

## Наночастицы палладия

С. П. Губин

*СЕРГЕЙ ПАВЛОВИЧ ГУБИН — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии наноматериалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Область научных интересов: химия наночастиц, наноматериалы, нанoeлектроника*

119991 Москва, Ленинский просп., 31, ИОНХ РАН, тел.(495) 954-71-36, факс(495) 954-12-79,  
E-mail gubin@igic.ras.ru

### Введение

Координационная и металлоорганическая химия палладия на протяжении нескольких последних десятилетий развивалась весьма бурно [1]. В итоге стало ясно, что соединения Pd по обилию химических реакций с их участием ничуть не хуже классических соединений магния, ртути и др. [2] в качестве промежуточных соединений для разнообразных органических синтезов. Дисперсный палладий в виде палладиевой черни и «коллоидного» палладия известны давно [3], но о строении и свойствах образующих их частиц было известно немного.

В последние годы возник неослабевающий интерес к нанобъектам во всем их многообразии: от фуллеренов, нанотрубок, наночастиц, нанопроводов до квантовых точек. Вызвано это тем, что уменьшение частиц до нанометровых размеров приводит к проявлению в них так называемых «квантовых размерных эффектов», когда размеры исследуемых объектов сравнимы с длиной де-Бройлевской волны электронов, фононов и экситонов. В сфероидальных наночастицах имеет место квантование уровней, что позволяет говорить, в зависимости от состава наночастиц, об образовании «квантовых точек», «квантовых кристаллитов» и других уникальных нанобъектов. В последние годы издается огромное число книг и обзоров по химии и физике наночастиц различного состава; есть среди них и обзор, посвященный химии наночастиц Pd [4].

### Молекулярные кластеры — предшественники наночастиц; граница между металлосодержащими молекулами и наночастицами

В 80-е годы XX столетия, когда интенсивно развивалась химия молекулярных кластеров, шло негласное соревнование между химиками-синтетиками — кто получит самую большую кластерную молекулу; для палладия — это Pd<sub>10</sub> [5, 6], Pd<sub>23</sub> [7], Pd<sub>38</sub> [8], и, наконец, Pd<sub>561</sub> [9]. Позднее этот ряд был дополнен структурно охарактеризованными карбонилфосфиновыми кластерами с остовом в 29, 30, 34, 35, 39, 54, 59, 69 и 145 атомов Pd; в 2005 году к ним добавились структуры еще двух карбонилфосфиновых кластеров — Pd<sub>52</sub>(CO)<sub>36</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>14</sub> и Pd<sub>56</sub>(CO)<sub>45</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>16</sub> [10]. Но по мере накопления фактического материала становилось ясно, что эти объекты уже не вполне «молекулы», а имеют отдельные характеристики, свойственные «частицам». Вот как это различие сформулировано в работе [11]: «В действительности гигантский кластер «Pd<sub>561</sub>» — не индивидуальное вещество строго опреде-

ленного состава, а набор близких по составу и строению частиц; т.е. имеет место распределение ... по размеру». Именно наличие распределения по размерам является признаком, отличающим наночастицы от металлосодержащих кластерных молекул. Для кластерных молекул (в особенности — небольших) присоединение (или отрыв) дополнительного атома металла вызывает значительные энергетические изменения:

$$\Delta E_{\text{кл}} = EM_{n+1} - EM_n \gg kT$$

Сосуществование молекул с остовами M<sub>n</sub> и M<sub>n+1</sub> в одном и том же лигандном окружении и среде невозможно: молекула с остовом M<sub>n+1</sub> либо распадается, либо трансформируется в кластер иного состава и строения. Для наночастиц

$$\Delta E_{\text{нч}} = EM_{n+1} - EM_n < kT$$

и добавление (или отрыв) одного или нескольких атомов металлов к наночастице, уже имеющей 100—1000 атомов, не вызывает существенных изменений ее энергетического состояния. Такие частицы сосуществуют в растворе и в твердой фазе, и именно этим обусловлено характерное для каждого типа наночастиц распределение по размерам. Возможен также вариант промежуточный:

$$\Delta E_{\text{кл}} = EM_{n+1} - EM_n \approx kT$$

В этом случае одновременное сосуществование кластеров с нуклеарностью, различающейся на несколько единиц, обусловлено кинетическими факторами, и определяется лигандами, покрывающими поверхность металлического остова. Двадцатипятилетние усилия по выделению все новых и новых кластеров, часто с близкой нуклеарностью, в системе Pd-CO-PR<sub>3</sub> показывают, что в этой энергетической области выделение кристаллических образцов всецело зависит от искусства химика-синтетика [12]. Характерно, что структуры металлических ядер таких кластеров с одними и теми же лигандами, полученными в одних и тех же условиях, представляют очень разные типы упаковок атомов металлов: икосаэдр, центрированный кубооктаэдр или антикубооктаэдр, кубическую плотную упаковку или смешанную кубическую и гексагональные плотные упаковки и т.д. [10]. Все это говорит о том, что их взаимные переходы не требуют больших затрат энергии. Таким образом, существует переходная область, в которой объекты исследования одновременно обладают рядом свойств крупных молекул и мелких наночастиц.

### Методы получения наночастиц палладия

В отличие от других металлов, наночастицы палладия редко получают непосредственно из металла путем диспергирования. Для этого преимущественно используются так называемые «химические» методы получения — по существу, разновидности процесса восстановления солей Pd. В качестве исходных соединений, как правило, используют PdCl<sub>2</sub>, а также ацетат или ацетилацетонат Pd. В качестве восстановителей для получения наночастиц Pd чаще всего применяют водород; среди других восстановителей следует упомянуть гидразин, спирты (этанол, этиленгликоль и другие полиолы), формальдегид, лимонную кислоту. Винная кислота и ее соли — слабые восстановители, медленно восстанавливающие ионы Pd; преимущества такого восстановителя — в возможности тонко регулировать размеры и состав образующихся наночастиц Pd [13]. И наоборот, NaBH<sub>4</sub> слишком сильный восстановитель, позволяющий быстро получать очень мелкие наночастицы. Кинетика восстановления ионов Pd<sup>2+</sup>, стабилизированных в толуоле тетраалкиламмоний бромидом, изучена в работе [14] специально разработанным спектральным методом. Показано, что исчезновение поглощения иона металла после добавления восстановителя (NaBH<sub>4</sub>) происходит быстро (почти мгновенно), в то время как кластерообразование, сопровождающееся нарастанием поглощения наночастицы, составляет 20—30 мин. Наночастицы в данном случае имеют размер порядка 2 нм и состоят из ~250 атомов Pd; ясно, такой процесс не может происходить мгновенно. Для солей Pd восстановителем может служить Si—H-связь; так, при взаимодействии PdX<sub>2</sub> (X = Cl, OAc, OCOCF<sub>3</sub>) с алкилсиланами (R<sub>3</sub>SiH, R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) образуется золь наночастиц (1,5—2,5 нм), которые селективно катализируют кросс-сочетание силанов с фенол- и винилтиоэфирами с образованием тиосиланов [15]. Имеется ряд работ, в которых описаны методики получения наночастиц Pd [16—20]. Позднее предпринимались усилия по разработке методов получения частиц с узким распределением по размерам или даже монодисперсных. Так, в работе [21] при термоллизе Pd-TOP (TOP — триоктилфосфин) комплексов, меняя концентрацию TOP, удалось получить наночастицы Pd диаметром 3,5; 5 и 7 нм с распределением, близким к монодисперсному.

