

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

ГРИЦЕНКО ОЛЕГ ВЛАДИМИРОВИЧ

**УДК 541.128**

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО  
ВОДОРОДА С КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ.

Специальность 02.00.04. - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Москва 1982

Работа выполнена в Институте органической химии  
им. Н.Д.Зелинского АН СССР

Научные руководители:

член-корреспондент АН СССР, профессор В.Б.Казанский,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник А.А.Багатурьянц

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор О.П.Чаркин,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Ю.А.Борисов

Ведущая организация:

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л.Я.Карпова.

Защита диссертации состоится "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1982г.

в 10 часов на заседании Специализированного Совета по

присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01

в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

АН СССР по адресу: г.Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1982г.

Учёный секретарь Специализированного

Совета, канд. хим. наук *Ильинская* /И.Ф.Аленчикова/

Актуальность темы. Каталитическое гидрирование принадлежит к числу наиболее важных, широко используемых на практике процессов. Особый интерес в научном и практическом отношении представляют катализаторы селективного гидрирования. Недавно в ИОНХ АН СССР на основе комплексов ацетата палладия с трифенилфосфином разработаны новые весьма перспективные в прикладном аспекте кластерные катализаторы селективного гидрирования диенов и ацетиленов в моноолефины, проявляющие высокую активность и селективность в мягких условиях - при 20°C и I атм. Несмотря на имеющийся довольно значительный материал относительно путей формирования каталитически активных кластеров, ряд важных деталей механизма этого процесса представлялся неясным или недостаточно обоснованным: отсутствовали сведения о природе влияния ацидוליгандов на реакционную способность фосфиновых комплексов  $Pd(\Pi)$ , не было данных об электронном строении не только промежуточно образующихся гидридных комплексов, но и исходных соединений, отсутствовали сведения о характере взаимодействия молекулярного водорода с моноядерными комплексами и с кластерами палладия.

Квантовохимическое исследование модельных систем позволяет подойти к изучению этого сложного процесса, далеко не все стадии которого и соответствующие им промежуточные соединения могут быть выделены и изучены экспериментальными физико-химическими методами. Координация молекулярного водорода простейшим двуядерным комплексом палладия может служить моделью для изучения активации водорода кластерами, а также активации более сложных насыщенных молекул. Все это делает актуальным исследование квантовохимическими методами электронного строения модельных палладиевых комплексов, а также

промежуточных соединений, которые могут образоваться при их взаимодействии с  $H_2$ .

Работа проводилась в соответствии с тематическим планом ИОХ АН СССР на 1977–1982 г.г., координационным планом научно-исследовательских работ АН СССР на 1976–1980 г.г. по направлению "Катализ", Программой работ по проблеме ОI.ОII /СЭВ/, утвержденной Постановлением ГКНТ СМ СССР /№ 435 от 10.12.1976 г./ и Президиумом АН СССР /РАН № 10.103–176 от 28.01.1977 г./, Программой работ, утвержденной РАН № 10.103–1535 от 20.09.1979 г., Постановлением ГКНТ СМ СССР /№ 407 от 9.08.1979 г./ "О мероприятиях по обеспечению Постановления СМ СССР о дальнейшем повышении технического уровня химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности за счет применения более эффективных катализаторов".

Цель работы. Основной целью настоящей диссертационной работы являлось систематическое исследование электронного строения комплексов палладия и их реакционной способности по отношению к  $H_2$  в зависимости от

- типа и числа координированных лигандов;
- числа атомов палладия /металлического "ядра" комплекса/;
- степени окисления и природы центрального атома металла /проведены сравнительные расчеты ряда комплексов палладия и платины/.

Одновременно с этим ставилась задача анализа и поиска путей усовершенствования ряда приближенных квантовохимических методов, используемых для расчета комплексов переходных металлов. Подобный анализ необходим для детального понимания области применимости результатов, полученных в настоя-

цей диссертационной работе с помощью модифицированной схемы метода полного пренебрежения дифференциальным перекрытием /ПШД/.

Научная новизна. Впервые предложена модифицированная схема параметризации метода ПШД для переходных элементов, позволяющая воспроизводить энергии атомных валентных состояний и атомные энергии прототирования.

Впервые проведено систематическое квантовохимическое исследование электронного строения и реакционной способности комплексов  $Pd(II)$  и  $Pd(O)$  по отношению к координации и диссоциации  $H_2$ .

Впервые проведено сравнительное исследование взаимодействия моно- и биядерных комплексов  $Pd(O)$  с молекулярным водородом. Показано, что биядерные комплексы обладают большей реакционной способностью по отношению к  $H_2$ .

Впервые исследовано взаимодействие координированного молекулярного водорода с различными лигандами в координационной сфере палладия /II/. Выявлены причины облегчения гетеролитической диссоциации молекулярного водорода в комплексах с кислородсодержащими лигандами по сравнению с комплексами с хлоридными лигандами.

Впервые проведено сравнительное исследование диссоциативного присоединения  $H_2$  к фосфиновым комплексам  $Pd(O)$  и  $Pt(O)$ .

