

Криохимические конкурентные реакции атомов, кластеров и наноразмерных частиц переходных металлов

Т.И.Шабатина, Дж.Масцетти, Дж.С.Огден, Г.Б.Сергеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–5442

Университет Бордо I, Институт молекулярных наук, CNRS
33405 Таленс, Франция, факс +33(5)4000–8402

Университет Саутгемптона, Факультет химии
SO17 1BJ Саутгемптон, Хайфилд, Великобритания, факс +44(2380)59–2781

Рассмотрены особенности криохимических реакций атомов, малых кластеров, комплексов и наночастиц переходных металлов. Проанализированы новые явления, возникающие в нано- и субнаноразмерных системах при низких температурах. Показано, что конкуренция процессов самоорганизации атомов металла и взаимодействия агрегатов металлов разных размеров с органическими и неорганическими реагентами определяет химическую природу и свойства промежуточных и конечных продуктов. Особое внимание уделено анализу размерных эффектов, обусловленных зависимостью реакционной способности кластеров и наночастиц металлов от числа образующих их атомов. Обсуждены перспективы применения конкурентных криохимических реакций. Библиография — 185 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1202
II. Размерные эффекты в реакциях атомов и малых кластеров переходных металлов (Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) с органическими и неорганическими молекулами в инертных матрицах при низких температурах	1203
III. Формирование наночастиц металлов в активных матрицах	1206
IV. Термические превращения метастабильных комплексов атомов и кластеров лантанидов	1208
V. Конкурентные реакции частиц серебра и золота разных размеров и формы с модельными реагентами	1211
VI. Заключение	1213

Т.И.Шабатина. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии низких температур кафедры химической кинетики МГУ. Телефон: (495)939–5442, e-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru

Дж.Масцетти. Доктор наук, руководитель группы молекулярной спектроскопии Института молекулярных наук Университета Бордо I, CNRS. Телефон: +33(5)4000–6360, e-mail: j.mascretti@ism.u-bordeaux1.fr

Дж.С.Огден. Доктор наук, доцент факультета химии Университета Саутгемптона. Телефон: +44(2380)59–2354, e-mail: js.ogden@soton.ac.uk

Г.Б.Сергеев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии низких температур кафедры химической кинетики МГУ. Телефон: (495)939–5442, e-mail: gbs@kinet.chem.msu.ru
Область научных интересов авторов: криохимия; матричная изоляция; исследование реакционной способности атомов металлов, кластеров, наночастиц; ИК-спектроскопия; химия атмосферы; самоорганизующиеся системы.

Дата поступления 6 августа 2007 г.

I. Введение

Прогресс криохимии в последние годы в значительной степени связан с разработкой методов получения и стабилизации атомов, малых кластеров и наночастиц, включающих от нескольких единиц до сотен и тысяч атомов металла.^{1–5} В настоящее время исследования подобных систем составляют основу нового направления химических наук — крионанохимии. Наиболее существенными для крионанохимии представляются размерные эффекты, связанные с зависимостью реакционной способности кластеров и наночастиц от числа образующих их атомов.¹ Атомы и кластеры, появляющиеся при термическом испарении металлов в вакууме, гораздо более реакционноспособны, чем массивные металлы.⁵ При низких температурах эти высокоэнергетические и высокоактивные частицы могут вступать в последовательные и конкурентные химические реакции с различными органическими и неорганическими молекулами. В результате низкотемпературных ковалентных и нековалентных взаимодействий образуются новые химические соединения металлов в нулевых и пониженных степенях окисления, происходит стабилизация неустойчивых структур и лабильных координационно ненасыщенных комплексов, радикалов и необыч-

ных молекул. Такие системы представляют интерес для координационной химии, химии кластеров и металлоорганических соединений, атмосферной и космической химии, а также могут быть использованы при создании новых металлосодержащих наноматериалов и разработке новых нанотехнологий.

В обзоре проанализирован экспериментальный и теоретический материал по конкурентным криохимическим реакциям атомов и малых кластеров металлов первого, второго и третьего переходных рядов в конденсированных средах — твердых матрицах инертных газов (при введении добавок одного или двух активных реагентов) и низкотемпературных соконденсатах с активными компонентами. В отдельные разделы выделены термические превращения метастабильных моно- и полиядерных комплексов лантанидов и химические реакции атомов, кластеров и наночастиц серебра и золота как систем, имеющих большие перспективы для применения в нанохимии и нанокатализе. Особое внимание уделено кинетическому анализу конкурентных химических взаимодействий с участием частиц металлов разных размеров и форм, находящихся в различном лигандном окружении. Рассмотрены процессы формирования и стабилизации наночастиц металлов в низкотемпературных матрицах и совместных криоконденсатах; обсуждены механизмы их взаимодействия с рядом органических и неорганических реагентов; проанализированы проявления размерных эффектов, характерных для реакций этих маломасштабных химических объектов. В обзоре практически не затронуты вопросы, связанные с развитием нового перспективного направления — спектроскопического изучения кластеров металлов и их реакций в квантовых конденсированных системах — матрицах твердого водорода и нанокляпях жидкого гелия, — что связано с его самостоятельным значением.

Авторов обзора объединяет многолетнее сотрудничество в рамках международных проектов ИНТАС. Материал обзора был частично представлен в виде пленарных докладов на шестой международной конференции по химии низких температур (Черноголовка, 2006).

II. Размерные эффекты в реакциях атомов и малых кластеров переходных металлов (Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) с органическими и неорганическими молекулами в инертных матрицах при низких температурах

Взаимодействие атомов и кластеров переходных металлов с органическими и неорганическими молекулами представляет большой интерес: используя подобные процессы, можно моделировать взаимодействие молекул различных реагентов с активными центрами на поверхности металлических катализаторов и изучать необычные химические процессы, в том числе активацию таких малых молекул, как молекулы диоксида углерода и азота.^{6–8} Координация CO₂ на металлических центрах является ключевой стадией при его каталитическом и электрохимическом восстановлении.^{9–11} Используя технику матричной спектроскопии при низких температурах, можно идентифицировать промежуточные продукты различных взаимодействий и установить механизм координации металла и молекул лиганда.

Систематические исследования взаимодействия атомов элементов первого переходного ряда (Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) с диоксидом углерода, включая изотопно-замещенные молекулы ¹³CO₂ и C¹⁸O₂, с применением метода матричной фурье-ИК-спектроскопии проведены авторами работ^{12–15}. Полученные результаты в сочетании с квантово-химическими расчетами методом функционала плотности позволили определить равновесные параметры образующихся

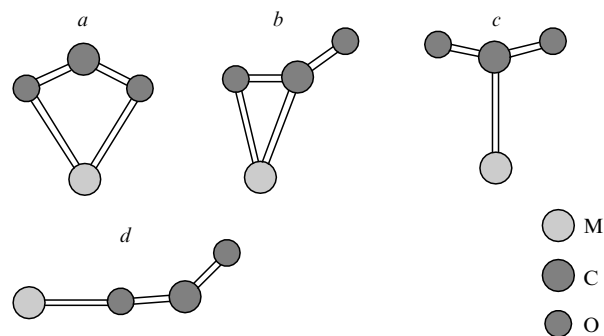


Рис. 1. Типы комплексов, образующихся при взаимодействии переходных металлов с CO₂.

Тип: *a* — $\eta^2_{O_2O}$, *b* — $\eta^1_{C,O}$, *c* — η^1_C , *d* — η^1_O .

комплексов и установить характер координации металла. Показано, что металлы конца первого переходного ряда (Fe, Co, Ni и Cu) в матрице диоксида углерода при 10 K дают комплексы состава 1 : 1 с координацией «side-on» ($\eta^2_{O_2O}$) молекулы CO₂ относительно атома никеля, координацией «end-on» ($\eta^1_{C,O}$) в случае атомов меди и C-координированной (η^1_C) молекулой в случае атомов железа (рис. 1). Энергия связывания атома никеля с CO₂ составляет 17.5 ккал·моль^{–1}, что сравнимо с энергиями связи этого атома в комплексах с аналогичными молекулами — NiC₂H₄, Ni(C₂H₄)₂ и NiCO.^{16–20} В то же время атомы элементов начала периода (Ti, V и Cr) эффективно внедряются по связи C—O молекулы CO₂ с образованием оксокарбонильных производных (O)M(CO)(CO₂). Расчеты показали, что внедрение атома титана по связи C—O молекулы CO₂ происходит практически безактивационно и термодинамическая стабильность молекулы (O)Ti(CO) значительно выше, чем возможных комплексов Ti(CO₂) (рис. 2). Взаимодействие атома титана со второй молекулой CO₂ приводит к образованию еще более стабильного комплекса (O)Ti(CO)(CO₂) (*D_e*(CO₂) = 28 ккал·моль^{–1}, *D_e* — энергия связывания лигандов), в котором молекула CO₂ оказывается «side-on»-координированной по отношению к атому титана, а фрагменты (O)Ti(CO) и Ti(CO₂) находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Установлено²¹ внедрение атома титана по связи C—H при взаимодействии атомов титана в возбужденном состоянии с молекулами этилена в матрицах аргона при 10 K при

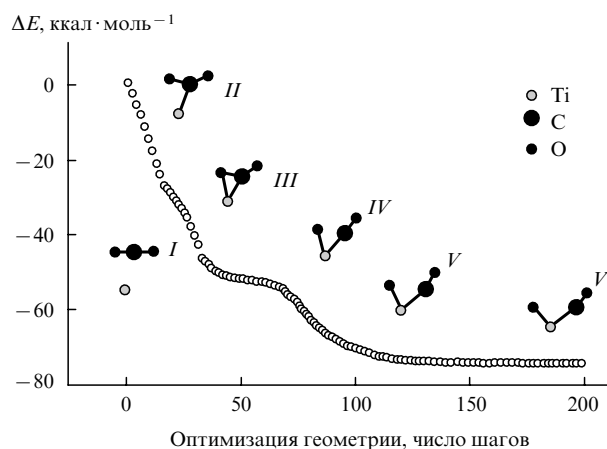


Рис. 2. Возможные структуры комплексов, образующихся при взаимодействии титана с CO₂.¹²

I–VI — типы структур на разных шагах оптимизации.

облучении образцов светом с длиной волны >400 нм. С помощью фурье-ИК-спектроскопии с использованием изотопно-замещенных молекул этилена $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$, $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$, C_2D_4 , CH_2CD_2 и природных изотопов титана обнаружено образование соединений со связью Ti—C: титанацклопропена $\text{H}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_2)$ и моногидрида винилтитана. Появления монолигандных π -комплексов титана $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$ экспериментально не зафиксировано, хотя модельные расчеты, проведенные в рамках теории функционала плотности, предсказывали наличие сильного связывания в этом случае. Гидриды и карбонилы титана получены при соконденсации атомов металла с молекулами лигандов при сверхнизких температурах в инертных матрицах.^{22–25}

В системах, разбавленных аргоном, при низких температурах (10–30 К) взаимодействие атомов металлов рассматриваемой группы с CO_2 практически отсутствует. Конкурентное взаимодействие никеля одновременно с двумя лигандами (N_2 и CO_2) в разбавленных аргоновых матрицах приводит к неожиданному результату — кооперативному эффекту колигандов.¹² Связывание молекул CO_2 в комплекс значительно усиливается при введении в аргоновую матрицу молекул N_2 . Предварительная координация молекулы азота с образованием промежуточной частицы $\text{Ni}(\text{N}_2)$ индуцирует гибридизацию 4s- и 3d-орбиталей атома никеля, что приводит к увеличению переноса заряда $\text{Ni} \rightarrow \text{CO}_2$ в смешанно-лигандном комплексе $\text{Ni}(\text{CO}_2)(\text{N}_2)$ по сравнению с монолигандным комплексом $\text{Ni}(\text{CO}_2)$. Полученные данные хорошо описываются моделью «донирование электрона $\text{L} \rightarrow \text{M}$ /обратное донирование $\text{M} \rightarrow \text{L}$ » (модель Чатта — Дьюара — Дункансона), применяемой при рассмотрении подобных систем.^{26, 27} Сравнение потенциальных кривых взаимодействия показало, что энергия связывания атомов никеля с молекулой CO_2 составляет $18 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а комплекса $\text{Ni}(\text{N}_2)$ с молекулой CO_2 почти в два раза выше — $32 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Взаимодействие меди с молекулярным азотом изучено в матрицах азота и аргона методами фурье-ИК- и УФ-видимой спектроскопии.²⁸ Агрегация атомов металла определяется содержанием азота в матрице аргона при сохранении молярного соотношения металл: матрица = 1 : 1000. Отношение $\text{Cu}_2:\text{Cu}$ в матрице азота больше, чем в матрице аргона, и уменьшается при увеличении разбавления аргоном. При соконденсации образуются два комплекса димера меди с координацией «end-on» лиганда — моно- ($\text{Cu}_2(\text{N}_2)$) и бислигандные ($\text{Cu}_2(\text{N}_2)_2$) — с энергиями связывания 7.9 и $12.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

В системах, разбавленных аргоном, с отношением $\text{N}_2:\text{Ar} < 0.5$ и ничтожно малой концентрацией агрегатов меди образования комплексов не наблюдали.²⁹ Взаимодействие атомов меди с молекулами азота начинается при добавлении в систему второго лиганда — CO. При этом образуются смешанные комплексы атомов меди $\text{Cu}(\text{N}_2)\text{CO}$, для которых энергии связывания лигандов ($D_e(\text{Cu}-\text{CO}) = 17.2$ и $D_e(\text{Cu}-\text{N}_2) = 7.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) значительно выше, чем для соответствующих монолигандных комплексов: $9.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\text{Cu}-\text{CO}$ и $-0.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\text{Cu}-\text{N}_2$. В димере Cu_2 4s-орбитали сильно поляризованы, и σ -отталкивание неподеленной электронной пары лиганда и электронных оболочек $4s^{13}d^{10}$ атома меди в комплексах Cu_2L значительно снижается. Таким образом, в рассматриваемых системах преимущественно образуются димерные комплексы азота $\text{Cu}_2(\text{N}_2)$.

