

Российская Академия Наук  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

---

На правах рукописи

КОЗИЦЫНА Наталья Юрьевна

**СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С  
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.04 - физическая химия

02.00.01 - неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1994

Работа выполнена в лаборатории металлокомплексного катализа  
Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научный руководитель - академик РАН И. И. Моисеев

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор  
В. М. Фролов

- доктор химических наук, профессор  
И. Б. Барановский

Ведущая организация - Институт тонкой и химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Защита состоится "19" апреля 1994 года в 10  
на заседании специализированного ученого совета К. 002. 37. 01 в Ин-  
ституте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по  
адресу: 117907, Москва, ГСП-I, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан "17" марта 1994 года.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
К. 002. 37. 01

кандидат химических наук

*Миначева*

Л. Х. Миначева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Платина и палладий относятся к числу металлов, нашедших широкое применение в катализе реакций гидрирования, дегидрирования, изомеризации непредельных соединений, окисления аммиака и  $\text{SO}_2$  и т. д. Соединения этих металлов с  $\pi$ -акцепторными лигандами (фосфины, фосфиды, CO и др.) вызывают интерес в связи с поиском новых катализаторов, а также с известной способностью указанных лигандов стабилизировать полиядерные и кластерные комплексы переходных металлов в необычных окислительных состояниях, от которых можно ожидать проявления новых каталитических свойств.

Известно, что гидрогенолиз биядерных фосфиноацетатных комплексов Pd(II) в мягких условиях приводит к каталитически активным комплексам со связью Pd-Pd. Подобные реакции для комплексов Pt(II) не были изучены, более того, исходный бис( $\mu^2$ -ацетато)ацетатотрифенилфосфиндиплатины(II) не был синтезирован. Между тем, полиядерные комплексы Pt и Pd, которые можно получить при восстановлении комплексов двухвалентных металлов, могут представить интерес с точки зрения не только координационной химии, но и катализа ряда реакций.

Цель настоящей работы - поиск методов синтеза гомо- и гетероядерных комплексов Pt(II) и Pd(II) с фосфиновыми и ацетатными лигандами и исследование реакций этих соединений с различными восстановителями; изучение каталитической активности полиядерных комплексов в реакциях карбонилирования и изомеризации эфиров метанола, окисления  $\text{SO}_2$ , присоединения гидросилоксанов к винилсилоксанам.

Научная новизна. Разработаны препаративные методы получения новых гомо- и гетероядерных комплексов платины (II) общей формулы  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\text{OAc})\text{G}]_m$ , где  $\text{G} = (\text{OAc})_2\text{PdC}_3\text{H}_5$ ,  $m=1$ ;  $\text{G} = \text{Cl}$ ,  $\text{OAc}$ ,  $(\text{OAc})_2\text{Ag}$ ,  $m=2$ , в которых атомы металла связаны мостиковыми  $\mu^2$ - и/или  $\mu^3$ -ацетатными группами.

Впервые осуществлена реакция, в которой соединения Re(III) типа  $\text{Re}_2(\text{OAc})_2\text{X}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), выполняють по отношению к платина-серебряному комплексу  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_3\text{Ag}]_2$  функции одновременно донора галоида, удаляющего катион  $\text{Ag}^+$ , и Льюисовой кислоты, элиминирующей  $\text{OAc}^-$  из возникающего комплексного аниона  $(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_3^-$ . С использованием этой реакции впервые получен димерный комплекс  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\text{OAc})_2]_2$ .

Установлено, что при восстановлении фосфиноацетатных комплексов платины (II)  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\text{OAc})\text{G}]_m$  водородом или муравьиной кислотой в

мягких условиях, а также  $[(Ph_3P)PtCl_2]_2$  амальгамой натрия происходит разрыв связи P-C в координированной молекуле  $PPh_3$  с образованием бензола и дифенилфосфидных комплексов платины (I)  $[Ph_2PPt]_n$ , где  $n=8-10$ .

Обнаружено, что комплекс состава  $[Ph_2PPt]_n$  катализирует изомеризацию метилформиата в уксусную кислоту и карбонилирование метилацетата в уксусный ангидрид в присутствии апротонных и протонных кислот ( $BF_3$ ,  $SbF_5$ ,  $CF_3COOH$ ,  $C_2H_5OCF(CF_3)CF_2OC_2F_4SO_3H$ ) в мягких условиях ( $20-25^\circ$ , 0,1 мПа).

Обнаружена необычная реакция окисления атома фосфора координированного  $PPh_3$  карбоксилатным лигандом при восстановлении димерного комплекса  $[(Ph_3P)Pd(OAc)_2]_2$  муравьиной кислотой, в результате которой получен комплекс  $[Pd(\mu-O_2PPh_2)(C_6H_5)(PPh_3)]_2$ , в котором по данным РСА дифенилфосфинатные ионы играют роль мостиковых лигандов.

Предложен новый гетерогенный катализатор окисления  $SO_2$  в  $SO_3$ , активная фаза которого приготовлена на основе димерного платина-палладиевого комплекса  $\pi-C_3H_5Pd(OAc)_3Pt(PPh_3)$ .

Практическое значение работы. Разработанные методы синтеза могут быть использованы для получения новых гомо- и гетероядерных комплексов платины (II) типа  $[Ph_3PPt(OAc)G]_n$ .

Восстановление этих соединений позволяет получить полиядерные комплексы платины в низких степенях окисления, активные в катализе реакций изомеризации и карбонилирования эфиров метанола, окислении  $SO_2$  в  $SO_3$ , присоединении гидросилоксанов к винилсилоксанам.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на конкурсе научных работ ИОНХ РАН (1987, 1989, 1991 г.г.), на XVII Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Минск, 1990 г.), на V Всесоюзной конференции по металлорганической химии (Рига, 1991 г.), на конференции Общества материаловедения Американского химического общества (Сан-Франциско, 1992 г.) и международном семинаре по органической химии кластеров металлов и поверхностей (Италия, Сан Витория д'Альба, 1992 г.).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 13 публикациях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 123 стр. машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 3 глав, в которых обсуждаются экспериментальные результаты, и выводов; включает список цитируемой литературы, содержащий 192 наименования; содержит 10 таблиц и 22 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается выбор темы и ее актуальность; сформулирована цель исследования и кратко излагается структура работы.

В литературном обзоре обсуждаются синтетические возможности и механизмы реакций восстановления в синтезе комплексов платины и палладия в низших окислительных состояниях. Приведены известные структуры этих соединений и данные о стабильности  $PR_3$  лигандов в условиях восстановления и катализа.

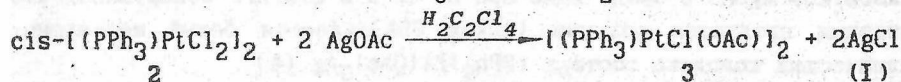
В экспериментальной части приведены методики синтеза исходных и новых соединений. Описаны методы эксперимента при работе с нестабильными соединениями в инертной атмосфере, а также методы исследования, использованные для анализа, изучения структуры и каталитической активности синтезированных соединений.

В следующих трех главах содержится обсуждение результатов.

Гомо- и гетероядерные ацетатные комплексы платины (II) и палладия (II): синтез, идентификация и химические свойства.

К моменту начала данной работы все известные попытки синтеза комплекса  $[PPh_3Pt(OAc)_2]_2$  (1) оказались безуспешными.

С целью получения биядерных карбоксилатных комплексов платины (II) - исходных для синтеза кластерных соединений в низких степенях окисления, мы исследовали взаимодействие  $AgOAc$  с *цис*- и *транс*- $[Ph_3PPtCl_2]_2$  (2). Наши опыты показали, что при реакции *цис*- $[Ph_3PPtCl_2]_2$  с  $AgOAc$  в тетрахлорэтаноле в качестве основного продукта образуется комплекс  $[(PPh_3)PtCl(OAc)]_2$  (3).



