

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № _____ 00089

УДК 541.128:541.49

Варгафтик Михаил Натанович

ПОЛЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ
В КАТАЛИЗЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

(02.00.04 - Физическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Москва - 1986

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

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
член-корр.АН СССР М.Е.Вольпин.

Доктор химических наук,
профессор А.П.Пурмаль.

Доктор химических наук,
профессор Р.Н.Шелоков.

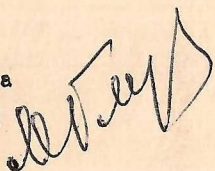
Ведущая организация - Институт катализа СО АН СССР
(Новосибирск).

Защита диссертации состоится "23" декабря 1986 г.
в 11 час, на заседании Специализированного совета Д.002.37.01
при ИОНХ АН СССР по адресу: П17907, ГСП-1, Москва В-71, Ленин-
ский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря
Совета ИОНХ АН СССР.

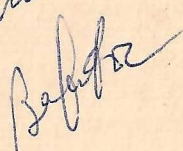
Автореферат разослан "13" ноября 1986 г.

Учёный секретарь
Специализированного совета
кандидат химических наук



М.А.Глушкова

*Дорулю Александру
Анатольевичу от
автора, который ему
обязан очень многим.*



13/11/86

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Металлокомплексный катализ, длительное время развивавшийся под влиянием идей и методов координационной химии моноядерных соединений, в последние годы в значительной мере ориентируется на химию кластеров. Координация кластерами создает принципиально новые возможности осуществления каталитических превращений реагентов по сравнению с моноядерными комплексами или полиядерными соединениями, не содержащими связей металл-металл.

Интерес к этой области координационной химии связан с поисками селективных катализаторов и процессов, которые позволили бы создать безотходные, экологически чистые, ресурсо- и энергосберегающие методы переработки природного сырья.

Несмотря на быстрое развитие синтетической химии кластеров, работы по изучению их каталитических свойств носят пока эпизодический характер и ограничены главным образом реакциями гидрирования. Систематические исследования в области кластерного катализа окислительных реакций предприняты впервые в настоящей работе.

Данная работа выполнялась в соответствии с заданиями 04.01.03. М6, 04.02.М66, 07.01.Н1, 07.01.Н5, 07.01.Н15, 07.02.Н1в и 07.02.Н1д комплексной научно-технической программы 0.Ц.014 (постановление ГИИТ, Госплана СССР и Президиума АН СССР № 516/272/174 от 29.12.1981), а также Приказа-постановления АН СССР и Минхимпрома № 1028/126 от 4.11.1981.

Цель работы - синтез и изучение строения полиядерных, в том числе кластерных соединений палладия, а также исследование их химических свойств, каталитической активности и механизма каталитического действия в окислительных реакциях олефинов, алкиларе-

нов, CO и алифатических спиртов.

Научная новизна. Впервые получены кластерные соединения палладия, способные в мягких условиях катализировать:

- селективное окисление молекулярным O_2 или пероксидами олефинов в алкениловые эфиры;
- селективное окислительное ацетоксилирование кислородом боковой цепи алкиларенов;
- окисление кислородом первичных алифатических спиртов в сложные эфиры, кислотная и спиртовая компоненты которых сохраняют углеродный скелет исходного спирта;
- ацетализацию альдегидов;
- окислительно-восстановительное диспропорционирование альдегидов в сложные эфиры по типу реакции Тищенко.

Впервые синтезированы и охарактеризованы:

- четырехядерные карбонилсодержащие кластеры палладия (I) с прямоугольным и с тетраэдрическим металлоостовом;
- полиядерные гидридокомплексы палладия с крупным металлоостовом, включающим связи Pd-H, каталитически активные в гидрировании, димеризации и позиционной изомеризации низших олефинов;
- скелетные катионные кластеры палладия с массивным металлоостовом из атомов палладия, содержащим координированные лиганды типа I,10-фенантролина на поверхности металлического ядра, и анионы $OSOCH_3^-$ или PF_6^- во внешней сфере, активные в катализе окислительных реакций органических соединений и CO.

Впервые изучены кинетика и механизм реакций, приводящих к образованию и наращиванию кластерного скелета при восстановлении Pd(II) оксидом углерода и распаде четырехядерного кластера Pd(I) до Pd-черни и показано, что эти реакции протекают по механизму восстановительной металлоолигомеризации с промежуточным

образованием ацильных комплексов палладия.

Изучены кинетика и механизм каталитических реакций окислительного ацетоксилирования олефинов в растворах гигантских кластеров палладия, приводящих к виниловым и аллиловым сложным эфирам. Выявлены факторы, обеспечивающие винильное, аллильное и бензильное направления окисления непредельных углеводородов в присутствии палладиевых катализаторов.

Практическое значение работы. Разработан новый подход к созданию металлокомплексных катализаторов высокоселективного низкотемпературного окисления органических соединений на основе кластеров палладия. Найдены гомогенные катализаторы окислительного ацетоксилирования этилена в винилацетат, пропилена в аллилацетат, толуола в бензилацетат и метанола в метилформиат с селективностью по целевому продукту 97-99% в мягких условиях.

Предложен метод получения дисперсных палладиевых систем, основанный на синтезе растворимых в полярных средах кластеров с металлоосновом заданного диаметра \bar{d} от 10 до 50 Å и узким ($\sigma = \pm 0,25 \bar{d}$) распределением по размеру.

Полученные данные о строении и механизме каталитического действия гигантских кластеров палладия используются в качестве учебного материала по курсам физической химии и металлокомплексного катализа в МИТХТ им. Ломоносова, МГИИ им. Ленина и в Новосибирском Гос. Университете.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 53 статьи и получено 10 авторских свидетельств СССР об изобретениях. Отдельные части работы докладывались на 4-й Республиканской конференции по окислительному гетерогенному катализу (Баку, 1978), I-й Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Москва, 1979), 4-й Всесоюзной конференции по жидкофазному окислению орга-

нических соединений (Баку, 1979), I-м Всесоюзном семинаре по химии кластеров (Шушенское, 1979), I-м и 2-м Советско-Итальянском симпозиумах по химии окиси углерода (Рим, 1980, Москва, 1981), 6-й Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе (Алма-Ата, 1983), I-й и 2-й Всесоюзных конференциях по химии кластеров (Новосибирск, 1983, Одесса, 1985), 4-м Международном симпозиуме по гомогенному катализу (Ленинград, 1984), 6-й Европейской конференции по металлоорганической химии (Рига, 1985), 5-м Всесоюзном научно-практическом совещании по химии, технологии и применению благородных металлов (Черноголовка, 1985), а также на конкурсах научных работ ИОНХ АН СССР (1975, 1977, 1978, 1982, 1984 и 1985 г.г.) и на Межинститутском семинаре по катализу (Москва, ИХФ, 1986).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, экспериментальной части, выводов и библиографии, включающей 202 наименования. Материал изложен на 205 стр. машинописного текста и содержит 64 рисунка и 22 таблицы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Возможности моноядерных комплексов в окислительном катализе ограничены, как правило, координацией одного из реагентов; либо окислителя, например O_2 , либо окисляемого субстрата. Переход к многоядерным комплексам позволяет не только координировать молекулы обоих участников реакции в одном комплексе за счет связей металл-металл, но и осуществлять синхронный или последовательный перенос электронов и атомных групп между координированными молекулами реагентов.

Однако, поскольку кластеры наиболее типичны для переходных металлов в низших состояниях окисления и обычно стабильны лишь в

восстановительной или инертной среде, идея использовать их для окислительного катализа вызвала сомнения у большинства специалистов, и до постановки данной работы примеры катализа реакций окисления комплексами со связью металл-металл практически отсутствовали.

Вместе с тем, поиск подобных катализаторов представляет интерес не только в связи с необходимостью расширения возможностей металлокомплексного катализа, но также и для выяснения химической природы активных центров традиционных гетерогенных металлических катализаторов окислительных процессов.

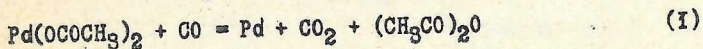
В качестве объектов в настоящей работе избраны соединения палладия, которые изучали в реакциях окисления непредельных углеводородов (олефины, алкиларены), CO и алифатических спиртов.

I. Синтез и химические свойства карбонилсодержащих полиядерных комплексов палладия

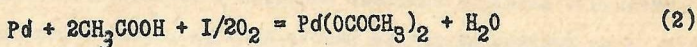
Существование кластерных соединений палладия в формальной степени окисления (0) или промежуточной между (II) и (0) весьма вероятно в восстановительной среде, не содержащей окислителя, или при его недостатке. С целью поиска путей синтеза таких соединений исследовали взаимодействие солей Pd(II) с оксидом углерода, который может выполнять функции как восстановителя, так и π-акцепторного лиганда, способного стабилизировать низшие состояния окисления переходных металлов.

I. Механизм взаимодействия Pd(II) с CO в неводных растворах

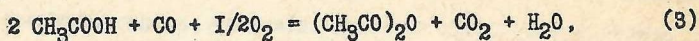
В растворах уксусной кислоты или ее смесей с бензолом, как нами обнаружено, реакция CO с ацетатом Pd(II) приводит наряду с металлическим Pd и CO₂ к уксусному ангидриду:



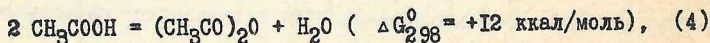
В сочетании с реакцией реокисления Pd(0) до Pd(II)



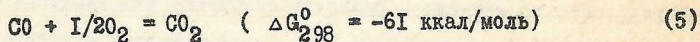
эта реакция позволяет осуществить каталитический (по палладию) процесс



в котором термодинамически неблагоприятная дегидратация уксусной кислоты

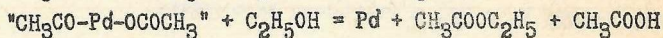
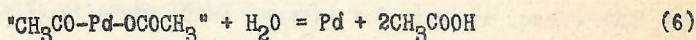


протекающая самопроизвольно лишь выше 600°C, сопряжена с экзотергическим окислением CO



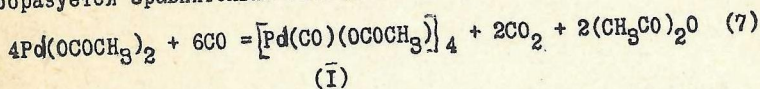
Термодинамическое и кинетическое сопряжение процессов (4) и (5) обеспечивается карбонилсодержащими соединениями палладия, которые являются общими промежуточными продуктами сопрягаемых реакций.