При соконденсации термически испаряемых атомов меди с диоксидом углерода и избытком аргона продуктов взаимодействия не обнаружено. Соконденсация паров меди с избытком диоксида углерода без инертного матричного компонента приводит к образованию «end-on»-монолигандных комплексов.¹² Расчеты методом функционала плотности

с использованием программного комплекса «Gaussian 03» и функционала B3LYP были проведены с целью сравнения реакционной способности атомов Cu и димеров Cu_2 с диоксидом углерода и сероуглеродом.^{30–32} На поверхности потенциальной энергии системы $\text{Cu}-\text{CO}_2$ был обнаружен один минимум, соответствующий продукту внедрения OCuCO с потенциальным барьером $63 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 3). Вместе с тем димер меди Cu_2 в синглетном состоянии безактивационно образует слабый «end-on»-комплекс $\text{Cu}_2(\text{OCO})$, энергия которого на $2.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше энергии исходных реагентов Cu_2 и CO_2 . В качестве других возможных интермедиатов на основании проведенных расчетов предложено несколько продуктов внедрения по связи C—O диоксида углерода (рис. 4). Как и в случае взаимодействия меди с молекулярным азотом, димер меди оказывается более реакционноспособным по сравнению с атомами металла.

Ряд комплексов $\text{Fe}_x(\text{N}_2)_y$ получен при взаимодействии масс-селектированных кластеров железа с избытком молекулярного азота.³³ ИК-Спектроскопическое исследование с фурье-анализом и использованием изотопно-замещенных молекул лиганда, а также результаты моделирования методом функционала плотности показали, что основными продуктами взаимодействия атомов железа с молекулами азота являются «end-on»-комплексы $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$. Кроме того, были зарегистрированы кластерные комплексы $\text{Fe}_2(\text{N}_2)_x$ и $\text{Fe}_3(\text{N}_2)_x$. Ранее образование комплексов $\text{Fe}_2(\text{N}_2)_x$ ($x = 1-5$) в матрицах аргона было установлено с помощью методов УФ-видимой и ИК-спектроскопии.³⁴ Так же, как и в случае меди, отношение количеств стабилизирующихся в матрице атомов и кластеров металла $\text{Fe}:\text{Fe}_x$ определяется содержанием дополнительно вводимого азота. Максимальное содержание димеров Fe_2 наблюдали при концентрации азота в матрице аргона 0.05%. При больших количествах азота димеры железа эффективно взаимодействуют с молекулярным азотом с образованием большого числа различно координированных комплексов (рис. 5).

При соконденсации азота и ряда металлоценов $\text{M}(\text{Cp})_2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{V}$) при 12–20 К образуются разнолигандные комплексы с координацией молекулы азота на атоме металла.^{35, 36} Продуктами взаимодействия порфириновых комплексов железа с NO являются нитрозильные аддукты порфиринов, которые могут быть рассмотрены как модель гема.³⁷

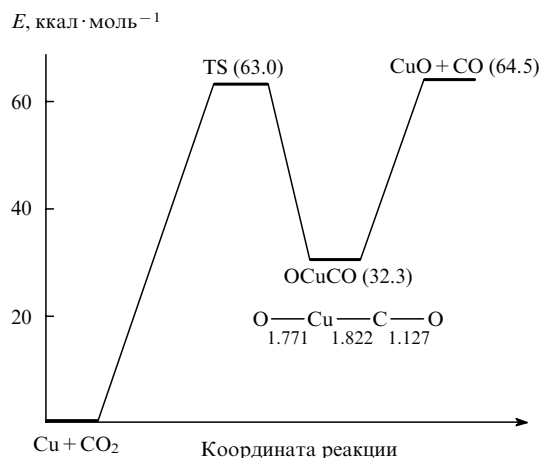


Рис. 3. Изменение потенциальной энергии при взаимодействии $\text{Cu} + \text{CO}_2$ и структура промежуточного продукта, соответствующего минимуму энергии (длины связей приведены в ангстремах).³⁰ TS — переходное состояние.

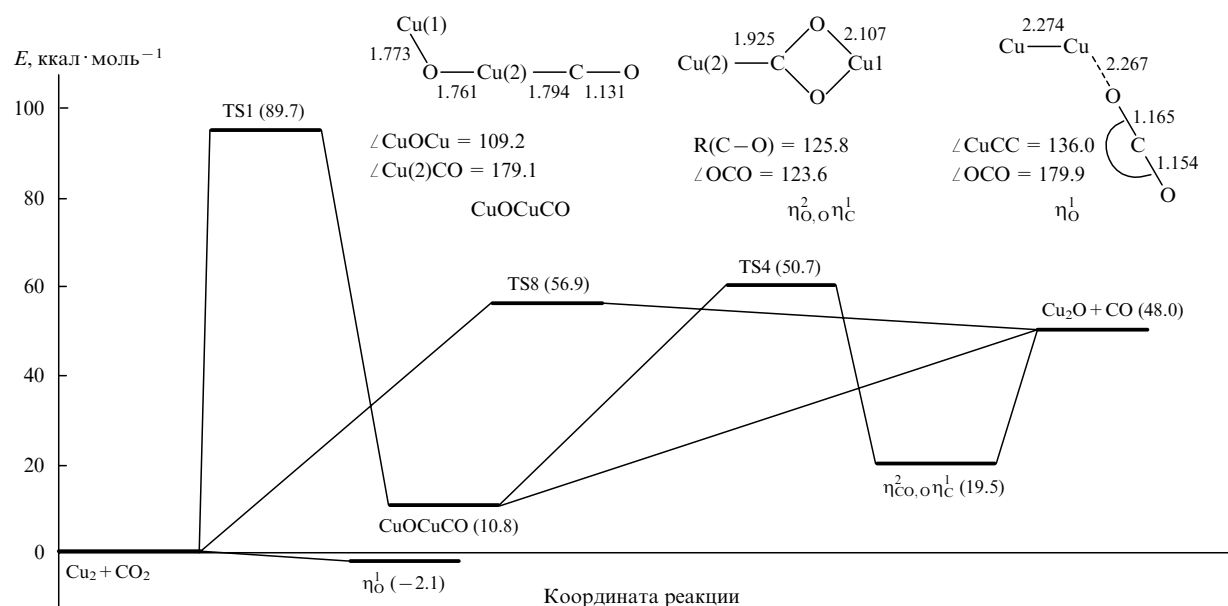
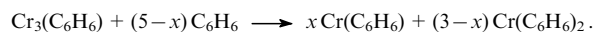
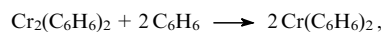
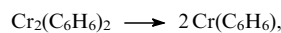
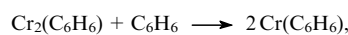
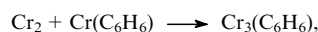
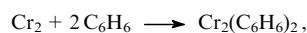
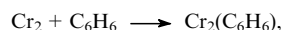
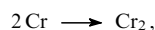
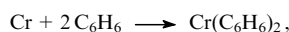
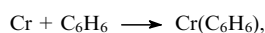


Рис. 4. Изменение потенциальной энергии при взаимодействии димера меди Cu_2 (синглетное состояние) с CO_2 и структуры промежуточных продуктов, соответствующих минимумам этой энергии (длины связей приведены в ангстремах, углы в градусах).^{31, 32}

Совместные конденсаты паров переходных металлов и ароматических углеводородов — очень реакционноспособные системы, в которых образуются моно-, бисареновые и более сложные комплексы атомов и кластеров переходных металлов.³⁸ Исследование взаимодействия атомов и малых агрегатов хрома с бензолом в матрицах аргона при 12 К проведено методами фульре-ИК-, УФ-видимой и резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния.³⁹ Были идентифицированы следующие соединения хрома: $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, Cr_2 , $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$, $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ и $\text{Cr}_3(\text{C}_6\text{H}_6)$. Используя селективное фотовозбуждение отдельных частиц, авторы осуществили ряд конкурентных химических превращений атомов и димеров хрома и их комплексов



Экзотермические реакции при низких и сверхнизких температурах (1.3–30 К) могут протекать в космосе на частицах космической пыли и под действием излучения.^{40–47} Взаимодействие переходных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами представляет несомненный интерес для астрохимии и астрофизики. Предполагается, что продукты такого взаимодействия могут служить источником ряда наблюдаемых и неидентифицированных излучений в межпланетном космическом пространстве.⁴⁸

Возможность таких реакций показана с помощью метода фульре-ИК-спектроскопии на примере взаимодействия железа с пиреном и короненом в матрицах аргона при 4–10 К.⁴⁹ Обнаружено, что пирен образует нестабильные комплексы с атомами железа, в то время как коронен реагирует преимущественно с димерами Fe_2 с образованием моно- и бислигандных комплексов $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_{12})_n$, где $n = 1$ или 2. Комплексы термически стабильны до 40 К, а также устойчивы к действию облучения светом ближнего УФ- и видимого диапазонов (200–700 нм). Агрегаты железа легко образуются в аргоновых матрицах при повышении концентрации металла и обладают большим сродством к электрону (для Fe_2 0.9 эВ) по сравнению с атомом железа (0.15 эВ); этим объясняется увеличение стабильности их комплексов. Интересно, что кластеры Fe_2 и Fe_3 легко образуют комплексы с молекулами азота в двойных системах $\text{Fe}-\text{N}_2$, а в тройных соконденсатах $\text{Fe}-\text{коронен}-\text{N}_2$ комплексы коронена не были обнаружены. Этот факт может служить косвенным подтверждением того, что коронен реагирует преимущественно с димерами железа. Интересно, что для никеля и

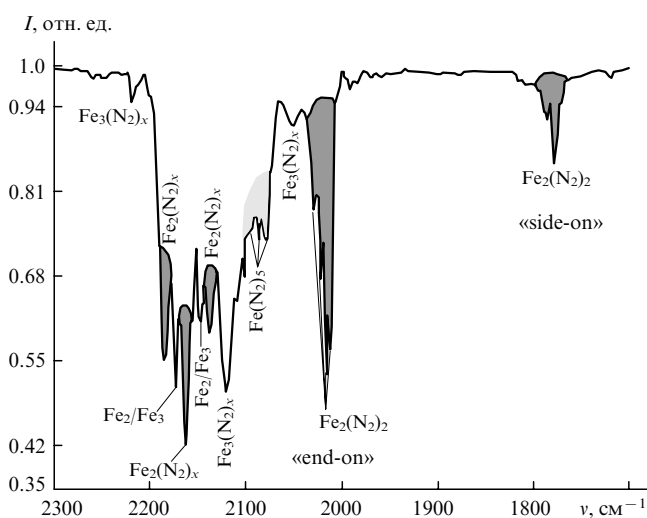


Рис. 5. ИК-Спектры соконденсатов паров термически испаренного железа и молекулярного азота ($T = 12 \text{ K}$, $\text{Fe}:\text{N}_2 = 1:1000$).³³ Комплекс $\text{Fe}_2(\text{N}_2)_2$ существует в двух формах — «end-on» и «side-on».

титана, которые в тех же условиях не образуют агрегатов, комплексов с короненом не обнаружено.

III. Формирование наночастиц металлов в активных матрицах

Взаимодействие атомов металлов с активными молекулами лигандов в низкотемпературных соконденсатах может быть описано последовательностью конкурирующих процессов агрегации атомов металла и реакций агрегатов металла различной нуклеарности с молекулами лиганда (схема 1).

Схема 1



M — металл, L — лиганд.

Молекулы активной матрицы могут выступать в качестве лигандов и образовывать с атомами и кластерами донорно-акцепторные комплексы или комплексы с переносом заряда. В результате такого взаимодействия в зависимости от температуры системы и концентрации атомов и кластеров металла могут формироваться моно- или полиядерные комплексы, а также нано- и субнаномерные частицы металла, сольватированные молекулами матрицы. Для серебра и меди характерно образование кластеров и наночастиц разных размеров, в которых металл формально находится в нульвалентном состоянии. Изучая частицы разных размеров, можно проследить за процессами формирования электронной и кристаллической структуры металла.

Кластеры и наночастицы серебра и меди легко получить при низких температурах путем конденсации паров с избытком инертного компонента,⁵⁰ термо- и фотоагрегации атомов,⁵¹ масс-спектральной селекции кластеров с последующей конденсацией в инертные матрицы.² Наноразмерные частицы можно стабилизировать при комнатной температуре, если проводить соконденсацию паров металла с органическими соединениями, способными к специфическим нековалентным взаимодействиям и образованию донорно-акцепторных комплексов с атомами, кластерами и наночастицами переходного металла.⁵²

Частицы металла размером до 10 нм получены при низкотемпературной соконденсации паров серебра, меди, золота и иных переходных металлов с ацетоном, этанолом, толуолом, триметиламином, диметилформамидом, диметилсульфоксидом и другими соединениями.⁵ Путем нагревания соконденсата до комнатной температуры можно получать коллоидные растворы наночастиц различной стабильности, которые могут быть использованы для создания пленочных покрытий различной толщины путем распыления на разных поверхностях.^{52, 53}

Для стабилизации наноразмерных частиц серебра и меди также применяют акриловую кислоту (АК), метилакрилат (МА) и диметиламинометилакрилат.^{54, 55} В результате низкотемпературной соконденсации паров металла с МА и последующего нагревания системы до комнатной температуры получают стабильные органополи серебра с размером частиц 15 нм. При совместной конденсации с парами свинца были получены биметаллические частицы размером

< 5 нм. При этом наблюдали неаддитивное изменение свойств при переходе от бинарных систем Ag/МА и Pb/МА к тройной — Ag/Pb/МА. Полимеризация МА ингибируется свинцом и инициируется серебром, конкуренция этих процессов приводит к формированию биметаллических частиц меньшего размера.⁵⁴ При соконденсации паров серебра с 2-метиламиноэтилметакрилатом получены частицы серебра диаметром 15–20 нм и их агрегаты. Криохимически синтезированы частицы серебра, диспергированные в воде, ацетоне и толуоле, которые стабилизируются в присутствии полимера 2-метиламиноэтилметакрилата.⁵⁵

Разработан метод стабилизации наночастиц меди в полиэтилене.⁵⁶ По данным методов EXAFS и электронной микроскопии, средний размер стабилизированных частиц (нанокристаллитов меди) составил 17 нм. Высокодисперсная фаза формировалась в результате разложения диацетата меди.