Комплексу 3 могут соответствовать четыре возможные изомерные структуры: *цис*- и *транс*-изомеры с ацетатными или хлоридными мостиками. В ИК спектре твердого образца комплекса 3 (табл. I) наблюдаются полосы поглощения при  $1580$  и  $1440 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям мостиковых  $OAc^-$  групп. В спектре ПМР\*) раствора этого соединения наблюдаются три синглета метильных протонов  $OAc^-$  групп и в спектре ЯМР  $^{31}P$  три сигнала от ядер фосфора (табл. 2). Таким образом, в результате реакции (1) образуется димерный комплекс  $Cl(Ph_3P)Pt(OAc)_2Pt(PPh_3)Cl$  с мостиковыми  $OAc^-$  группами и концевыми атомами  $Cl$ , который в растворе представляет собой смесь *цис*-

\*) Спектры ЯМР получены Зинченко С. А. в ИГУ.

Таблица I.

Данные ИК и ПМР спектров ацетатных комплексов Pt(II).

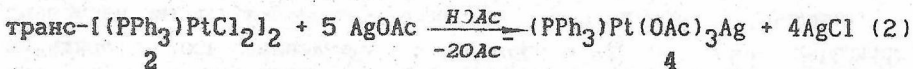
Соединение	ИК <sup>а)</sup> $\nu_{C=O}, \text{ см}^{-1}$	ПМР <sup>б)</sup> м. д.
$[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{OAc})]_2$	1580, 1440	2.06 } 1.54 } ( $\mu\text{-OAc}$ , 3H), 1.51 } 7.35-7.87 (Ph, m, 15H)
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{OAc})_2\text{Ag}]_2$	1580, 1540, 1440	1.57 ( $\mu^2\text{-OAc}$ , 6H, s), 2.06 ( $\mu^3\text{-OAc}$ , 3H, s), 7.27-7.93 (Ph, 15H, m)
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{OAc})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)$	1650, 1580, 1440, 1420	1.49 ( $\mu\text{-OAc}$ , 6H, s), 1.92 (OAc, 3H, s), 2.71 (2H, d), 3.58 (2H, d), 5.26 (1H, m), 7.61 (Ph, 15H, m)
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{OAc})_2]_2$	1648, 1630, 1595, 1570, 1430, 1375	1.44 } 1.47 } (OAc, 6H), 1.55 } 7.67 (Ph, 15H, m)

а) таблетки в KBr

б) в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  отн. TMC

транс-изомеров (47% и 53% соответственно).

С целью синтеза биядерных комплексов платины, не содержащих хлоридных лигандов, было исследовано взаимодействие транс- $[\text{Ph}_3\text{PPtCl}_2]_2$  с избытком  $\text{AgOAc}$  в среде  $\text{HOAc}$  при 20-40°C в атм. Ar. Обнаружено, что основным продуктом реакции (выход 85%) является белый мелкокристаллический комплекс состава  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{OAc})_2\text{Ag}$  (4).



Данные ИК и ПМР спектров комплекса 4 (табл. I) соответствуют двум типам неэквивалентных ацетатных групп (общее соотношение  $\text{PPh}_3:\text{OAc}$  равно 1:2.9). В спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР имеется один сигнал атома фосфора при 6.06 м.д. ( $J_{\text{Pt-P}}$ , Гц 4652), что позволяет сделать вывод об эквивалентности лигандов  $\text{PR}_3$  в окружении платины. Низкая растворимость комплекса 4 не позволила определить его молекулярную массу, но были выращены монокристаллы из раствора бензол/гексан<sup>\*)</sup>.

\*) Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплекса 4 выполнен А. М. Эллерном в лаборатории Ю. Т. Стручкова (ИНЭОС РАН).

Таблица 2.

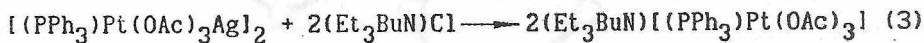
Данные спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  ацетатных комплексов Pt(II).

Соединение	хим. сдвиг, м. д. <sup>а</sup>	$J_{\text{Pt-P}}^{\text{I}}$ , Гц <sup>-</sup>	Растворитель
$[(\text{PPh}_3)\text{PtCl}(\text{OAc})]_2$	6.07	4282	$\text{CDCl}_3$
	6.57	4374	
	9.42	4824	
$[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_3\text{Ag}]_2$	6.06	4652	$\text{CDCl}_3$
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{OAc})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)$	-1,4 <sup>б</sup>	4589	$\text{TFD-D}_8$

а) отн.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; б) отрицательное значение хим. сдвига соответствует сдвигу в сильное поле относительно  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Согласно данным РСА, центросимметричный молекулярный комплекс 4 состоит из двух связанных центром симметрии биядерных фрагментов с расстоянием Pt-Ag 2.898(2) Å (Рис. 1), что не исключает взаимодействия металл-металл (расстояния Pt-Ag в известных структурах без мостиковых лигандов варьируют от 2.637 Å до 2.927 Å). Димеризация фрагментов  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\mu^2\text{-OAc})_2(\mu^3\text{-OAc})\text{Ag}]$  обусловлена связыванием атомов Pt и Ag за счет тридентатного ацетатного лиганда. Расстояние Ag...Ag(a) равно 3.797 Å. Окружение атомов Pt(II) близко к идеальному плоскоквадратному. Атомы Pt, P, O(1), O(3), O(5) копланарны в пределах 0.09 Å, а атом Ag находится над плоскостью на расстоянии 2.88 Å. Атом Ag имеет сильно искаженную плоскотригональную координацию и расположен над плоскостью O(2), O(4a), O(6) (выход из плоскости в сторону O(4) 0.533 Å). Это, по-видимому, обусловлено некоторым переносом электронной плотности по связи металл-металл от Ag к Pt, что приводит к укорочению невалентного расстояния O(4a)...Ag до 2.530 Å, отвечающего слабой координации.

Взаимодействие  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\text{OAc})_3\text{Ag}]_2$  с трифенилфосфинем приводит к разрушению тетраядерной структуры и образованию известного моноядерного комплекса платины  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OAc})_2$ . Было установлено, что ион серебра в комплексе 4 довольно подвижен и легко удаляется при действии  $(\text{Et}_3\text{BuN})\text{Cl}$ , приводящем к образованию комплекса состава  $(\text{Et}_3\text{BuN})[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_3]$ .



Это позволило предположить, что можно подобрать условия, в которых атом серебра путем осаждения его в виде галогенидов серебра,

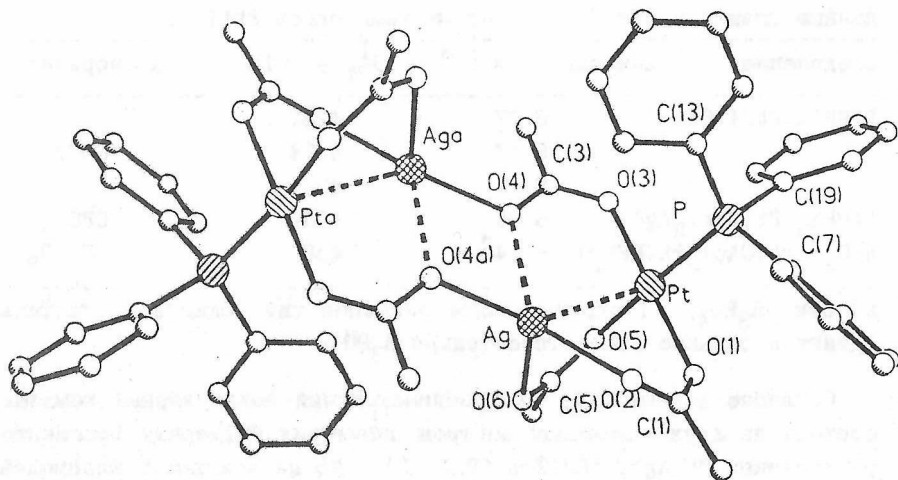


Рис. I Молекулярная структура  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\mu^2\text{-OAc})_2(\mu^3\text{-OAc})\text{Ag}]_2$  (4).

