

1. Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е. // Укр. хим. журн. -1981. -**47**, № 6. -С. 603—609.
2. Godelitsas A., Armbruster T. // Micropor. Mesopor. Mater. -2003. -**61**, № 1–3. -Р. 3—24.
3. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. -New York: Wiley, 1997.
4. Хилл Т.Л. Статистическая механика. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
5. McQuarrie D.A. Statistical Mechanics. -New York: Harper & Row, 1976.
6. Шулепов Ю.В., Аксененко Е.В. Решеточный газ. Введение в теорию и избранные приложения. - Киев: Наук. думка, 1981.
7. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes. -Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
8. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -2005. -**41**, № 5. -С. 283—289.
9. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Там же. -2007. -**43**, № 8. -С. 176—182.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.2010

УДК 546.98–544.174.2

**С.Н. Шишкина, Р.Л. Галаган, Б.Ф. Минаев**

### **УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЙ (II) ГИДРОКСИДА С ЦИТРАТ-ИОНОМ**

Предложен трехстадийный метод получения полиметаллических нанокмозитов на основе палладия, включающий получение стабилизированного цитратом коллоидного раствора Pd(OH)<sub>2</sub>; коагуляцию коллоида ионами переходных металлов; термическое разложение полученного осадка. С целью определения возможности образования металлических наночастиц палладия на первой стадии рассчитаны их УФ-спектры поглощения в рамках классической теории Ми. Поскольку восстановление Pd<sup>2+</sup> на данной стадии не подтверждено ни в литературе, ни проведенными расчетами, нами предложена модель хемосорбционного комплекса гидроксида палладия с цитрат-ионом. Электронный спектр гидроксида палладия, рассчитанный в рамках метода TD-DFT, аналогичен по форме экспериментальной кривой. Представлен анализ разрешенных по спину одноэлектронных переходов, характеризующих поглощение в областях максимумов на УФ-спектре исследуемого раствора.

Селективность и специфичность действия катализаторов на основе палладия широко известны. Металлический палладий и его комплексы являются катализаторами многих органических реакций, соединения палладия выступают в роли промежуточных продуктов в разнообразных органических синтезах [1]. Нельзя недооценивать значение палладия в катализе окислительно-восстановительных реакций в топливных элементах, в устройствах для доокисления оксидов азота и углерода (II). Палладий в этих и многих других процессах обычно используют в виде металлических наночастиц или композитов, включающих другие переходные металлы. Последние имеют ряд преимуществ в сравнении с однокомпонентными: они часто проявляют большую каталитическую активность и селективность, при этом введение в состав наночастицы другого металла или металлов повышает их устойчивость к химическим отравле-

ниям и механическому истиранию. Разработка методов синтеза таких частиц и исследование их свойств является актуальной задачей.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В основу синтеза положена известная методика восстановления палладия из раствора его солей цитрат-анионом. Авторами [2, 3] показано, что при длительном нагревании водного раствора соли палладия с натрий цитратом происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой палладий-катион восстанавливается до металлического палладия в виде наночастиц. Отличием разработанной нами методики от известных в литературе является введение стехиометрического количества щелочи и отсутствие длительного нагревания реакционной смеси. По нашему мнению, такая модификация методики позволяет получать не восстановленный металл, а коллоидный раствор гидроксида палладия, стабилизированный цитрат-ани-

онами. Измеренный по окончании реакции УФ-спектр не имел полос, характерных для ионов палладия, а лишь максимум при 260 нм (кривая 1 на рис. 1), который авторами работы [4] интерпретировался как плазмонное поглощение наночастиц палладия. До недавнего времени спектры наночастиц палладия в ультрафиолетовой области не были известны, так как органические восстановители и стабилизаторы сами имеют интенсивное поглощение в этой области. Однако относительно недавно авторы [5, 6] получили гидрозоль металлического палладия воздействием  $\gamma$ -излучения на раствор  $\text{Pd}^{2+}$ , что позволило снять спектр наночастиц в УФ-области. Спектр имеет одну полосу с максимумом при 230 нм, интенсивность которой плавно спадает в длинноволновую область.

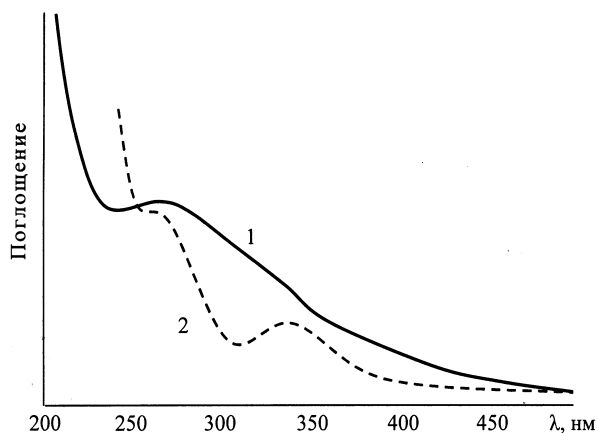


Рис. 1. Спектр УФ-поглощения коллоидного раствора палладий гидроксида (1) и электронный спектр модельного соединения, рассчитанный методом TDDFT B3-LYP/Lan12DZ (2).