Низкотемпературная соконденсация паров серебра и меди, а также Cd, Pb, Sn, Mn, Sm, Zn с мономером *n*-ксилилена, который легко полимеризуется уже при 100–120 К, использована для получения наноразмерных частиц металлов, капсулированных в полимерные пленки.^{57–59} Размер частиц, определенный методом просвечивающей электронной микроскопии, составлял 3–8 нм. Полученные пленки обладали сенсорными хеморезистивными свойствами по отношению к парам воды и аммиака.^{60, 61}

Установлена высокая каталитическая активность наночастиц меди, включенных в поли(*n*-ксилилен) путем низкотемпературной соконденсации компонентов, в процессах изомеризации хлорсодержащих соединений.^{62, 63} Активность полученных частиц на два порядка превышала активность высокодисперсной меди, нанесенной на силикагель.

Криоформирование наноразмерных частиц серебра и меди в мезогенных матрицах алкилцианобифенилов подробно изучено в работах^{64–68}. В совместных соконденсатах паров серебра и меди с молекулами алкилцианобифенилов при 80–90 К обнаружены низкотемпературные комплексы атомов металлов.^{69, 70} В ИК-спектрах соконденсатов в области валентных колебаний группы CN зарегистрированы две новые полосы. Сдвиги характеристичных полос группы CN составляли –150 и –200 см^{–1}, что свидетельствует об образовании π-комплексов серебра и меди с цианобифенильными фрагментами молекул матрицы. Действительно, перенос электронной плотности со связывающей орбитали и частичное заселение антисвязывающей орбитали лиганда должны приводить к разрыхлению кратной связи в комплексе, т.е. к понижению частоты колебаний соответствующей связи в π-комплексе. В спектрах соконденсатов Ag/5CB и Ag/5CB/C₁₀H₂₂ (5CB — 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил) также обнаружены новые полосы в области 650–660 см^{–1}, которые были отнесены к колебаниям металл–лиганд в π-комплексах. Образование π-комплексов подтверждено квантово-химическими расчетами, выполненными для 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила и его центрального цианобифенильного фрагмента Ph₂CN.^{71, 72} Структура комплекса включает два цианобифенильных фрагмента, расположенных антипараллельно, атом серебра находится между CN-фрагментом лиганда 1 и центром бензольного кольца лиганда 2 (рис. 6). В основном состоянии для комплекса возможны две электронные конфигурации — нейтральный комплекс Ag(5CB)₂ и комплекс с переносом заряда Ag⁺(5CB)₂[–]. Для межлигандного расстояния 4.4 Å (конфигурация комплекса с переносом заряда) рассчитанные сдвиги частоты колебания связи C≡N в комплексе по сравнению с частотой колебания этой связи в молекуле лиганда составили –150 и –175 см^{–1}, что соответствует экспериментально наблюдаемым величинам –150 и –200 см^{–1} для пленок Ag/5CB при 90 К.

Спектры ЭПР образцов Ag/5CB содержат две основные компоненты (рис. 7): дублет дублетов (А и В, низкочастотная и

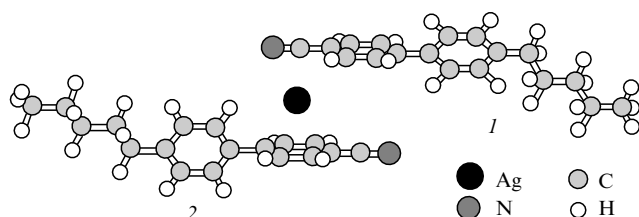


Рис. 6. Структура бислигандного комплекса серебра с алкилтиано-бифенильным лигандом $\text{Ag}(\text{5CB})_2$.

1, 2 — см. текст.

высокопольная компоненты спектра) с g -факторами 2.001, 2.003 и константами сверхтонкого взаимодействия (СТВ) 48.5 и 55.7 мТ соответственно.⁷⁰ Анализ литературных данных^{73, 74} свидетельствует о том, что компоненты A и B в спектре ЭПР обусловлены образованием π -комплексов атомов серебра (^{107}Ag и ^{109}Ag) с молекулами цианобифенила. Сопоставление констант СТВ для атомов серебра в полученных образцах с константами СТВ для атомов, стабилизированных в инертной углеводородной матрице (63.22 и 72.75 мТ для ^{107}Ag и ^{109}Ag соответственно), позволяет оценить спиновую плотность на атоме Ag: она составила 0.89. Это значение характерно для π -комплексов с атомарными металлами и указывает на частичное донирование электронной плотности с заполненных орбиталей атома металла на разрыхляющую π^* -молекулярную орбиталь лиганда.

В спектрах ЭПР соконденсатов $\text{Cu}/\text{5CB}$ зарегистрирован анизотропный квартетный сигнал цианобифенильного комплекса атома меди ($J = 3/2$).^{66, 75} Спин-резонансные параметры комплексов составили: $g_{xx} = g_{yy} = 2.007$, $g_{zz} = 1.981$, $A_{\text{iso}} = 19$ мТ, СТВ-расщепления на изотопах меди ^{63}Cu и ^{65}Cu не разрешаются вследствие близких значений их ядерных g -факторов. Относительно небольшие значения констант СТВ для меди в сочетании с высокой анизотропией сигнала свидетельствуют о гибридном характере высшей занятой молекулярной орбитали комплекса, на которой локализован неспаренный электрон, и значительном переносе электронной плотности с атома металла на молекулы лиганда. Спиновая плотность на атоме металла не превышает 0.1.

В спектрах ЭПР соконденсатов наблюдали также центральный сигнал C (см. рис. 7) с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона (2.003). Сигнал может быть обусловлен спиновым резонансом электронов проводимости (Conducting Electrons Spin Resonance (CESR)) от совокупности наноразмерных кластеров металла и их комплексов, стабилизированных в матрице 5CB. Аналогичные

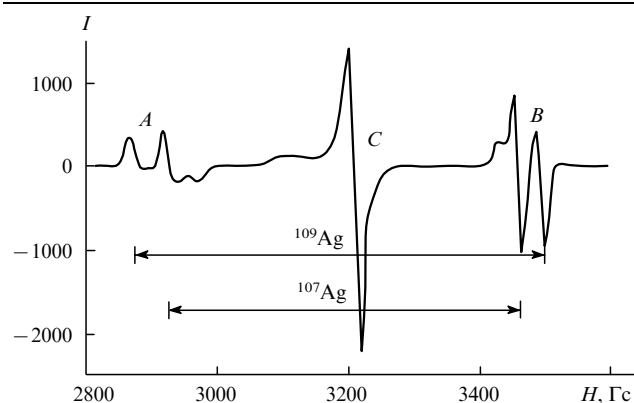


Рис. 7. Спектр ЭПР соконденсата $\text{Ag}/\text{5CB}$ при 80 К.⁶⁸

сигналы наблюдали также для достаточно концентрированных соконденсатов серебра и меди с предельными углеводородами и инертными газами.^{76, 77} Этот сигнал представляет собой суперпозицию нескольких изотропных линий лоренцевой формы. Величины g -фактора и ширины линии сигнала зависят от размера частицы металла вследствие различий в значениях времен спин-решеточной релаксации (T_1). Принимая во внимание наличие экспериментальных сдвигов g -фактора, можно считать, что средний размер частиц металла, стабилизирующихся в матрицах цианобифенила при 90–120 К, составляет 1–2 нм. Увеличение соотношения Ag и 5CB приводит к доминированию процессов агрегации серебра в системе, при этом соответственно снижается выход комплекса. При нагревании соконденсатов от 90 до 150 К относительная интенсивность дублетных линий комплексов серебра (квартетных линий для комплексов меди) снижается, а относительная интенсивность центральной компоненты возрастает, что свидетельствует о термическом разложении метастабильных комплексов и повышении концентрации наноразмерных кластеров металла вследствие самопроизвольной агрегации появляющихся в системе атомов металла.

Проведенные исследования электронных спектров поглощения систем $\text{Ag}/\text{5CB}$ и $\text{Ag}/\text{5CB}/\text{декан}$ подтвердили данные ИК- и ЭПР-спектроскопии. В УФ-видимых спектрах соконденсатов $\text{Ag}/\text{5CB}$ при 80 К (рис. 8, кривая 1) выявлена структурированная полоса поглощения комплекса серебра с максимумом при 360 нм, соответствующая бледно-желтой окраске пленок соконденсата. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний комплекса показало наличие в области 360–400 нм нескольких интенсивных переходов с переносом заряда металл–лиганд и лиганд–лиганд.⁷⁸ Поглощение при 360 нм исчезает при отжиге пленки соконденсата до 200–300 К. Возникающая при этих температурах широкая полоса с максимумом при 420 нм (см. рис. 8, кривые 2, 3) может быть обусловлена поглощением поверхностных плазмонов наноразмерных частиц серебра,⁷⁹ образующихся в результате агрегации атомов и малых кластеров серебра при термическом разложении комплекса. В соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии образцов в зависимости от фазового состояния системы $\text{Ag}/\text{5CB}$ формируются два типа частиц — глобулярные со средним диаметром 15 нм и анизотропные стержнеобразные частицы длиной ~200 нм. Увеличение концентрации металла и проведение агрегации в ориентационно-упорядоченной мезофазе способствуют образованию стержнеобразных частиц металла.^{80, 81}

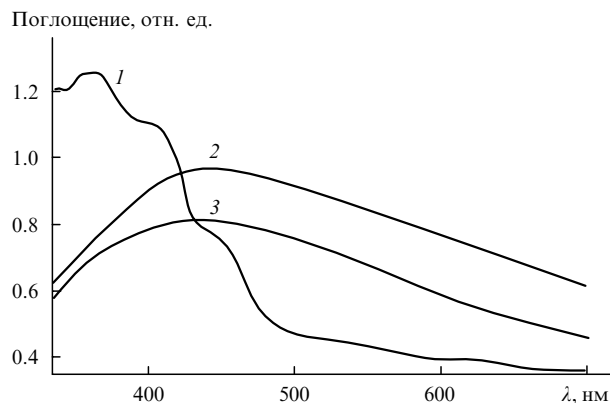


Рис. 8. Оптические спектры соконденсатов серебра с 4-*n*-пентил-4'-цианобифенилом при различных температурах.⁶⁹
Т, К: 1 — 80, 2 — 200, 3 — 300.

Таким образом, в ходе низкотемпературной соконденсации паров металла и активных органических компонентов, содержащих функциональные комплексообразующие группы, появляются комплексы металла. Нагрев системы вызывает термоинициированный распад нестабильных комплексов и контролируемую матрицей агрегацию атомов и малых кластеров металла с образованием частиц металла разного размера и формы. Химическая природа и свойства получаемых продуктов взаимодействия определяются конкуренцией процессов самоорганизации и взаимодействия агрегатов металла разного размера с молекулами вводимых в систему реагентов.

IV. Термические превращения метастабильных комплексов атомов и кластеров лантанидов

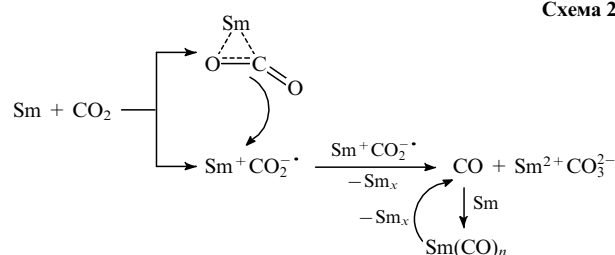
Выше было показано, что методом криохимического синтеза можно получать новые соединения и комплексы ряда d-металлов в необычных степенях окисления и с необычной координацией молекул лигандов. Конкурентные криохимические взаимодействия атомов лантанидов с рядом органических и неорганических лигандов также приводят к необычным продуктам: возможно как изменение степени окисления, так и образование комплексов формально нульвалентных лантанидов с CO, этиленом, три(*tert*-бутил)бензолом и его производными.^{81–84}

Большинство реакций с участием атомов лантанидов приводит к изменению степени окисления металла. Взаимодействие с кислородом изучено на примере церия, празеодима, тербия и европия. Европий образует несколько оксидов и пероксидов разного состава — EuO_2 , Eu_2O_4 , Eu_2O_3 , $\text{EuO}_2 \cdot \text{Eu}_2\text{O}_3$.⁸⁵ Церий, празеодим и тербий дают смесь оксидов LnO и пероксидов LnO_2 .⁸⁶ При взаимодействии гадолиния с хлором в матрицах аргона образуется GdCl_3 . В случае гольмия получается смесь сопоставимых количеств дихлорида и трихлорида металла, а также монохлорид HoCl , а в случае иттербия — смесь дихлорида и трихлорида. Европий образует смесь дихлорида и трихлорида с преобладанием первого. Появление монохлорида в случае европия не зафиксировано. Все продукты были идентифицированы методом ИК-спектроскопии.⁸⁷ В аналогичных условиях проведены реакции гольмия и европия с бромом и иодом. Показано, что с бромом оба лантанида дают смесь сопоставимых количеств ди- и трибромидов. В реакциях с иодом тоже образуются ди- и трийодиды: с европием — преимущественно диiodид, а с гольмием — триiodид. ИК-Спектры соконденсатов иода с гольмием и европием содержат также полосы, которые могут быть отнесены к полимерным иодидам.⁸⁸

Реакция самария с галогеналканами изучена в условиях матричной изоляции в температурном интервале 12–30 K.⁸⁹ Методом ИК-спектроскопии установлено, что в результате реакции образуется метан. В условиях матричной изоляции исследовано взаимодействие самария с CO_2 .^{89,90} На основании данных, полученных методами ИК- и УФ-спектроскопии, предложена последовательность реакций, отраженная на схеме 2.

