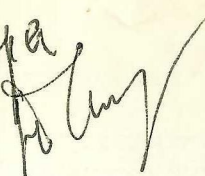


АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

*Александр
Александровичу
от автора*



На правах рукописи

СТРОМНОВА
Татьяна Алексеевна

КАРБОНИЛЬНЫЕ КЛАСТЕРЫ ПАЛЛАДИЯ

(Специальность 02.00.04 — физическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник **М. Н. Варгафтик**,
доктор химических наук, профессор **И. И. Моисеев**.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник **И. Б. Барановский**,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник **Б. К. Нефедов**.

Ведущая организация — Институт неорганической химии СО АН СССР, комплексный отдел физико-химических и экологических проблем, г. Кемерово.

Защита диссертации состоится *14 марта* 1982 г. в *10* часов на заседании Специализированного Совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан *12 марта* 1982 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

И. Ф. Аленчикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интерес к комплексам окиси углерода с палладием обусловлен прежде всего каталитической активностью палладия и его соединений в реакциях окиси углерода, обнаруженных в последние годы.

Окись углерода, как и другие π -лиганды, способна стабилизировать низшие окислительные состояния переходных металлов, в том числе и соединения со связью металл-металл. Поэтому были основания ожидать при восстановлении палладия(II) окисью углерода возникновения комплексов со связью палладий-палладий, химия которых изучена крайне слабо. Данные о строении и реакционной способности карбонильных комплексов палладия, которые играют в каталитических реакциях роль активных промежуточных продуктов, необходимы для направленного поиска новых металло-комплексных катализаторов и выяснения механизма этих реакций. Изучение координационных возможностей окиси углерода в химии палладия представляет, кроме того, общий интерес в связи с проблемой активации окиси углерода, являющейся перспективным источником сырья для химической промышленности.

Цель настоящей работы - исследование взаимодействия окиси углерода с карбоксилатами палладия(II); выяснение механизма восстановления палладия(II) в неводных средах и на основе этих данных - поиск методов синтеза кластеров палладия с карбонильными лигандами и изучение их каталитической активности в реакциях окисления ненасыщенных соединений.

Практическое значение работы. В результате исследования механизма взаимодействия CO с карбоксилатами палладия разработан метод синтеза четырехъядерных кластеров палладия(I), которые

представляют собой новый удобный источник получения металлокластерных катализаторов. На этой основе предложены новые селективные палладиевые катализаторы окислительного алкоксигирования и ацетоксилирования олефинов, а также окисления CO, активные в мягких условиях (1 атм, 20–60°).

Научная новизна работы. Впервые установлено, что взаимодействие ацетата палладия(II) протекает через промежуточное образование карбонильного комплекса палладия(II), превращающегося в ацетилацетат палладия и затем - в карбониацетат палладия(I). Обнаруженное в работе превращение карбониацетата палладия(I) в палладий(0) под действием нуклеофильных реагентов представляет собой новый в координационной химии палладия процесс ступенчатой восстановительной конденсации.

Полученные данные о механизме восстановления карбоксилатов палладия окисью углерода позволили предложить новый метод синтеза комплексов Pd(I) со связью металл-металл. Впервые синтезированы 7 четырехъядерных карбонилкарбоксилатных комплексов палладия(I) с прямоугольным металлическим остовом, а также 6 катионных кластеров палладия(I) с тетраэдрическим скелетом, в которых палладий координирован с молекулами CO и 1,10-фенантролина или *rac*-диниридила.

Обнаружено, что кластеры палладия(I), содержащие CO и 1,10-фенантролин, катализируют окисление CO до CO₂, а также избирательное окисление олефинов в простые и сложные аллиловые эфиры.

Апробация работы. Результаты исследований были доложены на VI Московской городской конференции молодых ученых по физической химии (1978г.), на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР (1975, 1977, 1978 г.г.), на I и II Всесоюзных семинарах по химии кластеров (Красноярск, 1979, 1981 г.г.), на I Всесоюз-

ной конференции по металлоорганической химии (Москва, 1979г.), на I и II советско-итальянском симпозиумах по химии окиси углерода (Рим, 1980г., Москва, 1981г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 12 научных публикациях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы из 148 названий. Работа изложена на 141 страницах машинописного текста и содержит 26 рисунка и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, цель исследования и кратко излагаются основные результаты.

В первой главе проанализированы литературные данные о катализируемых соединениями палладия реакциях окиси углерода, а также о химии карбонильных комплексов палладия в формальных степенях окисления 0, +I, +2.

Анализ литературных данных показал, что хотя карбонильные комплексы палладия предполагаются в качестве промежуточных продуктов в разнообразных каталитических превращениях окиси углерода, химия этих соединений, в отличие от химии других переходных металлов, мало изучена и представлена довольно узким кругом соединений. Особенно интересны, но мало исследованы карбонильные комплексы палладия(I). Карбонилы палладия, содержащие координированные карбоксилатные группы, до начала данной работы не были известны. Не исключено, что подобные комплексы являются промежуточными в процессе окислительной дегидратации карбоновых кислот, катализируемой соединениями палладия.

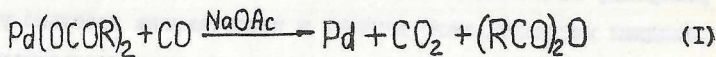
Во второй главе приведены методики кинетического экспери-

мента, синтеза и анализа карбонильных комплексов, а также описаны их ИК-спектры.