Наши опыты показали, что CO₂ выделяется из бензольного или уксуснокислого раствора ацетата Pd(II) сразу после начала поглощения CO, металлический Pd при этом еще не образуется. По данным ИК-спектров, на ранних стадиях реакции возникают комплексы с мостиковой карбонильной группой ($\nu_{\text{CO}} = 1950 \text{ см}^{-1}$), а также с ацетильной группой $\text{CH}_3\text{C} \leq \text{O}$, связанной с Pd(II) ($\nu_{\text{CO}} = 1810 \text{ см}^{-1}$). Существование ацетильного производного палладия подтверждается стехиометрией реакций, в результате которых, по данным ГЖК, образуются органические производные ацильной группы в количествах, эквивалентных выделившемуся металлическому Pd:

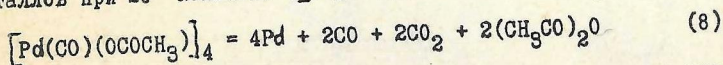


При наличии в растворе даже небольших концентраций H_2O ($\geq 0,1\%$ вес) ацильный комплекс разлагается по реакции (6), что приводит к непроизводительным затратам CO при осуществлении процесса (9). Разработка эффективных методов удаления воды из каталитической системы может позволить реализовать эту промышленно важную реакцию.

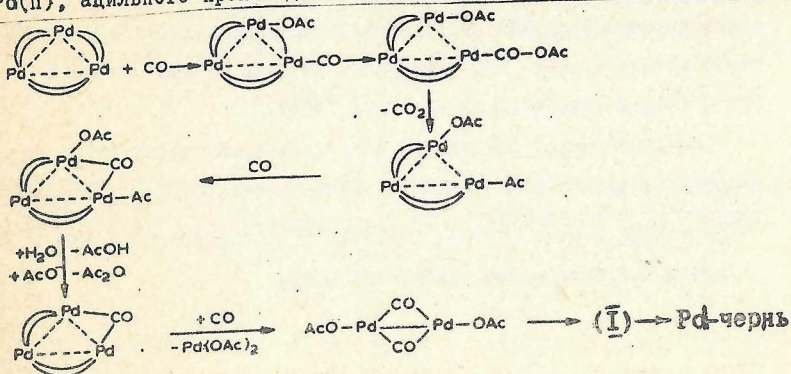
В водных и спиртовых растворах CO быстро восстанавливает Pd(II) до металла. Наши опыты показали, что в безводной CH_3COOH при осторожном восстановлении ацетата Pd(II) оксидом углерода образуется сравнительно стабильный комплекс Pd(I):



При нагревании в CH_3COOH или в присутствии ацетатов щелочных металлов при 20° комплекс (I) распадается до Pd-черни:



Полученные результаты, в том числе данные по кинетике накопления и расходования комплекса (I), позволяют заключить, что ацетат Pd(II) (в уксусной кислоте при $20-60^\circ$ - тример $Pd_3(OCOCH_3)_6$ без связей металл-металл) восстанавливается оксидом углерода через стадии образования промежуточных карбонильных комплексов Pd(II), ацильного производного Pd(II) и карбонилкарбоксилата Pd(I):



2. Карбонильные кластеры Pd(I)

Выделенный из уксусной кислоты комплекс (\bar{I}) представляет собой, по данным рентгеноструктурного анализа^{*)}, кристаллосольват $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{OCOC}_2\text{H}_5)]_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})_2$, в пустотах кристаллической решетки которого содержатся регулярные включения димера уксусной кислоты. Атомы Pd в кластере (рис. I), расположенные в углах почти правильного прямоугольника, связаны карбонильными ($\nu(\text{CO})$ 1934, 1969 cm^{-1}) и ацетатными ($\delta(\text{OCO})$ 665; $\nu(\text{CC})$ 939; $\delta_{\text{OS}}(\text{HCC})$ 1028; $\delta_{\text{S}}(\text{HCC})$ 1045; $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$ 1350; $\delta_{\text{OS}}(\text{CH}_3)$ 1420; $\nu(\text{COO})$ 1518, 1555; $\nu(\text{CH})$ 2920, 2945, 2994 cm^{-1}) симметричными мостиками.

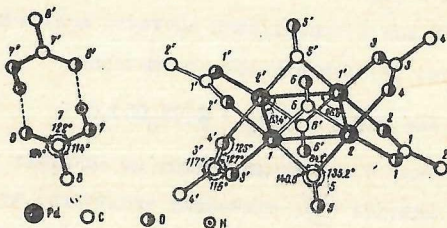


Рис. I. Структура кристаллов кластера (\bar{I})

Расстояния Pd-Pd вдоль сторон прямоугольника, несущих мостиковые группы CO (2,663 Å), указывают на значительное взаимодействие металл-металл. Это соединение явилось первым примером структурно охарактеризованного кластера Pd(I).

По аналогичной методике с использованием соответствующих карбоновых кислот получены карбонилпропионат $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{OCOC}_2\text{H}_5)]_4$

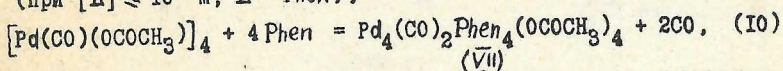
*) Структура монокристаллов кластера (\bar{I}) установлена Л.Г. Кузьминой и Ю.Т. Стручковым (ИНЭОС АН СССР).

(II) и карбонилбензоат $[Pd(CO)(OCOC_6H_5)]_4 \cdot 1/2 (C_6H_5COOH)$ (III), по составу и ИК-спектрам подобные карбонилацетату. Входящая в состав (I) кристаллизационная CH_3COOH удаляется при нагревании в вакууме и может быть снова введена после экспозиции в парах CH_3COOH . В бензольном растворе карбонилкарбоксилаты (I)-(III) способны обменивать карбоксилатные группы на анионы других карбоновых кислот. Таким путем из (I) получены $[Pd(CO)(OCOCF_3)]_4$ (IV), $[Pd(CO)(OCOSCl_3)]_4 \cdot 2C_6H_6$ (V) и $[Pd(CO)(OCOSCH_2Cl)]_4 \cdot 2C_6H_6$ (VI).

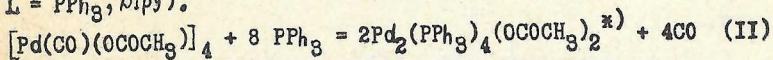
Координированные в кластерах (I)-(VI) группы CO замещаются при действии оснований. Взаимодействие с "жесткими" основаниями, например, ацетатами щелочных металлов сопровождается окислительно-восстановительным распадом кластера по уравнению (8).

Под действием пиридина Pd(I) диспропорционирует на Pd(II) и Pd(0): $[Pd(CO)(OCOSCH_3)]_4 + 4Py = 2Pd + 2PdPy_2(OCOSCH_3)_2 + 4CO$ (9)

Использование более "мягких" оснований $L = PPh_3$, 2,2'-дипиридила (Dipy) и 1,10-фенантролина (Phen), способных достаточно прочно координироваться с Pd(I), позволяет осуществить как частичное (при $[L] \leq 10^{-3}M$, $L = Phen$):



так и полное замещение координированных групп CO (при $[L] \geq 0,5M$, $L = PPh_3, Dipy$):



без изменения степени окисления атомов палладия.

По данным рентгеноструктурного анализа^{жж)}, комплекс (VII)

ж) Приведена простейшая формула комплекса. Мол.масса не определена.

жж) Строение кристаллов (VII) установлено Т.С.Ходашовой и М.А.Порай-Кошицем (ИОНХ АН СССР).

состоит из четырехядерных кластерных катионов $[\text{Pd}_4(\text{CO})_2\text{Phen}_4]^{4+}$ и внешнесферных анионов CH_3COO^- (Рис.2). В отличие от исходного кластера (I), металлоостов кластерного катиона (II) имеет форму, близкую к тетраэдру. При переходе от (I) к (II) мостиковые группы CH_3COO^- вытесняются во внешнюю сферу, а две группировки $\text{Pd}_2(\text{CO})^{2+}$, которые были связаны в структуре (I) ацетатными мостиками, удерживаются в катионе (II) лишь связями металл-металл (2,718 Å).

Вследствие ионного строения (II) хорошо растворяется в воде и полярных растворителях, где ведет себя как электролит средней

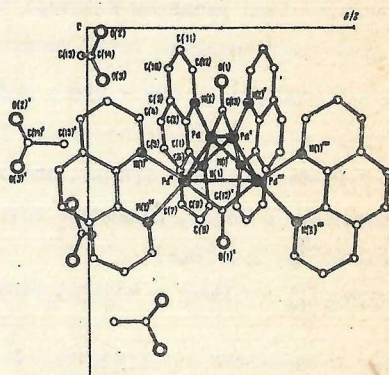
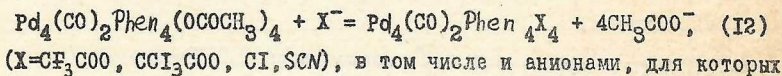


Рис.2. Структура кластера (II)

силы.

По реакциям типа (I0) и (II), с использованием различных концентраций *Phen* и *Dipy* получены также комплексы состава $\text{Pd}_2(\text{CO})\text{Dipy}(\text{O}(\text{COCH}_3)_2)$ (IX) и $\text{Pd}_2(\text{CO})\text{Phen}(\text{O}(\text{COCH}_3)_2)$ (X). Ацетатные ионы в соединениях (II)-(X) легко замещаются:



внутриферная координация с Pd(I) нетипична ($X = ClO_4, HSO_4$), что согласуется с катионным характером этих кластерных комплексов.

При восстановлении ацетата Pd(II) оксидом углерода в растворах CH_3COOH , содержащих *Phen*, получено соединение (XI), элементный состав которого практически совпадает с составом комплекса (VI). Однако в спектре ПМР* этого вещества помимо сигналов, отвечающих группам CH_3COO и *Phen*, имеется узкий синглет ($\delta = -15,8$ м.д.), указывающий на наличие гидридных протонов, которые отсутствуют в (VI).

Карбонилгидридные комплексы Pd образуются также при действии CO на растворы ацетата Pd(II) и *Phen* ($[Pd]/[Phen] = 1:1$) в карбоновых кислотах $RCOOH$ ($R = CH_3, C_2H_5, \text{трет.}C_4H_9$), предварительно обработанных водородом. По данным элементного анализа и ПМР, состав комплексов отвечает простейшей формуле $Pd_4Phen_3(CO)_9H_2(OCOR)_3$ (XII). Ацидолиганды $RCOO^-$, по-видимому, находятся во внешней сфере комплексов (XII), о чем свидетельствует электропроводность их метанольных растворов и легкость замещения $RCOO^-$ на анионы $PF_6^-, ClO_4^-, BPh_4^-, CF_3COO^-$. По данным просвечивающей микроскопии высокого разрешения**), металлоостов этих комплексов имеет поперечник не более 6-8 Å, а по данным EXAFS***)

* Спектры ПМР комплексов (XI)-(XII) исследованы С.В.Зинченко и В.А.Хуторянским (Иркутский Гос.Университет).