Научная и практическая ценность. Полученные в диссертации результаты квантовохимических расчетов находят применение при теоретической интерпретации результатов экспериментальных исследований гомогенного каталитического гидрирования, полученных в ИОНХ им. Н.С.Курнакова АН СССР. Результаты исследования зависимости реакционной способности комплексов

палладия от числа и типа лигандов, числа и природы атомов переходного металла могут быть полезны при подборе эффективных катализаторов. Предложенная схема параметризации приближенного метода ШПД используется в ВНИОС /Москва/ и в ФХИ АН УССР /Одесса/ для расчетов электронного строения комплексов переходных металлов.

Апробация работы. Результаты работы доложены на VII Всесоюзном совещании по квантовой химии /Новосибирск, 1978/, III Всесоюзном совещании "Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов" /Москва, 1978/, Конференции по теории атомов и молекул /Вильнюс, 1979/, VII Всесоюзной конференции "Физические и математические методы в координационной химии" /Кишинев, 1980/. Материалы диссертации отражены в II печатных работах.

Объем работы. Диссертация состоит из Введения, пяти глав, Выводов, списка цитированной литературы /144 ссылок/, и включает 164 стр. машинописного текста, 24 рисунков и 33 таблиц.

#### Содержание работы.

I-ая глава представляет собой литературный обзор квантовохимических данных об электронном строении и реакционной способности комплексов палладия.

Проведен сравнительный анализ результатов расчетов комплексов двухвалентного палладия и комплексов нульвалентного палладия, а также кластеров палладия - систем  $Pd_n$ . Обсуждены данные квантовохимических исследований реакций с участием палладиевых систем, в том числе расчетов взаимодействия молекулярного водорода с атомом палладия и биядерным кластером

$Pd_2$ .

Во II-ой главе проведен анализ и сформулированы способы усовершенствования ряда приближенных СП МО методов, используемых для расчета сложных систем. Обсуждены возможности и недостатки полуэмпирических методов, использующих приближение неполного дифференциального перекрывания /НДП/. Сформулирована расчетная схема, сочетающая последовательный сбалансированный учет электростатического взаимодействия с приближенной оценкой обменного взаимодействия в рамках НДП.

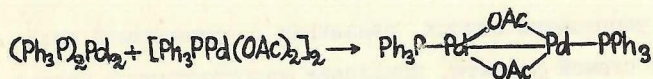
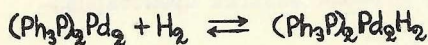
Дана общая характеристика приближенных методов, использующих локальную аппроксимацию обменно-корреляционного потенциала  $V_{ок}$ . Основой подобных методов является приближение свободного электронного газа /однородной электронной плотности/. Предложен новый обменный потенциал, построенный с учетом реальной неоднородности электронной плотности молекулярных систем в рамках локального приближения.

Предложена модифицированная схема параметризации метода полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием /ПДП/ для переходных элементов, которая используется в проведенном в настоящей диссертации исследовании взаимодействия  $H_2$  с комплексами палладия. Отличительными чертами предложенной схемы являются последовательное использование эмпирических атомных параметров Олеари и введение различных параметров для оценки взаимодействия валентных  $nd$ - и внешних  $(n+1)s$ - и  $(n+1)p$ -АО переходных элементов. Это позволяет в рамках ПДП удовлетворительно воспроизводить относительные энергии атомных валентных состояний и атомные энергии промотирования.

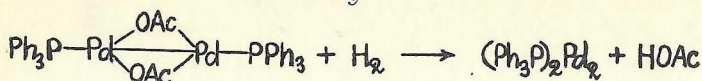
С целью уменьшения ошибок, связанных с применяемой полуэмпирической схемой расчета, предложен изоструктурный подход,

который последовательно используется в проведенных в диссертации квантовохимических расчетах. Этот подход состоит в выделении основного фрагмента системы, структура которого сохраняется неизменной для ряда исследуемых модельных комплексов. Полученные в таком подходе расчетные характеристики рассматривались нами как индексы, описывающие закономерности изменения электронного строения и реакционной способности изоструктурных систем в зависимости от степени окисления, числа и природы атомов переходного металла, типа и числа лигандов.

В III-ей главе представлены результаты расчета электронного строения комплексов Pd(II) и Pd(0), моделирующих палладиевые системы, которые взаимодействуют с H<sub>2</sub> в реакции селективного гидрирования, а также промежуточные гидридные и родственные системы. На начальной стадии формирования ответственных за катализ кластеров комплексы Pd(II) восстанавливаются молекулярным водородом, причем комплексы с кислородсодержащими лигандами проявляют значительно большую активность по отношению к H<sub>2</sub>, чем аналогичные комплексы с галогенидными лигандами. В процессе восстановления образуются комплексы Pd(0) и Pd(I):







Комплексы  $\text{L}_2\text{Pd}_2$ , взаимодействуя с  $\text{H}_2$  и  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ , превращаются в ответственные за катализ гидрирования полиядерные комплексы  $[(\text{PhP})_2\text{Pd}_5]_n$ . В соответствии с этим проведен расчет комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$  типа транс- $\text{XYPd}(\text{PH}_3)_2$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{OAc}$ ), транс- $\text{X}_2\text{Pd}(\text{PH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$ ); комплексов  $\text{Pd}(\text{O})$  типа  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_n$  ( $n = 1-3$ ),  $\text{Pd}_2(\text{PH}_3)_n$  ( $n = 2, 4$ ),  $\text{Pd}_2(\text{PPhH}_2)_2$ ,  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ .

В случае псевдоквадратных комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$  типа транс- $\text{XYPd}(\text{PH}_3)_2$  на основе сопоставления полученных двухцентровых компонент полной энергии  $E_{\text{PdX}}$  и индексов Виберга  $W_{\text{PdX}}$  /см. табл. I/ получен ряд статического транс-влияния лигандов  $\text{OH} \approx \text{OAc} < \text{Cl} < \text{H}$ . В соответствии с этим рядом связь  $\text{Pd}-\text{H}$  наиболее устойчива в комплексах с кислородсодержащими лигандами, что должно облегчать образование промежуточных гидридных комплексов в этом случае. Гидридный атом  $\text{H}$  проявляет наибольшее транс-влияние, что согласуется с экспериментальными данными. Особенностью связи  $\text{Pd}-\text{H}$  в сравнении с другими связями является ее большая ковалентность, обусловленная значительно большим перекрытием  $1s-\text{AO H}$  с внешними  $5s-$  и  $5p-\text{AO Pd}$ , принимающими участие в связи  $\text{Pd}-\text{H}$ .

В случае фосфиновых комплексов  $\text{Pd}(\text{O})$  типа  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_n$  важную роль в связывающем взаимодействии  $\text{Pd}-\text{PH}_3$  играют  $5s-$  и  $5p-\text{AO Pd}$ . Участие этих орбиталей в связи позволяет  $\text{Pd}(\text{O})$  с заполненной  $d$ -оболочкой выступать в качестве акцептора электронов при взаимодействии с фосфиновыми лигандами. Анализ рассчитанных индексов связей для модельных структур, соответствующих различной формальной гибридизации /см. табл. 2/

Таблица I

Эффективные заряды атомов и индексы связей в комплексах транс-хурд( $\text{PtH}_2$ )<sup>\*</sup>.

Лиганды	X, Y=OH	X, Y=OAc	X, Y=Cl	X, Y=H	Y=Cl		X=OH		X=OAc		X=OH		X=OAc		X=Cl	
					Y=Cl	Y=Cl	Y=H	Y=H	Y=H	Y=H	Y=H	Y=H	Y=H	Y=H		
Z <sub>Pd</sub>	0,65	0,69	0,51	0,43	0,59	0,61	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,45	0,45
Z <sub>X</sub>	-0,95	-0,81	-0,55	-0,48	-0,95	-0,80	-0,97	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78	-0,78	-0,65	-0,65
Z <sub>Y</sub>	-0,95	-0,81	-0,55	-0,48	-0,57	-0,57	-0,43	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	-0,38	-0,38
E <sub>PdX</sub> , эВ	-13,47	-13,63	-11,05	-9,10	-13,12	-13,20	-12,59	-12,45	-12,45	-12,45	-12,45	-12,45	-12,45	-12,45	-9,01	-9,01
E <sub>PdY</sub> , эВ	-13,47	-13,63	-11,05	-9,10	-11,20	-11,29	-9,62	-9,55	-9,55	-9,55	-9,55	-9,55	-9,55	-9,55	-9,29	-9,29
W <sub>PdX</sub>	0,61	0,55	0,68	0,70	0,62	0,57	0,56	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,54	0,54
W <sub>PdY</sub>	0,61	0,55	0,68	0,70	0,67	0,66	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,80	0,80

\* Приведены значения двухцентровых компонент полной энергии E<sub>PdX</sub> и индексов Виберга W<sub>PdX</sub>, а также эффективные заряды для непосредственно связанных с Pd атомов лиганда X.

Характеристики электронного строения комплексов  $Pd(PH_3)_n$ , $Pd_2(PH_3)_n$ ,  $Pt(PH_3)_2$ .

Комплекс	Угол $L-Pd-L, ^\circ$	$Q_s^*$	$Q_p$	$Q_d$	$E_{PdP}, \text{эВ}$	$E_{PdPd}, \text{эВ}$	$\epsilon_{BMO}^{**}, \text{эВ}$
$PdL$	---	0,20	0,09	9,88	-7,40	---	2,5
$PdL_2$	180	0,46	0,20	9,69	-7,44	---	2,9
$PdL_2$	120	0,24	0,23	9,83	-7,10	---	3,6
$PdL_3$	120	0,28	0,30	9,75	-7,05	---	4,0
$PtL_2$	180	1,65	0,26	8,53	-7,54	---	
$Pd_2L_2$	---	0,14	0,11	9,90	-7,32	-0,63	0,61
$Pd_2L_4$	---	0,30	0,26	9,73	-7,10	-1,11	1,1

\*  $Q_s, Q_p, Q_d$  - суммарные заселенности внешних  $s$ -,  $p$ - и валентных  $d$ -АО Pd и Pt.