Третья глава содержит обсуждение полученных результатов.

По аналогии с олефинами можно было ожидать, что взаимодействие $Pd(II)$ с CO приведет к образованию π -комплексов, например, состава $PdX_2(CO)_n$, где X - ацилолиганд. Вслед за этим возможны окислительно-восстановительные превращения, в которых $Pd(II)$ восстанавливается до $Pd(0)$, а CO окисляется до CO_2 или COX_2 .

Анализ термодинамических данных для реакций $Pd(II)$ с CO показал, что восстановление $Pd(II)$ до $Pd(0)_{тв.}$ становится возможным в случае соединений, в которых атомы палладия связаны с атомами кислорода ($Pd(OH)_2, PdO$), либо при участии в реакции гидроксилсодержащего растворителя (например RON, H_2O). Возможно, что в восстановлении солей палладия окисью углерода важную роль играет нуклеофильная атака кислородсодержащего ацилолиганда на свободную или координированную окись углерода с образованием продукта присоединения лиганда к CO или веществ, образующихся при его распаде. Если таким кислородсодержащим лигандом является карбоксилат-анион, то в качестве продуктов образуются ангидрид соответствующей кислоты и CO_2 :



В отсутствие $NaOAc$ при $20-60^\circ$ восстановление $Pd(II)$ до металла протекает весьма медленно, хотя CO поглощается и образуется CO_2 . Из этих растворов нами выделен диамагнитный^{*} кристаллический карбониллацетат палладия (КАП) состава $(Pd \cdot CO \cdot OAc) \cdot \frac{1}{2} AcOH$.

^{*}) Измерение магнитной восприимчивости синтезированных в работе комплексов палладия выполнено Э.А. Федоровской в ИОХ АН СССР.

Рентгеноструктурным анализом монокристалла^{х)} установлено, что кристалл КАП построен из четырехъядерных кластеров $[Pd(CO)(OAc)]_4$ и центросимметричных димеров кристаллизационной $AcOH$ (рис. I).

Металлический остов кластера КАП представляет собой почти прямоугольный параллелограмм, в котором атомы Pd связаны двумя парами карбонильных и двумя парами ацетатных мостиков. Расстояние Pd - Pd по координате, связанной карбонильными мостиками (2,663 Å), характерно для комплексов палладия со связью металл-металл. Расстояние между атомами палладия, связанными ацетатными мостиками (2,909 Å), немного меньше удвоенного ковалентного радиуса палладия.

При взаимодействии пропионата $Pd(II)$ с CO в растворе пропионовой кислоты получен аналог КАП - карбонилпропионат состава $[Pd(CO)(OCOC_2H_5)]$, а из бензоата $Pd(II)$ при реакции с CO в бензольном растворе бензойной кислоты - карбонилбензоат состава $[Pd(CO)(OCOC_6H_5)] \cdot \frac{1}{2} C_6H_5COOH$.

Координированные группы Oac^- в КАП сравнительно легко замещаются на анионы других карбоновых кислот. Так, при перекристаллизации КАП из раствора CF_3COOH получен кристаллический комплекс состава $[Pd(CO)(OCOCF_3)]$, а из растворов КАП в бензоле, содержащем CCl_3COOH или $CH_2ClCOOH$, выделены комплексы состава $[Pd(CO)(OCOC_2Cl)]$ и $[Pd(CO)(OCOC_2Cl)]$ соответственно.

Основные частоты в ИК-спектрах КАП и его аналогов в области колебаний CO- и COO-групп очень близки между собой. Сходство ИК-спектров и химических свойств этих диамагнитных комплексов позволяет считать, что все они построены из аналогичных КАП

х) Рентгеноструктурный анализ выполнен Л. Г. Кузьминой и Ю. Т. Стручковым в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИФЗ АН СССР.

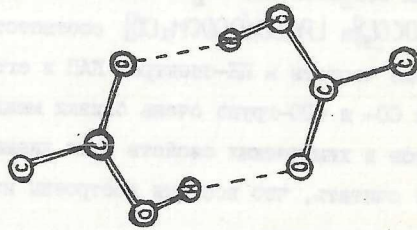
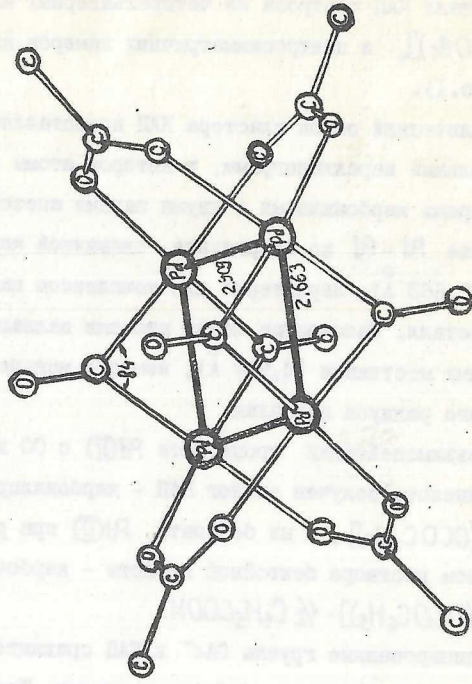


Рис. 1. Структура карбонилпентагетера пентаэдра (I) $[Rh_5(CO)_5(OR)_4] \cdot 2 AcOH$.