** Электронномикроскопические исследования, обсуждаемые здесь и далее, выполнены А.Л.Чувилиным и В.И.Зайковским (Институт катализа СО АН СССР).

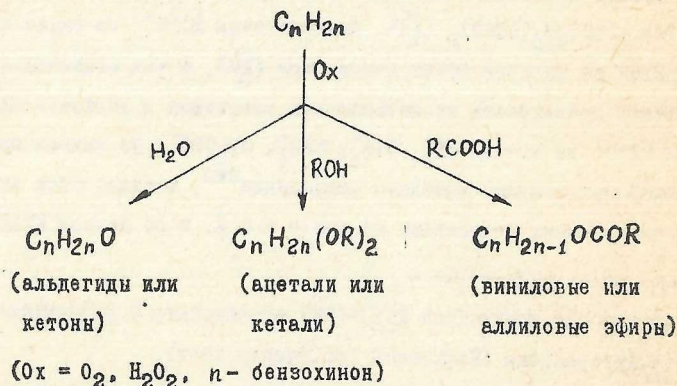
*** Здесь и далее обсуждаются результаты исследований методом EXAFS, проведенных Д.И.Кочубеем (Институт катализа СО АН СССР).

межатомные расстояния в аналоге (XII) с анионом PF_6^- равны 2,76 Å (Pd-Pd), 1,94 Å (Pd-C(O)) и 2,52 Å (Pd-C(N)). Не исключено, что источником гидридных протонов при образовании комплексов (XI) и (XII) являются атомы H из лигандов Phen и молекул растворителя, о чем свидетельствует наличие атомов D в лиганде Phen в образцах комплексов, синтезированных в среде CH_3COOD .

II. Комплексы палладия в катализе окислительных реакций

I. Окисление непредельных соединений под действием комплексов Pd, не содержащих связей металл-металл

Обнаруженные в 1960 г. (Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. ДАН СССР, 1960, т.130 (4), с.820-823; т.133 (2), с.377-380) реакции окисления олефинов молекулярным O_2 , H_2O_2 или хинонами, катализируемые соединениями палладия

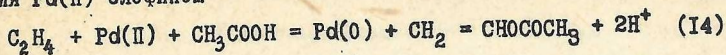


основаны на способности ацидокомплексов Pd(II) восстанавливаться олефинами в гидроксилсодержащих растворителях до Pd(0), который далее окисляется до исходного соединения Pd(II).

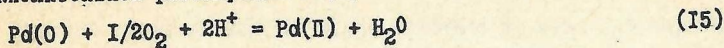
Так, в уксусной кислоте каталитический (по палладию) процесс

$$\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHOCOSH}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (13)$$

фактически складывается из стехиометрических реакций восстановления Pd(II) олефином



и окислительной регенерации Pd(II)



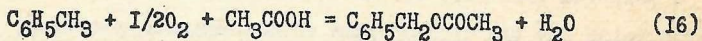
В реакциях типа (I4) помимо моноядерных могут принимать участие также би- или трехядерные ацидокомплексы, например, $Pd_2Cl_6^{2-}$, не содержащие, однако, связей металл-металл.

По стадийной схеме с последовательным чередованием реакций восстановления Pd(II) субстратом и реокисления Pd(0) в Pd(II) кислородом или другими окислителями (в том числе с помощью переносчиков электронов — солей меди и др.) протекают также известные реакции окислительного сочетания и окисления ароматических углеводородов, окисления CO кислородом в воде и в спиртах, а также окислительная дегидратация карбоновых кислот, сопряженная с окислением CO (реакция (3)).

С точки зрения стадийной схемы типа (I4)–(I5) в принципе безразлично, в каком виде — Pd(II) или Pd(0) вводить катализатор в систему: процесс (I3) может начаться как с реакции (I4), так и с реакции (I5). Однако для окислительных превращений пропилена и алкиларенов, как показали наши опыты, существенно важно начальное состояние Pd-катализатора.

В растворе CH_3COOH ацетат Pd(II), в согласии с литературными данными, восстанавливается пропиленом с образованием смеси изо-пропенил-, цис- и транс-н.пропенил- и аллилацетатов, состав которой варьирует в зависимости от концентрации ацетатных ионов и почти не изменяется при введении O_2 . В присутствии Pd-черни или нанесенного на SiO_2 металлического Pd практически единственным продуктом реакции C_3H_6 с O_2 и CH_3COOH является аллилацетат.

Толуол превращается при действии ацетата или трифторацетата Pd(II) в продукты окислительного сочетания ароматических колец (п-, м- и о-дитолилы) с небольшой примесью крезилацетатов – продуктов окисления в ароматическое ядро. Напротив, в присутствии Pd-черни O₂ окисляет толуол в среде CH₃COOH только в боковую цепь:



Аналогичные изменения в направлении окислительных превращений пропилена и толуола обнаружены нами при восстановлении ацетата Pd(II) этими углеводородами в атмосфере O₂ по мере накопления металлического Pd. Эти данные указывают, что на поверхности металлической фазы окисление непредельных углеводородов идет не только за счёт реакций (I4)–(I5), но и по иному механизму, обусловленному катализом соединениями Pd в промежуточной между (0) и (II) степени окисления.

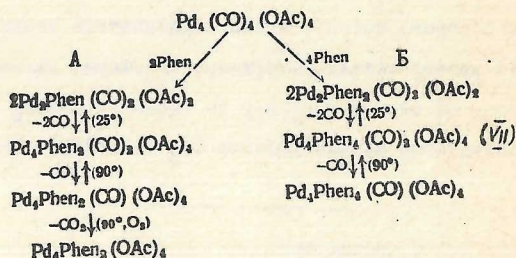
В связи с этим были изучены каталитические возможности систем на основе карбонилкарбоксилатов Pd(I).

2. Катализаторы на основе карбонилкарбоксилатов Pd(I)

Наши опыты показали, что карбонилкарбоксилаты (I)–(IV) не восстанавливаются олефинами и алкиларенами в среде CH₃COOH и не проявляют каталитической активности в окислении этих углеводородов кислородом. После выдерживания кластера (I) в растворе CH₃COOH, содержащем CH₃COONa, в течение 30–60 мин. при 60–90° в атмосфере O₂ начинает проявляться каталитическая активность в окислении пропилена и толуола до аллил- и бензилацетатов соответственно (~0,1 моль/ат. Pd·ч. при 90°).

В связи с изучением генезиса каталитической активности в этой системе, где в ходе индукционного периода возникает Pd-чернь,

взаимодействия кластера (\bar{I}) с "мягкими" основаниями $L = Phen$ или $Dipy$, образующиеся в растворе CH_3COOH при малых ($\leq 10^{-2} M$) концентрациях L . Реакции (\bar{I}) с $Phen$, сопровождающиеся выделением координированного CO и окислением CO до CO_2 , как установлено измерениями объема и состава газовой фазы, а также элементарного состава конечных и некоторых промежуточных комплексов, протекают по схеме:

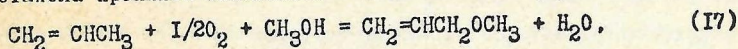


Комплексы ряда А образуются преимущественно при малых концентрациях введенного лиганда; при $[Phen] \geq 10^{-2} M$ в основном образуются соединения ряда Б, в том числе изученный методом РСА кластер (\bar{VII}) ...

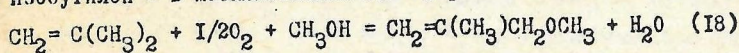
В уксуснокислых растворах кластера (\bar{I}) , содержащих $L = Phen$ или $Dipy$ ($[L]_{\Sigma} / [Pd]_{\Sigma} = 1:2$), после индукционного периода (0,5-1 ч при 80-100°) окислительное ацетоксилирование толуола кислородом идет со скоростью 0,7 моль/ат. Pd.ч с образованием бензилацетата (91%), бензилидендиацетата (8%) и бензальдегида (1%). Смесь пропилена с O_2 (2:1), также после индукционного периода 0,5-1 ч, превращается в аллилацетат (90-95%) с небольшой

примесью алилидендиацетата и акролеина. Таким образом, в окислительных превращениях этих углеводов в данной каталитической системе затрагивается только метильная группа субстрата; процессы винильного окисления пропилена и окислительного сочетания и окисления в ароматическое ядро толуола, характерные для реакций этих углеводов с $\text{Pd}(\text{II})$, в данной системе не идут.

Каталитическая система на основе $(\text{I}) + \text{Phen}$ позволяет также осуществить реакцию окислительного алкоксилирования: в растворе метанола пропилен окисляется в металиловый эфир



а изобутилен - в метилметалиловый эфир



Зависимость каталитической активности продуктов взаимодействия (I) с L в окислении толуола и пропилена от концентрации введенного L носит экстремальный характер с максимумом при $[\text{L}]_{\text{X}} / [\text{Pd}]_{\text{X}} = 1:2$. Комплексы ряда Б, в которых, как показано на примере кластера (УII) , каждый атом Pd прочно координирован с объемистой группой Phen, неспособны к образованию каталитически активных частиц; за каталитическую активность в этой системе ответственны продукты превращений комплексов ряда А, в состав которых входит меньшее число лигандов L . Pd-черни в этих системах практически не образуются.

Каталитические системы с близкими значениями производительности и селективности в алильном и бензильном окислении углеводов получены также обработкой СО растворов ацетата $\text{Pd}(\text{II})$ в CH_3COOH , содержащих Phen или Dipy при $[\text{L}]_{\text{X}} / [\text{Pd}]_{\text{X}} = 1:2$. Они также проявляют активность в окислении непредельных углеводов после индукционного периода в атмосфере O_2 . Нанесением на пористый носитель - электрохимически окисленный титан - контактных

растворов, полученных обоими методами, приготовлены гетерогенные катализаторы дожигания CO в отходящих газах, работающие, как показали испытания, проведенные в ХПИ им.Ленина, при высоких скоростях газового потока ($4 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) и малом ($\leq 3\%$) содержании CO.

Химическая природа комплексов, образующихся после индукционного периода и ответственных за каталитическую активность системы, весьма сложна. Данные элементного анализа показывают, что кроме Pd ($\sim 70\%$) в их состав входят также Phen или Dipy и уксусная кислота или ацетатные анионы, однако получить надежные доказательства химической индивидуальности этих веществ не удается. По каталитической активности они превосходят Pd-чернь в 3-10 раз, обратимо растворяются в воде и полярных растворителях, а их магнитная восприимчивость ($\chi_T = (0,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ CGSE}$) на порядок меньше магнитной восприимчивости металлического Pd.

Как показало исследование реакций, протекающих в ходе индукционного периода, каталитическое окисление углеводородов начинается лишь после полного удаления CO из системы. В связи с этим представлялось целесообразным получить каталитически активные соединения Pd, минуя карбонильные комплексы.