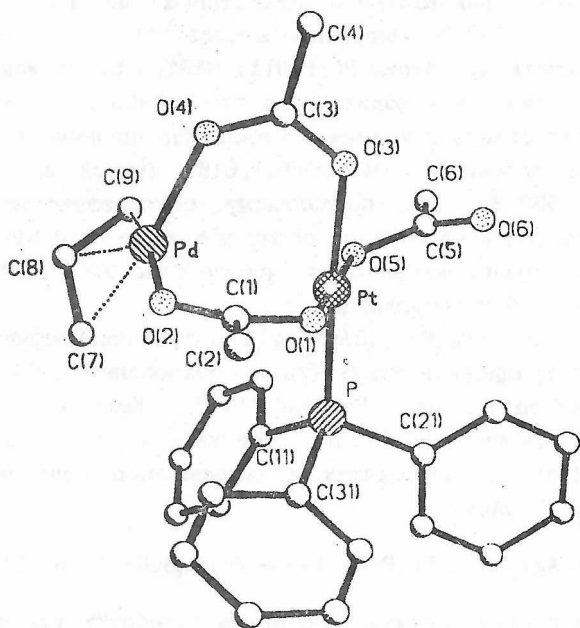
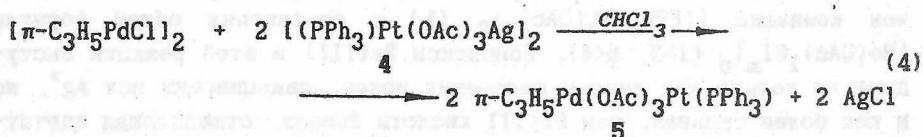


Рис. 2 Молекулярная структура  $\pi\text{-C}_2\text{H}_5\text{Pd}(\text{OAc})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)$  (5).



замещался бы на атомы других металлов. Действительно, взаимодействие (4) с  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$  в атм. Ag приводит к образованию осадка AgCl и комплекса  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{OAc})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)$  (5).



В ИК и ПМР спектрах комплекса 5 присутствуют сигналы, характерные для  $\pi$ -аллильной системы и трифенилфосфина, а также как мостиковых, так и концевых ацетатных групп в соотношении 2:1 (табл. I<sup>о</sup>). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса 5 наблюдается один сигнал атома P (-1.4 м. д.,  $J^{\text{I}}_{\text{Pt-P}}=4589$  Гц).

Согласно данным РСА, атомы Pt и Pd в комплексе 5<sup>\*</sup>, связаны двумя ацетатными мостиками, третья OAc группа присоединена к атому платины монодентатно. Расстояние Pt...Pd 2.992(1) Å превышает сумму ковалентных радиусов Pt и Pd (2.92 Å) и несколько больше, чем в  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pt}(\text{OAc})]_2$  (2.94 Å) (см. рис. 2). Плоскоквadrатное окружение атома Pt состоит из двух атомов O мостиковых OAc-групп (в cis позиции друг к другу), атома O монодентатной OAc-группы и атома P. Координационное окружение Pt дополнено до вытянутого бипирамидального контактом с Pd с одной стороны и с некоординированным атомом O монодентатной (при таком описании псевдохелатной) группы OAc (Pt-O(6)=3.098(1) Å). Координация Pd(II) близка к квадратной. В связанной с Pd аллильной группе терминальные атомы C удалены от атома Pd (2.100 и 2.12 Å) на большее расстояние, чем центральный атом C аллильного лиганда (2.089 Å). Двугранный угол между плоскостями O(2)PdO(4) и C(7)C(8)C(9) равен 105.8°.

Таким образом, действие на комплекс  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_3\text{Ag}]_2$  (4) реагентов, содержащих хлорид ионы и способных осаждать серебро в виде AgCl, приводит к образованию анионного фрагмента  $(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_3^-$ . Реакции этого фрагмента с катионами приводят к наблюдаемым продуктам. По-видимому, для его димеризации в  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_2]_2$  необходим реагент, способный акцептировать ацетатный лиганд и генерировать координационно ненасыщенный фрагмент  $(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_2$ . В качестве акцептора мы использовали различные галогениды рения, тенденция которых к образованию прочных связей с кислородсодержа-

\* ) Рентгеноструктурный анализ монокристаллов выполнен Л. М. Дикаревой в лаборатории М. А. Порай-Кошица (ИОНХ РАН).

щими лигандами хорошо известна. Действительно, при действии на раствор комплекса 4 в абс. бензоле  $\text{cis-Re}_2(\text{OAc})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7) в качестве единственного платиносодержащего продукта реакции был получен комплекс  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_2]_2$  (1) и соединения общей формулы  $[\text{Re}(\text{OAc})_1\text{Cl}_m]_n$  ( $1 > 2$ ,  $m < 4$ ). Комплексы  $\text{Re}(\text{III})$  в этой реакции выступают не только как доноры галогенид ионов, связывающих ион  $\text{Ag}^+$ , но и как более сильная, чем  $\text{Pt}(\text{II})$  кислота Льюиса, отщепляющая ацетатный лиганд от образующегося аниона 6 (схема I). Использование в синтезе транс-изомера комплекса 7 или аналогичных бромидных комплексов не сказывается на направлении реакции.

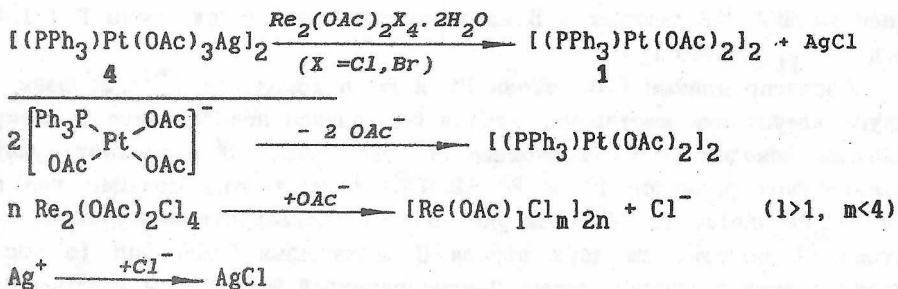


схема I.

По данным РСА<sup>\*</sup>, кристаллы 1 состоят из нейтральных биядерных комплексов  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_2]_2$  (рис. 3). Плоскостное окружение каждого атома платины составляют три атома O ацетатных групп и атом P трифенилфосфина. Две ацетатные группы являются мостиковыми и находятся в *cis*-положении друг к другу. Один из атомов O третьей ацетатной группы входит в ближайшее окружение атома платины, а второй атом O слабо взаимодействует с ним. Расстояние между атомами Pt ( $3.101(1) \text{ \AA}$ ). Атомы платины смещены из плоскостей O(1)O(2)O(3)P на O.II  $\text{ \AA}$  навстречу друг другу.

Таким образом, комплекс  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{OAc})_3\text{Ag}]_2$  является удобным исходным соединением для синтеза гомо- и гетероядерных комплексов с сохранением того же лигандного окружения платины.

Взаимодействие фосфиновых комплексов платины (II) и палладия (II) с различными восстановителями.

Действие восстановителей (гидразингидрат,  $\text{NaNH}_4$  и др.) на моноядерные соединения  $\text{Pt}(\text{II})$  с третичными фосфинами обычно приводит к

\* ) Рентгеноструктурный анализ выполнен Суражской М. Д., Лариной Т. Б. и Козьминым П. А. в ИОНХ РАН.

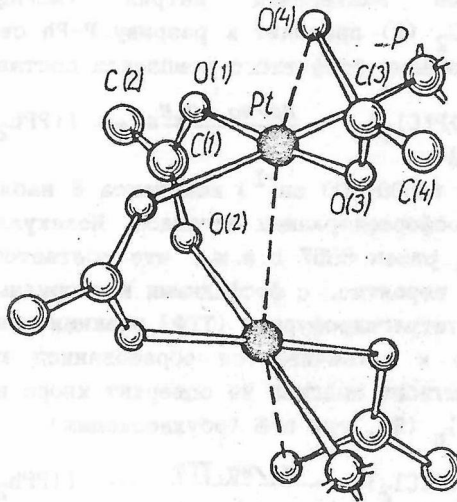


Рис. 3 Молекулярная структура  $[(PPh_3)Pt(OAc)_2]_2$  (1).