четырёхядерных кластеров.

За накоплением КАП в ходе реакции ацетата $Pd(II)$ с CO в уксусной кислоте следили по изменению во времени УФ-спектра в области 330 нм, где наблюдается максимум поглощения раствора КАП. Кинетические опыты показали, что скорость накопления КАП подчиняется уравнению суммарного 2-го порядка (рис.2,3):

$$W = k_{эфф} \cdot [Pd(OAc)_2] \cdot [CO]$$

Ацетат $Pd(II)$ в растворах $AcOH$ при 20° тримерен, а самодиссоциация его протекает весьма медленно. Если бы CO реагировала с мономером $Pd(OAc)_2$, следовало ожидать, что скорость образования КАП будет пропорциональна концентрации $Pd(II)$ в степени 1/3. Наблюдаемые первые порядки по концентрациям $Pd(II)$ и CO указывают на то, что CO координируется с тримером $Pd_3(OAc)_6$.

С целью более подробного исследования механизма этой реакции мы изучили взаимодействие ацетата $Pd(II)$ с CO в безводном бензоле - сравнительно инертном по отношению к соединениям $Pd(II)$ растворителе, молекулы которого способны координироваться с комплексами $Pd(II)$ лишь в низших степенях окисления. Поглощение CO бензольными растворами $Pd(OAc)_2$ при 60° не сопровождается выделением металлического палладия; одновременно в газовой фазе появляется CO_2 (~0,5 моля/моль CO). На основании литературных данных можно считать, что в условиях этих опытов (0,05M $Pd(II)$ в бензоле, 60°) ацетат $Pd(II)$ присутствует в основном в виде мономера.

После обработки окисью углерода раствора ацетата палладия в бензоле и низкотемпературной вакуумной отгонки растворителя в ИК-спектре сухого остатка обнаружена полоса, характерная для мостиковой CO-группы (1950 cm^{-1}) и полоса 1810 cm^{-1} , ко-

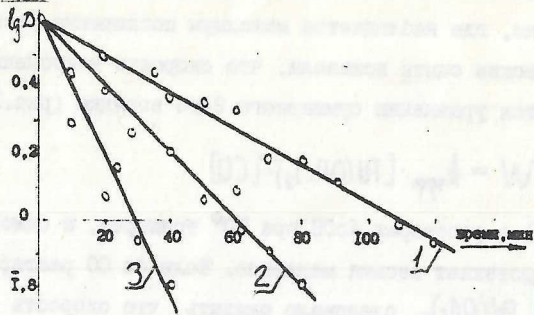


Рис.2. Полулогарифмическая анаморфоза кривых накопления
КАП во времени; $[Pd(OAc)_2]_0 = 10^{-4} M$, 40° , 1 - $P_{CO} = 0,3$ атм,
2 - $P_{CO} = 0,5$ атм, 3 - $P_{CO} = 0,7$ атм.

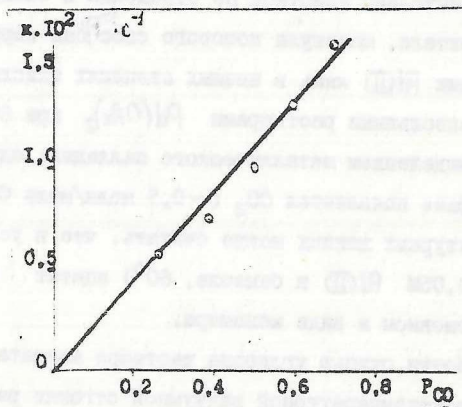
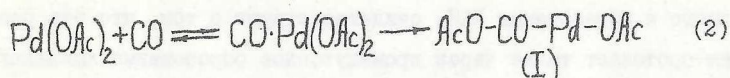


Рис.3. Зависимость константы скорости k -го порядка реакции об-
разования КАП от парциального давления окиси углерода;
 $[Pd(OAc)_2]_0 = 10^{-4} M$, 40° .

торая может быть отнесена к валентным колебаниям CO ацетильной группы. Поэтому можно сделать вывод, что вслед за координацией CO с Pd(II) протекает внедрение CO по связи Pd-O:

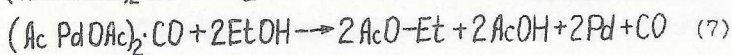
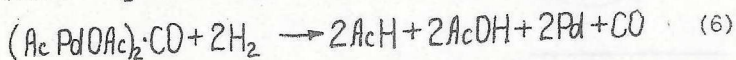
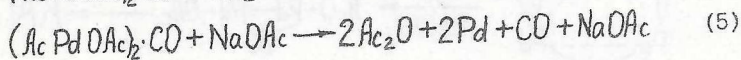
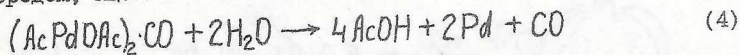


а комплекс (I) быстро и необратимо отщепляет CO₂ с образованием β-связанного ацильного производного палладия