III. Синтез и химические свойства полиядерных соединений палладия

В известных рецептурах металлических Pd-катализаторов обычно используют дисперсный палладий на инертных носителях в комбинации с ацетатами щелочных металлов. Нами обнаружено, что добавление ацетата Na или K к уже сформировавшейся металлической фазе, например, к Pd-черни, полученной восстановлением ацетата Pd(II) водородом или олефином, не приводит к появлению каталитической активности в окислении этилена (чернь в отсутствие CH_3COONa также неактивна). В то же время Pd-чернь, полученная восстановлением Pd(II) в растворе, содержащем CH_3COONa , проявляет

активность в окислительном ацетоксилировании этилена в винилацетат. Эти факты указывали, что присутствие основания в процессе формирования дисперсной металлической фазы способствует появлению в ней структурных фрагментов, необходимых для осуществления каталитической реакции.

"Жесткие" основания типа CH_3COONa , однако, не могут выступать в роли π -акцепторных лигандов, стабилизирующих комплексы переходных металлов в низших окислительных состояниях. Из числа таких лигандов в координационной химии помимо CO широко применяются также фосфины и гетероциклические N -основания с протяженной системой π -связей, например *Phen* или *Dipy*.

Фосфиновые комплексы Pt и Pd неустойчивы к действию O_2 , особенно в кислой среде, из-за легкого окисления координированного PR_3 в R_3PO . Поэтому в качестве "мягких" оснований нами были избраны стабильные в окислительной среде азотсодержащие гетероароматические соединения.

Для получения каталитически активных кластеров ацетат Pd(II) восстанавливали в присутствии указанных лигандов различными восстановителями, среди которых наиболее удобен H_2 . Наши опыты показали, что при соотношении $[\text{L}]_x / [\text{Pd}]_x \geq 1:1$ ацетат Pd(II) восстанавливается в растворе CH_3COOH очень медленно, а продукты его восстановления, если их удается получить, не проявляют каталитической активности в окислении олефинов и алкиларенов. Уменьшение соотношения $[\text{L}]_x / [\text{Pd}]_x$ облегчает восстановление Pd(II) , и продукты реакции приобретают способность катализировать окисление указанных углеводов.

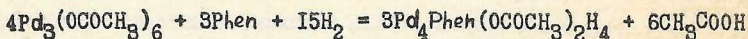
Зависимость каталитической активности от суммарного содержания L имеет такой же экстремальный характер, как и в системах $(\bar{\text{I}}) + \text{Phen}$ (*Dipy*). Положение максимума несколько смещается в за-

висимости от природы лиганда (Phen, Dipy, 2,2'-дихинолил, 2,2'-дипиридилдикарбоновая-3,3' кислота и т.п.) и окисляемого субстрата, но обычно находится в пределах значений $[L]_{\Sigma} / [Pd]_{\Sigma}$ от 1:2 до 1:4.

Исследование состава и химических свойств продуктов восстановления $Pd_3(OCOCH_3)_6$ водородом в присутствии Phen и Dipy показало, что первичный продукт реакции и катализатор окисления углеводов представляют собой разные вещества.

1. Полиядерные гидридокомплексы палладия

Выделенный продукт восстановления ацетата $Pd(II)$ водородом в растворе CH_3COOH , содержащем 0,5 моля Phen на атом Pd, представляет собой рентгеноаморфное вещество, состав которого отвечает простейшей формуле $Pd_4Phen(OCOCH_3)_2$ (XIII). При образовании этого вещества на 1 г-атом Pd (II) расходуется, как определено волюмометрически, $1,8 \pm 0,05$ г-моля H_2 , что могло бы отвечать следующей стехиометрии реакции:



Предположение о гидридной природе комплекса (XIII) было подтверждено данными ПМР-спектроскопии^{*}). В области значений $\delta = 0 - (-80)$ м.д. в спектре высокого разрешения (частотный диапазон 25 кГц) растворов (XIII) в C_2D_3CN и C_2D_3OD не были обнаружены сигналы гидридных атомов, однако в широкополосном спектре (частотный диапазон 250 кГц) найдена широкая полоса с максимумом в области значений $\delta = -30 - (-50)$ м.д. (ширина 5 кГц). Такие же данные получены для аналога (XIII), содержащего Dipy вместо Phen. В спектре твердого образца, снятом при вращении под "магическим"

*) Спектры ПМР сняты В.М.Некипеловым, В.М.Мастихиним и В.Д.Чинаковым (Институт катализа СО АН СССР).

углом, имеется 3 несколько более узкие (~2 кГц) полосы в интервале значений δ от -35 до -50 м.д. Эти данные подтверждают предположение о гидридной природе комплекса (XIII) и его *Dipy*-аналога.

Значительное уширение гидридного сигнала может быть объяснено тем, что входящие в состав (XIII) атомы Pd образуют полиядерную структуру с системой связей металл-металл, близкой к решетке металлического Pd или его гидридных фаз. Протоны групп OSCOCH_3 обнаружены в спектре ЯМР в виде узкого сигнала при $\delta = 2,0$ м.д., а протоны Phen представляют собой сложный неразрешенный мультиплет в области значений δ от 6 до 9 м.д. Уширение обычно хорошо разрешаемого мультиплета протонов Phen можно объяснить координацией этого лиганда с атомами Pd парамагнитного металлополимера. Это подтверждается найденным для (XIII) слабым температурно-независимым парамагнетизмом в интервале 77-300 К ($\chi_T^{300} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ СИСТЕ)*).

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показывают, что частицы (XIII) содержат металлическое ядро близкой к сферической формы диаметром 20 ± 5 Å (лиганды на фоне углеродной подложки не видны). На кривой РРА, полученной по данным EXAFS для твердого образца (XIII), имеется максимум, отвечающий межатомному расстоянию Pd-H ($2,1 \pm 0,1$ Å) и единственный пик, соответствующий расстоянию Pd-Pd ($2,62 \pm 0,05$ Å). Максимумы, отвечающие более удаленным атомам Pd, не обнаружены, что вероятнее всего объясняется отсутствием дальнего порядка в их расположении вследствие не вполне регулярного включения атомов H в ядро комплекса (XIII). Совокупность полученных данных хорошо согласуется с моделью комплекса (XIII), согласно которой лиганды Phen координированы по-

*) Магнетохимические измерения выполнены О.Г.Эллерт и

В.М.Новоторцевым (ИОНХ АН СССР).

верхностными атомами Pd металлгидридного ядра (диаметром $\sim 20 \text{ \AA}$), несущего суммарный положительный заряд, а анионы CH_3COO^- находятся во внешней сфере кластерного катиона.

Химические свойства ($\overline{\text{XIII}}$) указывают на его высокую реакционную способность (табл. I). Атомы H легко вытесняются в виде H_2 при взаимодействии ($\overline{\text{XIII}}$) с металлической ртутью, а Pd связывается в амальгаму, что характерно для взаимодействия Hg с Pd-чернью, насыщенной водородом.

Таблица I

Продукты превращений полиядерного гидридокомплекса ($\overline{\text{XIII}}$) под действием различных реагентов при 20°

Реагент	Р-ритель, время р-ции	Продукт реакции
Hg	CH_3COOH , 2 ч	H_2 , амальгама Pd
PPh_3	ДМФА, 3 ч	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$
CO (I атм)	RCOOH ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{t-C}_4\text{H}_9$), I-3 ч	$\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{CO})_3\text{H}_2(\text{OCOR})_3^*$
NO	CH_3COOH , I ч	$\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{OCOCCH}_3)_6$
"	CH_3CN , 2 ч	$\text{Pd}_2\text{Phen}(\text{OCOCCH}_3)(\text{INO}_2)_3^{\text{ж}}$
O_2	CH_3COOH , 10-30 мин	$\text{Pd}_{56}\text{I Ph}_{60}(\text{OCOCCH}_3)_{180}$
$\text{NH}_2\text{CONH}(\text{CH}_3)\text{NO}$	ДМФА, I сут.	$\text{PdPhen}(\text{NCO})_2$ ($\overline{\text{XIV}}$)
$\text{o-C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$	CH_3COOH , 2 ч	$(\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4)_3\text{Pd}_9\text{Phen}_2^*$
"	ДМФА, 3 ч	$\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{Pd}(\text{DMPhen})$ ($\overline{\text{XV}}$)
$\text{Phen H}^+\text{X}^-$ ($\text{X}=\text{BPh}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$)	CH_3COOH , I-3 ч	$[\text{PdPhen}_2]\text{X}_2$
Li Cl	CH_3COOH , 10 мин	$\text{Li}_2[\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OCOCCH}_3)\text{Cl}_3]^{\text{ж}}$

* Простейшая формула по данным элементного анализа.

ж) Строение ($\overline{\text{XIV}}$) и ($\overline{\text{XV}}$) установлено Т.С.Ходашовой и М.А.Порай-Кошицем (ИОНХ АН СССР) методом рентгеноструктурного анализа.

жж) Дм Phen = 2,9-диметил-1,10-фенантролин использован в исходном полиядерном комплексе вместо Phen.

При реакции с PPh_3 получен описанный ранее моноядерный комплекс $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$. При взаимодействии (XIII) с NO в растворе CH_3COOH выделен известный четырехядерный комплекс $\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{OCOCH}_3)_6$; в растворе CH_3CN реакция с NO приводит к образованию комплекса состава $\text{Pd}_2\text{Phen}(\text{NO})_3(\text{OCOCH}_3)$. Более мягкий нитрозирующий агент— N -нитрозометилмочевина образует при взаимодействии с (XIII) неустойчивый темноокрашенный продукт, который довольно быстро разрушается до моноядерного изоцианатного комплекса $\text{PdPhen}(\text{NCO})_2$. При действии тетрахлор- o -хинона на аналог (XIII), в составе которого вместо Phen содержится 2,9-диметил-1,10-фенантролин, получен также моноядерный комплекс. Моноядерные комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ типа $\text{PdPhen}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$) образуются также при реакции (XIII) с солями фенантролина PhenH^+X^- .

Таким образом, действие различных электрофильных реагентов на полиядерный гидридокомплекс (XIII) приводит, как правило, к неустойчивым продуктам, распадающимся на моноядерные соединения палладия. В отличие от этого, в реакции (XIII) и его аналогов с O_2 образуются гигантские кластеры, в которых сохраняется массивный металлический скелет.

2. Гигантские кластеры палладия

При реакции с O_2 входящие в состав (XIII) гидридные атомы окисляются до H_2O , и наряду с небольшим количеством комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ образуется полиядерное соединение с простейшей формулой $\text{Pd}_9\text{Phen}(\text{OCOCH}_3)_9$ (XVI), устойчивое на воздухе и растворимое, как и (XIII), в воде и полярных органических растворителях.

