

УДК 546.98.11.131 : 542.942.21

КОМПЛЕКСЫ Pd(I) В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ И КАТАЛИЗЕ

Темкин О. Н., Брук Л. Г.

Рассмотрено состояние быстро развивающегося направления координационной химии платиновых металлов — химии комплексных соединений Pd(I). Приведены основные свойства, химические реакции и методы синтеза комплексов палладия (I). Обсуждается роль соединений Pd(I) в механизме каталитических и стехиометрических реакций.

Библиография — 163 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	206
II. Строение и физические свойства комплексов Pd(I)	206
III. Методы синтеза и реакции	220
IV. Роль соединений Pd(I) в стехиометрических и каталитических реакциях	232

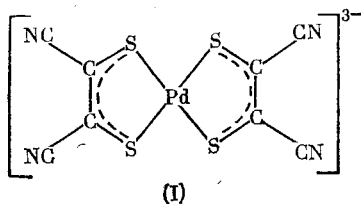
I. ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов с электронной конфигурацией d^9 известны для металлов, расположенных в конце переходных серий периодической системы. До недавнего времени семейство этих соединений было ограничено главным образом комплексами Cu(II) и Co(0) [1]. Хотя первые представители координационных соединений триады никеля в степени окисления I известны довольно давно (Ni(I)—1913 г. [2], Pd(I)—1942 г. [3]), отношение к ранним работам, касающимся комплексов Pd(I), было весьма скептическим. Например, в монографии Коттона и Уилкинсона [1] (1965 г.) нет даже упоминаний о Pd(I), а в книге Ливингстона ([4] 1973 г.) описаны три комплекса и отмечается, что «существование одновалентного палладия до сих пор нельзя считать доказанным». Только в монографии Мэйтлиса ([5] 1971 г.) приведена полная информация обо всех немногих известных к тому времени соединениях формально одновалентного палладия.

За последние 10 лет появилось большое число исследований, посвященных Ni(I), Pd(I), Pt(I), подверглись пересмотру ранние работы и стало возможным говорить о новом семействе комплексов формально одновалентных Ni, Pd и Pt. Интерес к этим соединениям в значительной мере стимулировался исследованиями в области металлокомплексного катализа и в химии кластерных соединений. Оказалось, что комплексы триады никеля вида M(I) содержат разнообразные σ - и π -лиганды и имеют ряд редко встречающихся структурных особенностей. Настоящий обзор посвящен соединениям палладия (I), строение и реакционная способность которых исследованы наиболее полно.

II. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Pd(I)

К началу 1981 г. синтезировано более 140 комплексов Pd(I) с различными σ - и π -лигандами. В подавляющем большинстве комплексы Pd(I) димерны вследствие образования связей Pd—Pd и диамагнитны в отличие от многочисленных мономерных парамагнитных комплексов Ni(I) [6, 7]. Известен лишь один мономерный парамагнитный комплекс Pd(I) (и Pt(I)) с тиоленовым хелатным лигандом (I) [8].



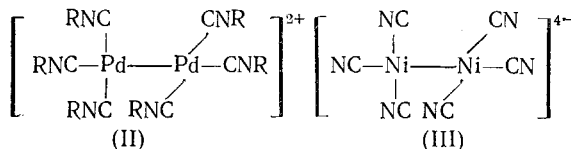
Кроме того, образование парамагнитных ионов Pd^+ зафиксировано методом ЭПР на цеолите PdY в различных условиях [9, 10]. Наиболее изученную часть кластерных комплексов палладия составляют димеры с фрагментом Pd_2^{2+} , хотя уже известны комплексы, содержащие следующие каркасы из атомов палладия: Pd_2^{2+} , Pd_3^{2+} [11, 12], Pd_3^{4+} [13—15], Pd_4^0 [16], Pd_4^{4+} [17—21], Pd_5^{4+} [22], Pd_{10}^0 [23], Pd_{10}^{8+} [24], Pd_{12}^0 [25].