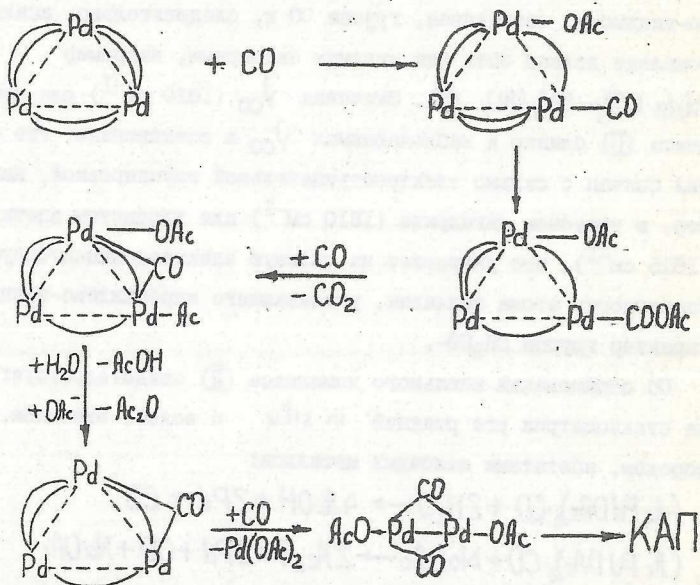
Поскольку число γ-молей поглощенного CO в ~ 2 раза превышает число γ-молей CO₂, выделившегося при образовании ацильного комплекса, то в этом комплексе содержится также координированная, по-видимому, мостиковая, группа CO и, следовательно, ацильный комплекс должен быть как минимум биядерным, например Pd₂(μ-CO)(μ-OAc)₂(Ac)₂ (II). Значения ν_{CO} (1810 см⁻¹) для комплекса (II) близко к наблюдающимся ν_{CO} в соединениях, где ацетил связан с сильно электроотрицательной группировкой, например, в уксусном ангидриде (1810 см⁻¹) или хлористом ацетиле (1815 см⁻¹), что указывает на сильную электроноакцепторную способность атома палладия, усиливающего карбонил-π-ионный характер группы CH₃CO-.

Об образовании ацильного комплекса (II) свидетельствует также стехиометрия его реакций *in situ* с водой, этанолом, водородом, ацетатами щелочных металлов:



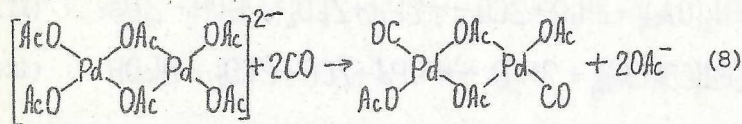
Продукты реакций (4) - (7) идентифицированы методом ГЖХ.

Полученные данные по кинетике и стехиометрии взаимодействия тримерного ацетата Pd(II) с окисью углерода в AcOH, приводящего к образованию КАП, свидетельствует о том, что эта реакция протекает также через промежуточное образование ацильного комплекса палладия. Поскольку этот процесс лимитируется стадией координации CO с $Pd_3(OAc)_6$, приводящей к разрыву одного ацетатного мостика, а разрыв ацетатных мостиков в тримере, по-видимому, требует значительной энергии, то и в ацетильном производном Pd сохраняется тримерная структура комплекса. Это позволяет предложить следующую схему реакций CO с $Pd_3(OAc)_6$, приводящих к карбонилacetату палладия(I):^{*)}



^{*)} Знаком " " обозначены мостиковые группы OAc.

Поглощение CO растворами ацетата Pd(II) в AcOH существенно ускоряется в присутствии ацетатов щелочных металлов, приводящих к быстрой деполимеризации тримерного $Pd_3(OAc)_6$ и образованию главным образом димеров $Pd_2(OAc)_4^{2-}$. Волнометрические измерения показали, что при 40-60° такие растворы быстро поглощают сверх физической растворимости $1,0 \pm 0,05$ г-моля CO на 1 г-ат Pd(II):



Сразу после поглощения CO в электронном спектре раствора исчезает максимум при 380 нм, характерный для исходного ацетата Pd(II), и появляется максимум при 330 нм, совпадающий с положением максимума в спектре KAlI. Оптическая плотность при 330 нм изменяется во времени экстремально (рис. 4).

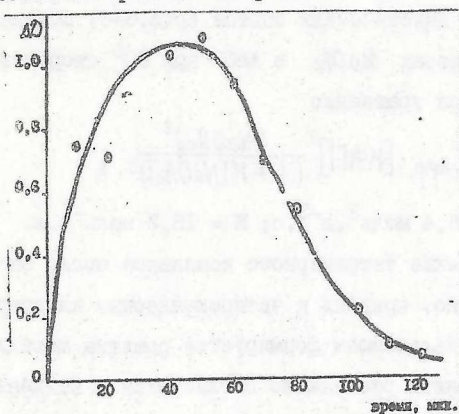
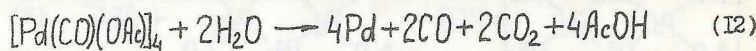
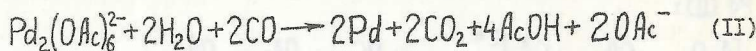
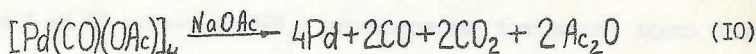
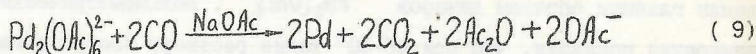


Рис. 4. Изменение во времени оптической плотности D_{330} при взаимодействии ацетата Pd(II) с CO в уксуснокислых растворах NaOAc: $[Pd_3(OAc)_6]_0 = 0,3 \cdot 10^{-4} M$, 40°, $[NaOAc] = 1M$.