Металлоостов молекул (XVI) наблюдается на электронных микрофотографиях в виде почти правильных сферических частиц диаметром $26 \pm 3,5 \text{ \AA}$. На электронных дифрактограммах, снятых с тех же образцов (XVI), имеется 5-6 колец, по расположению близких, но точно

не совпадающих с расположением колец для металлического Pd. Размер ответственных за дифракцию частиц, оцененный по полуширине дифракционных колец, составляет $\sim 25 \text{ \AA}$, в согласии с данными электронной микроскопии.

По данным EXAFS для твердого образца ($\overline{\text{XVI}}$) найдено межатомное расстояние Pd-легкий атом (N или O) $2,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ и 4 кратчайших расстояния Pd-Pd, позволяющих определить характер упаковки атомов Pd в его металлоостове (табл.2).

Таблица 2

Экспериментальные (по данным EXAFS) и ожидаемые для разных упаковок* значения кратчайших межатомных расстояний Pd-Pd в металлоостовах ($\overline{\text{XVI}}$) и ($\overline{\text{XVII}}$)

Вид данных	Расстояния Pd-Pd, \AA				
EXAFS ($\overline{\text{XVI}}$)	$2,60 \pm 0,04$	$3,10 \pm 0,1$	$3,66 \pm 0,1$	$4,08 \pm 0,1$	-
Упаковки**):					
г.ц.к.	2,60	-	3,66	-	-
г.п.	2,60	-	3,66	-	4,50
икосаэдр	2,60	3,10	3,66	4,10	-
EXAFS ($\overline{\text{XVII}}$)	$2,82 \pm 0,1$	-	$3,90 \pm 0,1$	-	-
г.ц.к.	2,82	-	3,98	-	-

Полученный набор межатомных расстояний Pd-Pd лучше всего согласуется с моделью кластерного металлоостова ($\overline{\text{XVI}}$), в которой атомы Pd упакованы послойно вокруг центрального атома Pd по типу

* Наименьшее из кратчайших расстояний при расчете для всех упаковок принято равным $2,60 \text{ \AA}$ для ($\overline{\text{XVI}}$) и $2,82 \text{ \AA}$ для ($\overline{\text{XVII}}$).

** г.ц.к. - гранецентрированная кубическая; г.п. - гексагональная плотнейшая.

икосаэдра (ожидаемое отношение межатомных расстояний для ближайших соседних атомов I:I,2:I,4:I,6).

Кристаллит этого типа из атомов Pd с кратчайшим расстоянием 2,60 Å, имеющий диаметр ~25 Å, должен состоять из 5 икосаэдрических слоев и содержать, в соответствии с формулой для плотноупакованных многогранников с координационным числом 12 ($N_I = I/3(10n^3 + 15n^2 + 11n + 9)$, $n = 5$), 561 атом, из которых 252 образуют внешний слой. С учетом данных о химическом составе соединению (XVI) отвечает полная (идеализированная в предположении о металлоостове в виде 561-атомного икосаэдра) формула $Pd_{561}Phen_{60}(OCOCN_3)_{180}$.

Кластер (XVI) осаждается из водных растворов солями кислородсодержащих и галогеноводородных кислот с полным или частичным замещением анионов CH_3COO^- и сохранением Pd-фенантролиновой части кластера. Взаимодействием (XVI) с KPF_6 получен нерастворимый в воде, но обратимо растворяющийся в CH_3CN кластер с идеализированной формулой $Pd_{561}Phen_{80}(PF_6)_{60}$ (XVII).

Форма металлоостова кластера (XVII), по данным электронной микроскопии, близка к сферической с диаметром (28 ± 5 Å), несколько большим, чем у (XVI). Судя по данным EXAFS (табл.2), атомы Pd расположены в металлоостове (XVII) по типу г.ц.к. решетки. Близкий к сферической форме металлополиэдр в данном случае вероятнее всего представляет собой кубооктаэдр, с поверхностными атомами Pd которого связаны молекулы Phen. Анионы PF_6^- , вообще не склонные к координации с атомами переходных металлов, находятся во внешней сфере, о чем свидетельствуют данные ^{19}F ЯМР-спектра (дублет $\delta = 71,3$ м.д., $J(P-F) = 708$ Гц)*. При образовании (XVII) происходит не только замещение анионов, но также изменяется заряд металло-

* Спектр ЯМР ^{19}F снят С.Г.Сахаровым (ИОНХ АН СССР).

остова и число координированных групп Phen; что указывает на частичное восстановление кластера (вероятно, за счёт диспропорционирования с выделением Pd(II)).

В интервале 77-300К оба кластера (XVI) и (XVII) обладают слабым температурно-независимым парамагнетизмом, величина которого ($\chi_T^{300} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ CGSE) близка к значениям χ_T для малых кристаллитов металлического Pd с дисперсностью $\sim 0,5$, т.е. с размерами частиц порядка десятков Å.

Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что молекулы Phen из-за стерических препятствий, вызываемых атомами Н в положениях 2, могут координироваться только на ребрах и вершинах указанных металлополиэдров; на наружном слое может разместиться 60-80 бидентатно координированных молекул Phen. При этом расположении почти вся поверхность металлоостова стерически экранирована объемистыми лигандами Phen, и расположение ацетатных лигандов наиболее вероятно во внешней сфере кластера (XVI), остов которого таким образом, должен нести положительный заряд (рис.3). Аналогичная стерическая ситуация, с внешнесферным расположением ацетатных

ионов, была обнаружена методом РСА в случае четырехъядерного кластера (VII) (рис.2).

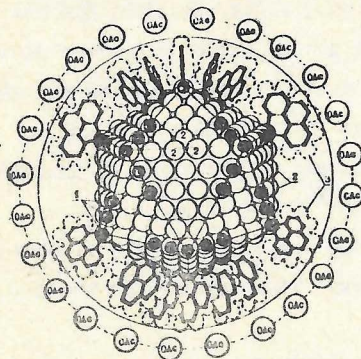


Рис.3. Идеализированная модель кластера (XVI): 1-атомы Pd, связанные с лигандами Phen; 2-атомы Pd, доступные для координации молекул субстратов; 3-координированные молекулы Phen.

Вывод о внешнесферной координации ацетатных групп подтверждается данными ИК-спектров (разность частот $\nu_{\text{ас}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{с}}(\text{OCO}) = 165 \text{ см}^{-1}$, как в CH_3COONa), данными по электропроводности водных растворов (XVI) и спектров ПМР, где протоны групп CH_3COO наблюдается в виде обычного узкого синглета с $\delta = 2,0$ м.д.

Полученные гигантские кластеры представляют собой по существу промежуточное звено между обычными молекулярными кластерами скелетного типа, например, недавно охарактеризованными методом PCA кластерами $\text{Pd}_{28}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_{10}$ и $\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt}_3)_{12}$ (Mednikov E.G., Eremenko N.K., Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu.T. - J.Organomet.Chem. 1986, v. 301, p. C35-C37; Стручков Ю.Т. - Тез. докл. VI Европ. конфер. по металлоорг. хим., Рига, 1985, с. 10) и коллоидными металлами, а металлоостов (XVI) и (XVII) близок к малым кристаллитам, образующимся при формировании активной поверхности гетерогенных металлических катализаторов или в процессе роста островковых металлических пленок.

В отличие от типичных частиц коллоидных металлов и малых кристаллитов, для кластеров (XVI) и (XVII) характерно довольно узкое распределение по размеру металлоостова, что делает их привлекательными не только для целей каталитической химии, но и для приготовления различных материалов на их основе (пленок, дисперсных порошков и т.п.).

Наши опыты показали, что в кластерах такого типа приводит синтез и в ряде других растворителей, например, в метаноле или ацетонитриле, а варьирование концентраций исходной соли Pd(II) и соотношения $[\text{L}]_x / [\text{Pd}]_z$ в интервале от 1:1 до 1:10 позволяет получать кластеры различного размера с диаметром металлоостова d от 8-10 до 50 Å. Как показывают данные электронной микроскопии, для всех этих образцов сохраняется довольно узкое распределение по

размеру ($\sigma = \pm 20-25\% d$).

IV. Каталитическая активность кластеров палладия

I. Окислительные превращения органических соединений в присутствии кластеров палладия

Полиядерные гидридокомплексы типа (XIII), как показали наши опыты, проявляют каталитическую активность в гидрировании непредельных соединений, димеризации этилена и пропилена, а также позиционной изомеризации алкенов (табл.3).

Таблица 3

Начальные скорости реакций, катализируемых гидридокомплексом (XIII) (среда CH_3COOH , 20° , I атм)

Реакция	Реагент \rightarrow продукт	W , $\frac{\text{моль}}{\text{ат.Рд.ч}}$
Гидрирование	Этилен \rightarrow этан	15
"	стирол \rightarrow этилбензол	7
"	пропилен \rightarrow пропан	12
"	винилацетат \rightarrow этилацетат	10
Димеризация	этилен \rightarrow бутены	5
"	пропилен \rightarrow гексены	0,8
Изомеризация	бутен \rightarrow смесь н-бутенов	10

Эти реакции типичны для гидридокомплексов переходных металлов. Все указанные реакции ингибируются кислородом, под действием которого (XIII) превращается в гигантский кластер (XVI), который, как показали наши опыты, эффективно катализирует окисление олефинов, алкиларенов, CO и алифатических спиртов, а также окислительно-восстановительные превращения альдегидов и их ацетализацию. В отличие от систем на основе карбонильных кластеров, каталитическая активность (XVI), его *Piry*-аналога и (XVII) характеризуется большей стабильностью (табл.4).

Окислительное ацетоксилирование олефинов и толуола в растворах кластеров (XVI)-(XVII) протекает селективно с образованием

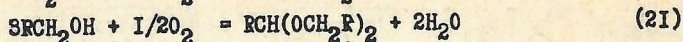
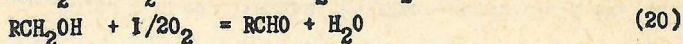
Таблица 4

Каталитическая активность и стабильность металлокластерных катализаторов в окислении олефинов, алкиларенов и спиртов

Катализатор или исходн. в-во, растворитель	Окисляемый субстрат	Т-ра, °C	Индукц. период, мин.	Скорость W, моль ат.Рд.ч	Снижение скорости за 2 ч, %
(I) + Ph ₂ CH CH ₃ COOH	пропилен	60	60	1,5	30
" "	толуол	90	40	2,7	25
(XVI) CH ₃ COOH	этилен	60	-	2,5	8
" "	пропилен	60	-	1,6	7
(XVII) CH ₃ CN + CH ₃ COOH	этилен	60	-	3,2	2
" "	пропилен	60	-	2,0	3
(XVIII) CH ₃ OH	метанол	40	-	5,0	< 0,01%

95-99% винил-, аллил- или бензилацетата на прореагировавший углеводород. Единственное побочное превращение, которое наблюдается на этих катализаторах - дальнейшее окисление алкениловых или бензиловых эфиров, по мере их накопления, до этилиден-, аллилиден- или бензилидендиацетатов соответственно. Однако по сравнению с металлическими Pd-катализаторами, активность которых проявляется при значительно более высоких температурах, кластеры (XVI)-(XVIII) в меньшей степени благоприятствуют этим побочным превращениям, и при проведении реакции в проточной системе при 80-90° удается достичь, например, при окислении пропилена селективности по аллилацетату не менее 99% при содержании в контактном растворе до 15% аллилацетата.