Прямые линии означают, что соответствующая реакция идет при температуре конденсации (12 K), а изогнутые соответствуют реакции при нагреве (30 K).

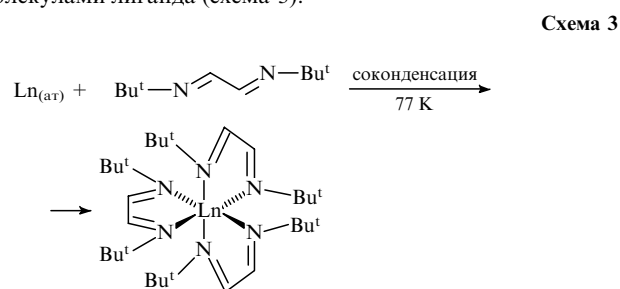
В работах^{91–94} исследовано взаимодействие самария со спиртами (ROH). В результате реакции образуется соответствующий углеводород RH и алколюаты самария состава $\text{Sm}(\text{OR})_x(\text{OH})_{3-x}$. В продуктах реакции в незначительном количестве присутствует также сдвоенный алкан R–R, что указывает на радикальный механизм процесса. На первой стадии происходит внедрение атома самария по связи C–O молекулы спирта с образованием RSmOH и алколюата



трехвалентного самария $\text{Sm}(\text{OR})_3$. В случае изопропилового спирта может образовываться также кластерное соединение $\text{Sm}_5\text{O}(\text{OR})_{13}$.⁹⁴ Состав соединения был установлен методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР.

Криоконденсация самария с ацетоном с последующим разогревом и гидролизом соконденсата приводит к образованию набора предельных и непредельных углеводородов и спиртов — $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, C_3H_8 , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и гидроксида самария.⁹⁵ Проведена реакция с ацетоном криоколлоида самария, полученного соконденсацией атомов самария с предельным углеводородом, и осуществлен последующий нагрев соконденсата до температуры плавления. Методом совместной конденсации металлов с ацетилацетоном были также получены ацетилацетонаты самария, гольмия, эрбия и диспрозия.⁹⁶ Кроме того, совместной конденсацией самария, ацетилацетона и диметилсульфоксида получен аддукт ацетилацетоната самария с диметилсульфоксидом.⁹⁶

Совместная конденсация атомов лантанидов с замещенным диазобутадиеном $\text{Bu}^t\text{N}=\text{CHCH}=\text{NBu}^t$ (Bu^tDAB) приводит к образованию хелатного комплекса с тремя молекулами лиганда (схема 3).^{97,98}

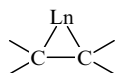


$\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}$.

Структура комплекса самария была исследована методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что пятичленные кольца $\text{Sm}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{Sm}$ практически плоские, отклонение от плоскости составляет 0.051 Å. Длина связи $\text{C}=\text{N}$ в комплексе равна 1.35(3) Å, что значительно больше, чем в свободном лиганде (1.283(6) Å). Это может быть связано с переносом электронной плотности с атома металла на низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) лиганда с образованием ионов Ln^{2+} и Ln^{3+} . Поэтому комплекс самария и аналогичные соединения других лантанидов правильнее представлять как комплексы трехвалентных металлов с анион-радикалами, т.е. $[\text{Ln}^{3+}(\text{Bu}^t\text{DAB}^{\cdot-})_3]$. Аналогичное соединение иттербия $[\text{Yb}^{3+}(\text{Bu}^t\text{DAB}^{\cdot-})_3]$ в твердом состоянии при комнатной температуре имеет магнитный момент, равный 5.9 мв, а при $T < 100 \text{ K}$ — 2.4 мв. Предложена модель, в соответствии с которой это соединение может существовать в двух формах — в виде $[\text{Yb}^{3+}(\text{Bu}^t\text{DAB}^{\cdot-})_3]$ при температуре выше 100 K и в виде $[\text{Yb}^{2+}(\text{Bu}^t\text{DAB}^{\cdot-})_2(\text{Bu}^t\text{DAB})]$ ниже этой температуры. Рассчитанные магнитные моменты для данных частиц соответственно равны 5.5 и 2.45 мв, что согласуется с результатами экспериментов. Аналогичные соединения

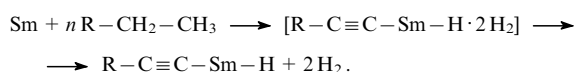
получены при соконденсации эрбия, неодима и самария с бута-1,3-диеном — $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$.⁹⁹ Если в реакцию ввести диметилбутадиен, то получатся комплексы состава $\text{Ln}((\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4)_2$. Измерения магнитной восприимчивости показали, что во всех случаях атомы лантанидов находятся в степени окисления 3+.

Соконденсация паров самария, эрбия и иттербия с углеводородами, содержащими двойные связи, — этиленом, пропиленом, пропadiеном, — приводила к образованию продуктов, при гидролизе которых выделялась смесь предельных и непредельных углеводородов от C_1 до C_6 . Это указывает на сложный механизм реакции, в том числе на внедрение атомов лантанидов по связи $\text{C}-\text{C}$ с образованием цикла



или цепочки $\text{Ln}-\text{C}-\text{C}-\text{Ln}$.¹⁰⁰

В низкотемпературных реакциях иттербия, эрбия и самария с терминальными алкинами образуются продукты, поглощающие в области $2020-2060\text{ см}^{-1}$ (колебания тройной связи), — $(\text{YbC}_9\text{H}_{14})_n$, $(\text{ErC}_{12}\text{H}_{19})_n$ и $(\text{SmC}_{12}\text{H}_{19})_n$.¹⁰¹ При совместной конденсации атомов самария с гексаном происходит выделение водорода; при гидролизе соконденсата образуются гекс-1-ин и незначительное количество продуктов деструкции.¹⁰² Экспериментальные данные указывают на такую последовательность реакций:



$\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$.

Совместная конденсация паров самария с 1-бромпентаном при 80 К приводит к образованию пленок зеленого цвета. При нагреве была получена смесь предельных и непредельных углеводородов — пентана, декана и пентена. Результаты ЭПР-экспериментов дают основание предполагать радикальный характер процесса.¹⁰³

В настоящее время известно несколько реакций атомов и кластеров лантанидов без изменения их степени окисления. Предполагается, что для эффективного комплексообразования атому лантанида необходимо принять конфигурацию $4f^{n-1}5d^16s^2$ в результате перехода одного f-электрона на d-оболочку.¹⁰² При этом определяющее значение имеет энергия возбуждения f-электрона на d-подуровень. Зависимость этой величины от степени заполнения f-оболочки приведены на рис. 9. Взаимодействие атомов лантанидов с молекулами CO исследовано для ряда металлов — Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho и Yb — в матрице аргона при 10–40 К методами электронной и ИК-спектроскопии.^{104–106} В большинстве случаев образуются карбонилы $\text{Ln}(\text{CO})_x$, где $x = 1-6$. Нагревание системы до 15–40 К приводило к превращению низших карбониллов в высшие, $\text{Ln}(\text{CO})_6$. В области $> 40\text{ К}$ карбонилы всех металлов разлагались, температура разложения соответствовала температуре размягчения матрицы. Самарий и европий отличаются тем, что не образуют карбониллов при $x = 1-3$ для Sm и при $x = 1, 3$ для Eu. Следует отметить такой факт: температура разложения высшего карбонила самария (30 К) ниже, чем высшего карбонила европия (40 К), что не согласуется с величинами их энергии возбуждения (см. рис. 9). Карбонил гадолиния, имеющий в основном состоянии d-электрон, также оказывается нестабильным. Наиболее стабильны карбонилы металлов с большим числом d-электронов — Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

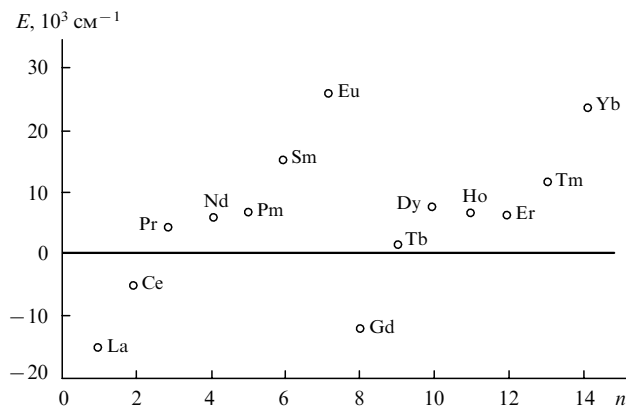


Рис. 9. Рассчитанная энергия возбуждения $[f^n s^2] \rightarrow [f^{n-1} d^1 s^2]$ в зависимости от степени заполнения f-орбитали невозбужденного атома лантанида.⁸²

Реакции с этиленом подробно изучены для атомов и кластеров европия и самария в аргоновых матрицах, а также для соконденсатов самария с этиленом.^{89, 107} Обнаружено, что образуются два комплекса — $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_4)$ и $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. При небольшом нагреве происходит превращение монолигандного комплекса в билигандный. Учитывая наличие свободных атомов самария даже в неразбавленном этилене, можно предположить, что образование комплекса $\text{Ln} \cdot \text{L}$ и его последующее превращение в $\text{Ln} \cdot 2\text{L}$ лимитируются вращательной диффузией. Температура разложения высшего комплекса европия ($\sim 60\text{ К}$) больше, чем высшего комплекса самария ($\sim 40\text{ К}$). Строение монолигандного комплекса европия с этиленом рассмотрено в работе¹⁰⁷. Предположено, что комплекс стабилизируется за счет слабого прямого взаимодействия наполовину заполненных f-орбиталей металла с σ - и π -орбиталями лиганда.

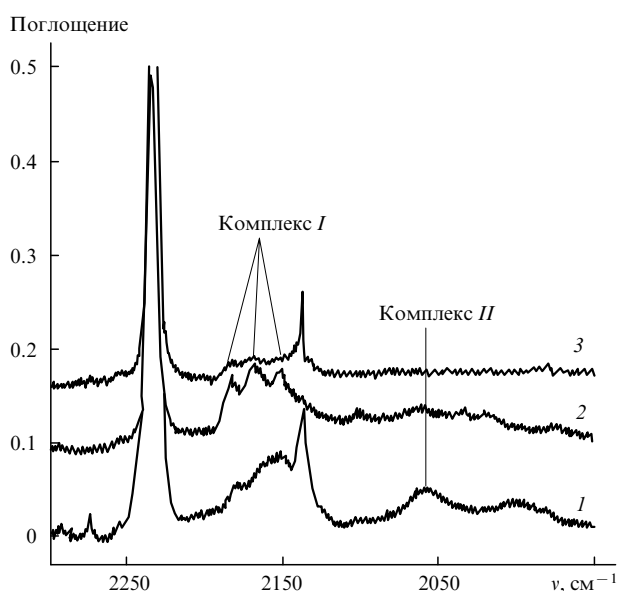
Реакции лантанидов с ароматическими лигандами — 1,3,5-три(*мет*-бутил)бензолом (ТТБ), 2,4,6-три(*мет*-бутил)пиридином (ТТП) и 2,4,6-три(*мет*-бутил)фосфоринном (ТТФ) — исследованы в совместных конденсатах в интервале температур 80–373 К.^{82, 83, 108, 109} Методом рентгеноструктурного анализа определена структура монокристалла комплекса гадолиния с ТТБ. Молекулы комплекса имеют строение типа «сэндвич» — атом металла расположен между двумя бензольными кольцами, находящимися в заторможенной конформации. Энергия НСМО гетероароматических лигандов ниже, чем энергия НСМО бензола, что приводит к более сильному взаимодействию лигандов с d-орбиталями металла. Вследствие этого при переходе к аналогичным гетероароматическим комплексам лантанидов прочность связи растет, и температуры разложения становятся выше (табл. 1). Прочность связи в комплексах лантанидов с ароматическими лигандами возрастает с уменьшением радиуса атома металла, энергии возбуждения f-электрона и с понижением энергии НСМО лиганда.^{82, 109}

Комплексы самария с 4-*n*-пентил-4'-цианобифенилом обнаружены в матрице аргона при температуре 6–10 К и в соконденсатах Sm с 5CB при 80–240 К.^{110, 111} Об образовании комплексов свидетельствует появление новых полос поглощения в ИК-спектрах: тройной полосы при 2170 см^{-1} (комплекс I) и 2060 см^{-1} (комплекс II) (рис. 10). Они смещены относительно колебания CN-группы лиганда (2230 см^{-1}) в область низких частот. Это позволило отнести наблюдаемые новые полосы к CN-колебаниям в π -комплексах. Расщепление полосы 2170 см^{-1} на три составляющие может быть

Таблица 1. Температуры разложения (К) комплексов лантанидов с различными лигандами.

