. – 1968. – P.677.
21. Pandey, R.J. Equilibria between palladium (II) acetate and olefins in acetic acid containing sodium acetate / R.J. Pandey, P.M. Henry // Canad. J. chem. – 1975. – Vol. 53. – P. 1833.
22. Kozitsyna, N.Yu. Vinylic, allylic and homoallylic oxidations of alkenes via π – and σ – organopalladium complexes / N.Yu. Kozitsyna, M.N. Vargaftik and I.I. Moiseev // J. organometal. chem. – 2000. – Vol. 593 – 594. – P. 274.
23. Oxidative esterification of alkenes via π – and σ – organopalladium complexes: new pathways for the reaction / N.Yu. Kozitsyna [et al] // J. Organometal. chem. – 2001. – Vol. 636. – P. 69.
24. Первый кристаллический карбоксилатный комплекс палладия(II) с двухвалентным 3d – металлом PdCo(μ – OOCMe)₄(NCMe): синтез и строение / Н.Ю. Козицына [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2005. – № 9. – С. 2149.
25. Heterodimetallic Pd^{II} – based Carboxylate – Bridged Complexes: Synthesis and Structure of Single – Crystalline Pd^{II}—M (M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Nd^{III}, Eu^{III}, Ce^{IV}) acetates / N.Yu. Kozitsyna [et al] // Inorg. chim. acta. – 2006. – Vol. 359. – P. 2072.
26. The first heterodimetallic palladium—rare – earth metal complex Pd^{II}₂Sm^{III}₂(μ , η^2 – OOCMe)₂(μ – OOCMe)₈L₂ (L=OH₂, THF): synthesis and crystal structure / N.Yu. Kozitsyna [et al] // Mendeleev Commun. – 2005. – Vol. 15. – P. 223.
27. Skapski, A.C. The structure of water solvate trinuclear palladium (II) acetate / A.C. Skapski and M.L. Smart // J. Chem. soc. d. – 1970. – P. – 658.
28. Cotton, F.A. The structure of trinuclear palladium (II) acetate as crystallized from benzene / F.A Cotton., S. Han S. // Revue de chimie mineral. – 1983. – Vol. 20. – P. 496; – 1985. – Vol. 22. – P. 277.
29. Синтез и реакционная способность комплексов палладия с хиральными ацидолигандами. Кристаллическая структура гексакис – [S(+)-2 – метил – бутирато]трипалладия (II) / Н.Ю. Козицына [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1999. – Т. 44. – С. 1823.
30. Giant palladium clusters as catalysts of oxidative reactions of olefins and alcohols / M.N. Vargaftik [et al] // J. mol. catal. – 1989. – Vol. 53. – P. 315.
31. Karim, A. The role of PdZn alloy formation and particle size on selectivity for steam reforming of methanol / A. Karim, T. Conant, A. Datye // J. catal. – 2006. – Vol. 243. – P. 420.
32. Growth and structural stability of well – ordered PdZn alloy nanoparticles / S. Penner [et al] // J. catal. – 2006. – Vol. 241. – P. 14.
33. An easy way to an easy way to Pd – Zn nanoalloy with defined composition from a heterobimetallic Pd(μ – OOCMe)₄Zn(OH₂) complex as evidenced by XAFS and XRD / O.P. Tkachenko [et al] // Catal. lett. – 2007. – Vol. 112. – P. 155.