\*\*  $\epsilon_{BMO}$  - энергия нижней вакантной МО, локализованной на атомах М.

показывает, что с уменьшением валентного угла в системах  $PdL_n$  /при переходе от линейной структуры к угловой или при переходе от  $PdL_2$  к  $PdL_3$ / оцененная прочность отдельных связей  $Pd-PH_3$  понижается. В соответствии с этим наиболее устойчивыми являются структуры с большими валентными углами, что согласуется с экспериментальными данными. Понижение прочности связей  $Pd-PH_3$  коррелирует с понижением вклада  $5s-AO$   $Pd$  в связывающее взаимодействие при переходе от формальной гибридизации  $sp$ -типа к  $sp^2$ -типу.

Найдено, что в модельных биядерных комплексах - линейной структуре  $Pd_2(PH_3)_2$  и плоской структуре  $Pd_2(PH_3)_4$  непосредственная связь  $Pd-Pd$  слаба и образуется за счет взаимодействия  $5s$ - и  $5p$ -AO одного атома  $Pd$  с  $d$ -орбиталями другого атома  $Pd$ . Сопоставление энергетических уровней низших вакантных МО  $Pd_2L_2$  и  $PdL_n$ , которые могут служить критерием координационной ненасыщенности этих комплексов, показывает, что биядерный комплекс обладает большей координационной ненасыщенностью в сравнении с моноядерными комплексами /см. табл. 2/.

На примере модельных систем  $Pd_2(PPhH_2)_2$  показано, что внутримолекулярная координация ароматических колец фосфиновых лигандов с атомами палладия приводит к понижению координационной ненасыщенности биядерного комплекса, моделирующего выделенное и экспериментально охарактеризованное соединение  $Pd_2(PPhH_2)_2$ .

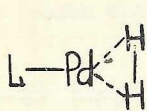
В IV-ой главе проведено сравнительное исследование координации молекулярного водорода с комплексами  $Pd(II)$  типа транс- $XYPd(PH_3)_2$  ( $X, Y = Cl, OH, OCOCH_3$ ), транс- $X_2Pd(PH_3)_2(H_2O)$  ( $X = Cl, OH$ ), комплексами  $Pd(0)$  типа  $Pd(PH_3)_n$  ( $n = 1-3$ ) и  $Pd_2(PH_3)_2$ , а также  $Pt(PH_3)_2$ . Координация молекулы  $H_2$  яв-

ляется необходимой начальной стадией ее активации как в механизмах с гомолитическим разрывом связи Н-Н, так и в механизмах с гетеролитическим разрывом этой связи.

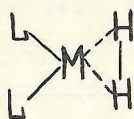
Во всех случаях важную роль в координации  $H_2$  играют  $5s$ - и  $5p$ -АО Pd, чье взаимодействие с  $1s$ -АО Н определяет донорно-акцепторный перенос электронного заряда  $Pd \leftarrow H_2$ . В случае комплексов  $Pd(II)$  результирующий положительный заряд, возникающий вследствие этого на атомах Н, обуславливает непосредственное взаимодействие координированной молекулы  $H_2$  с анионным лигандом, что способствует гетеролитическому разрыву связи Н-Н.

В таблицах 3 и 4 приведены значения  $\tilde{E} = -E^{\Delta L}(M_n L_n H_2) + E^{\Delta L}(M_n L_n) + E^{\Delta L}(H_2) - E^{OCT}(M_n L_n H_2) + E^{OCT}(M_n L_n) + E^{OCT}(H_2)$  - величины, коррелирующей с энергией образования комплекса  $M_n L_n + H_2 \rightarrow M_n L_n(H_2)$ . Электронная энергия  $E^{\Delta L}$  и энергия межостовного отталкивания  $E^{OCT}$  в используемой схеме ШЦШ вычисляются несбалансированным образом, поэтому имеют смысл лишь относительные величины  $\tilde{E}$  в рядах изоструктурных комплексов. В случае комплексов  $Pd(0)$  типа  $PdL_n(H_2)$  и  $Pd_2L_2(H_2)$  /см. рис. I/ найдено, что величина  $\tilde{E}$  понижается с ростом координационного числа  $n$  /см. табл. 3/. Это понижение определяется, в основном, понижением прочности связей  $Pd-PH_3$  и полученная закономерность должна быть справедливой и в общем случае присоединения нового лиганда к  $\sigma$ -фосфиновому комплексу.

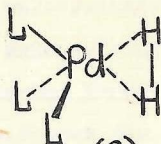
Данные расчетов подтверждают сделанные в ряде теоретических и экспериментальных работ на основе качественного анализа предположения об электронных факторах, обуславливающих понижение прочности координационных связей с ростом  $n$ . Таким электронным фактором, как показал анализ орбитальных



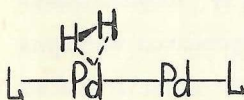
(1)



(2)



(3)



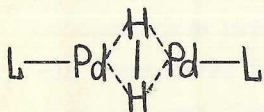
(4)



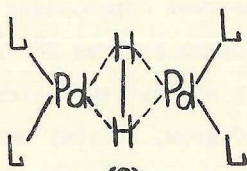
(5)



(6)



(7)



(8)

Рис. I. Структуры, моделирующие координацию  $H_2$  с фосфиновыми комплексами  $Pd(0)$ .