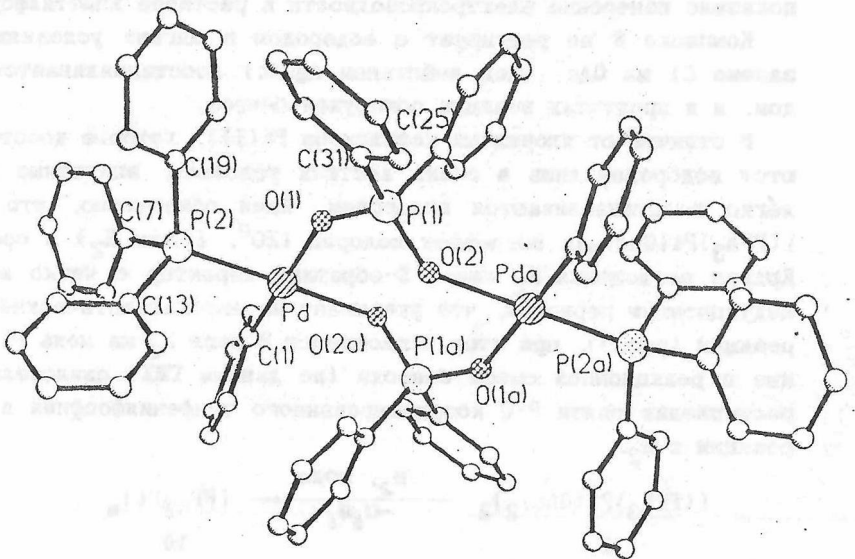
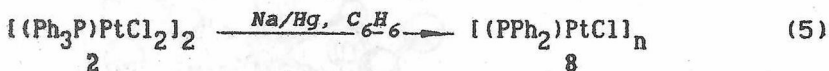


Рис. 4 Молекулярная структура  $[Pd(\mu-O_2PPh_2)(C_6H_5)(PPh_3)]_2$  (18).

фосфиновым комплексам Pt(0) состава  $Pt(PPh_3)_4$ . Нами обнаружено, что восстановление амальгамой натрия (Na/Hg 1%) в бензоле  $[(Ph_3P)PtCl_2]_2$  (2) приводит к разрыву P-Ph связи координированного  $PPh_3$  и образованию фосfidного комплекса состава  $[(PPh_2)PtCl]_n$  (8).



В ИК-спектре (4000-400  $cm^{-1}$ ) комплекса 8 наблюдаются только полосы поглощения фосфорсодержащих лигандов. Молекулярный вес для соединения 8 в  $C_6H_6$  равен 6657 а.е.м., что соответствует полимеру с  $n=16$  (выч. 6648), вероятно, с фосfidными и хлоридными мостиками.

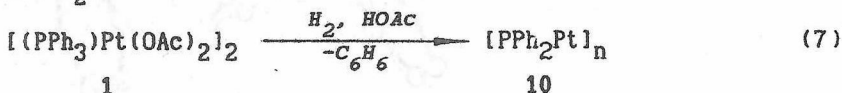
В среде тетрагидрофурана (ТФ) реакция комплекса 2 с Na/Hg проходит глубже и заканчивается образованием комплекса, который по данным элементного анализа не содержит хлора и соответствует формуле  $[(PPh_2)Pt]_n$  (9), где  $n=6$  (эбулиоскопия).



По данным ГЖХ, в реакционной смеси образуется 1 моль  $C_6H_6$  на 1 атом Pt. По данным ИК и ПМР спектров, комплекс 9 содержит только фосfidные группы. Комплексы 8 и 9 не являются электролитами, что показало измерение электропроводности в растворе диметилформамида.

Комплекс 8 не реагирует с водородом в мягких условиях, но при замене Cl на  $OAc^-$  (под действием  $AgOAc$ ) восстанавливается водородом, и в продуктах реакции обнаружен бензол.

В отличие от хлоридных комплексов Pt(II), которые восстанавливаются водородом лишь в очень жестких условиях, ацетатные комплексы легко восстанавливаются водородом. Нами обнаружено, что комплекс  $[(PPh_3)Pt(OAc)_2]_2$  поглощает водород (20°, 1 атм  $H_2$ ) в среде HOAc. Кривая поглощения  $H_2$  имеет S-образный характер с четко выраженным индукционным периодом, что указывает на автокаталитический характер реакции (рис. 5), при этом поглощается 2 моля  $H_2$  на моль Pt. Появление в реакционной смеси бензола (по данным ГЖХ) свидетельствует о расщеплении связи P-C координированного трифенилфосфина в условиях реакции с  $H_2$ .



Используя различия в растворимости, помимо основного продукта  $[(PPh_2)Pt]_n$  10 (выход 85%), была также выделена нерастворимая в бен-

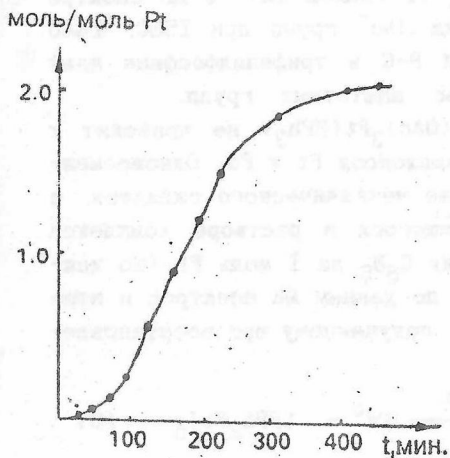


Рис. 5 Поглощение водорода в системе  $[(PPh_3)Pt(OAc)_2]_2/H_2$  (0.1 мПа  $H_2$ ,  $20^\circ C$ ).

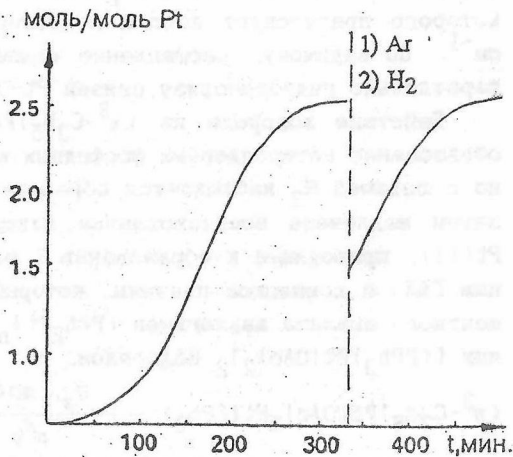


Рис. 6 Поглощение водорода в системе  $[(PPh_3)Pt(OAc)_3Ag]_2/H_2$  (0.1 мПа  $H_2$ ,  $20^\circ C$ ).

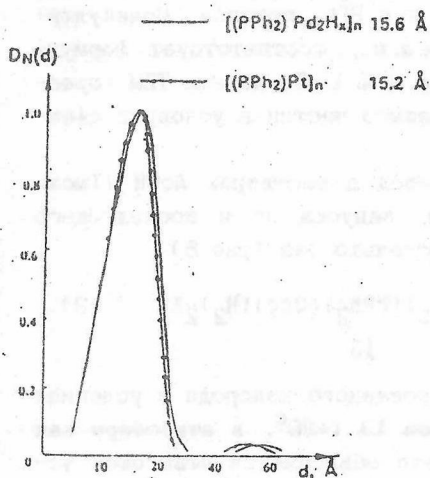


Рис. 7 Кривая распределения по размерам металлического ядра кластеров 14 и 17 по данным малоуглового рассеяния.

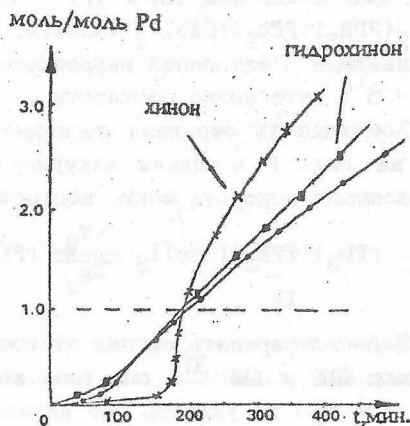
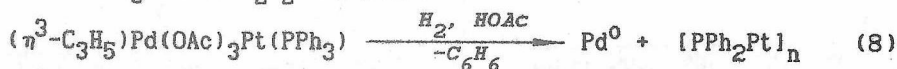


Рис. 8 Изменение объема газовой фазы в реакции  $[(PPh_3)Pd(OAc)_2]_2$  и  $HCOOH$  (0.1 мПа,  $20^\circ C$ ).