Аналогичный оптический спектр поглощения наночастиц палладия был получен нами при расчетах, проведенных в рамках теории Ми. Расчетная кривая поглощения для наночастиц диаметром 5 нм имеет максимум при 230 нм (рис. 2), при увеличении диаметра частиц до 20 нм максимум поглощения смещается до 240 нм. Однако заметного увеличения поглощения при 260 нм в расчетном спектре не наблюдается.

Все это позволяет предположить образование на данной стадии процесса коллоидного раствора палладий (II) гидроксида, стабилизированного хемосорбированными цитрат-анионами. Процесс образования такого коллоида для использованных нами молярных соотношений можно описать следующим уравнением:

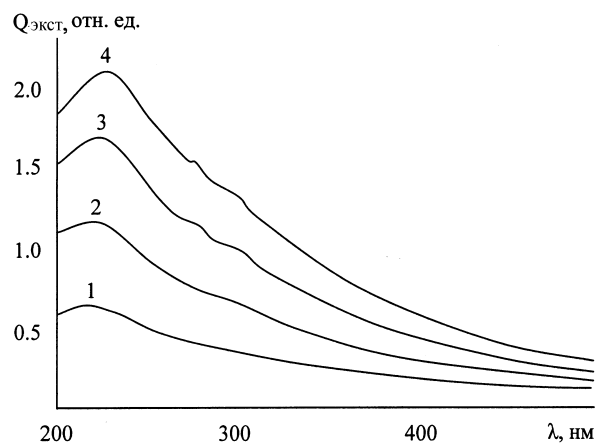
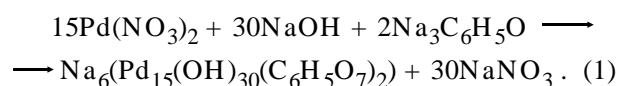
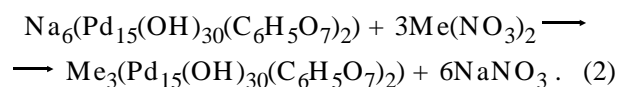


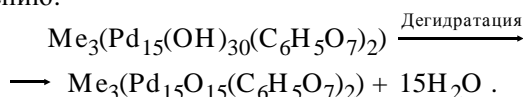
Рис. 2. Оптический спектр поглощения наночастиц металлического палладия разного диаметра, рассчитанный по теории Ми: 1 — 5 нм; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20 нм.



На следующем этапе синтеза коллоидный гидроксид палладия осаждали катионами переходных металлов, промывали осадок декантацией и высушивали его при температуре 105 °С:



Повышение температуры выше 150 °С приводит к значительной потере массы осадка, что свидетельствует о протекании дегидратации по уравнению:



Полученный черный неэлектропроводный порошок, по данным дифрактометрического анализа, имел аморфную структуру, что вполне соответствует предположению об образовании на данной стадии оксида палладия, содержащего также катионы металла-осадителя, формирующие ионные связи с хемосорбированным цитратом (уравнение (3)). Сухой осадок при нагревании до 300—350 °С разлагается со взрывом, в результате чего образуется черный электропроводящий порошок. Рентгенодифрактометрическое исследование показало наличие высокодисперсной кристаллической фазы с ГЦК-решеткой (рис. 3).

Такой инициируемый нагреванием окислительно-восстановительный процесс можно описать

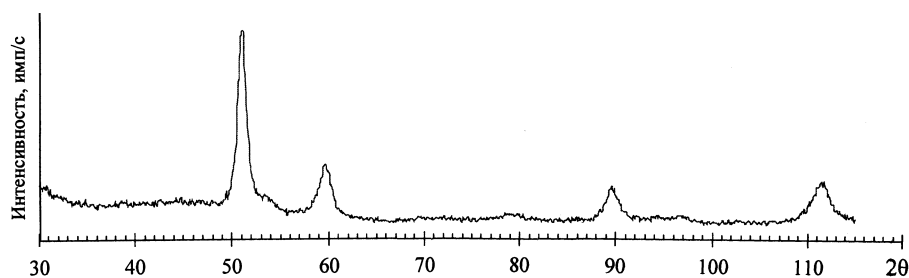
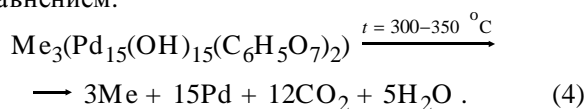


Рис. 3. Дифрактограмма образца полиметаллического нанокompозита палладия с кобальтом. Излучение  $FeK_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.93604$ .