Суммарные заселенности ( $Q$ )  $d$ -,  $g$ -,  $p$ -АО М, эффективные заряды атомов ( $Z$ ) и индексы связей структур I-8 (см. рис. I)\*.

Номер структуры	1	2	3	4	5	6	7	8
$Q_s(Pd)$	0,34	0,32	I,10	0,29	(0,20)	(0,21)	0,26	0,31 0,30
					0,22	0,22		
$Q_p(Pd)$	0,16	0,34	0,55	0,52	(0,12)	(0,12)	0,17	0,18 0,36
					0,20	0,21		
$Q_d(Pd)$	9,78	9,72	8,81	9,66	(9,89)	(9,89)	9,81	9,78 9,77
					9,78	9,76		
$Z_M$	-0,28	-0,38	-0,46	-0,47	(-0,21)	(-0,22)	-0,24	-0,27 -0,43
					-0,20	-0,19		
$Z_H$	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	(0,02)	0,07	0,09 0,08
						0,05		
$\Sigma E_{MH}, \text{эВ}$	-7,05	-7,30	-7,15	-6,84	-6,90	-6,87	-9,66	-13,52 -13,92
$E, \text{эВ}$	2,92	2,54	2,05	2,08	3,10	2,95	4,03	5,91 5,63

\* В скобках-данные для Pd непосредственно не связанного с  $H_2$  и для атома H (стр.5), ближайшего к L.

\*\* Сумма  $E_{MH}$  для всех непосредственно связанных пар MH.

вкладов в индексы связей, является энергетическая невыгодность необходимого для образования связей промотирования электронного заряда  $4d \rightarrow 5p$  при переходе от формальной гибридизации  $sp$ -типа к  $sp^3$ -типу.

В случае биядерных комплексов  $Pd(O)$  моделировались как односточечная, так и двухточечная координация  $H_2$  /см. рис. I/. Наибольшей относительной устойчивостью обладает структура с симметричной мостиковой координацией  $H_2$  /см. табл. 3/, что обусловлено аддитивностью /по отношению к числу атомов металла/ взаимодействия комплексов палладия с  $H_2$ . В биядерных структурах с односточечной координацией  $H_2$  величина  $\tilde{E}$  почти не отличается от соответствующей величины для моноядерных комплексов. Полученные результаты качественно согласуются с установленной экспериментально большей способностью биядерных комплексов к взаимодействию с  $H_2$  в сравнении с моноядерными комплексами.

В У-ой главе изучены факторы, способствующие диссоциации  $H_2$  при взаимодействии с комплексами  $Pd(II)$ ,  $Pd(O)$ ,  $Pt(O)$ . Проведен расчет структур транс- $XuPd(PH_3)_2(H_2)$  и транс- $X_2Pd(PH_3)_2(H_2O) \dots (H_2)$  /см. рис. 2/, моделирующих смещение  $H_2$  в сторону анионного лиганда на расстояние типичной водородной связи  $H-X$  на начальной стадии реакции  $H_2$  с комплексами  $Pd(II)$ . Рассчитаны также дигидридные структуры  $H_2Pd(PH_3)_2$ ,  $H_2Pt(PH_3)_2$ ,  $H_2Pd_2(PH_3)_2$ , моделирующие диссоциативное присоединение  $H_2$  к фосфиновым комплексам  $Pd(O)$  и  $Pt(O)$  /см. рис. 3/.

Показано, что при координации молекулярного водорода комплексами  $Pd(II)$  возможно заметное непосредственное взаимодействие  $H_2$  с кислородсодержащими лигандами, которое со-



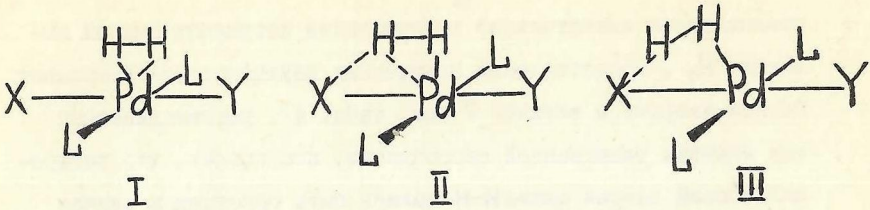


Рис.2. Структуры, моделирующие взаимодействие  $H_2$  с анионным лигандом X в координационной сфере комплексов  $Pd(II)$ .