Ln	Основное состояние	ТТБ	ТТП	ТТФ
La	d ¹ s ²	263	—	283
Ce	f ¹ d ¹ s ²	—	—	—
Pr	f ³ s ²	318	—	—
Nd	f ⁴ s ²	> 373	—	—
Sm	f ⁶ s ²	213	223	223
Eu	f ⁷ s ²	190	225	—
Gd	f ⁷ s ² d ¹ s ²	> 373	—	—
Tb	f ⁹ s ²	> 373	—	—
Dy	f ¹⁰ s ²	> 373	—	—
Ho	f ¹¹ s ²	> 373	—	> 443
Er	f ¹² s ²	> 373	—	—
Tm	f ¹³ s ²	—	—	—
Yb	f ¹⁴ s ²	—	—	—
Lu	f ¹⁴ d ¹ s ²	> 373	—	—

связано со стабилизацией в низкотемпературной аргоновой матрице различных конформаций комплекса и разным локальным окружением. Энергия активации образования комплексов близка к нулю, что свидетельствует в пользу их формирования при температурах 6–10 К. Первый комплекс образуется при 6–10 К и молярном соотношении Sm : 5CB : Ar = 1 : 33 : 10 000. При таких разбавлениях агрегация атомов металла отсутствует и комплекс образуется из атомов самария. Состав определяли модифицированным методом кратных отношений в серии экспериментов по соконденсации самария и 5CB совместно с 100–1000-кратным избытком декана. Комплекс I имеет стехиометрический состав M·2L, а комплекс II — M·L. С учетом тенденции атомов лантанидов к образованию бислигандных «сэндвичевых» комплексов и склонности молекул цианобифенилов к димеризации при низких температурах¹¹² второй комплекс рассматривали как бислигандный биядерный 2M·2L.

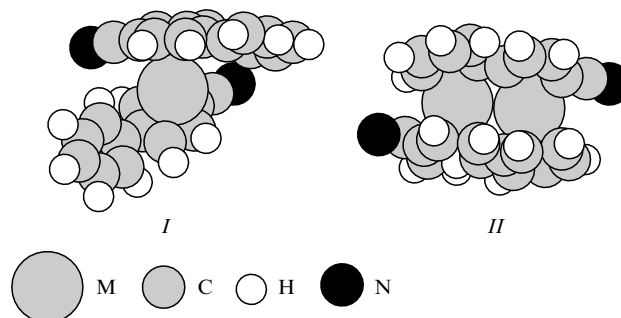
**Рис. 10.** ИК-Спектры комплексов Sm·5CB, изолированных в матрице аргона.¹¹⁰

1 — молярное соотношение Sm : 5CB : Ar = 1 : 10 : 400, T = 6.5 К; 2 — 1 : 24 : 5000, T = 10.5 К; 3 — 1 : 33 : 10 000, T = 10.5 К.

В интервале температур 80–95 К соконденсаты самария с 4-*n*-пентил-4'-цианобифенилом с молярным соотношением M : L = 1 : 10 содержат только комплекс M·2L.^{113, 114} При нагревании образца до 210 К полоса поглощения комплекса M·2L исчезает и появляется полоса поглощения комплекса 2M·2L. Нагрев выше 210 К приводил к разложению обоих комплексов. Комплекс M·2L поглощает в видимой области при 400 нм, а комплекс 2M·2L — при 420 нм. УФ-Спектр соконденсата Sm/5CB содержит полосу поглощения комплекса M·2L при 400 нм при температуре 95 К. С повышением температуры появляется плечо при 420 нм, отнесенное к комплексу 2M·2L. В электронных спектрах соконденсатов присутствует широкая длинноволновая полоса поглощения с максимумом ~600 нм, которая может относиться к поглощению наночастиц металла. Увеличение длины углеводородного заместителя в молекуле лиганда не влияет на устойчивость комплексов. При переходе от 5CB к его гетероароматическому аналогу — 4-*n*-пентил-4'-цианофенилпирдину (5Py) — устойчивость комплексов повышается.¹¹⁴ ИК-Спектр соконденсата при температуре жидкого азота содержит лишь полосу при 2150 см⁻¹, относящуюся к комплексу Sm·2(5Py). С повышением температуры до 230 К появляется новая полоса при 2100 см⁻¹ (комплекс Sm·5Py). Термическое разложение комплексов происходит выше 230 К, что на 20 К больше, чем в случае системы Sm/5CB, и может быть связано с более высокой прочностью связи металл–лиганд в комплексах Sm·5Py. При переходе от самария к европию термическая стабильность комплекса Ln(5CB)₂ также повышается.

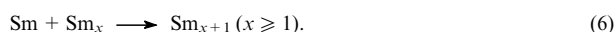
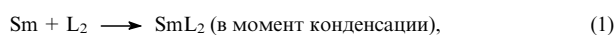
Расчеты модельных структур комплексов проводили в рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP с использованием программы NWChem.^{115, 116} При этом рассматривали только комплексообразующую часть лиганда — цианобифенил. Оптимизированные структуры имеют строение типа «сэндвича» (рис. 11). Для комплекса I наиболее устойчивое состояние достигается при мультиплетности 10, а для комплекса II — при мультиплетности 15; энергии связывания составляют 10.6 и 31.3 ккал·моль⁻¹ соответственно. Мультиплетность заметно влияет на величины торсионного угла между плоскостями бензольных колец одного лиганда (φ₁), угла между плоскостями бензольных колец лигандов (φ₂) и угла между осями лигандов (φ₃). При комплексообразовании частота валентного колебания группы CN цианобифенила в обоих комплексах смещается в область низких частот, что соответствует экспериментальным данным.

Квантово-химическое моделирование равновесных структур и комплексов атомов и димеров европия с незамещенными цианофенилпиридиновыми лигандами проведено в работе¹¹⁹. Найдено, что для моноядерных комплексов

**Рис. 11.** Оптимизированные структуры комплексов M(CB)₂ (I) и M₂(CB)₂ (II).¹¹⁵

наблюдается конкуренция двух механизмов координации атома металла — образование «сэндвичевых» π -комплексов за счет взаимодействия с π -орбиталями лиганда и σ -координации по атому азота пиридинового кольца. «Сэндвичевые» структуры алкилцианофенилпиридинных лигандов дополнительно стабилизированы за счет межмолекулярных контактов N...H между атомом азота цианогруппы и терминальным атомом водорода этильной группы. Показана большая термическая стабильность биядерного комплекса.

С повышением температуры соконденсатов Sm/5CB и Sm/5Py от 183 до 223 К в ИК-спектрах систем наблюдали одновременное уменьшение интенсивности сигналов комплекса SmL_2 и увеличение интенсивности сигналов Sm_2L_2 (рис. 12), что свидетельствует о превращении мономерных комплексов ML_2 в биядерные M_2L_2 .^{117,118} Предложена следующая кинетическая схема, включающая конкуренцию процессов агрегации атомов металла и их взаимодействия с молекулами лиганда:



Расход комплекса ML_2 при данной температуре не доходит до нуля, а останавливается на определенной степени превращения, что характерно для ступенчатых химических реакций в твердой фазе.¹²⁰ С повышением температуры степень превращения увеличивается. Эффективные энергии активации составили 17.5 и 18.5 кДж·моль⁻¹ для 5CB и 5Py соответственно. Результаты экспериментальных и теоретических исследований, приведенные в работах^{113–119}, показали важность учета конкурентных взаимодействий атомов и агрегатов металлов при анализе термических превращений комплексов в низкотемпературных соконденсатах.

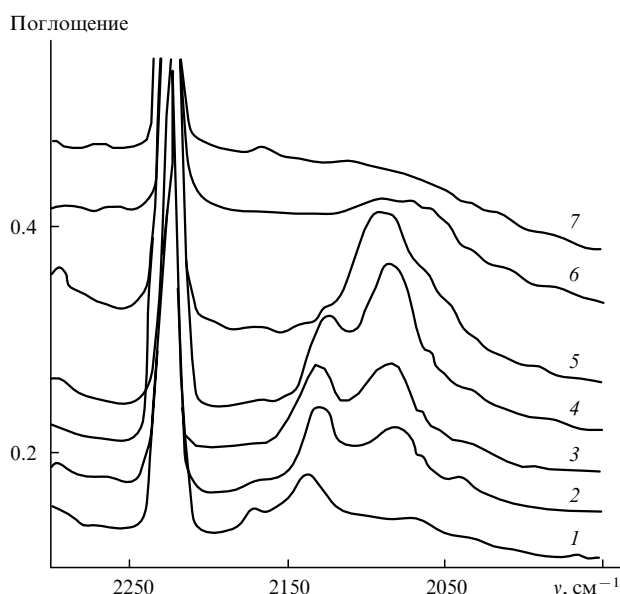


Рис. 12. ИК-Спектр соконденсата Sm/5CB при различных температурах.¹¹¹

T, K: 1 — 8, 2 — 163, 3 — 183, 4 — 203, 5 — 223, 6 — 243, 7 — 273.

V. Конкурентные реакции частиц серебра и золота разных размеров и формы с модельными реагентами

Особый интерес представляет исследование конкурентных химических взаимодействий частиц металла с различной степенью агрегации с модельными химическими реагентами.^{121,122}

В работах^{122–125} с использованием методов ЭПР и УФ-видимой спектроскопии изучены конкурентные реакции атомов и кластеров серебра и меди, стабилизирующихся в наноструктурированной матрице 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила, с модельным реагентом — четыреххлористым углеродом. Спектры ЭПР исследовали для тройных соконденсатов серебра с четыреххлористым углеродом и 4-*n*-пентил-4'-цианобифенилом, содержащих CCl_4 в концентрациях от 0 до 10 мол.% по отношению к цианобифенилу при 80–300 К. Для систем с $[\text{CCl}_4]:[\text{5CB}] \leq 0.03$ наблюдали только дублетные сигналы π -комплексов атомов серебра с цианобифенильными лигандами $\text{Ag}(\text{5CB})_2$. При введении в систему четыреххлористого углерода образуется ряд парамагнитных продуктов конкурентного взаимодействия атомов и кластеров серебра с молекулами матрицы 5CB и молекулами введенного CCl_4 . Применяя циклы нагрев–охлаждение образцов и компьютерное моделирование спектров, полученных при разных температурах и различных концентрациях компонентов, удалось выделить несколько парамагнитных частиц: наноразмерные частицы металла, σ -комплекс атомов серебра с двумя лигандами — 5CB и CCl_4 — и радикальный аддукт реакции хлорида серебра с трихлорметильным радикалом $\text{AgCl} - \text{CCl}_3^\bullet$ (см.¹²⁵).

При нагревании соконденсатов от 80 до 200 К изменяются относительные интенсивности рассматриваемых сигналов. Температурные зависимости выходов парамагнитных продуктов взаимодействия атомов и наноразмерных кластеров серебра с четыреххлористым углеродом и молекулами матрицы (5CB) для соконденсатов с разным соотношением реагентов (Ag , CCl_4 и 5CB) представлена на рис. 13. В интервале температур 90–120 К происходит снижение интенсивности дублетных сигналов π -комплекса атомов серебра с молекулами матрицы 5CB, наблюдаемых для систем с малым содержанием CCl_4 . Снижение обусловлено термическим распадом π -комплекса. Одновременно для образцов с низким содержанием четыреххлористого углерода наблюдается значительный рост интенсивности сигналов нанокластеров серебра (см. рис. 13,а). В то же время для образцов с большим содержанием CCl_4 рост интенсивности сигналов кластеров серебра не отмечен (см. рис. 13,б).

Подобные изменения связаны с взаимодействием атомов серебра, которые выделяются при разложении π -комплекса, с четыреххлористым углеродом и кластерами металла, формирующимися в системе. При существенном снижении концентрации CCl_4 разложение π -комплексов сопровождается преимущественно агрегацией атомов с формированием наноразмерных кластеров серебра, стабилизирующихся в матрице вплоть до температуры структурной перестройки системы — 210–230 К. Важно отметить, что сигнал CESR наноразмерных кластеров серебра имеет более симметричную форму в случае тройных соконденсатов $\text{Ag}/\text{5CB}/\text{CCl}_4$, чем в случае двойной системы $\text{Ag}/\text{5CB}$. Это может свидетельствовать о сужении распределения по размерам кластеров металла. Очевидно, наблюдаемый эффект обусловлен тем, что в первую очередь реагируют наименее стабильные и наиболее реакционноспособные кластеры; наиболее устойчивы высокосимметричные икосаэдрические кластеры (Ag_{13} , Ag_{55} , и др.) стабилизируются в матрице 5CB и накапливаются при данной температуре. Таким образом, при низких температурах активными частицами в реакции с CCl_4

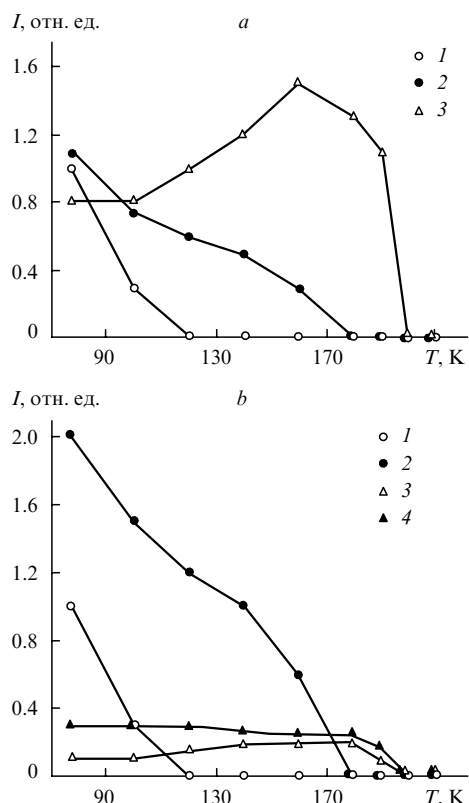


Рис. 13. Зависимость относительных интенсивностей сигналов парамагнитных продуктов взаимодействия атомов и кластеров серебра с четыреххлористым углеродом и молекулами матрицы (5CB) при изменении температуры для соконденсатов с соотношением реагентов Ag:CCl₄:5CB = 1:3:100 (а) и 1:10:100 (б).¹²⁵
1 — Ag(5CB)₂, 2 — ClAgCCl₃, 3 — Ag_x, 4 — Ag(5CB)CCl₄.