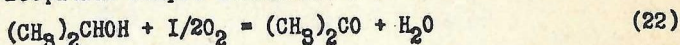
В присутствии кластеров (XVI) и (XVIII) при 20-60° нами обнаружено также окисление молекулярным O₂ первичных алифатических спиртов:



При окислении метанола протекает только реакция (19) с высокой скоростью и селективностью не ниже 95-97% (табл.4).

В случае этанола и его гомологов наряду со сложным эфиром образуются также альдегид и ацеталь, причём введенный в систему альдегид также способен превращаться в сложный эфир и ацеталь.

Вторичные спирты окисляются в кетоны:



Кроме реакций (19)-(22) в растворах спиртов в отсутствие O_2 при 60° наблюдается катализируемое кластерами (XVI) и (XVII) окислительно-восстановительное диспропорционирование альдегидов



($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$) в соответствующие сложные эфиры аналогично реакции Тищенко.

Способность кластеров (XVI)-(XVII) катализировать разнообразные окислительно-восстановительные реакции, в том числе требующие обычно для своего осуществления сильных кислот или оснований, например реакция (23), свидетельствует о разнообразии каталитических возможностей гигантских кластеров палладия.

2. Кинетика и механизм окислительного ацетоксилирования непредельных углеводородов

С целью выяснения механизма действия кластерных катализаторов была изучена кинетика окислительного ацетоксилирования этилена и пропилена в растворах кластеров (XVI) и (XVII) в проточном по газу реакторе при 1 атм в интервале $40-90^\circ$ с перемешиванием, обеспечивавшем протекание реакции в кинетическом режиме. Текущие концентрации продуктов определяли методом ГТХ.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов и катализатора для C_2H_4 и C_3H_6 в растворах (XVI) (в среде CH_3COOH -диглим) и (XVII) (в среде CH_3COOH - CH_3CN) описывается кинетическим уравнением:

$$W = k [K_A] \frac{[C_nH_{2n}]}{K_I + [C_nH_{2n}]} \cdot \frac{[O_2]}{K_{II} + [O_2]} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{K_{III} + [CH_3COOH]} \quad (24)$$

Таблица 5

Константы кинетического уравнения (24) при 60°

Субстрат	Клас-тер	$k, \text{мин}^{-1}$	$K_I \cdot 10^8, \text{мол.л}^{-1}$	$K_{II} \cdot 10^4, \text{моль.л}^{-1}$	$K_{III}, \text{моль.л}^{-1}$
Этилен	(XVII)	$8,2 \pm 0,7$	$5,8 \pm 0,8$	$3,0 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$
Пропилен	(XVI)	$5,6 \pm 0,5$	$\leq 0,01$	$1,2 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,5$
Пропилен	(XVII)	$8,8 \pm 0,8$	$\leq 0,01$	$5,2 \pm 0,8$	$0,67 \pm 0,05$

Характер уравнения (24) позволяет предположить, что окислительно-восстановительным превращениям реагентов предшествует их обратимая координация кластером, причём пропилен координируется значительно слабее этилена, O_2 и CH_3COOH .

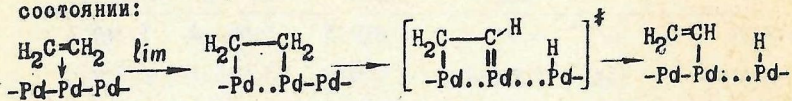
Полученные значения кинетических изотопных эффектов (КИЭ) (табл.6) указывают на сходный характер превращений пропилена на обоих кластерах и различия в механизме реакций этилена и пропилена в присутствии кластера (XVII).

Таблица 6

Субстрат	Клас-тер	$k_{C_nH_{2n}}/k_{C_nD_{2n}}$	$k_{CH_3COOH}/k_{C_2D_5COOH}$	$k_{CH_3COOH}/k_{CH_3C_2D_5COOH}$
Этилен	(XVII)	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	-
Пропилен	(XVI)	$2,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$
Пропилен	(XVII)	$3,6 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$

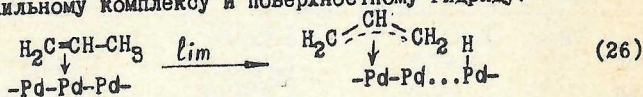
Эти различия можно связать в первую очередь с тем, что связь C-H в молекуле этилена на ~ 20 ккал/моль прочнее связи C-H в группе CH_3 молекулы пропилена ($\bar{D}(R-H) = 105$ и 85 ккал/моль соответственно). Наименее прочна в этилене π -связь C=C (~ 60 ккал/моль).

Данные КИЭ согласуются с тем, что перенос атомов Н от координированных молекул C_2H_4 и CH_3COOH происходит в быстрых, последовательно лимитирующих стадиях. Диссоциация связи винил-Н может быть заметно облегчена, если π -координированная молекула C_2H_4 окислительно присоединится (с раскрытием π -связи C=C) к группировке Pd-Pd кластера с образованием σ, σ -координированной группы $..Pd-CH_2CH_2-Pd...$, в которой последующему разрыву связи C-H способствует возможность образования кратной связи Pd=C в переходном состоянии:



Промежуточное образование σ -связанных палладийорганических соединений $X-Pd-CH_2CH_2OR$ было установлено нами ранее в реакции окисления этилена солями Pd(II). В данном случае в реакции участвуют атомы Pd кластерного металлоостова в степени окисления, близкой к нулю; в результате образования σ, σ -комплекса каждый из этих атомов повышает свою формальную степень окисления на единицу, а после завершения каталитического процесса окисления олефина возвращается в исходное окислительное состояние.

В случае пропилена с этим направлением конкурирует внедрение по связи Pd-Pd кластера с разрывом связи аллил-Н, приводящее к π -аллильному комплексу и поверхностному гидриду:



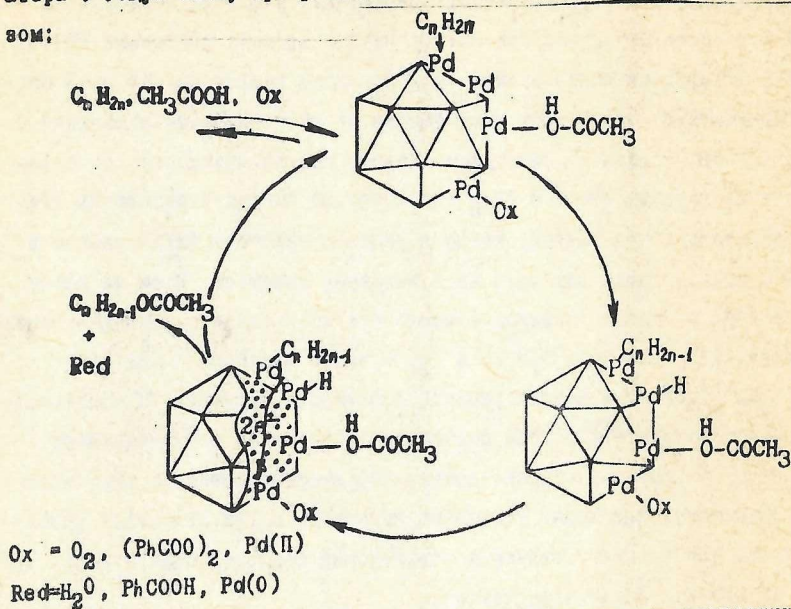
Благодаря выигрышу энергии при образовании аллильной группировки по сравнению с винильной в конкуренции между двумя возможными направлениями окисления пропилена - по схеме (25) или (26) выигрывает последняя, и окислительное ацетоксилирование пропилена на кластерах (XVI)-(XVII) идет только в аллильном направлении.

Последующие превращения координированных винильной или аллильной группировок и атомов Н на поверхности кластерного металлоостова, по-видимому, протекают быстро и не отражаются на скорости реакций.

Как в идеализированной структуре (рис.3), так и в реальных кластерах, в которых возможны "дефектные" участки, поверхность кластерного металлоостова сильно экранирована лигандами *Phen*, что затрудняет атаку атомов Pd молекулами реагентов. Об этом свидетельствуют полученные нами данные по ингибированию окисления олефинов различными лигандами. Хорошо координирующиеся, но объёмистые лиганды *Phen* и PPh_3 не влияют на скорость окисления этилена даже в том случае, когда в раствор кластера (\overline{XUP}) вводят до 800 молекул этих лигандов на I молекулу кластера. В то же время реакции окисления этилена и пропилена эффективно тормозятся менее крупными молекулами C_2H_5SH и I_2 , а также анионами SCN^- и $(C_2H_5)_2NCS_2^-$ при концентрациях, соизмеримых с молярной концентрацией кластера (\overline{XUP}). Для полного ингибирования окислительного ацетоксилирования этилена достаточно координировать с кластером ~ 50 молекул или ионов указанных лигандов, а при окислении пропилена, для которого значение стерических факторов выше - лишь ~ 15 молекул лиганда-ингибитора.

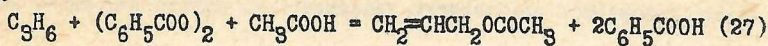
Таким образом, при окислении этилена для молекул реагентов доступна $\sim 1/5$ часть поверхностных атомов Pd, а при окислении пропилена - около 6% от числа этих атомов. Маловероятно, что при окислительно-восстановительных превращениях реагентов на стерически заслоненной поверхности кластерного металлоостова все три молекулы - O_2 , олефина и CH_3COOH - координируются на соседних атомах Pd одного участка кластера. По-видимому, больше оснований считать, что молекула C_2H_4 или C_3H_6 связывается с одним участком

кластера, а молекула O_2 - на другом, на соседнем с ним, и перенос электронов от фрагментов Pd-алкенил или Pd-H к координированной молекуле O_2 осуществляется через металлоостов кластера, выполняющий, по терминологии К.Б.Яцимирского, функцию "электронного медиатора". Общую схему превращений можно представить следующим образом:



В качестве акцептора электронов в кластерных каталитических системах может выступать не только O_2 , но и соль $Pd(II)$, за счёт которых пропилен окисляется в аллилацетат при стехиометрической реакции C_3H_6 с $Pd(OCOCH_3)_2$ в среде CH_3COOH ; роль кластера в этом случае выполняют частицы дисперсного металлического Pd, образующиеся в начальный период реакции. В присутствии кластеров (XVI) и (XVII) в качестве акцептора электронов служит также пероксид бензола. Наши опыты показали, что в растворе CH_3COOH , содержащем гигантский кластер, с селективностью по аллилацетату 98-100% при 20°

и стационарной концентрации пероксида 10^{-3} - 10^{-4} М протекает реакция



Хотя внешне эта реакция выглядит как перекисное окисление, она протекает, по-видимому, по тому же механизму, что и окисление кислородом или Pd(II) на кластерах, в отсутствие которых реакция (27) в указанных условиях не идет.