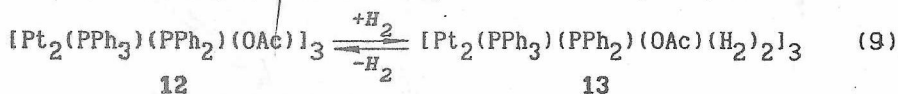
золе и ТФ смесь соединений, содержащих координированные продукты глубокого дефенилирования трифенилфосфина общей формулы  $[PPhPt]_m$  (выход 10%) и комплекс  $[PPh_2Pt(OAc)]_n$  11 (выход 5%); в ИК спектре которого присутствуют полосы поглощения  $OAc^-$  групп при 1560, 1440  $cm^{-1}$ . По-видимому, расщепление связей P-C в трифенилфосфине идет параллельно гидрогенолизу связей Pt-OAc ацетатных групп.

Действие водорода на  $(\eta^3-C_3H_5)Pd(OAc)_3Pt(PPh_3)$  не приводит к образованию гетероядерных фосфидных комплексов Pt и Pd. Одновременно с подачей  $H_2$  наблюдается образование металлического палладия, а затем медленное восстановление находящегося в растворе комплекса Pt(II), приводящее к образованию I моля  $C_6H_6$  на I моль Pt (по данным ГЖХ) и комплекса платины, который по данным ИК спектров и элементного анализа аналогичен  $[PPh_2Pt]_n$ , полученному при восстановлении  $[(PPh_3)Pt(OAc)_2]_2$  водородом.



Восстановление  $[(PPh_3)Pt(OAc)_3Ag]_2$  4 водородом в среде  $AcOH$  также приводит к частичному дефенилированию  $PR_3$  лигандов<sup>®</sup> и образованию комплекса состава  $Pt_2(PPh_3)(PPh_2)(OAc)$  (12). Атомы Ag(I) количественно восстанавливаются до Ag(0). Ацетатные группы комплекса 12 проявляются в ИК спектре при 1580, 1440  $cm^{-1}$  и в ПМР спектре при 2,09 м. д., гидридные сигналы не наблюдаются. В спектре ЯМР  $^{31}P$  наблюдается наложение сложных мультиплетных сигналов в области 58-17 м. д., которые можно отнести и к  $PPh_2$ , и к  $PPh_3$  группам. Молекулярный вес комплекса 12 в ТФ - 2596 а.е.м., соответствует формуле  $[Pt_2(PPh_3)(PPh_2)(OAc)]_3$  (вычисл. 2688 а.е.м.). По данным ТЕМ (просвечивающая электронная микроскопия), размер частиц в условиях съемки ~ 5 Å, что можно соотносить с  $P'_6$ .

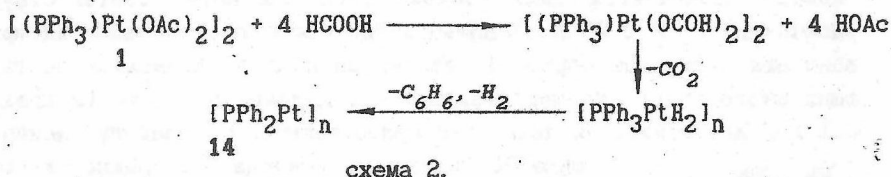
Комплекс 12 обратимо поглощает водород в растворах  $AcOH$  (I моль  $H_2$  на моль Pt). Циклы вакуумирования, напуска  $Ag$  и последующего поглощения водорода можно повторять несколько раз (рис. 6)



Зарегистрировать сигнал от координированного водорода в условиях съемки ПМР и ЯМР  $^{31}P$  спектров комплекса 13 (+20°, в атмосфере как  $Ag$ , так  $H_2$ ) не удалось. По-видимому, это объясняется невысокой устойчивостью водородных комплексов в нашем случае и очень большой шириной сигнала, связанной с их стереохимической нежесткостью. Съемка спектров при более низкой температуре оказалась невозможной

вследствие низкой растворимости комплекса.

Взаимодействие  $[(PPh_3)Pt(OAc)_2]_2$  с  $HCOOH$  начинается с замещения всех ацетатных лигандов на формиатные (по данным ГЖХ) в течение первых 45 мин. Далее после индукционного периода начинается процесс восстановления комплекса  $Pt(II)$ . По данным ГЖХ, при этом образуется I моль  $C_6H_6$  на I атом платины. В газовой фазе обнаружено наличие  $CO_2$  и отсутствие  $CO$ . Основной продукт реакции, по данным элементного анализа, соответствует составу  $[PPh_2Pt]_n$  14 (выход 90% по Pt). В ИК спектрах 14 присутствуют только полосы поглощения фосфидных лигандов, полос  $OAc^-$  групп нет. Кроме того, образуется  $[PPhPt]_m$  15 (~ 5%) в результате глубокого дефенилирования 1. Таким образом, процесс восстановления можно представить следующей схемой:



Молекулярный вес комплекса 14 в  $C_6H_6$  - 3783 а.е.м., что соответствует  $[PPh_2Pt]_{10}$ . На микрофотографиях комплексов 14 и 15, сделанных на электронном микроскопе<sup>\*</sup>, размер частиц не превышает 6Å, что соответствует данным определения молекулярного веса.

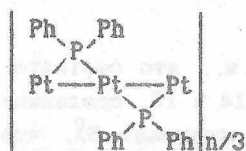
Пленки  $[PPh_2Pt]_n$  и  $[PPhPt]_m$ , полученные при нанесении на графитовую подложку растворов 14 в  $CHCl_3$  и 15 в ДМФА по обычной методике приготовления образцов для электронной микроскопии, оказались кристаллическими, что позволило снять диффрактограммы этих соединений. По двум значениям  $hkl$  кристаллы  $[PPh_2Pt]_n$  ( $\theta=17.5$ ,  $d_{hkl}=2.07$ ;  $\theta=30.0$ ,  $d_{hkl}=1.21$ ) и  $[PPhPt]_m$  совпадают между собой, т.е., можно полагать, что  $[PPhPt]_m$  представляет собой смесь  $[PPh_2Pt]_n$  и продуктов более глубокого дефенилирования. На микрофотографиях комплекса 14 видны кристаллы не более 0.5μ. Однако на рентгенограммах (РФА) как правило наблюдался только один пик, свидетельствующий об отсутствии дальнего порядка.

В спектрах ЯМР  $^{31}P$  комплекса 14 присутствует очень широкий сигнал (50 мГц), связанный, видимо, с наличием быстрого обмена в системе, что не позволяет судить о числе неэквивалентных фосфорных лигандов. Условий медленного обмена не удается достичь при понижении температуры: до  $-90^\circ C$  в толуоле или до температуры стеклования ДМФА

<sup>\*</sup>) Микрофотографии получены Зайковским В. И. в ИК СО РАН.

- (-60°C). Подобный характер спектров наблюдался для всех синтезированных нами фосфидных комплексов платины. Можно полагать, что быстрый обмен в растворах фосфидных комплексов связан не с диссоциативным обменом  $PPh_3$ , а со стереохимической жесткостью фосфидных комплексов.

Информация о строении комплекса 14 была получена с помощью данных EXAFS<sup>\*</sup>). На кривой радиального распределения атомов (РРА), полученной из EXAFS спектров при помощи Фурье-преобразования, имеется единственное кратчайшее расстояние Pt-Pt 2.53 Å и следующее за ним несвязывающее расстояние 3.01 Å (на кривой радиального распределения этим расстояниям соответствуют максимумы при  $(R-\delta)=2.45$  и 2.93 Å; величину  $\delta$  определяли с использованием модельных соединений). В спектре наблюдается также только один максимум, соответствующий расстоянию Pt-P 2.22 Å. Использование более протяженного интервала волновых чисел при обработке данных не выявило возможных составляющих этого пика, что подтверждает его индивидуальность (в пределах 0.1 Å). Интенсивность пика Pt-P существенно превышает интенсивность



пика Pt-Pt, что не исключает возможности существования пятикоординированных атомов P в этой структуре. Таким образом, по данным EXAFS комп-14 представляет собой цепочечный полимер, в котором атомы Pt связаны взаимодействием металл-

металл и мостиковыми фосфидо-группами. По-видимому, зафиксированное дальнейшее расстояние Pt-Pt объясняется тем, что цепочечная структура является не линейной, а изогнутой. Изогнутый характер цепочки можно было объяснить эффектами упаковки в твердой фазе, для образцов которой снимали спектры EXAFS. Однако данные EXAFS-спектров для раствора комплекса 14 практически совпадают со спектрами твердых образцов.