Основное применение наночастиц Pd сегодня — в качестве катализаторов в разнообразных каталитических процессах. Для этого наночастицы должны иметь узкое распределение по размерам и не агрегировать. В то же время, синтез наночастиц Pd обычно проводят в растворах, поэтому после образования наночастиц их тотчас необходимо стабилизировать, чтобы предотвратить агрегацию; для этого в водной фазе обычно используют водорастворимые полимеры, сурфактанты, четвертичные аммониевые соли, полиоксоанионы и т.п. В ряде работ наночастицы Pd были получены в присутствии сурфактантов [22] или через термическое разложение комплексов Pd с сурфактантами [23], а также с использованием координирующих лигандов [24]. При восстановлении солей в смеси сурфактантов авторам работы [25] удалось получить нанотрубки Pd с внешним диаметром 6—7 нм. Синтез наночастиц Pd, покрытых тиольными лигандами, можно осуществлять

по той же методике, что и для наночастиц Au [26, 27]. Наночастицы Pd в каолините и других слоистых минералах получены в работах [28—33]. Наночастицы Pd, образующиеся *in situ* из ацетата палладия, являются активными катализаторами этерификации полигидроксилов карбоновыми кислотами [34].

Для получения наночастиц Pd, растворимых в органических растворителях, применяют специфические лиганды с длинными углеводородными цепями. Показано, что ионные жидкости также являются удобной средой для синтеза, стабилизации и каталитического использования наночастиц Pd [35]. Растворимые полимеры (или олигомеры) с гетероатомами и(или) функциональными группами часто используются в качестве стабилизирующих лигандов. Весьма популярны в качестве лигандов дендримеры различного состава; в работах [36, 37] получены наночастицы Pd (1,6—2,0 нм) с использованием поли(амидоамин) дендримера (PAMAM) в качестве лиганда для создания материалов с заданными физическими характеристиками [38—49].

Развитие этих работ идет в сторону усложнения структуры дендримеров, координирующих наночастицы; в работе [50] PAMAM с периферийными тиофеновыми группами использовали для стабилизации наночастиц Pd. Полимерные матрицы служат основой для приготовления пленок с равномерным распределением наночастиц, создания катализаторов, проводящих материалов и т.п. Получены пленки диблоксополимеров различного состава, содержащие наночастицы Pd [51]. Наночастицы Pd, синтезированные в ленточном слое, образованном амфифильным поликатионом (алкилированный поли-4-винилпиридин с 16% и 20% цетилпиридиниевых групп) были организованы в цепочечные структуры [52], обусловленные, по-видимому, взаимодействием линейных молекул поликатиона с молекулами предшественника (PdAc<sub>2</sub>) и наночастиц Pd на различных этапах ее формирования в монослое.

### Применение ультразвука для синтеза наночастиц

Использование ультразвука для синтеза наночастиц основано на уникальных свойствах акустической кавитации. Коллапс пузырьков в жидкости приводит к выделению огромной энергии в малом объеме. Высокая локальная температура и давление в комбинации с чрезвычайно быстрым охлаждением представляют уникальные возможности для проведения химических реакций в локальных экстремальных условиях, в то время как вся система находится в обычных условиях при комнатной температуре. Этот метод оказался эффективным для синтеза наночастиц Pd; для этого растворы солей Pd в воде или полиолах обрабатывают ультразвуком [53—56]. Иногда это делают в присутствии потенциального лиганда; так в работе [57] раствор нитрата Pd в этиленгликоле обрабатывают ультразвуком (50 кГц, 180 мин) в присутствии поливинилпирролидона; последний играет роль стабилизатора образующихся наночастиц. В результате получают дисперсию наночастиц Pd (2,5—5,5 нм), устойчивую длительное время. Использование аминного комплекса [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> в пропиловом спирте приводит после ультразвукового облучения (120 мин) к получению наночастиц Pd (5 нм) с узким распределением

ем по размерам; частицы устойчивы длительное время без каких-либо стабилизаторов [58].

### Особые типы наночастиц Pd

Форма наночастиц является решающей при создании материалов, свойства которых в большинстве случаев анизотропны и зависят от направления приложения внешних воздействий. Управление формой синтезируемых наночастиц невозможно без понимания того, что происходит на начальных этапах зарождения новой фазы в каждом из используемых методов синтеза.

Показано, что форму и размеры растущих наночастиц Pd можно контролировать с использованием РНК в качестве специфического лиганда [59]. Оказалось, что можно менять форму уже полученных наночастиц. Полые нанокубики Pd получены в [60] при длительной окислительной коррозии первоначально образующихся наночастиц кубической формы. В дальнейшем те же авторы освоили получение наночастиц Pd в виде пластинок треугольной или шестиугольной формы [61]. Крупные (80—400 нм) полые сферы Pd описаны в [62]. При совместном испарении в дуговом разряде графита и PdO на стенках образуются полые углеродные «червяки» диаметром 20—50 нм и длиной до нескольких сотен нм; в их головных частях содержатся наночастицы Pd; автор считает полученные им капсулированные наночастицы Pd весьма перспективными устойчивыми катализаторами [63]. Нанотрубки Pd длиной несколько десятков микрон и толщиной стенок около 10 нм получены в [64] при восстановлении ацетата Pd внутри пористой  $Al_2O_3$  и последующего многочасового прогревания и удаления темплата.

### Биметаллические наночастицы

Биметаллические наночастицы могут иметь различные типы структур: от твердых растворов до более сложных образований типа «кластер в кластере», слоистых структур и, наконец, частиц типа ядро—оболочка разного состава (*core/shell*).

При восстановлении солей Pd в смеси с солями других металлов происходит образование наночастиц смешанного состава  $[PdM]_n$ ; Pd/Ni [65] и Pd/Au [66]. Чаще всего бывает, что скорости восстановления ионов металлов существенно различны, тогда ядро более легко восстанавливаемого металла служит «затравкой» для кристаллизации на его поверхности второго металла и образуются *core/shell* наночастицы. При одновременном восстановлении с близкими скоростями, что встречается достаточно редко, образующаяся наночастица  $[PdM]_n$  может иметь структуру твердого раствора одного металла в другом. Такой пример подробно изучен в работе [67]; смесь солей  $Pd(acac)_2$  и  $Cu(acac)_2$  в ТГФ восстанавливалась раствором NaN в трет-бутиловом спирте; соотношение металлов Pd/Cu менялось от 25:75 до 75:25. В образующихся наночастицах (1—10 нм) происходит гомогенное распределение металлов при всех исследованных соотношениях, о чем свидетельствует линейное изменение параметров ГЦК-решетки Pd с увеличением содержания Cu. Показано, что уже при сравнительно низких температурах (100 °C) может происходить «сплавление» нано-

частиц Ag и Pd в пленке стеариновой кислоты [68]. Растворимые в воде и спирте наночастицы AuPd, стабилизированные тиопропином, получены в [69].