При восстановлении $\text{Pd}_2(\text{OAc})_6^{2-}$ окисью углерода в присутствии NaOAc или H_2O образуются те же продукты, что и при разложении КАП под действием этих нуклеофильных реагентов (реакции 9-12):



Эти факты позволяют полагать, что КАП является промежуточным продуктом восстановления ацетата $\text{Pd}(\text{II})$ окисью углерода.

С целью получения сведений о механизме восстановления карбоксилатных комплексов палладия мы изучили кинетику восстановительного распада КАП под действием NaOAc по уравнению (10).

Результаты кинетических опытов (рис.5-6) показали, что в 0,1-1,0M растворах NaOAc в AcOH при 60° скорость разложения КАП подчиняется уравнению

$$W = k_{\text{эфф}} \cdot [\text{КАП}]^2 \cdot \frac{[\text{NaOAc}]^2}{(1 + K[\text{NaOAc}])^2},$$

где $k_{\text{эфф}} = 78,4 \text{ моль}^3 \cdot \text{л}^{-3} \cdot \text{с}$; $K = 13,2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$.

Восстановление тетрамерного комплекса могло бы происходить мономолекулярно, приводя к четырехъядерным кластерам $\text{Pd}(0)$, из которых в дальнейшем формируется решетка металла. Однако подобный механизм распада не согласуется с найденным кинетическим уравнением, свидетельствующим о 2-м порядке по концентрации кластера.

Кинетические данные позволяют предложить механизм реакции, в котором понижение формальной степени окисления атомов Pd происходит без разрушения полиядерных комплексов, путем ступен-

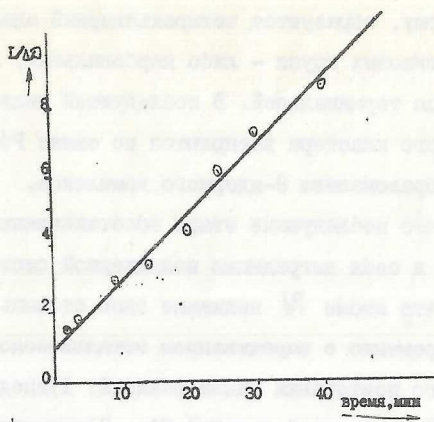


Рис.5. Изменение во времени обратной величины оптической плотности при 330 нм в ходе восстановительного распада КАП; $[КАП]_0 = 10^{-4} M$, $[NaOAc] = 1M$, 60° .

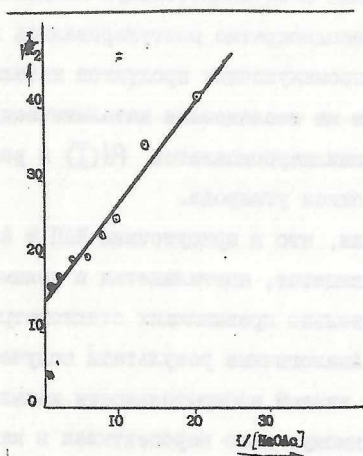


Рис.7. Зависимость константы скорости 2-го порядка в реакции разложения КАП под действием $NaOAc$ от концентрации $NaOAc$ в координатах $(1/\sqrt{k_2}) - (1/[NaOAc])$.

чатого наращивания скелета кластера. При взаимодействии КАП с NaOAc , по-видимому, образуется четырехядерный анион, в котором одна из мостиковых групп - либо карбонильная, либо ацетатная - становится терминальной. В последующей медленной стадии группы CO одного кластера внедряются по связи Pd-OAc другого кластера с образованием 8-ядерного комплекса.

Маловероятно, что последующие этапы восстановления палладия до $\text{Pd}(0)$ включают в себя деградацию полиядерной системы. Логично предположить, что атомы Pd понижают свою степень окисления постепенно, одновременно с наращиванием металлического скелета путем многократного повторения цикла реакций: 1) внедрение CO по связи атома Pd с концевой группой OAc; 2) элиминирование CO_2 с образованием фрагмента Pd-CO-CH_3 ; 3) выделение Ac_2O и образование связи палладий-палладий.

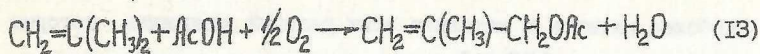
Подобные превращения кластера $\text{Pd}(\text{I})$ в металлический палладий можно рассматривать как восстановительную конденсацию.

Комплексы $\text{Pd}(\text{I})$ неоднократно постулировались в литературе в качестве активных промежуточных продуктов каталитических реакций. В связи с этим мы исследовали каталитическую активность синтезированных карбонилкарбоксилатов $\text{Pd}(\text{I})$ в реакциях ацетиленов, олефинов и окиси углерода.

Наши опыты показали, что в присутствии КАП в AcOH из ацетилена образуются винилацетат, ацетальдегид и полимеры ацетилена в количествах, значительно превышающих стехиометрические в расчете на I моль КАП. Аналогичные результаты получены и для метилацетилена. В силу низкой избирательности каталитического действия КАП, по-видимому, мало перспективен в катализе превращений ацетиленов.

Этилен, пропилен и ароматические углеводороды (бензол, толуол) не претерпевают каких-либо изменений в присутствии КАП.