Распределение по размерам и форма частиц комплекса 14 были исследованы с использованием метода рентгеновского малоуглового рассеяния (SAXS). По данным SAXS, частицы комплекса 14 имеют близкую к сферической форму с диаметром  $15.2 \pm 5$  Å (см. стр 13, рис. 7).

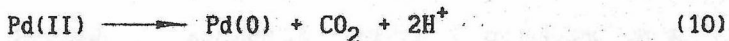
Несмотря на то, что в целом восстановление трифенилфосфиновых комплексов палладия с ацидолигандами (OAc, асac) при действии различных восстановителей было ранее изучено значительно полнее, чем в случае платины, действие на эти комплексы муравьиной кислоты к моменту начала работы не изучалось. Нами обнаружено, что при взаимо-

\* ) Данные EXAFS получены Д. И. Кочубеем в ИК СО РАН.

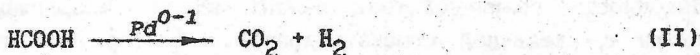


действии комплекса  $[(PPh_3)Pd(OAc)_2]_2$  16 с ледяной муравьиной кислотой (12 ч. при 20° в атмосфере Ar) основным продуктом реакции (выход 60-70%) является полигидридный комплекс  $[Pd_2(PPh_2)H_x]_n$  17. По данным ГЖХ, в результате реакции образуются уксусная кислота (2 моля на моль Pd) и бензол (0.9 моль на моль  $PPh_3$ ).

Реакция комплекса 16 с муравьиной кислотой, как показывает динамика выделения газа и состав газовой фазы, не сводится к восстановлению Pd(II) по уравнению (10):



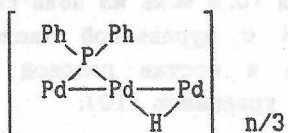
Выделение газа протекает автокаталитически (рис. 8). Методом ГЖХ установлено, что выделяющийся газ представляет собой смесь  $CO_2$  и  $H_2$  в соотношении  $CO_2:H_2 \sim 1:1$ . Даже следов CO не обнаружено. Общий объем выделившегося газа превосходит более чем в 2.5 раза расчетное по уравнению (10). Этот факт, а также наличие в газовой смеси водорода указывают на то, что наряду с процессом восстановления Pd(II) протекает разложение муравьиной кислоты, по-видимому, катализируемое восстановленными комплексами палладия:



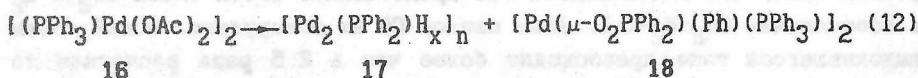
В ИК спектре комплекса 17 присутствуют только полосы поглощения фосфорных лигандов, а полосы поглощения групп  $OAc^-$  отсутствуют (колебания Pd-H малой интенсивности в ИК спектре). В спектре ПМР сигнал ароматических протонов уширен, кроме того наблюдается широкий сигнал (ширина сигнала  $\sim 0.9$  м. д.) с центром  $-9.5$  м. д., который может соответствовать только комплексам с водородом. Комплекс 17 неустойчив на воздухе, и прямое измерение его молекулярной массы методом эбулиоскопии оказалось невозможным. По данным SAXS, частицы комплекса 17 имеют сферическую форму размером  $15.6 \pm 5 \text{ \AA}$  (рис. 7). Размер частиц  $[Pd_2(PPh_2)H_x]_n$  практически такой же, как и для аналогичного комплекса платины  $[Pt(PPh_2)]_{10}$  ( $15.2 \pm 5 \text{ \AA}$ ). Таким образом, число атомов металла в фосfidном комплексе палладия, по-видимому, также близко к десяти.

Информация о строении комплекса 17 была получена методом EXAFS. На кривой PPA, имеется единственное кратчайшее расстояние между атомами палладия  $2.55 \text{ \AA}$  и следующее за ним несвязывающее расстояние  $3.66 \text{ \AA}$ . В спектре наблюдается также только один максимум, соответствующий расстоянию Pd-P  $2.15 \text{ \AA}$ . Принимая во внимание то, что данные элементного анализа для комплекса 17 отвечают соотношению Pd:P=2:1, а в EXAFS спектре интенсивность пика Pd-P су-

щественно превышает интенсивность пика Pd-Pd, можно полагать, что комплекс 17, подобно фосфидному комплексу платины, представляет собой цепочечный полимер, в котором атомы Pd связаны взаимодействием металл-металл, мостиковыми фосфидо группами и, по-видимому, мостиковыми гидридными лигандами.



Кроме основного продукта - комплекса 17, выделен комплекс  $[\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]_2$  18 с выходом 8-10% в расчете на Pd.



По данным РСА<sup>\*</sup>), атомы Pd<sup>2+</sup> centrosимметричного димерного комплекса 18 связаны двумя мостиковыми дифенилфосфинатными группами (рис. 4, стр. II). Расстояние Pd-Pd составляет 5.35 Å, что исключает возможность взаимодействия металл-металл. Координация атомов Pd близка к идеальной плоскостной. Конформация центрального 8-членного цикла - кресло, причем вследствие его centrosимметричности атомы центральной части цикла P(1), O(2), P(1a), O(2a) строго копланарны, а плоскость атомов "уголкового" фрагмента P(1), O(1), Pd, O(2a) составляет с плоскостью центральной части двугранный угол 47.3°.

Длины связей Pd-O(1) и Pd-O(2a), расположенных в транс-положении относительно Ph- и Ph<sub>3</sub>P-заместителей при атоме металла, фактически одинаковы (2.115(6) и 2.100(9) Å). В то же время длины связей P(1)-O(1) 1.482(6) Å и P(1)-O(2) 1.516(9) Å различаются на 0.034(9) Å, что дает основание рассматривать связь P(1)-O(1) как кратную, а связь Pd-O(1) - как координационную. Тем не менее, длины связей Pd-O выравнены, что, по-видимому, вызвано электронным влиянием транс-расположенных к этим связям Ph<sub>3</sub>P- и Ph-групп.

Следует отметить, что образование 18 при реакции 16 с HCOOH представляется итогом необычного окислительно-восстановительного процесса, поскольку свидетельствует об окислении P<sup>III</sup> до P<sup>V</sup> в присутствии сильного восстановителя (HCOOH) и в отсутствие какого-либо традиционного окислителя. Единственным источником атомов O, присоединившихся к атому P фосфинового лиганда в ходе образования

\* ) Данные рентгеноструктурного анализа получены А. М. Эллерном и М. Ю. Антипиным в лаборатории Ю. Т. Стручкова ИИЭОС РАН.

18 в условиях реакции (атмосфера Ag, тщательно очищенные от O<sub>2</sub> реагенты), являются карбоксилатные лиганды.

Обычно считают, что реакция разрыва связи P-C включает в себя промежуточное понижение степени окисления металла. На это указывает и образование комплекса 18 со связью Pd-Ph. С целью подтверждения этого предположения нами было исследовано восстановление Pd(II) муравьиной кислотой в присутствии гидрохинона и п-бензохинона. Было обнаружено, что присутствие гидрохинона, не способного окислять Pd(0), лишь несколько уменьшает индукционный период и практически не влияет на ход кривой (см. стр. 13, рис. 8). В то же время добавление п-бензохинона резко увеличивает индукционный период, по окончании которого выделение газа идет с существенно большей скоростью. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что образующийся в системе комплекс низковалентного палладия сразу же окисляется п-бензохиноном до Pd(II), и пока в системе сохраняется какое-то количество хинона, газовыделение практически не происходит.

#### Каталитические свойства моно- и полиядерных комплексов платины с фосфорсодержащими лигандами.

В настоящее время промышленные процессы карбонилирования метанола в уксусную кислоту и ацетата в уксусный ангидрид, а также изомеризацию метилформиата в уксусную кислоту осуществляют в присутствии гомогенного родий-иодидного катализатора. В связи с беспрецедентной коррозионной активностью этих контактных растворов, а также дефицитностью родия и иода во всем мире ведутся активные поиски альтернативных каталитических систем, не содержащих родия и иода.