уравнением:



Восстановление  $Pd^{2+}$  и ионов соответствующего металла-осадителя до нуль-валентного состояния происходит за счет цитрата, адсорбированного частицами палладий оксида. Таким образом, цитрат в данном процессе играет роль стабилизатора на стадии коллоидного раствора и восстановителя при разложении коагулированного осадка.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.**

Нами было проведено квантово-химическое моделирование хемосорбционного комплекса палладий гидроксида, образованного на первой стадии процесса (уравнение (1)). Исследование этой стадии процесса включает квантово-химическую оптимизацию геометрии предложенного нами модельного комплекса палладий гидроксида с цитратом и TD-DTF-расчет его электронного спектра поглощения. Коллоидный раствор палладий гидроксида представляет собой мицеллярную систему, в которой взаимодействию с цитратом доступна лишь часть звеньев. Известно, что гидроксиды переходных металлов образуют полимерные цепи, в которых молекулы связаны между собой оловыми мостиками [7]. Образование таких полимеров мы предполагаем и для гидроксида палладия. Поверхность коллоидной частицы мы моделируем тремя молекулами гидроксида палладия, связанных оловыми мостиками (рис. 4).

Все расчеты осуществляли при помощи пакета программ Gaussian 03 [8]. Оптимизация геометрии проводилась в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обменного функционала Бекке [9] и корреляционного функционала Ли-Янга-Пар-

ра [10] (B3-LYP). Для атомов палладия использовали стандартный базисный набор double- $\xi$  с эффективным остовым потенциалом LANL2 [11]. Рассчитанный колебательный спектр модельного комплекса не имел негативных частот, что говорит о принципиальной возможности существования такой структуры. Основываясь на опти-

мизированной геометрии комплекса, мы рассчитали его электронный спектр в рамках метода зависящего от времени функционала плотности TD-DFT [12] в вакуумном приближении. Визуализация геометрического строения осуществлялась с использованием программы Chem Craft версии 1.4 [13].

Для воспроизведения экспериментального спектра коллоидного раствора палладий гидроксида нами были рассчитаны 200 разрешенных по спину синглет-синглетных электронных переходов с энергией до 5.88 эВ. Профиль кривых электронного спектра смоделирован с помощью программы SWizard 4.6 [14, 5] на основе функции распределения Гаусса.

Форма рассчитанной кривой электронного спектра удовлетворительно соотносится с УФ-спектром коллоидного раствора палладий гидроксида, хотя недостаточно точно воспроизводит соотношения интенсивностей пиков (рис. 1). Так, область интенсивного поглощения на расчетной кривой при 260 нм хорошо согласуется с экспериментальными данными, в то время как второму рассчитанному пику при 340 нм в УФ-спектре со-

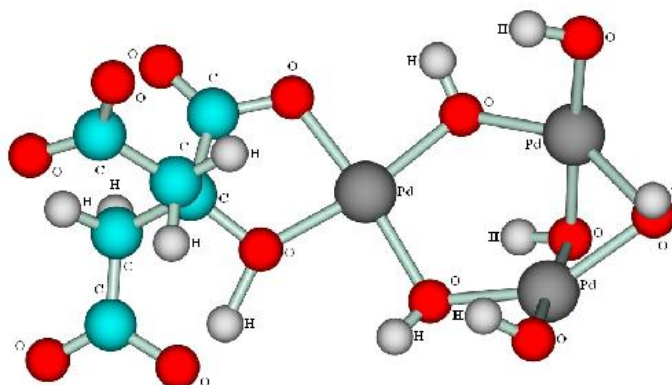


Рис. 4. Оптимизированная структура комплекса палладий гидроксида с цитрат-анионом.

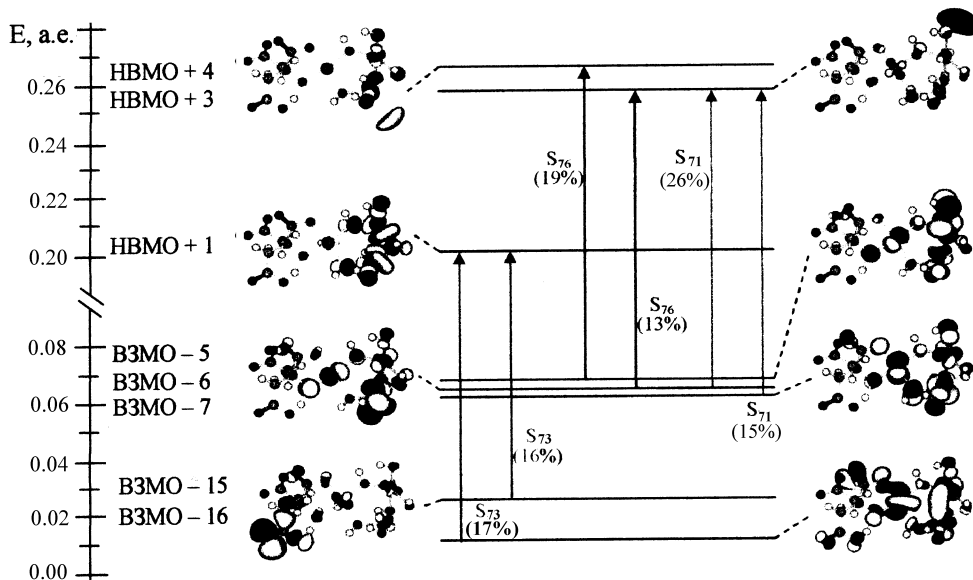


Рис. 5. Энергетическая диаграмма одноэлектронных переходов модельного комплекса палладий гидроксида для интервала энергий 4.46—4.61 эВ.