Особое место как потенциальные материалы для магнитной записи и хранения информации и как объекты магнитных манипуляций в биосистемах занимают наночастицы сплавов, содержащих наряду с Pd магнитный металл. Наночастицы FePd получены в работе [70], но им уделено значительно меньше внимания, чем соответствующим наночастицам Pt. Гораздо более интересные результаты получены для наночастиц Pd/Co; в работе [71] осуществлен синтез наночастиц состава Pd/Co, внедренных в силикагель; показано, что материал суперпарамагнитен с температурой блокировки ниже 75 К.

В последнее время биметаллические *core/shell* наночастицы являются предметом пристального внимания исследователей из-за их возможного применения в качестве биосенсоров, в электронике, оптоэлектронике, катализе и т.п. [72—75]. По-видимому, впервые образование *core/shell* частиц из двух благородных металлов было описано в работе [76]; позднее появились публикации о синтезе *core/shell* наночастиц Au/Pd восстановлением в кипящем этаноле [77] или фосфовольфрамовой кислотой [78], а также при действии ультразвука [79, 80]. Строение биметаллических комбинаций зависит от смешиваемости металлов (вида фазовой диаграммы), условий приготовления и кинетики восстановления соответствующих ионов. Сообщается, что при совместном восстановлении комбинации ионов Au—Pd образуют *core/shell* структуры [81—83]. Разница в скорости восстановления может играть основную роль в определении того, какой металл будет составлять ядро, а какой — оболочку образующихся наночастиц.

В работе [84] показано, что если к раствору смеси солей  $[TOA]^+[AuBr_4]^-$  и  $[TOA]_2^{2+}[PdBr_4]^{2-}$  (TOA — тетраоктиламмоний) в толуоле добавлять водный раствор  $NaNH_4$ , то первоначально образуются наночастицы Au (~4 нм), покрывающиеся в дальнейшем слоем Pd (~1 нм). AuPd наночастицы получены в [85] с использованием фосфовольфрамовой кислоты в качестве лиганда на ядре Au, способствующего восстановлению и осаждению ионов Pd только на поверхности золота. Серебро осаждается на наночастицы Pd при нагревании соответствующих солей в додецилсульфате натрия [86]. Интересный пример самопроизвольного образования *core/shell* наночастиц приведен в работе [87], наночастицы палладия, покрытые поли(N-винил-2-пирролидоном) при комнатной температуре в спиртовом растворе взаимодействуют с наночастицами серебра, покрытыми тем же лигандом, процесс экзотермичный. Во всех случаях серебро находится в остове биметаллических частиц. Процессы «нарастания» другого металла на поверхности наностолбиков золота подробно исследованы в работе [88]; в сравнительно мягких условиях с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя можно покрыть наностолбики золота слоем палладия. Нановолокна серебра, покрытые палладием, получены в [89] как эффективный материал для обратимой сорбции  $H_2$ . Дендримеры как лиганды достаточно широко используются для синтеза и стабилизации гетерометаллических наночастиц Pd/Au [90].

### Наночастицы Pd на неорганических носителях

Введение наночастиц в полости мезопористых силикатов способствует их стабилизации в однородных порах таких матриц [91]. В работе [92] получены образцы с регулярным расположением наночастиц Pd в матрице SBA-15. Золь-гель технологии широко используются для введения наночастиц в стекла или керамику и приготовления катализаторов [93]. Pd/SiO<sub>2</sub> нанокompозит также получен этим методом [94]. Позднее разработана подробная процедура получения силикагеля, содержащего наночастицы Pd размером 5–10 нм [95].

Плоская поверхность оказывает существенное влияние на форму и структуру образующихся на ней наночастиц. В работе [96] показано, что при осаждении Pd на поверхности (001) кристалла SrTiO<sub>3</sub> можно в определенных пределах (усеченная пирамида, шестиугольные диски и т.п.) регулировать форму образующихся нанокристаллов; это достигается путем изменения температуры подложки и реконструкцией ее поверхности. При сильном взаимодействии наночастиц с поверхностью носителя может происходить изменение не только самих частиц, но и структуры поверхностного слоя носителя. В [97] показано, что наночастицы Pd на поверхности TiO<sub>2-x</sub> при нагревании в среде O<sub>2</sub> могут «погружаться» в поверхностные слои с одновременной реконструкцией прилегающих TiO<sub>2-x</sub> слоев; подробно рассмотрен механизм этих процессов.

### Наночастицы Pd в полимерных матрицах

Полимерные матрицы часто используются для стабилизации наночастиц. В работе [98] показано, что в блок-сополимере полиизопрена с 2-винилпиридином наночастицы Pd концентрируются в последнем, методом SAXS изучена кинетика образования и концентрации наночастиц. Восстановление ионов Pd током непосредственно в слое полимера на поверхности электрода позволяет получить полимерное покрытие с равномерно распределенными в нем наночастицами Pd [99]. Полимерные микрогели сами по себе нанообъекты, поскольку состоят из кросс-связанных макромолекул глобулярной формы с размерами глобул в интервале 10–100 нм; как правило они содержат множество функциональных групп, способных связывать ионы металла — источники будущих наночастиц [100]. В работе [101] показано, что при использовании микрогеля как стабилизатора наночастиц можно задавать размер образующихся наночастиц Pd, изменяя степень сшивки цепей стабилизатора; наночастицы в микрогеле устойчивы длительное время и обладают высокой каталитической активностью в реакции Хека. Синтез микрогеля на основе сульфированного полистирола и этилметакрилтетраметиламмоний хлорида описан в работе [102]; введение в него наночастиц Pd с последующим кальцинированием позволило получить катализаторы, эффективные в направленном гидрировании ацетиленовых спиртов. Вхождение наночастиц Pd в проводящие полимеры описано в [103]. Более интересным оказался способ, предложенный в [104], когда при окислении ацетатом Pd диметиланилина происходит его окислительная полимеризация с одновременным образованием из восстановленного Pd наночастиц, внедренных в полимер; в результате по-

лучаются нановолокна полианилина с наночастицами Pd (~2 нм). Для задач наноэлектроники необходимо, чтобы наночастицы создавали структуры с определенной периодичностью. Существует ряд приемов создания регулярных ансамблей из наночастиц. В работе [105] показано, что наночастицы Pd (~30 нм) могут быть иммобилизованы на поверхности микротубулярных белковых комплексов, при этом наблюдается отчетливое спиралевидное опоясывание поверхности белкового «стержня» наночастицами Pd.