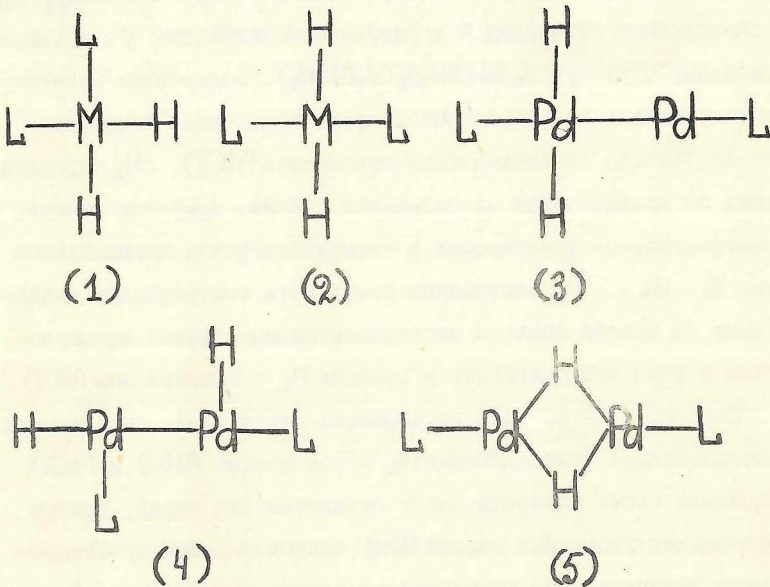


Рис.3. Структуры, моделирующие диссоциативное присоединение  $H_2$  к фосфиновым комплексам  $Pd(0)$  и  $Pt(0)$ .

проводается значительной поляризацией координированной молекулы  $H_2$ . Сопоставление полученных двухцентровых компонент полной энергии и величин  $\tilde{E}$  /см. табл. 4/, рассматриваемых как индексы реакционной способности, показывает, что гетеролитический разрыв связи  $H-H$  должен быть облегчен в случае комплексов с кислородсодержащими лигандами по сравнению с хлоридными комплексами. Это согласуется с бóльшим сродством лиганда  $OR$  по отношению к атому  $H$ , несущему положительный заряд.

Сопоставление результатов расчета структур  $XYPd(PH_3)_2(H_2)$  с одинаковыми лигандами  $X$  и различными лигандами  $Y$ , а также модельных структур  $X_2Pd(PH_3)_2(H_2O)(H_2)$ , содержащих молекулу растворителя в координационной сфере комплекса, показало, что энергетика взаимодействия комплексов  $Pd(II)$  с  $H_2$  определяется, по крайней мере на начальной стадии, природой атомов, непосредственно участвующих в четырехцентровом взаимодействии  $Pd \dots H_2 \dots X$ . Полученные результаты подтверждают высказанные на основе анализа экспериментальных данных предположения о роли ацидолигандов в реакции  $H_2$  с комплексами  $Pd(II)$ .

Найдено, что во всех дигидридных структурах, описывающих диссоциативное присоединение  $H_2$  к комплексам  $Pd(O)$  и  $Pt(O)$  гидридные атомы водорода несут отрицательный заряд, причем образование гидридных связей  $Pd-H$  сопровождается промотированием значительного электронного заряда с валентных  $d$ - на внешние  $s$ - и  $p$ -АО. В таблице 5 приведены относительные энергии дигидридных структур  $\Delta E$  в сравнении с комплексами с  $H_2$  в недиссоциированной форме. При этом /для уменьшения возможной ошибки, связанной с используемым полуэмпирическим методом/ сравнивались энергии таких структур, у которых чи-

Эффективные заряды атомов (Z) и индексы связей комплексов  $X_2Pd(PRH_3)_2 \dots (H_2)$  (см. рис. 2).

Комплекс Структуры	$(OH)_2Pd(PRH_3)_2 \dots (H_2)$			$(OAc)_2Pd(PRH_3)_2 \dots (H_2)$			$X_2Pd(PRH_3)_2 \dots (H_2)$		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Z-Pd	0,60	0,61	0,63	0,67	0,68	0,71	0,46	0,47	0,47
Z-X	-0,95	-0,97	-0,98	-0,82	-0,83	-0,84	-0,55	-0,56	-0,56
Z-H <sup>1</sup>	0,05	-0,002	-0,18	0,045	-0,02	-0,17	0,043	-0,03	-0,04
Z-H <sup>2</sup>	0,05	0,12	0,24	0,045	0,10	0,22	0,043	0,11	0,12
E <sub>HX</sub> эВ	-0,72	-0,80	-3,45	-0,63	-0,70	-3,16	-0,55	-0,61	-0,90
E <sub>эВ</sub>	1,65	1,67	1,98	1,58	1,59	1,91	1,60	1,59	1,65

\* H<sup>1</sup> - ближайший к Pd атом водорода.

Суммарные заселенности ( $Q$ )  $d$ -,  $s$ -,  $p$ -АО М, эффективные заряды ( $Z$ ) атомов и индексы связей структур I-5 /см. рис. 3/.