ответствует едва заметное плечо. Это можно объяснить погрешностями метода квантово-химического расчета и несовершенством выбранной модели, поскольку точно воспроизвести структурную формулу образованного коллоида не представляется возможным. Однако полученный результат позволяет сделать качественные выводы о природе электронных переходов в комплексном соединении палладий гидроксида с цитратом, образованном на первой стадии синтеза наночастиц.

Экспериментальному пику в области 260 нм отвечают три рассчитанных электронных перехода с энергиями 4.46, 4.56 и 4.61 эВ. Результаты расчета одноэлектронных спектров модельного комплекса палладий гидроксида для данной области поглощения приведены на рис. 5. Наиболее интенсивный переход  $S^0-S_{73}^*$  в этой области является многоконфигурационным с преимущественными вкладами двух возбуждений:

- VBMO-16 → NBMO+1;
- VBMO-15 → NBMO+1.

Орбиталь VBMO-16 имеет энергию 0.42 эВ и локализована на палладий гидроксида с незначительным вкладом от органической части молекулы, VBMO-15-орбиталь (0.80 эВ) достаточно сильно отличается от нее по энергии и является  $\pi$ -орбиталью на карбоксильной группе цитратной кислоты. Так как оба перехода происходят на NBMO+1-орбитали, состоящей из  $\pi$ -орбиталей кислорода и  $d$ -орбиталей палладия и практически полностью локализованной на палладий гидроксида, мож-

но говорить о переносе заряда при переходе на неорганическую часть комплекса. Два других перехода в этой области происходят с группы вырожденных орбиталей VBMO-5, VBMO-6 и VBMO-7 на более высокие вакантные орбитали NBMO+3 и NBMO+4. Последние также очень близки по энергии (6.92 и 7.12 эВ соответственно), но являются сильно разрыхляющими по связям Pd-O, вследствие чего сильно дестабилизируют молекулу. Это обуславливает невысокую интенсивность перехо-

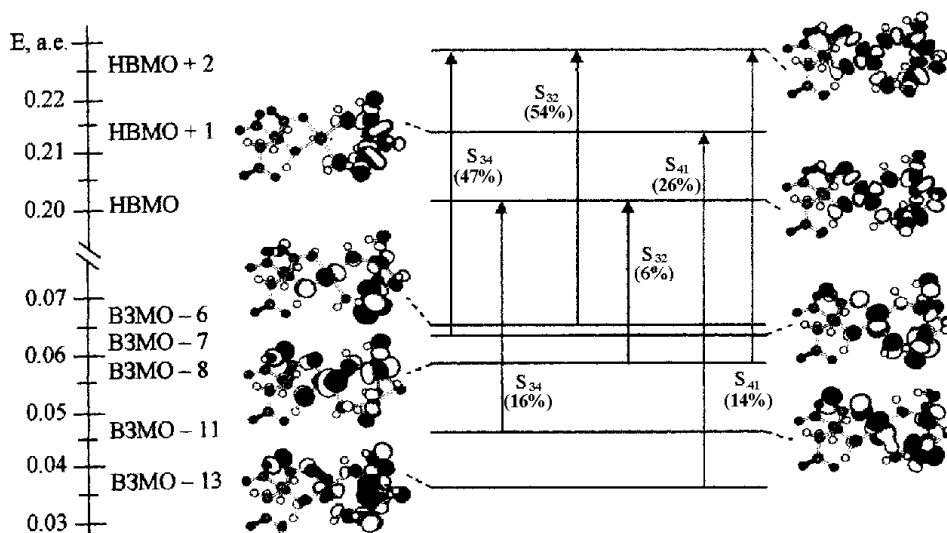


Рис. 6. Энергетическая диаграмма одноэлектронных спектров модельного комплекса палладий гидроксида для интервала энергий 3.51—3.76 эВ.

дов на данные орбитали (таблица).

Незначительное увеличение поглощения в области 340 нм также обусловлено тремя электронными переходами, основные характеристики которых приведены в таблице. Переходы  $S^0-S_{34}^*$  и  $S^0-S_{32}^*$ , имеющие большую силу осциллятора, формируют данный пик. Их можно считать одноэлектронными с возбуждением электронов с двух вырожденных орбиталей ВЗМО–6 и ВЗМО–7. Обе орбитали локализованы на неорганической части молекулы и являются типичными связывающими орбиталями  $\pi$ -типа (рис. 6), образованными преимущественно  $d$ -орбиталями палладия. Возбуждение электронов при переходах в данной области происходит на НВМО+2-орбитали, локализованной на палладий гидроксиде. Эта орбиталь является сильно разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью, дестабилизируя комплекс по всем связям Pd–O. Важно отметить, что орбитали, участвующие в электронных

переходах в данной области, локализованы на неорганической части молекулы.