### Наночастицы палладия в катализе

В задачу данного обзора не входит рассмотрение каталитических свойств наночастиц Pd, в этом разделе мы отметим лишь влияние размеров, формы и лигандного окружения наночастиц на их каталитические возможности. Металлический палладий имеет кубическую гранцентрированную структуру с параметром решетки 3,890 Å и широко применяется в гетерогенном катализе. В свою очередь, наночастицы Pd используются в качестве катализаторов в виде дисперсий в жидких средах или закрепленными на поверхности подложек (носителей) различной природы, в том числе — внутри мезопористых носителей. Для определения состава, размеров и формы наночастиц в таких катализаторах используют чаще всего методы РФА и ТЕМ; последний дает проекцию частицы на плоскость. Для того чтобы представить распределение наночастиц Pd в объеме образца, в работе [106] использовали метод электронной томографии; показано, что в полученном в этой работе золь-гель методом образце носителя (SiO<sub>2</sub>) наночастицы Pd расположены регулярно по всему объему силикатного скелета. Важным является вопрос о том, при каких размерах наночастиц начинают проявляться специфические структурные и каталитические особенности палладия. В работе [107] на примере гидрирования 1,3-бутадиена установлено, что высокой активностью обладают мелкие наночастицы, а каталитические свойства частиц Pd диаметром больше 4 нм в этой реакции ничем не отличаются от Pd(111) макрообразцов. Изучение сравнительной активности наночастиц Pd и соответствующих монокристаллов в реакции гидрирования алкенов проведено в работах [108, 109]; показано, что гидрирование, дегидрирование и H-D обмен на наночастицах Pd идут значительно легче, чем на плоскости Pd(111). Выявлены специфические реакции, которые катализируются наночастицами Pd и не характерны для палладия в других формах. Так, в работе [110] при гидрировании пропилена в окислительной среде зафиксировано значительное (до 5%) образование бензола.

Реакции, в которых образуются углерод-углеродные связи, привлекают в последнее время пристальное внимание исследователей [111, 112]. Значительный интерес проявляется к реакции Сузуки — сдвоявания арилов при взаимодействии арилборных кислот с арилгалогенидами [113, 114], а также реакциям Хека и Стилле [115]. Связано это с тем, что в реакцию Сузуки на частицах Pd можно с успехом вводить арилы с лабильными в условиях гриньяровского синтеза заместителями. Кроме того, реагенты в этой реакции нетоксичны, в отличие от часто используемых для тех же целей оловоорганических соединений. В ряде работ показано, что применение наночастиц

Pd на различных носителях в качестве катализаторов реакции Сузуки более удобно и эффективно, чем традиционных комплексов палладия [116, 117]. Показано, что эту реакцию можно проводить в воде, если использовать наночастицы Pd с полифункциональными лигандами, стабилизирующими их в водной фазе [118]. Однако активность катализаторов на основе наночастиц Pd уменьшается со временем, и эта проблема пока остается нерешенной [119, 120]. В работе [121] на примере наночастиц Pd, покрытых N,N-дигексилкарбодиимидом, показано, что в реакции Сузуки происходит их укрупнение и изменение формы одновременно с уменьшением их каталитической активности. К этому же типу реакций кросс-сочетания относится реакция Соногашеры, катализируемая наночастицами Pd [122]. При подробном исследовании механизма реакции в работе [123] показано, что размер наночастиц Pd по мере протекания каталитического процесса уменьшается. Авторы предполагают, что реальными катализаторами являются растворимые Pd-содержащие группы, образующиеся на поверхности наночастиц. И, наконец, еще один пример реакций, где происходит образование C—C-связи — это реакция Стилле — взаимодействие галоидбензолов с фенилоловогалогенидами [124]. Реакция проходит при комнатной температуре в водном растворе и, как показано в [125], эффективно катализируется наночастицами Pd, капсулированными ПАМАМ — дендримером. Другой дендример — на основе дисульфида полиарилового эфира — также способен покрывать поверхность наночастиц Pd; показано, что такой комплекс эффективно катализирует не только реакцию Сузуки, но и реакцию Хека [126]. К этой же группе лигандов относятся сверхразветвленные полиариламины, они стабилизируют наночастицы Pd в растворах органических растворителей и такие растворы ведут себя как высокоактивные гомогенные катализаторы [127].

Катализаторы на основе наночастиц Pd часто обладают низкой селективностью, для повышения которой используют ряд приемов. В работе [128] стандартные гранулы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрывали последовательно несколькими слоями полиэтиленimina, содержащего ионы Pd. После обработки раствором NaBH<sub>4</sub> в этих слоях возникали наночастицы Pd (1–4 нм). Модифицированный палладием порошок окиси алюминия оказался селективным катализатором гидрирования непредельных спиртов, и авторы полагают, что селективность таких катализаторов в первую очередь определяется избирательной диффузией реагентов и продуктов реакции через слои полимера к каталитическим центрам — наночастицам Pd.

В последнее время в качестве лигандов, покрывающих наночастицы Pd, активно используются дендримеры различного состава. В частности показано, что, целенаправленно изменяя периферию дендримеров, можно влиять на селективность катализируемых такими комплексами процессов. В работе [129] были получены монодисперсные наночастицы ( $1,7 \pm 0,2$  нм) Pd внутри 4-х образцов поли(аминоамин)-дендримера с периферийными концевыми группами различного размера и стереохимии. Исследована их каталитическая активность в реакции гидрирования  $\alpha$ -аллиловых спиртов с различными заместителями; показано, что дендримеры с большими стерическими затруднениями

на периферии обладают худшими каталитическими свойствами, чем более «открытые» образцы. Авторы считают, что таким путем можно менять селективность палладиевых катализаторов в довольно широких пределах. Авторы работы [130] пошли еще дальше: они, вслед за [131], приготовили гибрид пористого силикагеля SBA-15 и дендримера ПАМАМ с наночастицами Pd на внутренней поверхности. В той же модельной реакции гидрирования аллилового спирта катализатор показал высокую активность и длительное (до месяца) сохранение каталитических свойств. Аналогичное совмещение ПАМАМ-дендримера с TiO<sub>2</sub> и введение в него наночастиц Pd описано в [132].

Важным является вопрос о повышении пористости катализаторов на основе наночастиц Pd; в работе [133] их синтезировали из двух частей — высокодисперсной SiO<sub>2</sub>, покрытой органическими лигандами, и наночастиц Pd, также покрытых сульфгидрильными лигандами с карбоксильными группами на концах; оба типа частиц диспергировали в функциональном полимере и после прокаливании получали катализатор с высоко-развитой поверхностью, активный в гидрировании и реакции Хека. Так, при гидрировании 9-децен-1-ола TOF для данного катализатора 10154 ч<sup>-1</sup>, тогда как стандартный Pd/C имеет значение 7202 ч<sup>-1</sup>; в реакции Хека на этих катализаторах выход продукта сочетания составил 88–96%.

Поиск эффективных катализаторов гидрирования на основе наночастиц Pd продолжается. В работе [134] использован новый носитель — мезопористый Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: в гель дииоксида кремния вводят раствор соли Pd и после высокотемпературной обработки получают образец, содержащий равномерно распределенные наночастицы Pd (5–20 нм) с высокой активностью в стандартной реакции гидрирования гексена-1.

Прямой синтез пероксида водорода из O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> привлекает пристальное внимание исследователей [135] и технологов [136]. Основные нерешенные проблемы здесь — создание высокоактивных катализаторов прямого присоединения O<sub>2</sub> к H<sub>2</sub>, подавление диспропорционирования H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и восстановления O<sub>2</sub> до воды. В работе [137] синтезированы два полимерных катализатора, содержащие активные наночастицы Pd: в растворе метанол—вода при –10 °C и атмосферном давлении выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> через 1,5 часа составлял 46%.

Селективное окисление первичных спиртов до альдегидов имеет значение как для лабораторной практики, так и для промышленности [138]. В работе [139] показано, что катализаторы на основе core/shell наночастиц (AuPd/TiO<sub>2</sub>) чрезвычайно эффективны в окислении спиртов (TOF до 270000 в час).