в AcOH при 20-100°, однако при добавлении 1,10-бенантролина (Phen) или λ, λ' -дипиридила (Dipy) образуются растворы, которые катализируют окислительное ацетоксилирование изобутилена



с образованием единственного продукта - металлациетата^{*)}.

В указанных растворах протекает также каталитическое окисление CO до CO₂



Аналогичную каталитическую активность проявляют уксуснокислые растворы, полученные при восстановлении Pd(OAc)₂ окисью углерода в присутствии Phen или Dipy.

Наши опыты показали, что в спиртовых растворах, содержащих КАП и Phen или Dipy, с высокой селективностью протекает окислительное алкоксилирование пропилена и изобутилена



с образованием металлилового и метилметаллилового эфиров соответственно.

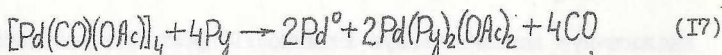
Таким образом, образующиеся в указанных системах низкова- лентные комплексы палладия представляют интерес в связи с по- иском новых перспективных каталитических систем.

Нами обнаружено, что каталитическая активность соединений, образующихся при взаимодействии КАП с L (L = 2Py, 2PPH₃, Dipy,

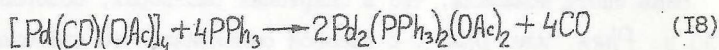
*) Аналогичные реакции были обнаружены М.К. Старчевским для то- луола и И.П. Столяровым для пропилена.

Phen) в AcOH , в реакциях окисления CO до CO_2 , окислительно-то алкоксилирования и окислительного ацетоксилирования олефинов зависит от соотношения суммарных концентраций $[\text{Pd}]/[\text{L}]$. Наиболее активны в катализе этих реакций комплексы, которые образуются при $[\text{Pd}]/[\text{L}] = 2$. Однако выделить эти комплексы не удалось вследствие их высокой лабильности. Мы исследовали более подробно взаимодействие КАП с L при $[\text{Pd}]/[\text{L}] = 1$.

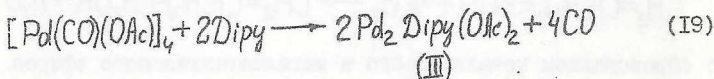
При действии Py на КАП образуются металлический Pd и пиридиновый комплекс Pd (II)



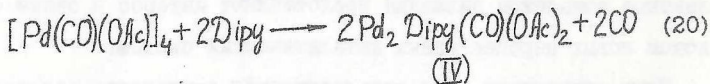
Реакция с PPh_3 приводит к вытеснению всех молекул CO и образованию комплекса Pd (I)



При действии Dipy окись углерода выделяется значительно медленнее, чем при действии PPh_3 и Py . При $[\text{Dipy}] \geq 0,5\text{M}$ вытесняются все молекулы CO с образованием (III)



а при $[\text{Dipy}] < 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - только половина координированных в КАП молекул CO :



1,10-Фенантролин вытесняет из КАП только половину координированной CO . При $[\text{Phen}] \leq 10^{-3}\text{M}$ получен комплекс состава $\text{Pd}_2(\text{CO})(\text{Phen})(\text{OAc})_2$ (V), а при $[\text{Phen}] > 0,5\text{M}$ - комплекс состава $\text{Pd}_2(\text{CO})(\text{Phen})_2(\text{OAc})_2$ (VI). В ИК-спектрах комплексов (IV)-(VI) имеется полоса поглощения при 1800 см^{-1} , соответствующая мос-

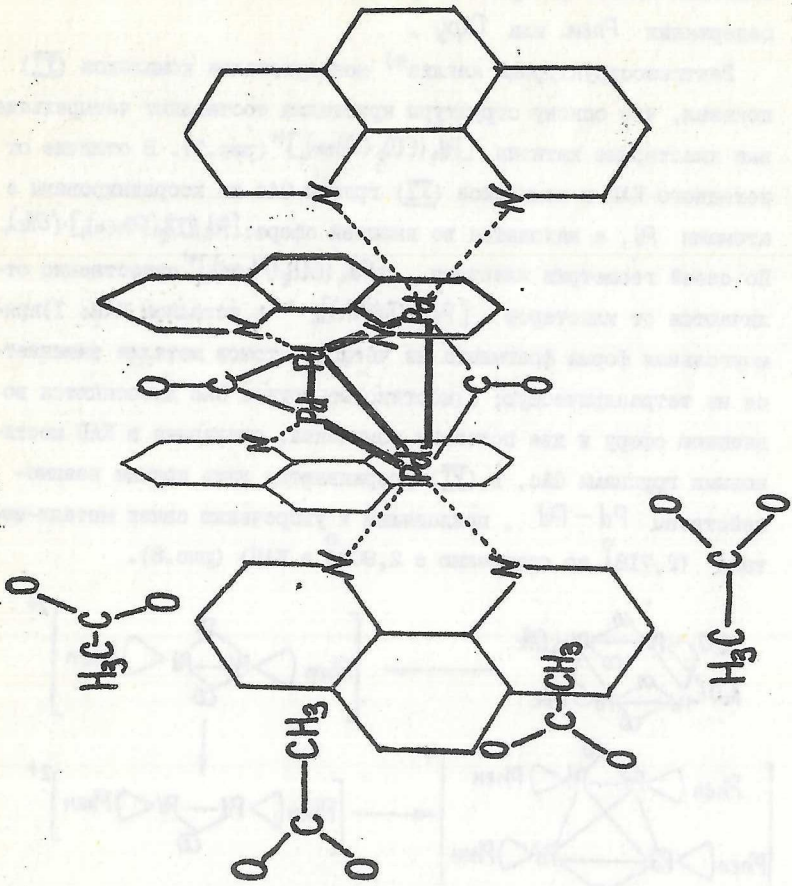


Рис. 7. Структура комплекса $[Pd_4(CO)_2(Phen)_4](OAc)_4$.