**ВЫВОДЫ.** Проведено спектроскопическое исследование продукта взаимодействия  $Pd^{2+}$  со щелочью в присутствии цитрата. Полученный спектр имеет максимум поглощения при 260 нм. Отнесение данного пика к плазменному поглощению палладиевых наночастиц противоречит литературным данным и выполненному нами расчету по классической теории Ми. Для предложенного нами модельного комплекса наблюдалось хорошее совпадение рассчитанного с использованием метода TD-DFT электронного спектра с экспериментальной кривой, что подтверждает образование коллоидного гидроксида палладия. Вибрационный спектр оптимизированного по методу DFT комплекса гидроксида палладия не имел негативных частот, что свидетельствует о принципиальной возможности существования такой структуры. Анализ одноэлектронных возбуждений по-

Рассчитанные электронные переходы с  $f > 0.01$  для комплекса гидроксида палладия с цитрат-анионом

№	$\lambda$ , нм	$E$ , эВ	Сила осциллятора	Переходы
18	449.3	2.76	0.0124	ВЗМО–3 → НВМО+2 (+10 %); ВЗМО–12 → НВМО+0 (8 %); ВЗМО–8 → НВМО+0 (+8 %); ВЗМО–13 → НВМО+0 (8 %); ВЗМО–16 → НВМО+0 (7 %); ВЗМО–10 → НВМО+2 (+7 %); ВЗМО–10 → НВМО+0 (+5 %)
28	368.0	3.37	0.0123	ВЗМО–8 → НВМО+1 (+45 %); ВЗМО–4 → НВМО+2 (15 %); ВЗМО–13 → НВМО+1 (6 %)
32	352.9	3.51	0.0247	ВЗМО–6 → НВМО+2 (+54 %); ВЗМО–8 → НВМО+0 (+6 %)
34	344.6	3.60	0.0284	ВЗМО–7 → НВМО+2 (+47 %); ВЗМО–11 → НВМО+0 (16 %); ВЗМО–8 → НВМО+2 (+5 %)
41	329.4	3.76	0.0207	ВЗМО–13 → НВМО+1 (+26 %); ВЗМО–8 → НВМО+2 (14 %); ВЗМО–14 → НВМО+0 (9 %)
42	325.6	3.81	0.0124	ВЗМО–10 → НВМО+2 (+18 %); ВЗМО–12 → НВМО+0 (+13 %); ВЗМО–8 → НВМО+2 (11 %); ВЗМО–3 → НВМО+4 (+5 %); ВЗМО–13 → НВМО+2 (5 %); ВЗМО–16 → НВМО+0 (5 %)
52	302.6	4.10	0.0114	ВЗМО–3 → НВМО+5 (+91 %)
54	297.0	4.22	0.0163	ВЗМО–18 → НВМО+0 (+19 %); ВЗМО–14 → НВМО+2 (+11 %); ВЗМО–12 → НВМО+2 (10 %); ВЗМО–20 → НВМО+1 (6 %); ВЗМО–14 → НВМО+0 (+5 %)
55	295.1	4.20	0.0147	ВЗМО–12 → НВМО+2 (+21 %); ВЗМО–18 → НВМО+0 (+12 %); ВЗМО–18 → НВМО+1 (11 %); ВЗМО–15 → НВМО+0 (+11 %); ВЗМО–22 → НВМО+1 (+5 %)
59	292.0	4.25	0.0124	ВЗМО–15 → НВМО+0 (+31 %); ВЗМО–14 → НВМО+2 (22 %); ВЗМО–12 → НВМО+2 (9 %); ВЗМО–16 → НВМО+0 (+8 %); ВЗМО–17 → НВМО+0 (5 %)
60	290.8	4.26	0.0157	ВЗМО–4 → НВМО+3 (+50 %); ВЗМО–3 → НВМО+6 (+19 %); ВЗМО–12 → НВМО+2 (6 %)
63	285.6	4.34	0.0198	ВЗМО–14 → НВМО+2 (+21 %); ВЗМО–4 → НВМО+4 (16 %); ВЗМО–17 → НВМО+0 (13 %); ВЗМО–5 → НВМО+3 (9 %)
64	284.4	4.36	0.0111	ВЗМО–5 → НВМО+3 (+33 %); ВЗМО–17 → НВМО+0 (14 %); ВЗМО–4 → НВМО+4 (+12 %); ВЗМО–14 → НВМО+2 (+7 %)