Руководствуясь тем, что низкое окислительное состояние полученных нами соединений Pt и Pd может облегчать окислительное присоединение субстратов, мы предприняли исследование их каталитической активности в реакциях изомеризации метилформиата (МФ) и карбонилирования ацетата (MeOAc). Комплекс [PPh<sub>2</sub>Pt]<sub>n</sub> (14) практически не растворяется в МФ и MeOAc и не взаимодействует с ними. Опыты показали, однако, что присутствие кислот Льюиса резко повышает растворимость комплекса (14) в сложных эфирах, обеспечивая гомогенность реакционных смесей при его концентрациях в интервале 10<sup>-3</sup>-10<sup>-1</sup> М.

В растворах, содержащих BF<sub>3</sub> и комплекс [PPh<sub>2</sub>Pt]<sub>n</sub>, медленно протекает изомеризация метилформиата в уксусную кислоту при 20-25°C, в атмосфере Ag. Наибольшее количество AcOH образуется при концентрации 14 2,6 · 10<sup>-1</sup> М и содержании BF<sub>3</sub> 8,84 М, выход AcOH составляет 70 моль/г. -ат. Pt (табл. 3). Уменьшение содержания BF<sub>3</sub> ниже 4,42 М

Табл. 3 Изомеризация метилформиата в уксусную кислоту

$[PPh_2Pt]_0$ , моль/л	кислота	$C_{\text{кислоты}}$	t, час	AcOH, моль/г. -ат. Pt
$2,6 \cdot 10^{-2}$	$BF_3$ (моль/л)	8,84	48	30
$1,9 \cdot 10^{-2}$	"	2,06	48	10
$2,6 \cdot 10^{-3}$	"	8,84	169	следи
$2,6 \cdot 10^{-1}$	"	8,84	169	70
$2,6 \cdot 10^{-1}$	"	22,1	169	70
$2,6 \cdot 10^{-2}$	$CF_3COOH$ (%)	30	56	-
$2,6 \cdot 10^{-2}$	"	80	56	5
$6,5 \cdot 10^{-5}$	$SbF_5$ (моль/л)	$6,5 \cdot 10^{-5}$	169	30 <sup>a)</sup>
$2,6 \cdot 10^{-2}$	$C_2H_5OCF(CF_3)-$ $CF_2OC_2F_4SO_3H$ (%)	80	240	3

а) Выход AcOH может быть занижен вследствие декарбонилирования при действии  $SbF_5$ .

приводит к резкому снижению растворимости 14 в реакционной системе и снижению скорости реакции.

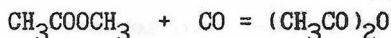
Наличие вакантной орбитали у атома бора в  $BF_3$  обуславливает способность этого соединения функционировать в качестве акцептора неподеленной пары электронов органических молекул. Координация  $BF_3$  с молекулой сложных эфиров осуществляется через карбонильный кислород с образованием сильно полярных молекулярных комплексов, по-видимому, вызывая ослабление связи между алкилом и ацидогруппой и облегчая тем самым передачу метильного катиона к атому переходного металла. По-видимому, на одной из стадий реакции образуется комплекс, в котором имеются координированные метильная и карбонильная группы. То, что изомеризация метилформиата не требует давления CO, объясняется, видимо, тем, что карбонильный комплекс достаточно устойчив. В последующих стадиях, видимо, происходит внутримолекулярное внедрение CO по связи Pt-CH<sub>3</sub> с образованием ацильного комплекса, превращающегося затем с образованием CH<sub>3</sub>COOH.

С целью расширения круга используемых сокатализаторов мы исследовали возможность осуществления изомеризации метилформиата в присутствии комплекса 14 и  $CF_3COOH$  или  $C_2H_5OCF(CF_3)CF_2OCF_4SO_3H$ . Эти опыты показали, что замена  $BF_3$  на указанные кислоты приводит к су-

щественному снижению активности системы (5 моль АсОН/г.-ат. Pt и 3 моля/г.-ат. Pt, соответственно, за то же время опыта)(табл 3). На изомеризацию метилформиата, по-видимому, существенно влияют стерические факторы, на что указывает низкий выход АсОН в опытах с разветвленной перфторсульфокислотой (табл. 3). Кроме того, низкая активность этих систем может быть связана со слабой протонирующей способностью кислот в растворе метилформиата.

Факт осуществления в мягких условиях изомеризации метилформиата - реакции, требующей разрыва связи  $\text{CH}_3\text{-O}$ , побудил нас исследовать карбонилирование  $\text{MeOAc}$  в присутствии системы 14/ $\text{BF}_3$ .

Наши опыты показали, что комплекс 14 в растворах, содержащих  $\text{BF}_3$ , катализирует карбонилирование метилацетата в уксусный ангидрид



при 20-25° и давлении  $\text{CO}$  0,1 МПа (табл. 4)

В реакцию, вероятно, вступает комплекс сложного эфира с трифторидом бора, в котором облегчены как гетеролиз связи  $\text{O-CH}_3$ , так и окислительное присоединение фрагментов  $\text{CH}_3\text{-OAc}$  к атомам переходного металла кластера. В последующих стадиях  $\text{CO}$ , видимо, координируется соседним атомом платины, и в результате внутримолекулярного внедрения  $\text{CO}$  по связи  $\text{Pt-C}$  возникает ацильный комплекс платины, превращающийся затем с образованием  $\text{Ac}_2\text{O}$ .

Табл. 4 Карбонилирование метилацетата

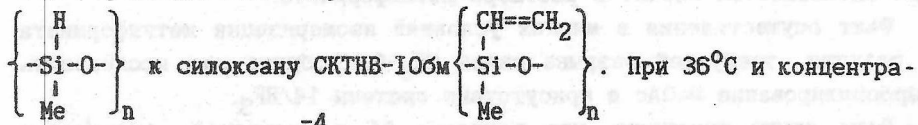
$[\text{PPh}_2\text{Pt}]_n$ , М	$\text{BF}_3$ , М	t, час.	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$ , моль/г.-ат. Pt
-	2,35	169	-
$2,6 \cdot 10^{-2}$	2,35	169	8,3
$2,6 \cdot 10^{-1}$	2,35	169	30

Известна способность  $\text{BF}_3$  дегидратировать АсОН с образованием уксусного ангидрида. Однако в сухом  $\text{MeOAc}$  отсутствует АсОН и возможность образования уксусного ангидрида по этому пути исключена. Действительно, в холостых опытах в отсутствие комплекса платины уксусный ангидрид не обнаружен.

В системе Pt-чернь/ $\text{BF}_3$  образования АсОН из Мф или уксусного ангидрида из  $\text{MeOAc}$  не наблюдалось. Таким образом, полиядерная природа  $[\text{PPh}_2\text{Pt}]_n$ , низкое окислительное состояние центрального атома в этом соединении и высокая донорная способность фосфидного лиганда, способствующие алкилированию атома платины метильной группой сложного

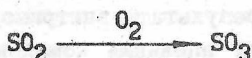
эфира, связанного в комплекс с кислотой Льюиса, определяют способность комплекса 14 катализировать изомеризацию МФ и карбонилирование  $\text{MeOAc}$ , в отличие от  $\text{Pt}(0)$ .

Помимо описанных выше реакций обнаружена также способность комплекса  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\text{OAc})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)_5$  катализировать реакции присоединения гидросилоксанов к винилсилоксанам. В его присутствии протекает реакция присоединения гидросилоксана XV-28



При  $36^\circ\text{C}$  и концентрации катализатора  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л процесс образования каучука заканчивается через 30-60 мин.

Кроме того, было обнаружено, что комплекс 5 может быть использован в качестве исходного соединения при приготовлении гетерогенного катализатора окисления диоксида серы при иммобилизации на оксидном носителе и последующей термической обработке. Таким образом были получены катализаторы, проявившие высокую активность в реакции окисления диоксида серы.



Способ приготовления катализатора защищен авторским свидетельством СССР.