Формальная степень окисления атома металла в комплексном соединении (согласно [26]) определяется как величина заряда, который остается на группе атомов металла после удаления лигандов, отнесенная к числу атомов металла. Принимается, что у уходящих лигандов-атомов или групп атомов (H^- , Cl^- , O^{2-} , OH^- , NH_2^- , PR_2^- , SnCl_3^- , CH_3^-) электронная оболочка атома, связанного с металлом, соответствует оболочке ближайшего атома инертного газа, лиганды-молекулы удаляются в виде нейтральных молекул (CO , NO , N_2 , CO_2 , C_2H_2 , C_4H_4). Что касается некоторых π -связанных органических групп (C_3H_5 , C_5H_5), то их считают анионами, как и σ -связанные группы (C_3H_5^- , C_5H_5^-). С этих позиций степень окисления палладия в соединениях $\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}$, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdCl}$ равна 2, а в соединениях $\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd}_2\text{Cl}$, $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd}_2\text{C}_3\text{H}_5$ она равна 1. В связи с изложенным к комплексам формально одновалентного палладия (степень окисления 1) относятся соединения, содержащие Pd^+ , Pd_2^{2+} и Pd_4^{4+} . Эти комплексы и будут рассмотрены в данном обзоре.

1. Комплексы Pd(I) с σ -лигандами

В данном разделе рассматриваются комплексы палладия (I) с такими лигандами, которые предоставляют металлу неподеленные σ - (или π -) пары электронов и связаны с металлом одним центром (атомом) ¹.

Комплексы Pd(I) с изонитрилами (табл. 1) являются наиболее устойчивыми среди соединений Pd(I) с σ -лигандами. Это обстоятельство, а также возможность вырастить их монокристаллы, позволили в 1974 г. провести первое рентгеноструктурное исследование комплекса Pd(I) с σ -лигандом $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [27, 28]. Особенностью структуры комплексов $\text{Pd}_2(\text{RNC})_6^{2+}$ (II) так же, как и аналогичного Ni(I) -комплекса $\text{Ni}_2(\text{CN})_6^{4-}$ (III) [29], является плоскоквадратное окружение атома металла.



Такое строение, по-видимому, характерно для всех димерных комплексов Pd(I) с σ -лигандами.

Характерной чертой комплексов с изонитрилами является отсутствие мостиковых лигандов, что наряду с диамагнитностью и малым расстоянием Pd—Pd (2,53 Å) позволяет с определенностью говорить о наличии

¹ Такие лиганды, в противоположность π -лигандам, образующим π -комплексы, целесообразно называть σ -лигандами независимо от преимущественного направления переноса электронов в связи M—L и от ее кратности. Лиганды, имеющие кроме неподеленных σ -пар электронов π -пары электронов, могут естественно координироваться как π -лиганды или как σ - и π -лиганды одновременно (RCN , RNC , N_2 , CO , CS_2).

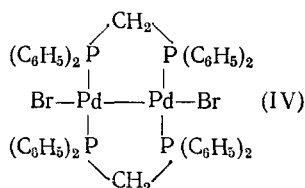
Комплексы Pd(I) с изонитрильными лигандами

Комплекс	X	L	L'	Ссылки
$[PdXL_2]_2$	Cl, Br, I	<i>трет</i> -C ₄ H ₉ NC	—	[30, 31]
$[PdXL_2]_2$	I	CH ₃ NC, C ₆ H ₅ NC	—	[31]
$[PdXL_2]_2$	SCN	CH ₃ NC	—	[31]
$[PdXL_2]_n$	Cl, Br	CH ₃ NC	—	[32]
$[PdXL'L']_2$	I	<i>трет</i> -C ₄ H ₉ NC	P(C ₆ H ₅) ₃	[30]
$[Pd_2L_6]X_2$	PF ₆ , Cl	CH ₃ NC	—	[27, 28]
$[Pd_2L_6]X_2$	Br	<i>трет</i> -C ₄ H ₉ NC	—	[32, 33]
$[Pd_2L_6]X_2$	Br	C ₆ H ₅ NC	—	[32, 33]
$[Pd_2L_5L'](PF_6)_2$	—	CH ₃ NC	P(C ₆ H ₅) ₃	[33]
$[Pd_2L_4L_2'](PF_6)_2$	—	CH ₃ NC	P(C ₆ H ₅) ₃	[33]
$[PdPtL_6](PF_6)_2$	—	CH ₃ NC	—	[33, 34]
$[PdPtL_5L'](PF_6)_2$	—	CH ₃ NC	P(C ₆ H ₅) ₃	[31, 33]
$[PdPtL_4L_2'](PF_6)_2$	—	CH ₃ NC	P(C ₆ H ₅) ₂	[31, 33]
$[Pd_2L_2L_2'](PF_6)_2$	—	CH ₃ NC	(C ₆ H ₅) ₂ P(CH ₂) _n P(C ₆ H ₅) ₂ ; <i>n</i> = 2÷4	*
$[Pd_2L_2L_2'](PF_6)_2$	—	CH ₃ NC	(C ₆ H ₅) ₂ PCH=CHP(C ₆ H ₅) ₂	*

* Lindsay C. H., Benner L. S., Balch A. L. *Inorg. Chem.*, 1980, v. 19, p. 3503.