№	$\lambda$ , нм	$E$ , эВ	Сила осциллятора	Переходы
67	281.4	4.41	0.0114	ВЗМО-4 → НВМО+4 (+25 %); ВЗМО-5 → НВМО+3 (22 %); ВЗМО-0 → НВМО+8 (9 %); ВЗМО-3 → НВМО+6 (7 %); ВЗМО-0 → НВМО+7 (+6 %)
71	278.2	4.46	0.0235	ВЗМО-6 → НВМО+3 (+26 %); ВЗМО-7 → НВМО+3 (+15 %); ВЗМО-5 → НВМО+4 (+13 %); ВЗМО-6 → НВМО+4 (+11 %); ВЗМО-4 → НВМО+4 (8 %)
73	271.8	4.56	0.0403	ВЗМО-16 → НВМО+1 (+17 %); ВЗМО-15 → ВМО+1 (+16 %); ВЗМО-7 → НВМО+3 (13 %); ВЗМО-4 → НВМО+5 (9 %); ВЗМО-6 → НВМО+3 (+6 %)
76	268.9	4.61	0.0332	ВЗМО-5 → НВМО+4 (+19 %); ВЗМО-6 → НВМО+3 (13 %); ВЗМО-17 → НВМО+1 (12 %); ВЗМО-16 → НВМО+1 (+9 %); ВЗМО-5 → НВМО+5 (+7 %); ВЗМО-20 → НВМО+0 (6 %)
80	267.2	4.64	0.0299	ВЗМО-15 → НВМО+1 (+27 %); ВЗМО-7 → НВМО+3 (13 %); ВЗМО-16 → НВМО+1 (7 %); ВЗМО-20 → НВМО (7 %); ВЗМО-4 → НВМО+5 (+5 %)
84	264.4	4.69	0.0161	ВЗМО-17 → НВМО+1 (+15 %); ВЗМО-23 → НВМО+0 (+13 %); ВЗМО-5 → НВМО+5 (10 %); ВЗМО-6 → НВМО+4 (+8 %); ВЗМО-20 → НВМО+0 (7 %)
102	251.8	4.92	0.0119	ВЗМО-8 → НВМО+4 (+25 %); ВЗМО-10 → НВМО+4 (+19 %); ВЗМО-9 → НВМО+4 (10 %); ВЗМО-3 → НВМО+9 (10 %); ВЗМО-3 → НВМО+10 (+5 %)
107	248.8	4.98	0.0119	ВЗМО-5 → НВМО+6 (+16 %); ВЗМО-8 → НВМО+4 (+13 %) ; ВЗМО-1 → НВМО+10 (12 %); ВЗМО-19 → НВМО+0 (7 %); ВЗМО-1 → НВМО+11 (+6 %); ВЗМО-3 → НВМО+8 (5 %)
108	248.5	4.99	0.0456	ВЗМО-19 → НВМО+0 (+21 %); ВЗМО-6 → НВМО+6 (+8 %); ВЗМО-5 → НВМО+6 (+7 %); ВЗМО-9 → НВМО+4 (5 %)
117	242.7	5.11	0.0110	ВЗМО-4 → НВМО+7 (+14 %); ВЗМО-21 → НВМО+0 (+10 %); ВЗМО-22 → НВМО+0 (+10 %); ВЗМО-16 → НВМО+2 (7 %); ВЗМО-25 → НВМО+0 (+6 %); ВЗМО-22 → НВМО+1 (+5 %)
118	242.5	5.11	0.0656	ВЗМО-17 → НВМО+2 (+16 %); ВЗМО-21 → НВМО+0 (13 %); ВЗМО-22 → НВМО+0 (+10 %); ВЗМО-18 → НВМО+2 (9 %); ВЗМО-24 → НВМО+0 (+6 %); ВЗМО-8 → НВМО+5 (6 %)
120	241.6	5.13	0.0114	ВЗМО-3 → НВМО+8 (+40 %); ВЗМО-3 → НВМО+12 (+20 %); ВЗМО-3 → НВМО+10 (6 %)
121	241.4	5.14	0.0395	ВЗМО-23 → НВМО+0 (+15 %); ВЗМО-4 → НВМО+7 (+15 %); ВЗМО-22 → НВМО+1 (9 %); ВЗМО-7 → НВМО+6 (8 %); ВЗМО-20 → НВМО (+6 %); ВЗМО-11 → НВМО+3 (+6 %); ВЗМО-6 → НВМО+6 (+5 %)
122	240.6	5.15	0.0709	ВЗМО-9 → НВМО+5 (+22 %); ВЗМО-8 → НВМО+5 (+9 %); ВЗМО-10 → НВМО+5 (9 %); ВЗМО-21 → НВМО+0 (+7 %); ВЗМО-0 → НВМО+12 (6 %)
123	240.1	5.16	0.0140	ВЗМО-25 → НВМО+0 (+12 %); ВЗМО-8 → НВМО+6 (+7 %); ВЗМО-17 → НВМО+2 (7 %); ВЗМО-8 → НВМО+11 (+6 %)
124	239.9	5.17	0.0116	ВЗМО → НВМО+12 (+73 %); ВЗМО-0 → НВМО+15 (+8 %)
125	238.2	5.21	0.0181	ВЗМО-10 → НВМО+5 (+13 %); ВЗМО-25 → НВМО+0 (+10 %); ВЗМО-11 → НВМО+4 (+9 %); ВЗМО-9 → НВМО+5 (+5 %)
127	237.7	5.22	0.0196	ВЗМО-3 → НВМО+10 (+17 %); ВЗМО-20 → НВМО+1 (11 %); ВЗМО-5 → НВМО+7 (+9 %); ВЗМО-21 → НВМО+1 (7 %); ВЗМО-3 → НВМО+12 (+7 %)
131	236.5	5.24	0.0142	ВЗМО-10 → НВМО+5 (+19 %); ВЗМО-5 → НВМО+7 (18 %); ВЗМО-11 → НВМО+4 (12 %); ВЗМО-9 → НВМО+5 (+8 %)
134	235.2	5.27	0.0174	ВЗМО-8 → НВМО+6 (+39 %); ВЗМО-6 → НВМО+7 (+14 %)
136	234.3	5.29	0.0102	ВЗМО-18 → НВМО+2 (+25 %); ВЗМО-24 → НВМО+1 (+11 %); ВЗМО-6 → НВМО+7 (11 %); ВЗМО-19 → НВМО+1 (5 %); ВЗМО-20 → НВМО+1 (5 %)