Номер	I	I	2	2	3*	4	5
структуры	(M=Pd)	(M=Pt)	(M=Pd)	(M=Pt)			
$Q_s(M)$	0,49	0,79	0,45	0,75	0,50	0,45	0,37
					/0,13/		
$Q_p(M)$	0,46	0,67	0,50	0,69	0,32	0,29	0,24
					/0,11/		
$Q_d(M)$	8,77	8,34	8,62	8,26	8,75	9,14	9,33
					/9,88/		
$Z_M$	0,27	0,20	0,43	0,30	0,43	0,12	0,06
					/-0,12/		
$Z_H$	-0,35	-0,34	-0,48	-0,41	-0,35	-0,33	-0,24
$\Sigma E_{MH}^{**}, \text{эВ}$	-17,85	-19,62	-18,26	-19,80	-17,80	-17,21	-20,88
$\Delta E, \text{эВ}$	3,06	0,27	2,95	0,03	3,10	2,87	1,65

\* В скобках - данные для несвязанного с атомами H атома Pd.

Сумма двухцентровых компонент  $E_{MH}$  для всех непосредственно связанных пар MH .

сло непосредственно связанных между собой пар атомов  $M$  и  $H$  одинаково.

Результаты расчетов в согласии с экспериментальными данными показывают, что комплекс платины обладает большей способностью к диссоциативному присоединению  $H_2$ , чем комплексы палладия, причем транс-дигидридный комплекс несколько более устойчив, чем цис-дигидридный. Это различие обусловлено большей легкостью  $d-s$  и  $d-p$  промотирования в случае  $M = Pt$ .

Переход от моноядерных к биядерным комплексам палладия приводит к повышению относительной устойчивости дигидридных структур, так как для образования многоцентровых гидридных связей  $Pd-H-Pd$  той же прочности, что и прочность двухцентровых связей  $Pd-H$  в моноядерных комплексах палладия, требуется меньшее суммарное промотирование электронного заряда с  $4d$ - на  $5s$ - и  $5p$ -АО  $Pd$ . Наибольшей относительной устойчивостью обладает симметричная мостиковая структура, которая часто наблюдается в полиядерных гидридах металлов VIII группы. Однако, и в этом случае соответствующий комплекс палладия с  $H_2$  в молекулярной форме более устойчив. На основе сопоставления расчетных и экспериментальных данных сделан вывод о возможности молекулярной координации  $H_2$  при взаимодействии с комплексом  $Pd_2(PPh_3)_2$ .

В заключительном разделе с помощью двухорбитальной модели проведен анализ энергетических и геометрических факторов, определяющих взаимодействие диффузных и локализованных орбиталей. Полученные результаты в согласии с результатами анализа орбитального взаимодействия в рассмотренных палладиевых системах позволяют сделать вывод, что важную роль в координации насыщенных соединений, стабилизации переходных и интермедиатных структур играет взаимодействие с относительно

низколежащими и в то же время диффузными внешними  $s$ - и  $p$ - орбиталями переходных металлов.

Проведен анализ электронных факторов, способствующих диссоциации  $H_2$  по гетеролитическому и гомолитическому механизмам при взаимодействии с комплексами переходных металлов. Рассмотрен возможный механизм диссоциативного взаимодействия  $H_2$  с кластерными системами.

### ВЫВОДЫ.

1. С целью выявления факторов, определяющих реакцию способность комплексов палладия /II/ по отношению к молекулярному водороду, получения сведений об электронном строении промежуточно образующихся комплексов и о механизме взаимодействия молекулярного водорода с фосфиновыми комплексами палладия в процессе формирования кластеров, ответственных за катализ селективного гидрирования непредельных соединений, впервые квантовохимически исследовано электронное строение фосфиновых комплексов  $Pd(II)$  и  $Pd(0)$  и их взаимодействие с водородом.

2. Предложена модифицированная схема параметризации метода полного пренебрежения дифференциальным перекрытием для расчета электронного строения комплексов переходных металлов, последовательно использующая эмпирические параметры Олеари и качественно правильно передающая относительные энергии атомных валентных состояний.

3. На основе анализа рассчитанных для комплексов  $Pd(II)$  типа  $trans-XYPdL_2$  ( $X, Y = H, Cl, OH, OCOSCH_3; L = PH_3$ ) индексов

связей получен ряд статического транс-влияния лигандов  $\text{OH} \approx \text{O} \approx \text{COCH}_3 < \text{Cl} < \text{H}$ . Порядок лиганда в ряду коррелирует с величиной заряда на атоме лиганда, связанном с Pd. В соответствии с этим рядом связь Pd-H наиболее прочна в комплексах транс- $(\text{OR})\text{HPdL}_2$ , что должно облегчать образование промежуточных гидридных комплексов при взаимодействии  $\text{H}_2$  с комплексами Pd(II) с кислородсодержащими лигандами.

4. Показано, что повышение реакционной способности комплексов палладия /II/ типа транс- $\text{XYPdL}_2$  ( $\text{X, Y} = \text{OH, OCOCH}_3, \text{Cl}$ ) по отношению к молекулярному водороду при замене галогенидов на кислородсодержащие лиганды обусловлено тем, что непосредственное взаимодействие  $\text{X} \dots \text{H}_2$ , приводящее к заметной поляризации  $\text{H}_2$ , больше в случае  $\text{X} = \text{OR}$ . Результаты расчетов подтверждают предложенный на основе экспериментальных данных четырехцентровый механизм гетеролитического разрыва связи H-H в реакции диссоциативного замещения  $\text{H}_2 + \text{XYPdL}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{HYPdL}_2$ .