Электрокаталитическое восстановительное дехлорирование пентахлорфенола и других Cl-содержащих поллютантов — еще один процесс, где наночастицы Pd проявляют высокую каталитическую активность [140]. В работе [141] показано, что углеродные волокна, покрытые наночастицами Pd, обладают высокой электрокаталитической активностью: при электролизе в течение 200 мин степень деградации пентахлорфенола составила 94,8%, а выход фенола — 86,1%, что говорит о высокой селективности процесса. Приготовление титановых электродов с наночастицами палладия, активными в реакциях электроокисления, описано в работе [142].

Использование летучих соединений металлов для введения наночастиц внутрь мезопористых носителей — один из перспективных методов создания катализаторов [143]. В работе [144] показано, что высокодисперсные (1–3 нм) наночастицы Pd можно ввести в пористые носители при температурах ниже 120 °С; полученные таким путем катализаторы проявили высокую активность в дегидрировании циклогексана.

Кроме «классических» носителей для закрепления наночастиц в последнее время стали использовать углеродные наноматериалы. В работе [145] углеродные нанотрубки сначала модифицировали известным методом [146], а затем иммобилизовали на их поверхности наночастицы Pd; показано, что такие катализаторы весьма активны в гидрировании антрацена и в реакции Хека. Наночастицы Pd на полиакриловых волокнах в 4,5 раза более активные катализаторы гидрирования, чем стандартные нанесенные катализаторы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [147]. Наночастицы Pd эффективно используются в качестве катализаторов низкотемпературного восстановления токсичных компонентов автомобильных выхлопных газов [148]. О катализе окисления CO наночастицами Au и Pd на поверхности CeO<sub>2</sub> сообщается в [149]; показано, что гетерометаллические наночастицы PdAu существенно более активны в окислении CO, чем соответствующие монометаллические [150].

В последнее время сверхкритический CO<sub>2</sub> (SCF-CO<sub>2</sub>) активно используется как растворитель для проведения ряда химических процессов; он нетоксичен, негорюч, легко отделяется от продуктов реакции простым сбросом давления. В большинстве случаев SCF-CO<sub>2</sub> инертен к исходным реагентам и продуктам реакции. Все это делает SCF-CO<sub>2</sub> удобным растворителем для проведения каталитических реакций. Более того, можно использовать микроэмульсию воды в SCF-CO<sub>2</sub> для синтеза наночастиц и их последующего использования в качестве катализаторов в ряде реакций. В работе [151] показано, что наночастицы Pd в перфторкарбоксилатных мицеллах в SCF-CO<sub>2</sub> обладают исключительно высокой селективностью в реакции гидрирования цитраля — гидрируется только двойная связь в 2,3-положении и не затрагивается другая двойная связь и альдегидная группа.

Биокатализ с участием наночастиц металлов — интенсивно развиваемое перспективное направление. В работе [152] показано, что бактерии (*Desulfovibrio desulfuricans* и *E.coli*) в токе H<sub>2</sub> способствуют восстановлению ионов Pd(II) и фиксации образующегося Pd(0) в виде наночастиц на поверхности бактерий, при этом в качестве источника ионов Pd могут использоваться промывные воды при переработке отработанных катализаторов дожигания выхлопных газов автомобилей. Установлено, что наночастицы Pd на поверхности бактерий являются гораздо более эффективными катализаторами, чем химически приготовленные наночастицы тех же размеров, по крайней мере в процессе восстановления ионов Cr(VI) в сточных водах. С помощью катализа наночастицами Pd пытаются решать проблему эффективной денитрификации воды [154].

Наночастицы Pd (6 нм) на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализируют дегидрирование метанола; показано, что на разных плоскостях нанокристаллита идут разные ре-

акции и состав продуктов зависит от соотношения граней нанокристаллита на поверхности [153].

### Другие применения наночастиц палладия

#### Хранение водорода

Водород — идеальное топливо для силовых топливных элементов автомобилей. Методов получения водорода разрабатывается достаточно много, в том числе — нестандартных. В то же время проблема хранения водорода (во всех ее аспектах) остается пока не решенной. Несмотря на большое число предложений, система Pd-H остается достаточно перспективной: гранцентрированная кубическая решетка Pd способна поглощать значительные количества водорода [155, 156]. Большие надежды возлагаются на наночастицы Pd; считается, что небольшие наночастицы контролируемых размеров должны обладать высокой адсорбционной емкостью по водороду. Эти надежды основаны на том, что с уменьшением размеров частиц увеличивается доля поверхностных атомов в особом электронном состоянии и координационном окружении и можно ожидать, что скорость процессов адсорбции/десорбции будет увеличиваться пропорционально поверхности. Первые экспериментальные результаты (на достаточно крупных частицах ~100 нм) [157, 158] и теоретические оценки [159] как будто подтверждают эти общие постулаты. Однако наиболее перспективны малые наночастицы (~2 нм), но они всегда покрыты стабилизирующими лигандами. Такая система изучена в работе [160]; получены наночастицы Pd (2,1 нм, 331 атом), покрытые *n*-октилизоцианидными лигандами. Показано, что емкость по водороду у таких частиц остается такой же, как у компактного Pd, в то время как скорость адсорбции/десорбции в 12 раз выше.

Углеродные нанотрубки — потенциальные контейнеры для хранения водорода. Показано [161], что их покрытие наночастицами Pd (2 нм) увеличивает количество сорбированного H<sub>2</sub> на 1%(масс.) Высокотемпературные мембраны для выделения водорода привлекают значительное внимание исследователей в связи с развитием водородной энергетики и топливных элементов. В работе [162] углеродные молекулярные сита успешно модифицировали введением наночастиц Pd; показано, что в системе H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> селективность по водороду при введении наночастиц Pd возрастает в 17 раз. Известно, что сплавы AgPd различного состава поглощают водород в большей степени, чем чистый Pd [163]. В краткой публикации [164] сообщается о получении гетерометаллических нанопроволочек и нанотрубок PdAg и их поглощающей способности по отношению к водороду; авторы считают, что эти наноматериалы перспективны в процессах адсорбции/десорбции водорода.

#### Сенсоры

Углеродные нанотрубки в последнее время используются в качестве газовых сенсоров [165]. В работе [166] показано, что модификация поверхности углеродных нанотрубок наночастицами Pd усиливает на порядок их чувствительность по отношению к следовым количествам метана в воздухе.

#### Нанолитография

Проблема создания наноразмерных структурных элементов в планарной технологии остается острой и

от ее решения зависит дальнейшее развитие наноэлектроники. В работе [167] показано, как с помощью наночастиц Pd, образующихся *in situ* при взаимодействии Pd(acac)<sub>2</sub> с полиметилметакрилатом, можно создавать 2D и 3D планарные наноструктуры.