№	$\lambda$ , нм	$E$ , эВ	Сила осциллятора	Переходы
139	233.3	5.31	0.0279	ВЗМО–24 → НВМО+0 (+21 %); ВЗМО–6 → НВМО+7 (+15 %); ВЗМО–3 → НВМО+12 (+7 %); ВЗМО–22 → НВМО+1 (+6 %)
140	232.1	5.34	0.0121	ВЗМО–13 → НВМО+3 (+23 %); ВЗМО–9 → НВМО+6 (+21 %); ВЗМО–12 → НВМО+3 (10 %); ВЗМО–7 → НВМО+7 (10 %); ВЗМО–24 → НВМО+1 (6 %)
143	231.5	5.36	0.0213	ВЗМО–15 → НВМО+8 (+22 %); ВЗМО–19 → НВМО+1 (15 %)
145	231.1	5.37	0.0107	ВЗМО–11 → НВМО+5 (+12 %); ВЗМО–7 → НВМО+7 (10 %); ВЗМО–15 → НВМО+8 (10 %); ВЗМО–9 → НВМО+6 (+9 %); ВЗМО–13 → НВМО+3 (7 %); ВЗМО–14 → НВМО+3 (+5 %)
149	229.7	5.40	0.0192	ВЗМО–10 → НВМО+6 (+19 %); ВЗМО–24 → НВМО+1 (+11 %); ВЗМО–21 → НВМО+1 (8 %); ВЗМО–13 → НВМО+4 (+7 %); ВЗМО–19 → НВМО+1 (6 %); ВЗМО–22 → НВМО+2 (+5 %)
150	228.5	5.43	0.0106	ВЗМО–10 → НВМО+6 (+20 %); ВЗМО–20 → НВМО+2 (11 %); ВЗМО–28 → НВМО+0 (+8 %); ВЗМО–22 → НВМО+1 (5 %)
152	227.2	5.46	0.0292	ВЗМО–4 → НВМО+8 (+15 %); ВЗМО–22 → НВМО+1 (+11 %); ВЗМО–14 → НВМО+4 (11 %); ВЗМО–19 → НВМО+1 (+9 %)
156	225.2	5.51	0.0112	ВЗМО–10 → НВМО+6 (+20 %); ВЗМО–13 → НВМО+4 (10 %); ВЗМО–12 → НВМО+4 (+9 %); ВЗМО–11 → НВМО+6 (+6 %); ВЗМО–24 → НВМО+1 (5 %)
169	220.5	5.62	0.0102	ВЗМО–13 → НВМО+5 (+15 %); ВЗМО–11 → НВМО+6 (9 %); ВЗМО–14 → НВМО+5 (+7 %); ВЗМО–12 → НВМО+5 (+7 %)
172	219.4	5.65	0.0141	ВЗМО–7 → НВМО+8 (+15 %); ВЗМО–4 → НВМО+8 (13 %); ВЗМО–5 → НВМО+8 (+10 %); ВЗМО–4 → НВМО+10 (+8 %); ВЗМО–5 → НВМО+9 (7 %); ВЗМО–4 → НВМО+12 (6 %); ВЗМО–11 → НВМО+6 (+6 %)
173	219.0	5.66	0.0114	ВЗМО–12 → НВМО+5 (+8 %); ВЗМО–13 → НВМО+5 (8 %); ВЗМО–21 → НВМО+2 (+8 %)
185	215.4	5.76	0.0111	ВЗМО–1 → НВМО+13 (+19 %); ВЗМО–4 → НВМО+12 (+18 %); ВЗМО–7 → НВМО+9 (12 %); ВЗМО–15 → НВМО+3 (8 %)
186	214.7	5.77	0.0216	ВЗМО–15 → НВМО+3 (+22 %); ВЗМО–12 → НВМО+6 (19 %); ВЗМО–7 → НВМО+9 (9 %); ВЗМО–13 → НВМО+6 (9 %)
187	214.7	5.78	0.0172	ВЗМО–25 → НВМО+1 (+47 %); ВЗМО–26 → НВМО+0 (+10 %); ВЗМО–15 → НВМО+3 (8 %); ВЗМО–27 → НВМО+1 (+7 %)
189	214.1	5.79	0.0122	ВЗМО–9 → НВМО+8 (+17 %); ВЗМО–12 → НВМО+6 (12 %); ВЗМО–27 → НВМО+0 (+8 %); ВЗМО–26 → НВМО+0 (6 %); ВЗМО–7 → НВМО+9 (6 %)
192	213.2	5.82	0.0214	ВЗМО–23 → НВМО+2 (+13 %); ВЗМО–24 → НВМО+2 (+9 %); ВЗМО–8 → НВМО+8 (+8 %); ВЗМО–7 → НВМО+9 (+6 %); ВЗМО–14 → НВМО+6 (5 %); ВЗМО–13 → НВМО+6 (5 %)
194	212.3	5.84	0.0151	ВЗМО–8 → НВМО+8 (+28 %); ВЗМО–23 → НВМО+2 (8 %); ВЗМО–7 → НВМО+10 (+7 %); ВЗМО–8 → НВМО+10 (+6 %); ВЗМО–12 → НВМО+6 (+5 %)
198	211.1	5.87	0.0320	ВЗМО–13 → НВМО+6 (+14 %); ВЗМО–30 → НВМО+0 (9 %); ВЗМО–7 → НВМО+11 (+8 %); ВЗМО–4 → НВМО+11 (6 %); ВЗМО–12 → НВМО+6 (5 %)
199	210.9	5.88	0.0187	ВЗМО–1 → НВМО+14 (+24 %); ВЗМО–1 → НВМО+15 (11 %); ВЗМО–1 → НВМО+13 (+6 %); ВЗМО–4 → НВМО+11 (5 %); ВЗМО–13 → НВМО+6 (5 %)
200	210.8	5.88	0.0131	ВЗМО–1 → НВМО+14 (+28 %); ВЗМО–1 → НВМО+15 (13 %); ВЗМО–8 → НВМО+8 (+9 %); ВЗМО–1 → НВМО+13 (+7 %)