тиковой CO-группе.

Комплексы (III) - (VI) можно получить также и путем восстановления окисью углерода уксуснокислых растворов $Pd(OAc)_2$, содержащих Phen или Dipy.

Рентгеноструктурный анализ^{*} монокристалла комплекса (VI) показал, что основу структуры кристалла составляют четырехъядерные кластерные катионы $[Pd_4(CO)_2(Phen)_4]^{4+}$ (рис.7). В отличие от исходного КАП в комплексе (VI) группы OAc не координированы с атомами Pd, а находятся во внешней сфере: $[Pd_4(CO)_2(Phen)_4] \cdot (OAc)_4$. По своей геометрии кластеры $[Pd_4(CO)_2(Phen)_4]^{4+}$ существенно отличаются от кластеров $[Pd(CO)(OAc)]_4$ в исходном КАП: 1)прямоугольная форма фрагмента из четырех атомов металла заменяется на тетраэдрическую; 2)мостиковые группы OAc вытесняются во внешнюю сферу и две половины комплекса, связанные в КАП мостиковыми группами OAc, в (VI) удерживаются лишь прямым взаимодействием Pd-Pd, приводящим к укорочению связи металл-металл (2,718Å по сравнению с 2,909Å в КАП) (рис.8).

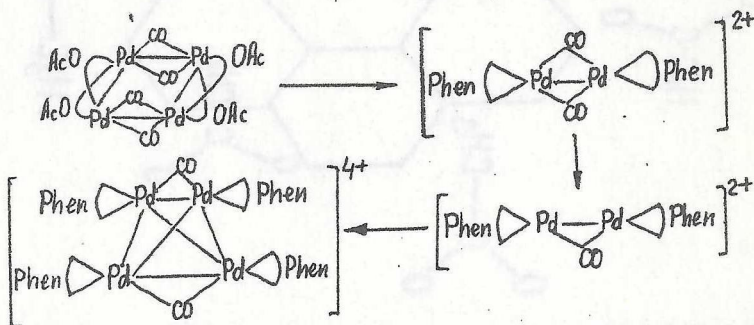
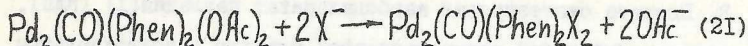


Рис.8. Схема изменения кластерного остова комплексов в ходе превращения КАП в $[Pd_4(CO)_2(Phen)_4] \cdot (OAc)_4$.

*) Рентгеноструктурный анализ выполнен Т.С.Ходашовой и М.А.Порай-Кошицем в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ АН СССР

Ионное строение (VI) объясняет обнаруженные нами особенности химического поведения комплексов (III) - (VI), которые хорошо растворимы в воде и в полярных растворителях, где они проявляют себя как электролиты средней силы.

Комплексы (III) - (VI) легко вступают в реакции замещения:



где $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{Cl}, \text{HSO}_4, \text{CCl}_3\text{COO}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{CNS}$.

Выделенные и охарактеризованные данными элементного анализа и ИК-спектрами комплексы (III) - (VI) диамагнитны, что свидетельствует о наличии в них группировок металл-металл.

В В О Д Н

1. С целью получения сведений о природе комплексов, возникающих при реакциях соединений палладия(II) с окисью углерода, изучено взаимодействие карбоксилатов палладия с окисью углерода в среде бензола и карбоновых кислот, исследованы кинетика и механизм отдельных стадий процесса.

Впервые синтезированы 13 полиядерных карбонильных комплексов палладия(I). На примере этих соединений впервые обнаружено существование 4-ядерных кластеров одновалентного палладия с прямоугольным и тетраэдрическим металлическими скелетами.

Исследованы реакции карбонилсодержащих кластеров палладия(I) и обнаружена их каталитическая активность в окислении окиси углерода и олефинов.

2. Установлено, что при взаимодействии окиси углерода с ацетатом палладия(II) в безводных бензоле и уксусной кислоте вслед за координацией CO атомом палладия происходит внедрение окиси

углерода по связи палладий-кислород и последующее элиминирование CO_2 , приводящее к ацильному комплексу палладия Ac Pd OAc , образование которого подтверждено ИК-спектрами и данными о продуктах распада этого комплекса под действием нуклеофильных реагентов.

3. Впервые синтезирован карбонилацетат палладия (I) (КАП), представляющий собой четырехъядерный кластер с прямоугольным металлическим остовом, в котором атомы палладия связаны как за счет непосредственного взаимодействия металл-металл, так и с помощью двух пар карбонильных и двух пар ацетатных мостиков,

На основе полученных данных о механизме взаимодействия CO с ацетатом палладия (II) разработан метод синтеза карбонилкарбоксилатов палладия (I) и получены из CO и $\text{Pd}(\text{OCOR})_2$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) не известные ранее комплексы состава $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{OCOR})]_n \text{RCOOH}$, где $n = 0, 1/2$.