### Заключение

Проведенный анализ опубликованных за последние годы работ отчетливо показывает, что палладий в виде наночастиц в ряде случаев проявляет уникальные свойства, в особенности в катализе. В то же время исследования в этой области носят фрагментарный, случайный характер. Практически нет сложившихся коллективов исследователей, систематически занимающихся наночастицами Pd, как это уже имеет место в случае наноматериалов других типов: Au [168], магнитных [169] и полупроводниковых наночастиц [170]. Синтез наночастиц Pd как правило проводится по методикам, разработанным для других металлов, обычно случаен и выбор стабилизирующих лигандов. Производство наночастиц Pd даже для исследовательских задач отсутствует, в то время как наночастицы других типов уже широко представлены на рынке. Хотя вполне очевидны преимущества использования наночастиц Pd в катализе, их применение выглядит достаточно случайным. Не выявлены основные промышленно значимые процессы, где использование наночастиц Pd могло бы дать максимальный эффект.

Как и для других благородных металлов, для наночастиц Pd характерно появление интенсивной полосы плазменного резонанса в спектрах в видимой области; однако, в отличие от Au, фотохимические исследования этого явления в случае Pd по существу отсутствуют. Работы по магнетизму наночастиц Pd и биметаллических частиц с его участием находятся в зачаточном состоянии.

И, наконец, ведущиеся широким фронтом работы по использованию наночастиц различной природы в биологических и медицинских исследованиях пока не коснулись наночастиц Pd, хотя его применение в этой области может быть весьма интересным.

Думается, в нашей стране, являющейся одним из основных поставщиков палладия на мировой рынок, с давними традициями в исследовании координационной, кластерной и металлоорганической химии Pd, следует активизировать работы в области химии и физики наночастиц палладия.

Работа выполнена в рамках Проектов РФФИ 04-03-32090; 05-03-32083.

### ЛИТЕРАТУРА

- Maitlis P.M. The Organic Chemistry of Palladium. New York: Acad. Press, 1971.
- Tsuji J. Organic Synthesis with Palladium Compounds. Berlin: Springer, 1980.
- Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауэра. М.: Издательство, 1956, с. 724.
- Schmid G., Harms M., Malm J.O. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1993, v. 115, p. 2046.
- Mednikov E.G., Eremenko N.K., Mikhailov V.A., Gubin S.P. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, p. 989.
- Mednikov E.G., Eremenko N.K., Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu.T., Gubin S.P. J. Organomet. Chem., 1983, v. 258, p. 247.
- Mednikov E.G., Eremenko N.K., Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu.T. Ibid., 1986, v. 301, p. C35.
- Mednikov E.G., Eremenko N.K., Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu.T. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, p. 218.
- Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П. и др. Докл. АН СССР, 1985, т. 284, с. 896.
- Mednikov E.G., Ivanov S.A., Slovokhotova I.V., Dahl L.F. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 6848.
- Mousséev И.И., Варгафтик М.Н. Ж. общ. химии, 2002, т. 72, с. 550.
- Eremenko N.K., Gubin S.P. Pure Appl. Chem., 1990, v. 62, p. 1179.
- Tan Y., Dai X., Li Y., Zhu D. J. Mater. Chem., 2003, v. 13, p. 1069.
- Wang J., Boelens H.F.M., Thathagar M.B., Rothenberg G. Chem. Phys. Chem., 2004, v. 5, p. 93.
- Chung M.-K., Schlaf M. J. Am. Chem. Soc., 2004, v. 126, p. 7386.
- Henglein A. J. Phys. Chem., B, 2000, v. 104, p. 6684.
- Ding J.H., Gin D.L. Chem. Mater., 2000, v. 12, p. 22.
- Ly Y., El-Saed M.A. J. Phys. Chem. B, 2001, v. 105, p. 8938.
- Martin J.E., Wilcoxon J.P., Odinek J., Provencio P. Ibid., 2002, v. 106, p. 971.
- Quiros I., Yamada M., Kubo K. e. a. Langmuir, 2002, v. 18, p. 1413.
- Kim S.-W., Park J., Jang Y. e. a. Nano Lett., 2003, v. 3, p. 1289.
- Bradley J.S., Tesche B., Busser W., Maase M., Reetz M.T. J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 4631.
- Kim S.-W., Park J., Jang Y., Chung Y., Hwang S., Heyon T., Kim Y.W. Nano Lett., 2003, v. 3, p. 1289.
- Son S.U., Jang Y., Yoon K.Y., Kang E., Hyeon T. Ibid., 2004, v. 4, p. 1147.
- Kijima T., Yoshimura T., Uota M. e. a. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, v. 43, p. 228.
- Zelakiewicz B.S., Lica G.C., Deacon M.L., Tong. Y. J. Am. Chem. Soc., 2004, v. 126, p. 10053.
- Shevchenko E.V., Talapin D.V., O'Brien S., Murray C. Ibid., 2005, v. 127, p. 8741.
- Papp S., Szucs A., Dekany I. Appl. Clay Sci., 2001, v. 19, p. 155.
- Papp S., Szucs A., Dekany I. Solid State Ionics, 2001, v. 141–142, p. 169.
- Papp S., Dekany I. Prog. Colloid Polym. Sci., 2001, v. 117, p. 94.
- Gabor M., Toth M., Kristof J., Komaromi-Hiller G. Clays Clay Miner., 1995, v. 43, p. 223.
- Komori Y., Sugahara Y., Kuroda K. Chem. Mater., 1999, v. 11, p. 3.
- Komori Y., Sugahara Y., Kuroda K. Appl. Clay Sci., 1999, v. 15, p. 241.
- Chauhan B.P.S., Rathore J.S., Chaihan M., Krawicz A. J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 2876.
- Gelesky M., Umpierre A.P., Machado G. e. a. Ibid., 2005, v. 127, p. 4588.
- Esumi K., Isono R., Yoshimura T. Langmuir, 2004, v. 20, p. 237.
- Yang L., Luo Y., Jia X., Ji Y., You L., Zhou Q., Wei Y. J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, p. 1176.
- Scott R.W.J., Wilson O.M., Crooks R.M. Chem. Mater., 2004, v. 16, p. 5682.
- Yeung L.K., Crooks R.M. Nano Lett., 2001, v. 1, № 1. p. 14.
- Rahim E.H., Kamounah F.S., Frederiksen J., Christensen J.B. Ibid., 2001, v. 1, № 9, p. 499.