являются атомы серебра; при нагреве соконденсата химически активны и наноразмерные кластеры, формирующиеся при агрегации атомов серебра, которые образовались при термическом распаде комплексов.

Золото традиционно относят к наиболее стабильным и малореакционноспособным металлам, поверхность которых инертна к хемосорбции большинства газообразных молекул.¹²⁶ Золото — единственный из переходных металлов, не имеющий стабильного оксида (наиболее устойчивый оксид Au₂O₃ метастабилен). Золото характеризуется максимальной электроотрицательностью среди всех металлов и является лишь немного более электроположительным по сравнению с такими типичными неметаллами, как сера и иод; золото обладает рекордно большими сродством к электрону (2.31 эВ) и потенциалом ионизации (9.22 эВ).¹²⁷

В последнее десятилетие частицы золота размером < 5 нм привлекают внимание исследователей своими уникальными каталитическими свойствами.^{128–133} Показано, что кластеры и наночастицы золота — эффективные катализаторы низкотемпературного окисления CO,^{131, 132} селективного окисления пропена в оксид пропена,¹³⁴ восстановления NO,¹³⁵ селективного гидрирования ацетилена и бутадиена,¹³⁶ восстановления оксидов азота,¹³⁷ гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид,^{138, 139} получения винилацетата¹⁴⁰ и ряда других реакций.^{141, 142}

При низкотемпературной (10 K) соконденсации атомов золота со смесью CO и O₂ (1:1) зафиксировано образование пероксиформиата карбонила золота(II), который при нагревании до 30–40 K разлагается с выделением двух молекул CO₂.¹⁴³ Таким образом, можно считать, что окисление монооксида углерода в диоксид CO₂ катализируется одиночными атомами золота.

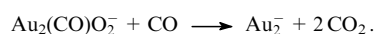
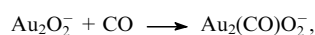
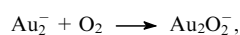
Установлено взаимодействие димеров Au₂ с CO, NH₃ и этиленом.¹⁴⁴ В отличие от димеров серебра и меди димеры золота реагируют с молекулярным водородом, что связано с релятивистской природой золота, при этом s-орбитали сильно сжаты и образующаяся связь Au—H более прочная.

С использованием метода масс-селектирования и струевых реакторов изучена молекулярная адсорбция различных молекул на нейтральных и заряженных кластерах золота Au_x, Au_x[–], Au_x⁺ (x = 2–20).^{145–147} Для анионных кластеров, включающих до 20 атомов, наблюдали «пилообразную» размерную зависимость адсорбции кислорода с ярко выраженной четно-нечетной альтернативой.^{147, 148} Кластеры с четным числом атомов легко адсорбируют кислород, а с нечетным числом — нереакционноспособны. Этот эффект обусловлен сильной альтернативой электронного сродства при изменении размера кластера. Более высокое электронное сродство для кластеров с нечетным числом атомов¹⁴⁶ препятствует молекулярной адсорбции кислорода, происходящей благодаря переносу электронной плотности с кластера золота на антисвязывающую π*-орбиталь молекулы кислорода.¹⁴⁸ Частицы золота с числом атомов > 20 гораздо менее активны.

При хемосорбции монооксида углерода на анионных кластерах золота преимущественно образуются кластеры моно- и дикарбонилы с нечетным числом атомов золота — Au₅CO, Au₁₁CO, Au₁₅CO, Au₁₅(CO)₂.^{149, 150} Даже длительное выдерживание системы при больших концентрациях CO не приводит к образованию высших карбонилы. Это согласуется с полученными ранее данными по адсорбции CO на поверхностях монокристаллов золота, для которых насыщение кривых адсорбции наступает при малых степенях заполнения поверхности. Интересно, что одноатомный анион золота практически не реагирует с CO, тогда как одна или две молекулы CO реагируют с анионами димера (Au₂[–]) и тримера (Au₃[–]) золота с преимущественным образованием дикарбонила Au₃(CO)₂ со стабильной 8-электронной конфигурацией.¹⁵¹ При этом следует также учитывать смещение s- и d-орбиталей атома золота при образовании связи вследствие проявления релятивистских эффектов.

Исследование хемосорбции кислорода и CO важно для проведения эффективного окисления CO в CO₂. Совместная хемосорбция кислорода и CO успешно осуществлена на анионах димера (Au₂[–]) и тримера (Au₃[–]) золота, на мономерном анионе Au[–] адсорбции не обнаружено.¹⁵² При взаимодействии с кислородом, протекающем на порядок быстрее, чем адсорбция CO, карбонилы золота не были найдены. Среди промежуточных продуктов реакции зафиксированы Au₃(CO)O₂ и Au₃(CO)(O₂), что подтверждает их совместную адсорбцию. Первоначальная адсорбция CO на кластерах Au₆[–] приводит к образованию нескольких карбонилы Au₆(CO)_n. При последующей обработке этих кластеров кислородом происходит лигандное замещение с образованием Au₆(CO)_{n–1}O₂[–], одна молекула CO при этом окисляется с образованием CO₂. Скорость реакции при использовании кластеров золота выше по крайней мере на два порядка скорости окисления на современных золотых катализаторах. Недостатком таких малых частиц является невозможность многократного применения каталитической системы в течение нескольких циклов.¹⁵³

Взаимодействие аниона димера золота Au₂[–], CO и O₂ приводит к образованию Au₂O₂[–] и Au₂(CO)O₂[–]; в конечной системе зарегистрированы также частицы Au₂[–] (см.¹⁵⁴). Авторами предложена следующая схема окисления:



Расчеты методом функционала плотности указывают на возможность существования промежуточной частицы

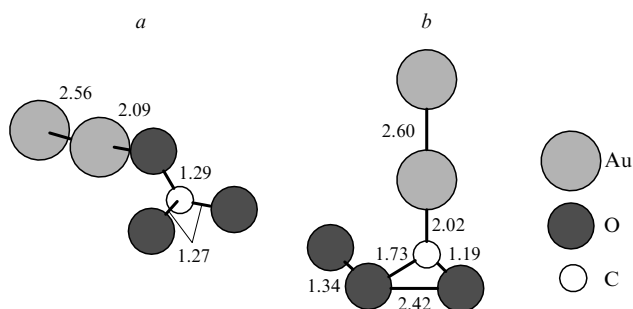


Рис. 14. Продукты взаимодействия CO и O₂ с кластерами золота (длины связей приведены в ангстремах).

a, b — см. текст.¹⁵³

Au₂(CO)O₂⁻ как продукта внедрения CO по связи O—O (рис. 14,*a*), так и в виде пероксиформиата димера золота (рис. 14,*b*), в результате чего взаимодействие Au₂O₂⁻ и CO может протекать практически безактивационно.^{153, 154}

С помощью методов фурье-масс-спектрометрии и ионциклотронного резонанса при исследовании совместной хемосорбции O₂ и CO на нанокластерах золота однозначно показано, что предварительное воздействие CO приводит к значительному ускорению взаимодействия кластеров с O₂. Это свидетельствует о кооперативном влиянии двух лигандов на процесс окисления CO.¹⁵⁵ Реакция размерно-чувствительна как в случае взаимодействия с анионами золота Au_{*n*}⁻, так и в случае окисления предварительно сформированных карбонильных комплексов Au_{*n*}(CO)_{*m*}. Продуктом обеих реакций является диоксид углерода.

На реакционную способность кластеров золота Au_{*n*} значительно влияет присутствие паров воды. Образующиеся при окислении гидроксильные кластеры Au_{*n*}OH⁻ по сравнению с исходными кластерами обладают инверсной реакционной способностью: кластеры с четным числом *n* становятся нереакционноспособными, а с нечетным — легко хемосорбируют кислород.¹⁵⁶

В работе¹⁵⁷ изучена реакционная способность кластеров Au_{*n*}⁺ (*n* = 1–12) при взаимодействии с H₂S. Катионы Au⁺ и Au₂⁺ практически нереакционноспособны, среди частиц большего размера кластеры с четным числом *n* более активны. В результате реакции выделяется водород и образуются серосодержащие продукты. Катионные кластеры с числом атомов золота до 10 эффективно хемосорбируют водород.

Реакционная способность больших кластеров золота (*n* ≥ 10) зависит от структуры и формы частиц.^{158, 159} Моделирование структур наноразмерных кластеров золота, как анионных, так и нейтральных, показало,^{160–162} что благодаря вкладу релятивистских факторов частицы золота (вплоть до 13-атомных) имеют плоскую или пластинообразную форму. При этом потенциал ионизации, сродство к электрону, разность энергий высшей заполненной и низшей свободной орбиталей, а также способность к селективной хемосорбции молекул O₂, CO и др. — размерно-зависимые величины с характерной альтернативой для кластеров с четными и нечетными числами атомов металла.^{163, 164} В случае плоских частиц золота возникает существенная анизотропия поляризуемости.¹⁶⁵ В латеральном направлении значение поляризуемости велико (близко к поляризуемости металлов), а в перпендикулярном направлении оно близко к значению для полупроводникового кремния. Теоретическое предсказание структуры для частиц с *n* = 30–10 000 показало возможность существования различных типов неупорядоченных,¹⁶⁶ ограниченных кубоктаэдрических и икосаэдрических частиц,^{167–169} которые могут переходить друг в друга¹⁷⁰

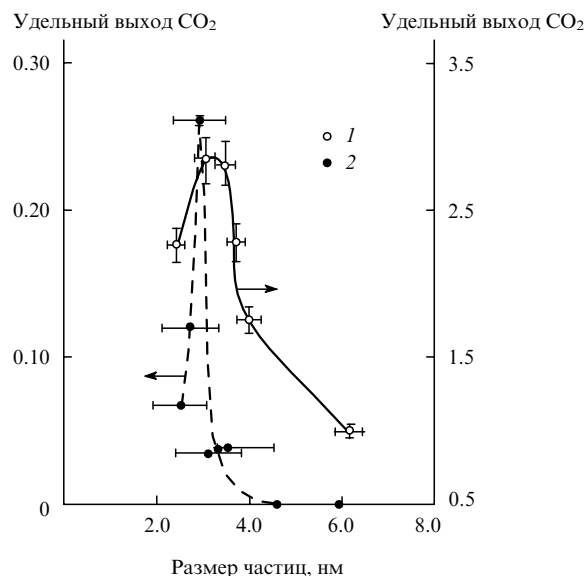


Рис. 15. Зависимость активности частиц золота, осажденных на TiO₂ путем вакуумной конденсации (1) и химическим методом (2), от их размеров.¹²⁹

благодаря небольшим различиям энергий их стабилизации.¹⁶⁶

В катализе используют наноразмерные кластеры и частицы золота, нанесенные на металлоксидные подложки.^{171–174} Изучению формирования наночастиц золота в процессе осаждения паров из газовой фазы и формирования двух- и трехмерных агрегатов посвящены работы^{175–177}. Показано, что активность нанесенных нанодисперсных частиц золота во многом определяется взаимодействием частиц металла с подложкой, наличием на поверхности адсорбированных и ковалентно связанных функциональных групп, электронодонорными или электроноакцепторными свойствами поверхности, размером нанесенных частиц металла и наличием в структуре низкокоординированных атомов золота, а также степенью переноса заряда при хемосорбции молекулы реагента.^{178–180} Сильный размерный эффект наблюдали при окислении CO в CO₂ при выдерживании смеси CO:O₂ = 1:5 над нанесенными кластерами Au/TiO₂ при комнатной температуре. Максимальная активность обнаружена у частиц золота размером 2.8–3.2 нм (рис. 15). Это связывают с переходом от частиц, проявляющих неметаллические свойства, к частицам с металлическими свойствами.¹⁸¹ Детальный анализ влияния размера и формы частиц золота, нанесенных на различные подложки, проведен в работе¹⁸². Большие различия получены при сравнении нанесенных наночастиц и массивного золотого образца: активность меняется более чем на два порядка.^{183, 184} Наиболее стабильны и наименее реакционноспособны высокосимметричные (обладающие осью симметрии пятого порядка) кластеры золота с «магическими» числами атомов — 13, 55, 147 и т.д. Так, кластер Au₅₅ (*d* = 1.4 нм) не подвергается окислению под воздействием кислородной плазмы, тогда как кластеры меньшего размера (< 1 нм) в этих условиях окисляются.^{185, 186}

VI. Заключение

Обзор литературных и собственных данных авторов показал, что с использованием методов криохимии и нанохимии можно проводить и контролировать процессы самоорганизации атомов металлов с образованием нано- и субнанораз-

мерных агрегатов; осуществлять конкурентные химические превращения атомов, малых кластеров и наноразмерных частиц переходных металлов с различными органическими и неорганическими веществами; изучать кинетику и моделировать отдельные стадии криохимических процессов; получать информацию о механизмах необычных химических превращений в низкотемпературных соконденсатах.