Кластерный катализатор открывает новый канал окислительного ацетоксилирования этилена, первоначально осуществленного (реакция (14)) с помощью комплексов Pd(II). Об этом свидетельствует помимо изложенных кинетических данных также нечувствительность реакции, катализируемой кластерами (XVI)-(XVII), к концентрациям ацетатов щелочных металлов и воды. В случае кластерных катализаторов присутствие даже 10% H_2O практически не изменяет скорости реакции и ее селективности по винилацетату.

Гигантские кластеры - удобная модель для изучения природной активных центров и механизма действия гетерогенных металлических катализаторов. Кластеры (XVI), (XVII) и их аналоги могут быть легко иммобилизованы на поверхности ионообменных смол или оксидных носителей путём замещения части внешнесферных анионов кластера на анионные группировки носителя.

В гомогенных условиях эти кластеры обладают высокой селективностью (95-99%) и приемлемой каталитической активностью (80-200 г/д.ч) в парциальном окислении органических соединений при мягких условиях (40-90°, 1 атм), что делает перспективным и экономически выгодным их использование, например, для окисления метанола в метилформиат - полупродукт в производстве муравьиной кислоты - на предприятиях, не располагающих оксидом углерода. Согласно техникоэкономической оценке, выполненной Бориславским филиалом

Госниихлорпроект'а, себестоимость муравьиной кислоты, получаемой с использованием кластерного катализатора, должна снизиться на 85 руб/т.

ВЫВОДЫ

1. С целью поиска методов синтеза полиядерных соединений палладия со связями металл-металл, активных в катализе окислительных реакций, исследовано взаимодействие комплексов Pd(II) с CO, H₂ и другими восстановителями; изучен механизм реакций с участием CO, приводящих к формированию кластерного металлоостова; синтезировано и охарактеризовано 24 кластерных комплекса палладия, исследованы их химические свойства и каталитическая активность в окислительно-восстановительных реакциях олефинов, алкиларенов, CO, алифатических спиртов и альдегидов; найдены высокоселективные кластерные катализаторы окислительного ацетоксилирования олефинов в алкениловые эфиры и алкиларенов в бензиловые эфиры; изучены кинетика и механизм окисления олефинов молекулярным O₂ в присутствии кластерных катализаторов.

2. Впервые осуществлено восстановление ацетата Pd(II) оксидом углерода в уксусной кислоте до металлического палладия и уксусного ангидрида. Установлено, что механизм этой реакции включает промежуточное образование ацильных производных палладия, превращающихся в карбонильные соединения Pd(I). На основе этих данных предложен метод синтеза и впервые получены карбонилкарбоксилаты Pd(I) общей формулы $[Pd(CO)(OCOR)]_4 \cdot n RCOOH$ (C₆H₆) (R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅, CF₃, CCl₃, CH₂Cl, n = 0, 1/2, 2), представляющие собой, по данным рентгеноструктурного анализа, четырехъядерные кластеры с прямоугольным металлоостовом.

3. Предложен метод синтеза и впервые получены катионные карбонильные кластеры Pd(I) общей формулы $[Pd_4(CO)_2L_4]X_4$ (L = Phen,

Dipy , $X = \text{CH}_3\text{COO}$, CF_3COO , CCl_3COO , Cl , SCN , ClO_4 , HSO_4), содержащие, по данным рентгеноструктурного анализа, тетраэдрический металлоостов, а также полиядерные карбонилгидриды общей формулы $[\text{Pd}_4\text{Phen}_3(\text{CO})_3\text{H}_2\text{X}_3]_m$ ($X = \text{CH}_3\text{COO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}$, CF_3COO , PF_6 , ClO_4 , BPh_4).

4. На основе карбонилкарбоксилатных кластеров $\text{Pd}(\text{I})$ и Phen или Dipy получена каталитическая система, позволяющая осуществлять в мягких условиях ($60\text{--}100^\circ$, I атм) окисление пропилена в аллилацетат и толуола в бензилацетат с селективностью 92–95%.

5. Восстановлением ацетата $\text{Pd}(\text{II})$ водородом в присутствии $L = \text{Phen}$ или Dipy впервые получены полиядерные гидридокомплексы палладия $[\text{Pd}_4L(\text{O}(\text{COCH}_3)_2\text{H}_4)]_n$ ($n \approx 100$), проявляющие каталитическую активность в гидрировании, димеризации и позиционной изомеризации нижних олефинов.

6. Впервые синтезированы и охарактеризованы гигантские катионные кластеры палладия с идеализированными формулами $\text{Pd}_{561}\text{L}_{60}(\text{O}(\text{COCH}_3)_2)_{180}$ и $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{80}(\text{PF}_6)_{60}$, на поверхности массивного плотно-упакованного металлоостова которых координированы лиганды $L = \text{Phen}$, Dipy , а анионы $\text{O}(\text{COCH}_3)_2^-$ или PF_6^- расположены во внешней сфере. Выводы о строении кластеров основываются на данных электронной микроскопии высокого разрешения, EXAFS, ЯМР и магнитной восприимчивости.

7. Установлено, что гигантские кластеры палладия эффективно катализируют в мягких условиях ($20\text{--}90^\circ$, I атм) окислительное ацетоксилирование этилена в винилацетат, пропилена в аллилацетат, толуола в бензилацетат, окисление CO в CO_2 , алифатических спиртов в сложные эфиры, кислотная и спиртовая компоненты которых сохраняют углеродный скелет исходного спирта, а также ацетализацию альдегидов и их окислительно-восстановительное диспропорционирование по типу реакции Тифенко. На основе этих данных разработан новый под-

ход к созданию металлокомплексных катализаторов высокоселективного низкотемпературного окисления органических соединений.

8. Впервые предложен гомогенный катализатор окисления метанола кислородом на основе кластеров палладия, позволяющий получать с селективностью 95–97% метилформиат – ключевой полупродукт в производстве муравьиной кислоты.

9. Имобилизацией гигантских кластеров на носителях получены гетерогенные катализаторы, которые могут быть использованы для дожига CO в отходящих газах при малых содержаниях ($\leq 3\%$) CO и больших ($4 \cdot 10^3 \text{ г}^{-1}$) скоростях газового потока.

10. Предложен метод получения дисперсных палладиевых систем, основанный на синтезе растворимых в полярных средах кластеров с металлоостовом заданного диаметра \bar{d} от 10 до 50 Å и узким ($G = \pm 0,25 \bar{d}$) распределением по размеру.

11. Установлено, что скорость окислительного ацетоксилирования олефинов в растворах кластеров палладия имеет первый порядок по концентрации кластера и описывается зависимостью Михаэлисовского типа по концентрациям олефина, O_2 и CH_3COOH . Эти данные, а также найденные значения изотопных кинетических эффектов при замене атомов H на D в молекулах алкена и CH_3COOH интерпретированы в рамках механизма, включающего координацию реагентов кластером, окислительное присоединение алкена по связи Pd-Pd (этилен с образованием σ, σ -связанной группировки $-Pd-CH_2CH_2-Pd-$ и последующий разрыв связи C-H, в случае пропилена присоединение аллил-H по связи Pd-Pd) и перенос пары электронов через металлоостов кластера от фрагментов Pd-H и Pd-C_nH_{2n-1} (C_nH_{2n-1} = винил- или аллил) к координированной молекуле окислителя (O_2 , пероксид, Pd(II)).

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. Кинетические стадии окисления этилена хлористым палладием в водных растворах. - Докл.АН СССР, 1963, т.153, № 1, с.140-143.
2. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. Новый π -аллильный комплекс палладия. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1964, № 4, с.775.
3. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. π -Комплекс палладия с трифенилциклопропилом. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1964, № 4, с.775-776.
4. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н. Ионы карбония в реакциях окисления олефинов хлористым палладием. - Изв.АН СССР, Сер.хим., 1965, № 4, с.759.
5. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н. Палладийорганические соединения в реакциях окисления олефинов. - Докл.АН СССР, 1966, т.166, № 2, с.370-373.
6. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Пестриков С.В., Леванда О.Г., Романова Т.Н., Сыркин Я.К. Кинетика окисления низших олефинов хлористым палладием в водных растворах. - Докл.АН СССР, 1966, т.171, № 6, с.1365-1368.
7. Зайцев Л.М., Белов А.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Термическое разложение π -аллильных комплексов палладия. - Журн. неорганической химии, 1967, т.12, № 2, с.396-401.
8. Захарова Л.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Кацман Л.А. Особенности кинетики окисления стирола хлористым палладием в водных растворах. - Кинетика и катализ, 1969, т.10, № 4, с.901-903.
9. Захарова Л.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Кацман Л.А. Избирательность окисления стирола хлористым палладием в воде. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1970, № 3, с.700-702.
10. Кацман Л.А., Варгафтик М.Н., Белов А.П., Сыркин Я.К. О состоянии π -аллилпалладийхлорида в водных растворах. - Изв. АН СССР. Сер.хим., 1971, № 5, с.1091-1093.
11. Кацман Л.А., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. Термодинамика взаимных превращений π -аллильных комплексов палладия в водном растворе. - Изв.АН СССР, Сер.хим., 1972, № 6, с.1424-1425.
12. Варгафтик М.Н., Игошин В.А., Сыркин Я.К. Кинетика акватации тетрахлор- и тетрабромпалладоат-анионов. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1972, № 6, с.1426-1428.

13. Варгафтик М.Н., Герман Э.Д., Догонадзе Р.Р., Сыркин Я.К. Кинетика и равновесие комплексообразования акваиона палладия (II) с ароматическими аминами в водном растворе. - Докл.АН СССР, 1972, т.206, № 2, с.970-973.

14. Нефедов В.И., Захарова И.А., Моисеев И.И., Порай-Кошиц М.А., Варгафтик М.Н., Белов А.П. Исследование комплексных соединений палладия методом рентгеноэлектронной спектроскопии. - Журн.неорганической химии, 1973, т.18, № 12, с.3264-3268.

15. Moiseev I.I., Vargaftik M.N., Levanda O.G. Kinetics of olefin oxidation by tetrachloropalladate in aqueous solution. - J. Amer. Chem. Soc., 1974, v.96, № 4, p. 1003-1007.

16. Варгафтик М.Н., Герман Э.Д., Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М., Моисеев И.И. Влияние стерического взаимодействия между лигандами на направление реакций замещения в октаэдрических комплексах. - Координационная химия, 1977, т.3, № 5, с.630-637.