Обнаруженная легкость замещения ацилолигандов в КАП на анионы карбоновых кислот позволила синтезировать из КАП и галогенуксусных кислот карбонилкарбоксилаты $\text{Pd}(\text{I})$ состава $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{OCOR}')]$ ($R' = \text{CF}_3, \text{CCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}$).

4. На основании данных о кинетике накопления КАП при взаимодействии ацетата палладия (II) с окисью углерода установлено, что в стадии, определяющей скорость процесса, молекула CO реагирует с тримером $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$, и показано, что КАП является промежуточным продуктом восстановления палладия (II) до металлического палладия.

5. Установлено, что под действием ацетата натрия в уксусной кислоте КАП разлагается с образованием металлического Pd , CO_2 и уксусного ангидрида. Результаты исследования кинетики этой реакции указывают, что в лимитирующей стадии разложения КАП происходит взаимодействие двух кластерных анионов $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_3]^-$

протекающее по механизму восстановительной металлоконденсации.

6. Найдено, что действие ароматических N- и P-оснований на карбонилкарбоксилаты Pd(I) приводит к замещению как CO, так и ацидוליгандов, и к изменению геометрии металлического остова комплексов. Предложен новый путь синтеза катионных карбонильных кластеров палладия(I), с помощью которого впервые получены диамагнитные комплексы состава $Pd_2(CO)_n L_m X_2$, где $n = 0, 1$; $m = 1, 2$; $L = Phen, Dipy, PPh_3$, $X = OAc, ClO_4, CF_3COO$. В комплексе состава $[Pd_4(CO)_2(Phen)_4](OAc)_4$ ионы OAc^- находятся во внешней сфере, а четырехъядерные кластерные катионы $[Pd_4(CO)_2(Phen)_4]^{4+}$ имеют тетраэдрический остов из атомов палладия, образующих друг с другом связи металл-металл. Координация мостиковых CO-групп приводит к удлинению связи металл-металл по сравнению с расстоянием между атомами палладия, не связанными мостиковыми лигандами.

7. Установлено, что комплексы, образующиеся при взаимодействии КАП с *Phen*, *Dipy*, *PPh₃*, селективно катализируют окислительное ацетоксилирование олефинов в аллиловые эфиры уксусной кислоты, окислительное алкоксилирование олефинов до алкилаллиловых и алкилметаллиловых эфиров, а также окисление CO до CO₂.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Т.А. Стромнова, М.Н. Варгафтик, Г.Я. Мазо, Я.В. Сальнь, В.И. Нефедов, И.И. Моисеев. Новый карбонильный комплекс палладия. Изв. АН СССР, сер. хим. 1977, №5, с.1205.

2. И.И. Моисеев, М.Н. Варгафтик, И.В. Калечиц, Н.М. Лаворонков, Д.А. Паздерский, О.И. Гентош, Т.А. Стромнова, Л.С. Шербакова. Окисление окиси углерода в уксусной кислоте. ДАН СССР, 1977, т.237, №3, с.645-647.

3. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Т. А. Стромнова, И. В. Калечип, Ю. А. Паздерский, О. И. Гентош. Восстановление солей палладия окисью углерода в уксусной кислоте. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, №11, с. 2635.
4. Т. А. Стромнова, Л. Г. Кузьмина, М. Н. Варгафтик, Г. Я. Мазо, Д. Т. Стручков, И. И. Моисеев. Синтез и структура четырехядерных карбонильных кластеров палладия(I). Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, №3, с. 720-724.
5. Т. А. Стромнова, Л. Г. Кузьмина. Каталитическое окисление СО в уксусной кислоте. Тезисы докладов VI Московской конференции молодых ученых по физической химии. М., НИХФИ им. Карпова, 1978, с. 39.
6. Moiseev I. I., Stromnova T. A., Vargaftig M. N., Mazo G. Ya., Kuz'mina L. G., Struchkov Yu. T. — New palladium carbonyl cluster: $Pd_4(CO)_4(OAc)_4(AcOH)_2$. — J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, p. 27-28.
7. Т. А. Стромнова, М. Н. Варгафтик, Л. Г. Кузьмина, Д. Т. Стручков, И. И. Моисеев. Координационные возможности одновалентного палладия. Тезисы I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. М., 1979, ч. II, с. 275.
8. М. Н. Варгафтик, Т. А. Стромнова, И. И. Моисеев. Карбонильные комплексы палладия. ВХХ, т. 25(1), 1980, с. 236-244.
9. Т. А. Стромнова, М. Н. Варгафтик. Окислительное алкоксилирование олефинов в присутствии комплексов палладия в низших степенях окисления. Изв. АН СССР, сер. хим. 1980, №2, с. 236.
10. Т. А. Стромнова, М. Н. Варгафтик. Синтез и реакции комплексов Pd (I) с ароматическими N- и P-лигандами. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, №6, с. 1411-1413.
11. Т. А. Стромнова, М. Н. Варгафтик, Т. С. Ходашова, М. А. Порай-Кошиц, И. И. Моисеев. Синтез и структура тетраэдрического карбонильно-

- го кластера палладия. Изв. АН СССР, сер.хим., 1980, №7, с.1690.
12. Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик, Т.С.Ходашова, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. Синтез и структура кластера $[Pd_4(CO)_2(Phe)_4] \cdot (OAc)_4$. Коорд.хим., 1981, т.7(1), с.132-140.