#### Выводы

1. С целью синтеза координационных, в том числе полиядерных, соединений Pt и Pd с фосфорсодержащими лигандами разработаны методы получения двуядерных ацетатных комплексов Pt и Pd общей формулы  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\text{OAc})\text{G}]_m$ , где  $\text{G} = (\text{OAc})_2\text{PdC}_3\text{H}_5$ ,  $m=1$ ;  $\text{G} = \text{Cl}$ ,  $\text{OAc}$ ,  $(\text{OAc})_2\text{Ag}$ ,  $m=2$ ; систематически исследовано взаимодействие этих соединений с водородом и другими восстановителями, приводящее к образованию фосфидных полиядерных комплексов палладия и платины, проявляющих в мягких условиях каталитическую активность в реакциях изомеризации метилформиата и карбонилирования метилацетата. Синтезировано и охарактеризовано 15 новых комплексов, строение 4 из них установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

2. Обнаружено, что взаимодействие димерного комплекса  $\text{trans-}[\text{PPh}_3\text{PtCl}_2]_2$  и ацетата серебра (I) приводит к образованию четырехядерного соединения  $[\text{PtAg}(\text{OAc})_3(\text{PPh}_3)]_2$ , в котором атомы Pt и Ag связаны  $\mu^2$ - и  $\mu^3$  мостиковыми OAc лигандами, а расстояния Pt-Ag

(2,87 Å) несколько меньше суммы ван дер Ваальсовых радиусов.

3. Установлено, что в четырехъядерном соединении  $[(PPh_3)Pt(OAc)_3Ag]_2$  атом Ag легко замещается при действии  $(Et_3Bu)NCl$ ,  $PPh_3$ , и  $[π-C_3H_5PdCl]_2$  с образованием моно- или биядерных комплексов, в которых сохраняется фрагмент  $Pt(PPh_3)(OAc)_2$ . С использованием этой реакции синтезированы моноядерные  $(Et_3Bu)Ni(PPh_3)Pt(OAc)_3$  и  $(PPh_3)_2Pt(OAc)_2$  и биядерный комплекс  $π-C_3H_5Pd(OAc)_3Pt(PPh_3)$  соответственно.

4. Впервые осуществлена реакция, в которой соединения  $Re(III)$  типа  $Re_2(OAc)_2X_4 \cdot 2H_2O$  ( $X = Cl, Br$ ), выполняют по отношению к платина-серебряному комплексу  $[(PPh_3)Pt(OAc)_3Ag]_2$  функции одновременно донора галоида, удаляющего катион  $Ag^+$ , и Льюисовой кислоты, элиминирующей  $OAc^-$  из возникающего комплексного аниона  $(PPh_3)Pt(OAc)_3^-$ . С использованием этой реакции впервые получен димерный комплекс  $[(Ph_3P)Pt(OAc)_2]_2$ .

5. Установлено, что при восстановлении фосфиноацетатных комплексов платины (II)  $[(Ph_3P)Pt(OAc)G]_n$  водородом или муравьиной кислотой в мягких условиях, а также  $[(Ph_3P)PtCl]_2$  амальгамой натрия происходит разрыв связи P-C в координированной молекуле  $PPh_3$  с образованием бензола и дифенилфосфидных комплексов платины (I)  $[Ph_2PPt]_n$ , где  $n=8-10$ .

6. Обнаружено, что полиядерный фосфидный комплекс состава  $[PPh_2Pt]_n$  ( $n=8-10$ ), полученный восстановлением  $[Pt(OAc)_2(PPh_3)]_2$  муравьиной кислотой, катализирует изомеризацию метилформиата в уксусную кислоту и карбонилирование метилацетата в уксусный ангидрид в присутствии апротонных и протонных кислот ( $BF_3$ ,  $SbF_5$ ,  $CF_3COOH$ ,  $C_2H_5OCF(CF_3)CF_2OC_2F_4SO_3H$ ) в мягких условиях (20-25°, 0,1 МПа).

7. Обнаружена необычная реакция окисления атома фосфора координированного  $PPh_3$  карбоксилатным лигандом при восстановлении димерного комплекса  $[(Ph_3P)Pd(OAc)_2]_2$  муравьиной кислотой, в результате которой получен комплекс  $[Pd(μ-O_2PPh_2)(C_6H_5)(PPh_3)]_2$ , в котором по данным РСА дифенилфосфинатные ионы играют роль мостиковых лигандов.

9. Предложен новый гетерогенный катализатор окисления  $SO_2$  в  $SO_3$ , активная фаза которого приготовлена на основе димерного платина-палладиевого комплекса  $π-C_3H_5Pd(OAc)_3Pt(PPh_3)$ .

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

И. Козицына Н. Ю., Дикарева Л. М., Андрианов В. И., Зиченко С. В.,

Хуторянский В. А., Шмидт Ф. К., Порай-Кошиц М. А., Моисеев И. И. Синтез и строение платина-палладиевого комплекса

$[\pi^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_2\text{PtPPh}_3(\text{OAc})]_2$ . // Изв. АН СССР Сер. хим., -1988, -N8, -С.1894-1897.

2. Тошинский В. И., Боровая В. А., Моисеев И. И., Стромнова Т. А., Рудый Р. И., Козицына Н. Ю., Кузнецова О. Н. Способ приготовления катализатора для окисления диоксида серы // Авторское свидетельство N 1383569 - .

3. Козицына Н. Ю., Суражская М. Д., Ларина Т. Б., Козьмин П. А., Котельникова А. С., Моисеев И. И. Комплексы Re(III) в синтезе ацетатных комплексов платины и строение  $[\text{PPh}_3\text{Pt}(\text{OAc})_2]_2$ . // Изв. АН СССР Сер. хим., -1989, -N8, -С.1894-1899.

4. Козицына Н. Ю., Моисеев И. И. Синтез фосfidных комплексов платины и их каталитическая активность в изомеризации метилформиата и карбонилировании метилацетата. // XVII Чугаевское совещание по химии комплексных соединений, -Минск, - 1990, -ч. I, -С. 50.

5. Козицына Н. Ю., Моисеев И. И. Изомеризация метилформиата и карбонилирование метилацетата в системе  $\text{RCOOR} - [\text{PPh}_2\text{Pt}]_n - \text{BF}_3$ . // Кинетика и катализ, -1990, -т. 31, -вып. I, -С. 251.

6. Козицына Н. Ю., Моисеев И. И. Изомеризация и карбонилирование сложных эфиров, катализируемые фосfidными комплексами платины в присутствии кислот Льюиса. // Кинетика и катализ, -1991, -т. 32, -С. 975-989.

7. Козицына Н. Ю., Эллерн А. М., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Моисеев И. И. Необычное окисление координированного фосфинового лиганда. Синтез и строение  $[\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ . // Тез. докл. на V Всесоюзной Конференции по металлоорганической химии, -Рига, - 1991, - С. 338.

8. Kozitsyna N. Yu., Ellern A. M., Antipin M. Yu., Struchkov Yu. T., Moiseev I. I. Unexpected oxidation of coordinated phosphine ligand. Synthesis and molecular structure of  $[\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ . // Mendeleev communications, -1991, -N3, P. 92-94.

9. Kozitsyna N. Yu., Ellern A. M., Struchkov Yu. T., Moiseev I. I. Synthesis and molecular structure of the tetranuclear complex  $[(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\mu_2\text{-OAc})_2(\mu_3\text{-OAc})\text{Ag}]_2$ . // Mendeleev communications, -1992, -N3, -P. 100-102.

10. Moiseev I. I., Kozitsyna N. Yu., Kochubey D. I., Zamaraev K. I. Platinum clusters with phosphide ligands: synthesis and characterization. // Abstr. of Lect. of Material Research Society,



Spring'92 Meeting, San Francisco, - 1992, -v.272, -P. 332.

II. Moiseev I.I., Vargaftik M.N., Stolarov I.P., Kozitsyna N.Yu., Stromnova T.A., Busygina I.N., Tihonova N.Yu. Organic reactions catalyzed with palladium clusters. // Abstr. of Lect. of Intern. Seminar on organic chemistry on metal clusters and surfaces, 1992, S.Vittoria d'Alba, p.65-66.

I2. Moiseev I.I., Stromnova T.A., Busygina I.N., Tihonova N.Yu., Kozitsyna N.Yu., Ellern A.M., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. Oxidation of bridging groups by carboxylate coordinated ligands in palladium clusters. // J.Clust.Sci. - 1992, -v.3, -N4, - P.411-421.

I3. Moiseev I.I., Kozitsyna N.Yu., Kochubey D.I., Kolomijchuk V.N., Zamaraev K.I. Synthesis and characterization of platinum and palladium clusters with phosphide ligands. // J.Organometallic Chemistry, -1993, -v.451, -P.231-241.

Автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (проект N 93-03-4415) за поддержку работы.