17. Moiseev I.I., Vargaftik M.N., Dogonadze R.R., German E.D., Kuznetsov A.M., Steric effects in reactions of metal complexes. The ligand substitution processes. - J. Coordination Chem., 1977, v.6, p.141-149.

18. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Калечич И.В., Жаворонков Н.М., Гентош О.И., Павдерский Ю.А., Стромнова Т.А., Шербакова Л.С. Окисление окиси углерода в уксусной кислоте. - Докл.АН СССР, 1977, т.237, № 3, с.645-647.

19. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Калечич И.В., Стромнова Т.А., Гентош О.И., Павдерский Ю.А. Восстановление солей палладия окисью углерода в уксусной кислоте. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1977, № II, с.2835-2838.

20. Стромнова Т.А., Варгафтик М.Н., Мазо Г.Я., Салынь Я.В., Нефедов В.И., Моисеев И.И. Новый карбонильный комплекс палладия. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1977, № 5, с.1205-1206.

21. Стромнова Т.А., Кузьмина Л.Г., Варгафтик М.Н., Мазо Г.Я., Стручков Ю.Т., Моисеев И.И. Синтез и структура четырехъядерных карбонильных кластеров палладия. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1978, № 3, с.720-722.

22. Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargaftik M.N., Mazo G.Ya., Kuz'mina L.G., Struchkov Yu.T. - New palladium carbonyl clusters: X-ray crystal structure of $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4(\text{AcOH})_2$. - J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1978, №1, p.27-28.

23. Политанский С.Ф., Варгафтик М.Н., Шкитов А.М., Столяров И.П., Моисеев И.И., Нефедов О.М. Роль жидкой фазы при ацетоксилировании олефинов на нанесенных палладиевых катализаторах. - Изв.АН СССР. Мер.хим., 1978, № 8, с.1913-1914.

24. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Реакции ароматических соединений с трифторацетатом палладия. - Изв.АН СССР, Сер.хим., 1979, № I, с.242-244.

25. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. О природе активных центров палладиевых катализаторов окислительного ацетоксилирования толуола. - Кинетика и катализ, 1979, т.20, № 5, с.1163-1169.

26. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Изотопный обмен группы CH_3 толуола с CH_3COOD в присутствии Pd-катализатора окислительного ацетоксилирования толуола. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1979, № 12, с.2839-2840.

27. Анцишкина А.С., Голыжникова О.И., Варгафтик М.Н., Садинов Г.Г., Острикова В.Н., Сальни Я.В., Порай-Кошиц М.А., Моисеев И.И. Синтез и структура диацетато-бис-(η^2 -стирол)дипалладия. - Координационная химия, 1980, т.6, № 7, с.1115-1121.

28. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Комплексы Pd(I) и Pd(II) в катализе окислительного ацетоксилирования толуола в бензилацетат. - Кинетика и катализ, 1980, т.21, № 6, с.1451-1457.

29. Варгафтик М.Н., Стромнова Т.А., Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Моисеев И.И. Синтез и структура тетраэдрического карбонильного кластера палладия. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1980, № 7, с.1690-1691.

30. Варгафтик М.Н., Стромнова Т.А., Моисеев И.И. Карбонильные комплексы палладия. - Журн.неорганической химии, 1980, т.25, с.236-251.

31. Стромнова Т.А., Варгафтик М.Н. Синтез и реакции комплексов Pd(I) с ароматическими N- и P-лигандами. - Изв.АН СССР, Сер.хим., 1980, № 6, с.1411-1413.

32. Стромнова Т.А., Варгафтик М.Н. Окислительное алкоксилирование олефинов в присутствии комплексов палладия в низших степенях окисления. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1980, № 2, с.478.

33. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Нефедов О.М., Моисеев И.И. Карбеновые комплексы в окислительном ацетоксилировании толуола на Pd-фенантролиновых катализаторах. - Изв.АН СССР. Сер. хим., 1980, № 10, с.2427.
34. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Кинетика и механизм окислительного ацетоксилирования толуола в бензилацетат. - Кинетика и катализ, 1981, т.22, с.622-626.
35. Кацман Л.А., Варгафтик М.Н., Старчевский М.К., Григорьев А.А., Моисеев И.И. Природа индукционного периода окислительного ацетоксилирования толуола на Pd-фенантролиновых катализаторах. Кинетика и катализ, 1981, т.22, № 4, с.957-960.
36. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Моисеев И.И. Кластеры палладия в окислительном ацетоксилировании этилена. - Кинетика и катализ, 1981, т.22, № 4, с.951-955.
37. Варгафтик М.Н., Стромнова Т.А., Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Моисеев И.И. Синтез и структура кристаллов кластера $Pd_4(CO)_2Phen_4(OAc)_4$. - Координационная химия, 1981, т.7, № 1, с.132-140.
38. Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Нефедов О.М., Моисеев И.И. Роль нульвалентного палладия в каталитическом синтезе аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты. - Кинетика и катализ, 1982, т.23, № 2, с.376-381.
39. Варгафтик М.Н., Стромнова Т.А., Мазо Г.Я., Моисеев И.И. Взаимодействие окиси углерода с карбоксилатами Pd(II) в неводных средах. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1982, № 6, с.1254-1258.
40. Стромнова Т.А., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Кинетика восстановительного распада кластера палладия (I) под действием ацетата натрия. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1983, № 1, с.31-35.
41. Салынь Я.В., Старчевский М.К., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Нефедов В.И., Моисеев И.И. Рентгеноэлектронные спектры палладиевых катализаторов окислительного ацетоксилирования олефинов и ароматических углеводородов. - Кинетика и катализ, 1983, т.24, № 3, с.743-746.
42. Stromnova T.A., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Mechanism of reaction of palladium (II) carboxylates with carbon monoxide in nonaqueous media. - J.Organomet.Chem., 1983, v.252, №1, p.113-120.

43. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Моисеев И.И. Новые фенантролинсодержащие кластеры палладия. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1983, № 5, с.1209.

44. Столярв И.П., Варгафтик М.Н., Нефедов О.М., Моисеев И.И. Окисление пропилена пероксидом бензоила в аллилацетат, катализируемое кластером палладия и Pd-чернью. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1983, № 6, с.1455-1456.

45. Варгафтик М.Н. Окислительное ацетоксилирование непредельных углеводов на кластерных палладиевых катализаторах. - В кн.: Химическая связь и строение молекул. М.: Наука, 1984, с.263-274.

46. Загородников В.П., Ходашова Т.С., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Порай-Кошиц М.А. Распад кластера палладия под действием электрофильных реагентов. Кристаллическая структура фенантролиновых комплексов Pd(II). - Координационная химия, 1985, т.II, № I, с.95-102.

47. Vargaftik M.N., Zagorodnikov V.P., Stolyarov I.P., Moiseev I.I., Likholobov V.A., Kochubev D.I., Chuvilin A.L., Zaikovskiy V.I., Zamaraev K.I., Timofeeva G.I. A novel giant palladium cluster. - J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1985, №14, p.937-939.

48. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столярв И.П., Лихолобов В.А., Чувилн А.Л., Зайковский В.И., Кочубей Д.И., Тимофеева Г.И., Замараев К.И., Моисеев И.И. Строение кластера палладия - катализатора окислительного ацетоксилирования олефинов. - Докл.АН СССР, 1985, т.284, № 4, с.896-899.

49. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столярв И.П., Кочубей Д.И., Некипелов В.М., Мстихин В.М., Чинаков В.Д., Замараев К.И., Моисеев И.И. Образование гидридных комплексов палладия при восстановлении Pd(+2) водородом. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1985, № 10, с.2381-2384.

50. Загородников В.П., Варгафтик М.Н. Реакции алифатических альдегидов и спиртов, катализируемые гигантским кластером палладия. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1985, № II, с.2652.

51. Загородников В.П., Варгафтик М.Н., Кочубей Д.И., Чувилн А.Л., Сахаров С.Г., Майфат М.А. Гигантский кластер палладия с гранецентрированной кубической решеткой металлоостова. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1986, № I, с.253.

52. Столяров И.П., Стромнова Т.А., Загородников В.П., Варгафтик М.Н., Зинченко С.В., Хуторянский В.А., Шмидт Ф.К., Моисеев И.И. Карбонилгидридные комплексы палладия. - Изв.АН СССР, Сер.хим., 1986, № 4, с.942-945.

53. Загородников В.П., Варгафтик М.Н. Кинетика и механизм окислительного ацетоксилирования этилена в винилацетат в растворах гигантского кластера палладия. - Кинетика и катализ, 1986, т.27, № 4, с.851-855.

54. А.С. 614088 (СССР). Способ получения ангидридов алифатических карбоновых кислот (Моисеев И.И., Жаворонков Н.М., Ген - тош О.И., Паздерский Ю.А., Агроскин И.И., Варгафтик М.Н., Калечиц И.В.) Опубл. в Б.И., 1978, № 25.

55. А.С. 616263 (СССР). Способ получения ангидридов алифатических карбоновых кислот (Моисеев И.И., Жаворонков Н.М., Ген - тош О.И., Паздерский Ю.А., Агроскин И.И., Варгафтик М.Н., Калечиц И.В.) Опубл. в Б.И., 1978, № 27.

56. А.С. 768149 (СССР). Способ получения бензилхлорида (Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Паздерский Ю.А.) - не подлежит опубликованию в открытой печати.

57. А.С. 809686 (СССР). Катализатор для получения эфиров карбоновых кислот и ароматических спиртов (Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Паздерский Ю.А.) - не подлежит опубликованию в открытой печати.

58. А.С. 1014204 (СССР). Способ получения аллилхлорида (Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.) - не подлежит опубликованию в открытой печати.

59. А.С. 1047016 (СССР). Способ приготовления катализатора для окислительной этерификации алкилароматических углеводородов (Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.) - не подлежит опубликованию в открытой печати.

60. А.С. 1095577 (СССР). Способ получения бензилхлорида (Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.) - не подлежит опубликованию в открытой печати.

61. А.С. 1195144 (СССР). Способ получения аллилхлорида (Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Мокрый Е.Н., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.) - не подлежит опубликованию в открытой печати.

62. А.С. II50806 (СССР). Катализатор для окислительного ацетоксилирования толуола в бензилацетат (Старчевский М.К., Паздерский Д.А., Сеньга Т.Б., Кочубей В.Ф., Мокрый Е.Н., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.) - не подлежит опубликованию в открытой печати.

63. Решение о выдаче А.С. (СССР) по заявке № 386I714/23-04 от 8.08.1985, с приоритетом от 18.12.1984. Приготовление катализатора для очистки отходящих газов от оксида углерода (Тошинский В.И., Стромнова Т.А., Боровая В.А., Варгафтик М.Н., Атрощенко В.И., Моисеев И.И., Гранкина Н.Ф.). - не подлежит опубликованию в открытой печати.

Варгафтик