41. Niu Y., Yeung L.K.; Crooks R.M. J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, № 28, p. 6840.
42. Garcia-Martinez J.C., Scott R.W.J., Crooks R.M. Ibid., 2003, v. 125, p. 11190.
43. Ooe M., Murata M., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. Nano Lett., 2002, v. 2, № 9, p. 999
44. Scott R.W.J., Ye H., Henriquez R.R., Crooks R.M. Chem. Mater., 2003, v. 15, p. 3873.
45. Garcia-Martinez J.C., Lezutekong R., Crooks R.M. J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, № 14, p. 5097.
46. Narayanan R., El-Sayed M.A. J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, № 27, p. 8572.
47. Zhao M., Crooks R.M. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, v. 38, № 3, p. 364.
48. Oh S.-K., Kim Y.-G., Ye H., Crooks R.M. Langmuir, 2003, v. 19, p. 10420.
49. Ye H., Scott R.W.J., Crooks R.M. Ibid., 2004, v. 20, p. 2915.
50. Deng S., Locklin J., Patton D., Baba A., Advincula R.C. J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, p. 1744.
51. Ng Cheong Chan Y., Craig G.S.W., Schrock R.R., Cohen R.E. Chem. Mater., 1992, v. 4, p. 885.
52. Khomutov G.B., Gainutdinov R.V., Gubin S.P. e. a. Surface Sci., 2004, v. 566–568, p. 396.
53. Okitsu K., Bandow H., Maeda Y. Chem. Mater., 1996, v. 8, p. 315.
54. Chen W., Cai W., Lei Y., Zhang L. Mater. Lett., 2001, v. 50, p. 53.
55. Wang J., Neoh K.G., Kang E.T. J. Colloid Interface Sci., 2001, v. 239, p. 78.
56. Kan C., Cai W., Li C., Zhang L., Hofmeister H. J. Phys., D, Appl. Phys., 2003, v. 36, p. 1609.
57. Nemamcha A., Rehspringer J.-L., Khatmi D. J. Phys. Chem., B, 2006, v. 110, p. 383.
58. Kijima N., Takahashi Y., Akimoto J. e. a. Chem. Lett., 2005, v. 34, p. 1658.
59. Gugliotti L.A., Feldheim D.L., Eaton B.E. J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, p. 17814.
60. Xiong Y., Wiley B., Chen J. e. a. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 7913.
61. Xiong Y., McLellan J.M., Chen J. e. a. J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, p. 17118.
62. Zhang X., Zhao Q., Tian Y., Xie Y. Chem. Lett., 2004, v. 33, p. 244.
63. Wang Y. J. Am. Chem. Soc., 1994, v. 116, p. 397.
64. Steinhart M., Jia Z., Schaper A. e. a. Adv. Mater., 2003, v. 15, p. 706.
65. Reetz M.T., Maase M. Ibid., 1999, v. 11, p. 773.
66. Toshima N., Harada M., Yamazaki Y., Asakura K. J. Phys. Chem., 1992, v. 96, p. 9927.
67. Illy-Cherry S., Tillement O., Massicot F. e. a. Mat. Sci. Eng., 2000, v. A283, p. 17.
68. Damle C., Kumar A., Sastry M.J. Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 297.
69. Ge Z., Cahill D.G., Braun P.V. Ibid., 2004, v. 108, p. 18870.
70. Huo Y., Kondoh H., Kogure T., Ohta T. Chem. Mater., 2004, v. 16, p. 5149.
71. Vondrova M., Klimczuk T., Miller V.L. e. a. Ibid., 2005, v. 17, p. 6216.
72. Kamat P.V., Flumiani M., Dawson A. Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects, 2002, v. 202, p. 269.
73. Toshima N., Yonezawa T. New J. Chem., 1998, v. 22, p. 1179.
74. Teranishi T., Toshima N. Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. Eds. A. Wieckowski, E.R. Sarimone, C.C. Vayenas. N. Y.: Marcel Dekker, 2003, Ch. 11, p. 379.
75. Toshima N. Macromolecular nanostructured materials. Eds. N. Ueyama, A. Harada.: Tokyo, Berlin: Kodansha/Springer, 2004, Ch. 3.3, p. 182.
76. Toshima N., Harada M., Yonezawa T., Kushihashi K., Asakura K. J. Phys. Chem., 1991, v. 95, p. 7448.
77. Toshima N., Harada M., Yamazaki Y., Asakura K. Ibid., 1992, v. 96, p. 9927.
78. Mandal S., Mandale A.B., Sastry M. J. Mater. Chem., 2004, v. 14, p. 2868.
79. Mizukoshi Y., Fujimoto T., Nagata Y., Oshima R., Maeda Y. J. Phys. Chem. B, 2000, v. 104, p. 6028.
80. Kan C., Cai W., Li C., Zhang L., Hofmeister H. J. Phys., D, Appl. Phys., 2003, v. 36, p. 1609.
81. Toshima N., Harada M., Yamazaki Y., Asakura K. J. Phys. Chem., 1992, v. 96, p. 9927.
82. Schmid G., Lehnert A., Malm J.O., Bovin J.O. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1991, v. 30, p. 874.
83. Lee A.F., Baddeley C., Hardacre R.M., Ormerod R.M., Lambert R.M. J. Phys. Chem., 1995, v. 99, p. 6096.
84. Nath S., Praharaj S., Panigrahi S. e. a. Langmuir, 2005, v. 21, p. 10405.
85. Mandal S., Mandale A.B., Sastry M. J. Mater. Chem., 2004, v. 14, p. 2868.
86. Yang C.-C., Wan C.-C., Wang Y.-Y. J. Colloid Interface Sci., 2004, v. 279, p. 433.
87. Toshima N., Kanemaru M., Shiraishi Y., Koga Y. J. Phys. Chem. B, 2005, v. 109, p. 16326.
88. Song J.H., Kim D., Yang P. Chem. Eur. J., 2005, v. 11, p. 910.
89. Sun Y., Tao Z., Chen J., Herricks T., Xia Y. J. Am. Chem. Soc., 2004, v. 126, p. 5940.
90. Scott R.W.J., Wilson O.M., Oh S.-K., Kenik E.A., Crooks R.M. Ibid., 2004, v. 126, № 47, p. 15583.
91. Hayward R.C., Alberius-Henning P., Chmelka B.F. e. a. Microporous Mesoporous Mater., 2001, v. 44/45, p. 619.
92. Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Buffat P., Renken A. Chem. Mater., 2004, v. 16, p. 760.
93. Cauqui M.A., Rodriguez-Izquierdo J.M. J. Non-Crystall. Solids, 1992, v. 147–148, p. 724.
94. Lopez T., Moran M., Navarrete J. e. a. Ibid., 1992, v. 147–148, p. 753.
95. Yucheng W., Lide Z., Guanghai L. e. a. J. Mater. Synth. Proc., 2002, v. 10, p. 175.
96. Silly F., Castell M. Phys. Rev. Lett., 2005, v. 94, p. 046103.
97. Bennett R.A., Stone P., Bowker M. Catal. Lett., 1999, v. 59, p. 99.
98. Sakamoto N., Harada M., Hashimoto T. Macromol., 2006, v. 39, p. 1116.
99. Liu J., Cheng L., Song Y. e. a. Langmuir, 2001, v. 17, p. 6747.
100. Funke W., Okay O., Joos-Muller B. Adv. Polym. Sci., 1998, v. 136, p. 139.
101. Biffis A., Orlandi N., Corain B. Adv. Mater., 2003, v. 15, p. 1551.
102. Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Karlinsey R. e. a. Chem. Mater., 2003, v. 15, p. 2623.
103. Hasik M., Wenda E., Paluszkievicz C. e. a. J. Synth. Met., 2004, v. 143, p. 341.
104. Mallick K., Witcomb M.J., Dinsmore A., Scurrill M.S. Langmuir, 2005, v. 21, p. 7964.
105. Behrens S., Rahn K., Habicht W. e. a. Adv. Mater., 2002, v. 14, p. 1621.
106. Gommès C.J., de Jong K., Pirard J.-P., Blacher S. Langmuir, 2005, v. 21, p. 12378.
107. Silvestre-Albero J., Rupperechter G., Freund H.-J. Chem. Commun., 2006, p. 80.
108. Doyle A.M., Shaikhutdinov S.K., Freund H.-J. J. Catal., 2004, v. 223, p. 444.