казал, что интенсивное поглощение в области 260 нм, наблюдаемое в эксперименте, обусловлено суммой трех многоконфигурационных  $\pi^* \rightarrow \pi$ -переходов.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано тристадійний метод отримання поліметалічних наноконкомпозитів на основі паладію, який включає отримання стабілізованого цитратом колоїдного розчину  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ; коагуляцію колоїду іонами перехідних металів; термічний розклад отриманого осаду. З метою встановлення можливості утворення металічних наночастинок паладію на першій стадії розраховано їх УФ-спектри поглинання в рамках класичної теорії Мі. Оскільки відновлення  $\text{Pd}^{2+}$  на даній стадії не знайшло підтвердження в літературі та проведених розрахунках, нами запропоновано модель хемосорбційного комплексу паладій гідроксиду з цитрат-іоном. Електронний спектр паладій гідроксиду, розрахований в рамках методу TD-DFT, аналогічний за формою експериментальній кривій. Представлено аналіз дозволених за спіном одноелектронних переходів, які характеризують поглинання в областях максимумів в УФ-спектрі досліджуваного розчину.

**SUMMARY.** The three-stage method for the preparation of the polymetallic nanocomposites based on palladium is proposed. This method includes preparation of colloidal  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  solution, stabilized by citrate; coagulation of the colloid by ions of the transition metals; thermal distraction of prepared precipitate. To establish the possibility of the palladium nanoparticles formation on the first stage by the UV absorption spectrum within classical Mie theory is calculated. As reduction of  $\text{Pd}^{2+}$  on this stage has not found any confirmation either in literature or in our calculation, we propose the model of chemisorption complex between palladium hydroxide and citrate-ion. Electronic spectrum of palladium hydroxide, calculated within TD-DFT method, has a form similar to that of the experimental curve. The analysis of the spin-allowed one-electron transitions characterizing absorption in the peak area of UV-spectrum of the investigated solution is presented.

1. *Tsuji J.* Organic synthesis with Palladium compounds. -Berlin: Springer, 1980.
2. *Guo S., Dong S., Wang E.* // Chem. Eur. J. -2008. -**14**. -P. 4689—4695.
3. *Huang M., Jin Y., Jiang H. et al.* // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**. -P. 15264—15271.
4. *Xu L., Wu X.-C., Zhu J.-J.* // Nanotechnology. -2008. -**19**. -P. 305603—305609.
5. *Luo Y.* // Colloid J. -2008. - **70**, №. 5. -P. 669—672.
6. *Ершов Г.Б.* // Рос. хим. журн. -2001. -**XLV**, № 3. -С. 20—30.
7. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. -Л.: Химия, 1971.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G, Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M. W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
9. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. -1988. -**38**, № 6. -P. 3098—3100.
10. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. -1988. -**37**, № 2. -P. 785—789.
11. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. -1985. -**82**, № 1. -P. 270—284.
12. *Burke K., Werschnik J., Gross E.K.U.* // J. Chem. Phys. -2005. -**123**, № 6. -P. 062206—062215.
13. *Официальный сайт Chemcraft.* Режим доступа: <http://www.chemcraftprog.com>.
14. *Gorelsky S.I.* SWizard program. <http://www.sgchem.net/>. University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
15. *Gorelsky S.I.* SWizard Program, Revision 2.0, York University, Ontario, 2001. Available at <http://www.obbligato.com/software/swizard/>.