5. В комплексах PdL<sub>n</sub> с ростом координационного числа n уменьшается оцененная прочность связи палладий-фосфин и способность к координации  $\text{H}_2$ . Координационная насыщенность рассматриваемых комплексов Pd(0) сопоставлена с положением нижних вакантных молекулярных орбиталей, состоящих, в основном, из 5s- и 5p-АО Pd.

6. Проанализированы электронные факторы, обуславливающие способность фосфиновых комплексов Pd(0) и Pt(0) к диссоциативному присоединению  $\text{H}_2$ . Относительная устойчивость ди-гидридных комплексов  $\text{H}_2\text{Pd}_m\text{L}_2$  ( $m = 1, 2$ ) повышается при переходе от моноядерных к биядерным комплексам благодаря относительной прочности многоцентровых гидридных связей Pd...H...Pd.

Комплекс  $PtL_2$  обладает большей способностью к диссоциативному присоединению  $H_2$  в сравнении с комплексами палладия, что обусловлено большей легкостью  $d-s$  и  $d-p$  промотирования в случае  $M=Pt$ . Полученные результаты объясняют наблюдаемую экспериментально повышенную способность фосфиновых комплексов  $Pt(O)$  к диссоциативному присоединению  $H_2$  в сравнении с комплексами  $Pd(O)$ .

7. Анализ индексов электронного строения, характеризующих относительную прочность комплексов  $PdLn$  и  $Pd_2L_2$  с молекулярным водородом, показывает, что наибольшей устойчивостью обладает комплекс  $Pd_2L_2(H_2)$ , в котором молекулярный водород располагается перпендикулярно и симметрично по отношению к связи  $Pd-Pd$ . Полученные результаты расчетов позволяют объяснить обнаруженное экспериментально обратимое поглощение  $H_2$  комплексом  $Pd_2(CPPH_3)_2$ .

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Гриценко О.В., Корсунов В.А., Багатурьянц А.А., Моисеев И.И., Калечиц И.В., Казанский В.Б. Квантовохимическое исследование реакций, катализируемых комплексами металлов. I. Электронное строение транс- $XHPd(PH_3)_2$  и транс- $XYPd(PH_3)_2$ . - Кинетика и катализ, 1979, т.20, вып.5, с.1146-1151.
2. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Моисеев И.И., Казанский В.Б., Калечиц И.В. Квантовохимическое исследование реакций, катализируемых комплексами металлов. II. Активация молекулярного водорода комплексами  $Pd(II)$  с кислородсодержащими лигандами. - Кинетика и катализ, 1980, т.21, вып.3, с.632-638.
3. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Моисеев И.И., Казанский В.Б., Калечиц И.В. Квантовохимическое исследование реакций,



- катализируемых комплексами металлов. III. Электронное строение фосфиновых комплексов  $Pd(PH_3)_n$  и их взаимодействие с молекулярным водородом.- Кинетика и катализ, 1981, т.22, вып.2, с.354-358.
4. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Моисеев И.И., Калечич И.В. Квантовохимическое исследование реакций, катализируемых комплексами металлов. IV. Взаимодействие фосфиновых комплексов  $PdL_n$ ,  $Pd_2L_2$  и  $PtL_2$  с водородом.- Кинетика и катализ, 1981, т.22, вып.6, с.1431-1437.
5. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Жидомиров Г.М. Новая локальная аппроксимация хартри-фоковского обменного потенциала.- Журнал структурной химии, 1980, т.21, №3, с.22-27.
6. Багатурьянц А.А., Гриценко О.В., Жидомиров Г.М. О взаимодействии диффузных и локализованных орбиталей.- Журнал физической химии, 1980, т.54, вып.12, с.2993-3000.
7. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Моисеев И.И. Исследование методом ШПМ механизма каталитического гидрирования на комплексах  $Pd(II)$  .- Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания по квантовой химии. Новосибирск, 1978, с.76.
8. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Моисеев И.И. Квантовохимическое исследование образования гидридных комплексов палладия при взаимодействии водорода с комплексами палладия /II/.- Тезисы докладов III Всесоюзного совещания "Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов". Москва, 1978, с.83.
9. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А. Электронное строение комплексов  $Pd(0)$  и их взаимодействие с водородом.- Тезисы докладов Конференции по теории атомов и молекул. Вильнюс, 1979, с.80.

Ю. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Моисеев И.И., Казанский В.Б., Калечиц И.В. Квантовохимическое исследование взаимодействия фосфиновых комплексов нульвалентных Pd и Pt с молекулярным водородом. - Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания "Физические и математические методы в координационной химии". Кишинев, 1980, с.148.

II. Гриценко О.В., Багатурьянц А.А., Жидомиров Г.М. Приближенный неэмпирический метод МО ССП, основанный на последовательном применении одноцентрового разложения для эффективной аппроксимации молекулярного потенциала. - Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания "Физические и математические методы в координационной химии". Кишинев, 1980, с.108.

Зак. 4164. Тираж 100 экз.  
Экспериментальная типография ВНИИ полиграфии