В настоящее время с применением низких температур разрабатывают эффективные способы стабилизации малых кластеров и наноразмерных частиц металлов в матрицах инертных газов, ряда органических и неорганических веществ и на поверхностях различных носителей, а также осуществляют селективные химические взаимодействия частиц разного размера и формы с дополнительно вводимыми в систему реагентами. Накопление данных по реакциям наноразмерных частиц различных металлов в широком интервале температур в газовой фазе, конденсированных системах — жидких и твердых соконденсатах — и их кинетический анализ помогут установить фундаментальные закономерности проявления размерных эффектов в нанохимии металлов и периодичности изменения их химической активности. С использованием такой информации и путем сопоставления характеристик реакций безлигандных и лигандно-стабилизированных кластеров появляется возможность провести разделение влияния размера металлического ядра и стабилизирующей лигандной оболочки, а также фазового состояния и температуры системы. Такой подход в сочетании с квантово-химическим моделированием изучаемых систем позволит перейти от констатации отдельных фактов зависимости химической активности частиц от числа образующих их атомов к развитию общей кинетической теории, связывающей размер частиц исследуемых веществ с их химическими свойствами. С применением крионанохимии разрабатываются новые методы получения наноструктурированных материалов с уникальными оптическими, магнитными, электрофизическими и механическими характеристиками.

Необходимо отметить также некоторые основные проблемы, стоящие перед современной крионанохимией. Во-первых, это разработка способов синтеза частиц металлов с контролируемыми размерами с узким распределением — в диапазоне 1–5 нм. Для получения высокоактивных наночастиц требуется создание специальных методов их эффективной стабилизации.

Во-вторых, необходимо развитие методов проведения высокоселективных каталитических, фотохимических и термических процессов на основе конкурентных реакций малых частиц металлов и получения на их основе наноструктур и наноматериалов. Поиск подобных перспективных применений связан с разработкой способов формирования упорядоченных ансамблей частиц металлов определенных размеров и формы, включенных в структурированные матрицы на основе полимеров, жидких кристаллов, углеродных и биологических систем. При использовании низких температур и методов криохимического синтеза открывается возможность прямого введения атомов и кластеров металлов в органические и неорганические матрицы без использования дополнительных химических реагентов и растворителей. В этом случае процессы получения наноструктурированных материалов становятся экологически чистыми и безопасными.

В-третьих, осуществление крионанохимических процессов и получение наночастиц и наноструктурированных материалов для практического использования должно сопровождаться масштабированием применяемых методов синтеза для получения требуемых макроколичеств целевых продуктов и разработкой методик поддержания длительной стабильности их физических и химических свойств.

Большие перспективы открываются при использовании криохимических методов для получения упорядоченных

металлсодержащих наноструктур на охлаждаемых поверхностях органических, неорганических и высокомолекулярных веществ. При использовании низких температур и контролируемой конденсации паров реагентов можно получать и стабилизировать частицы размером 1 нм и менее. Такие гибридные материалы могут найти применение в катализе и хемосенсорике.

Несомненный интерес представляет создание многофункциональных гибридных наносистем на основе химически модифицированных частиц металлов и биологически активных веществ, в том числе для создания новых систем медицинской диагностики и направленной доставки лекарственных препаратов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 04-03-32 748 и 05-03-32 293) и международного фонда ИНТАС (грант 2000-00 911).

Литература

1. G.B.Sergeev. *Nanochemistry*. Elsevier, Amsterdam; Boston, Heidelberg; London; New York; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Singapore; Sydney; Tokyo, 2006
2. G.B.Sergeev. *J. Nanopart. Res.*, **5**, 529 (2003)
3. Т.И.Шабатина, Г.Б.Сергеев. *Успехи химии*, **72**, 643 (2003)
4. G.B.Sergeev, T.I.Shabatina. *Surf. Sci.*, **500**, 628 (2002)
5. K.J.Klabunde. *Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles*. Academic Press, San Diego; New York; Boston; London; Sydney; Tokyo, 1994
6. Г.Б.Сергеев. *Успехи химии*, **70**, 809 (2001)
7. W.Leitner. *Coord. Chem. Rev.*, **153**, 257 (1996)
8. D.H.Gibson. *Chem. Rev.*, **96**, 2063 (1996)
9. A.Behr. *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*. VCH, Weinheim, 1988
10. M.Aresta, E.Quaranta, I.Tomassi. *New J. Chem.*, **18**, 133 (1994)
11. P.Brounstein, D.Matt, D.Nobel. *Chem. Rev.*, **88**, 747 (1988)
12. J.Mascetti, F.Galan, I.Papai. *Coord. Chem. Rev.*, **190–192**, 557 (1999)
13. F.Galan, M.Fouassier, M.Tranquille, J.Mascetti, I.Papai. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2626 (1997)
14. J.Mascetti, R.Fournier, I.Papai. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4465 (1997)
15. C.Jegat, J.Mascetti. *New J. Chem.*, **15**, 17 (1991)
16. Y.K.Lee, Y.Hannachi, C.Xu, L.Andrews, L.Manceron. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11228 (1996)
17. F.Bernardi, A.Bottoni, M.Calcinari, I.Rossi, M.A.Robb. *J. Phys. Chem.*, **101**, 6316 (1997)
18. K.Pierloot, B.J.Persson, B.O.Roos. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3465 (1995)
19. T.H.Upton, W.A.Goodbart. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 321 (1978)
20. T.Merle-Mejean, C.Cosse-Merteas, S.Bouchareb, F.Galan, J.Mascetti, M.Tranquille. *J. Phys. Chem.*, **96**, 9148 (1992)
21. Yu.K.Lee, L.Manceron, I.Papai. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9650 (1997)
22. G.V.Chertihin, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8322 (1994)
23. Z.Xiao, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2696 (1991)
24. J.Mascetti, M.Tranquille. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2177 (1988)
25. G.V.Chertihin, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1595 (1995)
26. C.Jegat, M.Fouassier, M.Tranquille, J.Mascetti. *Inorg. Chem.*, **30**, 1529 (1991)
27. C.Jegat, M.Fouassier, J.Mascetti, M.Tranquille, I.Tomassi, M.Aresta, F.Ingold, A.Dendieu. *Inorg. Chem.*, **35**, 4254 (1996)
28. Y.Hannachi, J.Mascetti, A.Stirling, I.Papai. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6708 (2003)
29. F.Elustondo, J.Mascetti, I.Papai. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3572 (2000)
30. Y.Dobrogorskaya, J.Mascetti, I.Papai, A.Nemukhin, Y.Hannachi. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2711 (2003)
31. Y.Dobrogorskaya, J.Mascetti, A.Nemukhin, I.Papai, Y.Hannachi. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7932 (2005)
32. Y.Dobrogorskaya, J.Mascetti, Y.Hannachi. *J. Phys. Chem. A*, **111**, (2007) (in the press)
33. T.L.Haslett, S.Fedrigio, K.Bosnick, M.Moskovits, H.A.Duarte, D.Salahub. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6039 (2000)

34. F.Elustondo. Ph.D.Thesis. Université Bordeaux I, Bordeaux, 1997
35. В.Т.Алексанян, Б.В.Локшин. В кн. *Строение молекул и химическая связь. Т. 5. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1976. С. 178
36. B.V.Lokshin. In *Proceedings of the 6th International Conference on Low Temperature Chemistry*. Chernogolovka, 2006. P. 45
37. B.V.Lokshin, I.I.Greenwald. *J. Mol. Struct.*, **220**, 11 (1990)
38. T.S.Kurtikyan, G.M.Gulyan, A.A.Hovhannisyanyan, N.A.Gabrielyan. In *Proceedings of the 6th International Conference on Low Temperature Chemistry*. Chernogolovka, 2006. P. 44
39. M.Dalibart, J.Derouault. *J. Mol. Struct.*, **218**, 1 (1990)
40. T.R.Gebale, T.Oka. *Nature (London)*, **384**, 334 (1996)
41. T.R.Geballe, B.J.Mc Call, K.H.Hinkle, T.Oka. *Astrophys. J.*, **510**, 251 (1999)
42. M.Cordonier, D.Uy, R.M.Dickson, K.E.Kerr, Y.Zang, T.Oka. *J. Chem. Phys.*, **113**, 318 (2000)
43. S.Tam, M.E.Fajardo, H.Katsuki, H.Hoshina, T.Wakabayashi, T.Momose. *J. Chem. Phys.*, **111**, 4191 (1999)
44. T.Momose, M.Miki, T.Wakabayashi, T.Shida, M.C.Chan, S.S.Lee, T.Oka. *J. Chem. Phys.*, **107**, 7707 (1997)
45. R.J.Hinde, D.T.Anderson, S.Tam, M.E.Fajardo. *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 355 (2002)
46. S.I.Kiselev, V.V.Khmelenko, D.M.Lee, V.Kiryuhin, R.E.Boltnev, E.B.Gordon, B.Keimer. *Phys. Rev. B*, **65**, 024517 (2002)
47. S.I.Kiselev, V.V.Khmelenko, C.Y.Lee, D.M.Lee. *J. Low Temp. Phys.*, **128** (2002)
48. E.G.Kisvarsanyi, N.S.Sullivan. *Phys. Rev. B*, **48**, 16577 (1993)
49. F.Elustondo, M.Dalibart, J.Derouault, J.Mascetti. *Phys. Chem. Earth*, **24**, 583 (1999)
50. *Криохимия*. (Под ред. М.Московица, Г.Озина). Мир, Москва, 1979
51. W.Harbig, S.Fedrigio, S.Buttet, D.Lindsay. *J. Chem. Phys.*, **96**, 8104 (1992)
52. G.A.Ozin, A.C.Arsenault. *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanochemistry*. RSC, Cambridge, 2005
53. *Nanoparticles from Theory to Applications*. (Ed. G.Schmid). Wiley VCH, Weinheim, 2005
54. B.M.Sergeev, G.B.Sergeev, A.N.Prusov. *Mendeleev Commun.*, **68** (2001)
55. B.M.Sergeev, G.B.Sergeev, V.A.Kasaikin, E.A.Litmanovich, A.N.Prusov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 121 (2001)
56. Г.Ю.Юрков, А.В.Козинкин, Т.И.Недосейкина, А.Т.Шуваев, В.Г.Власенко, С.П.Губин, И.Д.Кособудский. *Неорг. материалы*, **37**, 1175 (2001)
57. G.B.Sergeev, V.V.Zagorskii, M.A.Petrushina. *J. Mater. Chem.*, **5**, 31 (1995)
58. G.B.Sergeev, M.A.Petrushina. *Prog. Solid State Chem.*, **24**, 183 (1996)
59. L.I.Trahtenberg, G.N.Gerasimov. In *Metal-Polymer Nanocomposites*. (Eds L.Nicolais, G.Carotenuto). Wiley, New York, 2005. P. 37
60. G.B.Sergeev, V.V.Zagorskii, M.A.Petrushina, S.Zaviyalov, E.Grigoriev, L.Trachtenberg. *Anal. Commun.*, **34**, 113 (1997)
61. V.E.Bochenkov, N.Stephanyan, L.Brehmer, V.V.Zagorskii, G.B.Sergeev. *Colloids Surf. A*, **198–200**, 911 (2002)
62. В.М.Кожевин, Д.А.Явсин, С.А.Гуревич, Т.Н.Ростовщикова, В.В.Смирнов. *Рос. нанотехнол.*, **2**, 47 (2007)
63. П.С.Воронцов, Е.И.Григорьев, С.А.Завьялов, Л.М.Завьялова, Т.Н.Ростовщикова, О.В.Загорская. *Хим. физика*, **21**, 45 (2002)
64. Т.И.Шабатина. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **43**, 273 (2002)
65. T.I.Shabatina, E.V.Vovk, V.A.Timoshenko, Yu.N.Morosov, G.B.Sergeev. *Colloids Surf. A*, **198–200**, 255 (2002)
66. Т.И.Шабатина, В.А.Тимошенко, А.А.Беляев, Ю.Н.Морозов, Г.Б.Сергеев. *Докл. АН*, **387**, 219 (2002)
67. T.I.Shabatina. *Struct. Chem.*, **18**, 511 (2007)
68. T.I.Shabatina, V.A.Timoshenko, Yu.N.Morosov, G.B.Sergeev. *Mater. Sci. Eng., C*, **22**, 193 (2002)
69. T.I.Shabatina, E.V.Vovk, Yu.N.Morosov, V.A.Timoshenko, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 143 (2001)
70. T.I.Shabatina, V.A.Timoshenko, Yu.N.Morosov, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **390**, 43 (2003)
71. N.V.Ozhegova, T.I.Shabatina, A.V.Nemukhin, G.B.Sergeev. *Mendeleev Commun.*, **218** (1998)
72. T.I.Shabatina, E.V.Vovk, N.V.Ozhegova, Yu.N.Morosov, A.V.Nemukhin, G.B.Sergeev. *Mater. Sci. Eng.*, **8–9**, 53 (1999)
73. J.A.Howard, H.A.Joly, D.Mile. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1275 (1990)
74. A.J.Buck, B.Mile, J.A.Howard. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3381 (1983)
75. V.A.Timoshenko, A.A.Belyaev, Yu.N.Morosov, T.I.Shabatina, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **440**, 79 (2005)
76. J.H.Michalik, D.Yamada, R.Brown, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4213 (1996)
77. G.Mitrikas, Y.Deligiannakis, C.C.Trapalis, N.Boukos, G.Kordas. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 503 (1998)
78. Е.В.Поликарпов, Т.И.Шабатина, Г.Б.Сергеев, А.В.Немукхин. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 283 (2000)
79. U.Kreibig, M.Volmer. In *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin, 1995. P. 532
80. Т.И.Шабатина. В кн. *Жидкие кристаллы и их практическое использование. Т. 1*. ИГУ, Иваново, 2002. С. 58
81. Т.И.Шабатина, Г.Б.Сергеев. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных наносистем*. МИФИ, Москва, 2005. С. 108
82. F.G.N.Cloke. *Chem. Soc. Rev.*, **17** (1993)
83. P.L.Arnold, M.A.Petrushina, V.E.Bochenkov, T.I.Shabatina, V.V.Zagorskii, G.B.Sergeev, F.G.N.Cloke. *J. Organomet. Chem.*, **688**, 49 (2003)
84. L.Maron, O.Eisenstein. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7140 (2000)
85. С.А.Коннов, Л.В.Серебрянников, А.А.Мальцев. *Журн. неорг. химии*, **27**, 654 (1982)
86. R.L.DeKock, W.Weltner Jr. *J. Phys. Chem.*, **75**, 514 (1971)
87. Н.С.Локтюшина, С.Б.Осин, А.А.Мальцев. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1718 (1984)
88. Н.С.Локтюшина, С.Б.Осин. *Журн. неорг. химии*, **32**, 2918 (1987)
89. В.Н.Соловьёв. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1998
90. G.B.Sergeev, T.I.Shabatina, V.N.Solov'ev, A.V.Nemukhin. *Spectrochim. Acta, A*, **56**, 2527 (2000)
91. Г.Б.Сергеев, В.В.Загорский, М.В.Гришечкина. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **29**, 583 (1988)
92. Г.Б.Сергеев, В.В.Загорский, М.В.Гришечкина. *Металлоорг. химия*, **1**, 820 (1988)
93. V.V.Zagorsky, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **186**, 81 (1990)
94. J.M.Carretas, A.Pires de Matos. *Mater. Chem. Phys.*, **31**, 123 (1992)
95. В.В.Загорский, С.Э.Кондаков, А.М.Косолапов, Г.Б.Сергеев, В.Н.Соловьёв. *Металлоорг. химия*, **5**, 533 (1992)
96. Г.Б.Сергеев, В.В.Загорский, А.М.Косолапов, С.Э.Кондаков. *Металлоорг. химия*, **8**, 3212 (1995)
97. F.G.N.Cloke, H.C.de Lemos, A.A.Sameh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1344** (1986)
98. W.J.Evans, S.C.Engerer, A.C.Neville. *J. Am. Chem. Soc.*, **331** (1978)
99. W.J.Evans, K.M.Coleson, S.C.Engerer. *Inorg. Chem.*, **20**, 4320 (1981)
100. W.J.Evans, S.C.Engerer, K.M.Coleson. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6672 (1981)
101. W.J.Evans. *Polyhedron*, **6**, 803 (1987)
102. И.Г.Тарханова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1990
103. В.В.Загорский, С.Э.Кондаков, А.М.Косолапов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **33**, 249 (1992)
104. J.L.Slater, T.C.De Vore, V.Calder. *Inorg. Chem.*, **13**, 1808 (1974)
105. J.L.Slater, T.C.De Vore, V.Calder. *Inorg. Chem.*, **12**, 1918 (1973)
106. W.E.Klotzbucher, M.A.Petrushina, G.B.Sergeev. *Mendeleev Commun.*, **5** (1994)
107. M.P.Andrews, A.L.Wayda. *Organometallics*, **7**, 743 (1988)
108. В.Е.Боченков, В.В.Загорский, Г.Б.Сергеев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 327 (2000)
109. W.A.King, T.J.Marks, D.M.Anderson, D.J.Duncalf, F.G.N.Cloke. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9221 (1992)
110. A.V.Vlasov, T.I.Shabatina, A.Yu.Ivanov, G.G.Sheina, A.V.Nemukhin, G.B.Sergeev. *Mendeleev Commun.*, **10** (2005)
111. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **356**, 149 (2001)

112. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, E.V.Vovk, D.J.Stufkens, G.B.Sergeev. *Spectrochim. Acta, A*, **56**, 2539 (2000)
113. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, G.B.Sergeev. *Mater. Sci. Eng., C*, **22**, 373 (2002)
114. A.V.Vlasov, I.N.Zelikov, T.I.Shabatina, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **390**, 35 (2003)
115. А.В.Власов, Т.И.Шабатина, С.В.Конюхов, А.Ю.Ермилов, А.В.Немухин, Г.Б.Сергеев. *Журн. структ. химии*, **45**, 406 (2004)
116. T.I.Shabatina, A.V.Vlasov, S.V.Konyuhov, A.Yu.Ermilov, A.V.Nemukhin, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **440**, 317 (2005)
117. А.В.Власов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2006
118. А.В.Власов, Т.И.Шабатина, Г.Б.Сергеев. *Журн. физ. химии*, **76**, 1965 (2002)
119. Т.И.Шабатина, А.В.Власов, А.Ю.Ермилов, С.В.Конюхов, А.В.Немухин, Г.Б.Сергеев. *Журн. структ. химии*, **48**, 789 (2007)
120. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. В кн. *Химическая физика разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1988. С. 368
121. G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **440**, 85 (2005)
122. G.B.Sergeev, T.I.Shabatina. *Colloids Surf. A*, (2007) (in the press)
123. V.A.Timoshenko, T.I.Shabatina, Yu.N.Morosov, G.B.Sergeev. *Appl. Surf. Sci.*, **246**, 420 (2005)
124. T.I.Shabatina, Yu.N.Morosov, V.A.Timoshenko, G.B.Sergeev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **440**, 325 (2005)
125. В.А.Тимошенко, Т.И.Шабатина, Ю.Н.Морозова, Г.Б.Сергеев. *Журн. структ. химии*, **47**, 146 (2006)
126. M.Haruta. *Catal. Today*, **36**, 153 (1997)
127. Д.Шрайвер, П.Эткинс. *Неорганическая химия*. Мир, Москва, 2004
128. M.-C.Daniel, D.Astruc. *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004)
129. R.Meyer, C.Lemire, Sh.K.Shaikhutdinov, H.-J.Freund. *Gold Bull.*, **37**, 72 (2004)
130. S.Schimpf, M.Lucas, C.Mohr, U.Rodemerk, A.Brukner, J.Radnik, H.Hofmeister, P.Claus. *Catal. Today*, **72**, 63 (2002)
131. D.T.Thompson. *Appl. Catal., A*, **243**, 201 (2003)
132. M.M.Schubert, S.Hacjenberg, A.C.Van Vee, M.Muhler, V.Plzak, R.Behm. *J. Catal.*, **197**, 113 (2001)
133. L.Fan, N.Ichikuni, S.Shimadzu, T.Uematsu. *Appl. Catal.*, **246**, 87 (2003)
134. T.Hayashi, K.Tanaka, M.Haruta. *J. Catal.*, **178**, 566 (1998)
135. M.A.Banares. *Catal. Today*, **100**, 71 (2005)
136. A.Ueda, M.Haruta. *Gold Bull.*, **32**, 3 (1999)
137. H.Sakuri, M.Haruta. *Catal. Today*, **29**, 361 (1996)
138. A.Ueda, T.Oshima, M.Haruta. *Appl. Catal., B*, **12**, 81 (1997)
139. G.Hutchings. *Catal. Today*, **72**, 11 (2002)
140. T.V.Choudhary, D.W.Goodman. *Catal. Today*, **77**, 65 (2002)
141. A.S.K.Hashimi. *Gold Bull.*, **36**, 3 (2003)
142. В.В.Смирнов, С.Н.Ланин, А.Ю.Васильков, С.А.Николаев, Г.П.Муравьева, Л.А.Тюрина, Е.В.Власенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2215 (2005)
143. L.Lian, P.A.Hackett, D.M.Rayner. *J. Phys. Chem.*, **99**, 2583 (1993)
144. J.Li, X.Li, H.J.Zhai, L.S.Wang. *Science*, **299**, 864 (2003)
145. B.E.Salisbury, W.T.Wallance, R.L.Whetten. *Chem. Phys.*, **262**, 131 (2000)
146. D.Stolcic, M.Fisher, G.Gantefor, Y.D.Kim, Q.Sun, P.Jena. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2848 (2003)
147. Y.D.Kim, M.Fisher, G.Gantefor. *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 170 (2003).
148. S.A.C.Carabineiro, D.T.Tompson. In *Nanocatalysis*. (Eds U.Heinz, V.Landman). Springer-Verlag, Berlin, 2007. P. 37
149. W.T.Wallace, R.L.Whetten. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10964 (2000)
150. W.T.Wallace, R.L.Whetten. *Eur. Phys. J. D*, **16**, 123 (2001)
151. J.Hagen, L.D.Socaciu, U.Heiz, T.M.Bemhardt, L.Woste. *Eur. Phys. J. D*, **24**, 327 (2003)
152. J.Hagen, L.D.Socaciu, M.Elijazyfer, U.Heiz, T.M.Bemhardt, L.Woste. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1707 (2002)
153. W.T.Wallace, R.L.Whetten. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7499 (2002)
154. L.D.Socaciu, J.Hagen, T.M.Bemhardt, L.Woste, U.Heiz, H.Hakkinen, U.Landman. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10437 (2003)
155. I.Baltesanu, O.P.Balaj, B.S.Fox, M.K.Beyer, Z.Bastl, V.E.Bondybey. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1213 (2003)
156. W.T.Wallace, R.B.Wrywas, R.L.Whetten, R.Mitric, V.Bonacic. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8408 (2003)
157. K.Sugawa, F.Sobbot, A.V.Vakhtin. *J. Chem. Phys.*, **118**, 7808 (2003)
158. B.Hammer, J.Norskov. *Nature (London)*, **376**, 238 (1995)
159. M.Mavrikakis, P.Stoltze, J.Norskov. *Catal. Lett.*, **64**, 101 (2001)
160. H.Hakkinen, B.Yoon, U.Landman, X.Li, H.J.Zhai, L.S.Wang. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6168 (2003)
161. J.Wang, G.Wang, J.Zhao. *Phys. Rev., B*, **66**, 035418 (2002)
162. N.Lopez, J.K.Norskov. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11262 (2002)
163. B.Yoon, H.Hakkinen, U.Landman. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4066 (2003)
164. H.Gronbek, W.Andreoni. *Chem. Phys.*, **262**, 1 (2000)
165. I.L.Garzon, K.Michaelian, M.R.Beltranm, A.Posada-Amarillias, P.Ordejon, E.Artacho, D.Sanchez-Portal, J.M.Soler. *Eur. Phys. J. D*, **9**, 211 (1999).
166. C.L.Cleveland, U.Landman, M.N.Shafigullin, P.W.Stephens, R.L.Whetten. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **40**, 503 (1997)
167. C.L.Cleveland, U.Landman, T.G.Schaff, M.N.Shafigullin, P.W.Stephens, R.L.Whetten. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1873 (1997)
168. G.Mills, M.S.Gordon, H.Metiu. *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 493 (2002)
169. S.A.Varganov, R.M.Olson, M.S.Gordon, H.Metiu. *J. Chem. Phys.*, **119**, 2531 (2003)
170. P.Gunter, J.W.Niemantsverdriet, F.Ribiero, G.Somorjai. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, 77 (1997)
171. H.J.Freund, M.Baumer, H.Kuhlenbeck. *Adv. Catal.*, **45**, 333 (2000)
172. H.J.Freund. *Surface Sci.*, **500**, 271 (2002)
173. U.Diebold. *Surface Sci. Rep.*, **48**, 53 (2003)
174. L.Zhang, R.Persaud, T.E.Madey. *Phys. Rev. B*, **56**, 10549 (1997)
175. T.Bredow, G.Pacchioni. *Chem. Phys. Lett.*, **355**, 417 (2002)
176. X.Lai, T.P.S.Lclair, M.Valden, D.W.Goodman. *Prog. Surf. Sci.*, **59**, 25 (1998)
177. N.Lopez, T.V.W.Janssens, B.S.Clausen, Y.Xu, M.Mavrikakis, T.Bligaard, J.K.Norskov. *J. Catal.*, **223**, 232 (2004)
178. J.A.Rodriguez, M.Perez, T.G.Jirsak, J.Evans. *J. Chem. Phys. Lett.*, **378**, 526 (2003)
179. C.L.Bianchi, S.Biella, A.Gervasini, L.Prati, M.Rossi. *Catal. Lett.*, **85**, 91 (2003)
180. A.K.Santra, D.W.Goodman. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, R31 (2002)
181. T.V.W.Janssens, A.Carlsson, A.Puig-Molina, B.S.Clausen. *J. Catal.*, **240**, 108 (2006)
182. B.Hvolback, T.V.W.Janssens, B.S.Clausen, C.H.Christensen, J.K.Norskov. *Nanotoday*, **2**, 14 (2007)
183. Y.J.Zhu, A.Schnieders, J.D.Alexander, T.P.Beebe. *Langmuir*, **18**, 5728 (2002).
184. H.G.Boyen, G.Kastle, F.Wiegl, B.Kozlowski, C.Dietrich, P.Ziemann, J.P.Spatz, S.Riethmuller, C.Hartmann, M.Moeller, G.Schmid, M.C.Garnier, P.Oelhafen. *Science*, **297**, 1533 (2002)
185. H.Zhang, G.Schmid, U.Hartmann. *Nanoletters*, **3**, 305 (2003)

COMPETITIVE CRYOCHEMICAL REACTIONS OF TRANSITION METAL ATOMS, CLUSTERS AND NANO-SIZED PARTICLES**T.I.Shabatina, J.Mascetti, J.S.Ogden, G.B.Sergeev**

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–5442
Université Bordeaux I, Institut des Sciences Moléculaires, CNRS
33405 Talence Cedex, France, Fax +33(5)4000–8402
University of Southampton, Department of Chemistry
Highfield, SO17 1BJ Southampton, UK, Fax +44(2380)59–2781*

The characteristic features of cryochemical reactions of transition metal atoms, small clusters, complexes and nano-sized particles are considered. New phenomena arising in nano- and subnano-sized systems at low temperatures are analysed. It is shown that competition of self-assembly processes of metal atoms and interactions of metal aggregates of different size with organic and inorganic reagents determine the chemical nature and properties of the intermediate and final products. The attention is focused on the analysis of size effects caused by the dependence of the reactivities of clusters and nanoparticles on the number of atoms composing them. The prospects for using competitive cryochemical reactions are discussed.

Bibliography — 185 references.

Received 6th August 2007