109. Doyle A.M., Shaikhutdinov S.K., Jackson S.D., Freund H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, v. 42, p. 5240.
110. Chou J., Zhang S., Sun S. e. a. *Ibid.*, 2005, v. 44, p. 4735.
111. Bhanage B.H., Arai M. *Catal. Rev.*, 2001, v. 43, p. 315.
112. Moreno-Manas M., Pleixats R. *Acc. Chem. Res.*, 2003, v. 38, p. 638.
113. Miyaura N., Suzuki A. *Chem. Rev.*, 1995, v. 95, p. 2457.
114. Suzuki A. *J. Organomet. Chem.*, 1999, v. 576, p. 147.
115. Kim S.-W., Kim M., Lee W.Y., Hyeon T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, v. 124, № 26, p. 7642.
116. Narayanan R., El-Sayed M.A. *Ibid.*, 2003, v. 125, p. 8340.
117. Liu Y.B., Khehtong C., Hu J. *Chem. Commun.*, 2004, p. 398.
118. Kim S.-W., Kim S., Tracyl J.B. e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, p. 4556.
119. Bedford R.B., Singh U.G., Walton R.I. e. a. *Chem. Mater.*, 2005, v. 17, p. 701.
120. Bedford R.B., Singh U.G., Walton R.I. e. a. *Ibid.*, 2005, v. 17, p. 701.
121. Hu J., Liu Y. *Langmuir*, 2005, v. 21, p. 2121.
122. Sonogashira K. In: *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*. Eds. F. Diederich, P.J. Stang. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, p. 203.
123. Thathagar M.B., Kooyman P.J., Boerleider R. e. a. *Adv. Synth. Catal.*, 2005, v. 347, p. 1965.
124. Farina V., Krishnamurthy V., Scott W.J. *The Stille Reaction*. N. Y.: John Wiley&Sons, 1998.
125. Garcia-Martinez J.C., Lezutekong R., Crooks R.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, p. 5097.
126. Gopidas K.R., Whitesell J.K., Fox M.A. *Nano Lett.*, 2003, v. 3, p. 1757.
127. Tabuani D., Monticelli O., Komber H., Russo S. *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, v. 294, p. 1576.
128. Kidambi S., Bruening M.L. *Chem. Mater.*, 2005, v. 17, p. 301.
129. Oh S.-K., Niu Y., Crooks R.M. *Langmuir*, 2005, v. 21, p. 10209.
130. Jiang Y., Gao Q. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, v. 128, p. 716.
131. Wang C., Zhu G., Li J. e. a. *Chem. Eur. J.*, 2005, v. 11, p. 4975.
132. Scott R.W.J., Wilson O.M., Crooks R.M. *Chem. Mater.*, 2004, v. 16, p. 5682.
133. Galow T.H., Drechsler U., Yanson J.A., Rotello V.M. *Chem. Commun.*, 2002, p. 1076.
134. Cheng F., Kelly S.M., Young N.A. e. a. *Ibid.*, 2005, p. 5662.
135. Han H.-F., Lansford J.H. *J. Catal.*, 2005, v. 230, p. 313.
136. US Patent № 6,764,671, 2004.
137. Burato C., Centomo P., Rizzoli M. e. a. *Adv. Synth. Catal.*, 2006, v. 348, p. 255.
138. Vazylyev M., Sloboda-Rozner D., Haimov A. e. a. *Top. Catal.*, 2005, v. 34, p. 93.
139. Enache D.I., Edwards J.K., Landon P. e. a. *Science*, 2006, v. 311, p. 362.
140. Dabo P., Cyr A., Laplante F. e. a. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, v. 34, p. 1265.
141. Cui C., Quan X., Chen S., Zhao H. *Separ. Purif. Tech.*, 2005, v. 47, p. 73.
142. Lai L.-B., Chen D.-H., Huang T.-C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, v. 76, p. 1273.
143. Schwarz J.A., Contescu C., Contescu A. *Chem. Rev.*, 1995, v. 95, p. 477.
144. Hierso J.-C., Feurer R., Kalck P. *Chem. Mater.*, 2000, v. 12, p. 390.
145. Yoon B., Wai C.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, p. 17174.
146. Matsumoto T., Komatsu T., Arai K. e. a. *Chem. Commun.*, 2004, p. 840.
147. Demir M.M., Gulgun M.A., Menciloglu Y.Z. e. a. *Macromolecules*, 2004, v. 37, p. 1782.
148. Nishihata Y., Mizuki J., Akae T. e. a. *Nature*, 2002, v. 418, p. 164.
149. Glaspell G., Fuoco L., El-Shall M.S. *J. Phys. Chem. B*, 2005, v. 109, № 37, p. 17350.
150. Scott R.W.J., Sivadinarayana C., Wilson O.M. e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, v. 127, № 5, p. 1380.
151. Meric P., Yu K.M.K., Tsang S.C. *Langmuir*, 2004, v. 20, p. 8537.
152. Mabbett A.N., Sanyahumbi D., Yong P., Macaskie L.E. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, v. 40, p. 1015.
153. Schaueremann S., Hoffman J., Johaneck V. e. a. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, v. 41, p. 2532.
154. Pirtar A., Batista J., Levec J. *Catal. Today*, 2001, v. 66, p. 503.
155. Lewis F.A. *The Palladium Hydrogen System*, London: Acad. Press, 1967.
156. *Hydrogen in Metals II*. Eds. G. Alefeld, J. Voigtl. Berlin: Springer, 1978.
157. Bekyarova E., Hashimoto A., Yudasaka M. e. a. *J. Phys. Chem. B*, 2005, v. 109, p. 3711.
158. Yamauchi M., Kitagawa N. *Synth. Met.*, 2005, v. 153, p. 353.
159. Watari N., Ohnishi S., Ishii Y. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2000, v. 12, p. 6799.
160. Horinouchi S., Yamanoi Y., Yonezawa T. e. a. *Langmuir*, 2006, v. 22, p. 1880.
161. Yoo E., Gao L., Komatsu T. e. a. *J. Phys. Chem., B*, 2004, v. 108, p. 18903.
162. Yoda S., Hasegawa A., Suda H. e. a. *Chem. Mater.*, 2004, v. 16, № 12, p. 2363.
163. Lewis F.A. *The Palladium Hydrogen System*. London: Academic Press, 1967.
164. Sun Yu., Tao Z., Chen J., Herricks T., Xia Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, № 19, p. 5940.
165. Zhao J., Alper B., Han J., Lu J.P. *Nanotechnology*, 2002, v. 13, p. 195.
166. Zhao J., Alper B., Han J., Lu J.P. *Ibid.*, 2002, v. 13, p. 195.
167. Lu Y., Li J., Han J. e. a. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, v. 391, p. 344.
168. Yin D., Horiuchi S., Morita M., Takahara A. *Langmuir*, 2005, v. 21, p. 9352.
169. Губин С.П., Катаева Н.А., Юрков Г.Ю. *Неорган. мат.*, 2006, в печати.
170. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. *Успехи химии*, 2005, т. 74, с. 539.
171. Губин С.П., Катаева Н.А., Хомутов Г.Б. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, № 4, с. 811.