связи металл — металл. Таким образом, в комплексах реализуется dsp^2 -гибридизация, и четвертое координационное место у каждого из атомов палладия занимает соседний атом палладия. Угол между плоскостями, в которых лежат группы PdL_3 , в случае $L=CH_3NC$ составляет $86,2^\circ$ [27, 28].

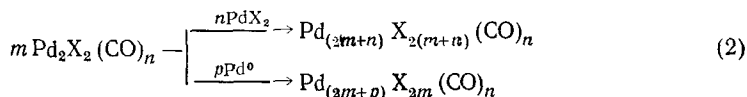
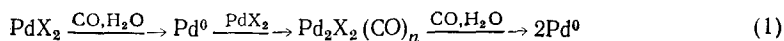
Некоторые бидентатные σ -лиганды² (CH_3COO^- , $CH_2[As(C_6H_5)_2]_2$, $CH_2[P(C_6H_5)_2]_2$) являются мостиковыми лигандами в комплексах со связями Pd—Pd (табл. 2). В случае мостикового фосфина угол между плоскостями групп PdL_3 составляет 39° ($38,5^\circ$ в платиновом аналоге). Однако почти плоскостная координация вокруг каждого атома палладия сохраняется [49]. Расстояние Pd—Pd в комплексе $Pd_2Br_2dpm_2$ (IV) равно 2,699 Å [49].



Остановимся подробнее на карбонильных комплексах Pd(I) [52]. За время, прошедшее после опубликования первой работы [53], в близких условиях получен из CO и PdX_2 большой набор карбонилгалогенидных комплексов палладия со средней степенью окисления от +0,5 до +2, которая рассчитывалась по результатам определения содержания элементов [35—41, 53—57]. По мнению большинства авторов, эти соединения являются координационными полимерами вида $Pd_m(CO)_iX_n$. Синтезированные разными исследователями нерастворимые полимерные комплексы имели близкие спектральные характеристики, но существенно различались по составу. Авторы работ [38, 39] установили, что состав и свойства координационных полимеров в значительной степени определяются количеством воды в реакционной среде при их синтезе. Влияние концентрации воды на состав комплексов и соответственно на среднюю степень окисления палладия связано, по-видимому, с участием воды в стадиях восстановления палладия (II) и палладия (I) до палладия (0) по реакции (1). Взаимодействие карбонильных комплексов палладия (I) с PdX_2 и Pd(0), соотношение которых в реакционной си-

² В дальнейшем $CH_2[As(C_6H_5)_2]_2$ обозначен *dam*, а $CH_2[P(C_6H_5)_2]_2$ обозначен *dpm*.

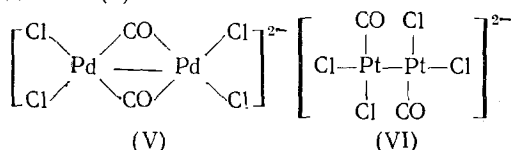
стеме зависит от количества воды, протекает по схеме (2) и приводит к координационным полимерам с различной средней степенью окисления палладия:



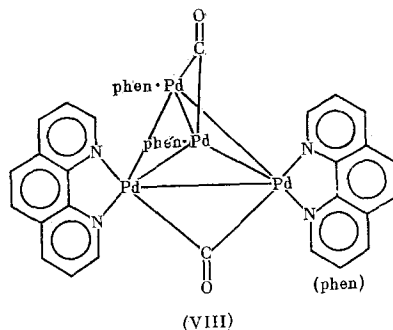
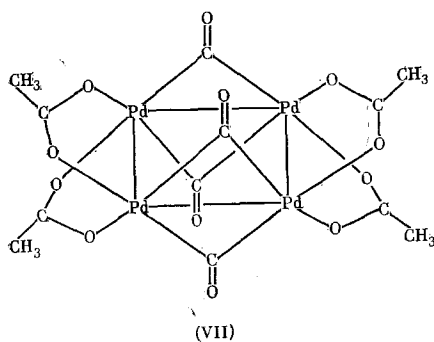
При соблюдении определенных условий удается получить полимерные комплексы состава $(\text{PdCOX})_n$ (табл. 2, № 1—9).

Наряду с этими соединениями синтезировано большое число димерных диамагнитных соединений, первые представители которых были получены еще в 1942 г. [3] (табл. 2, № 31—33).

Подробное исследование строения карбонилгалогенидов палладия методами ИК- и КР-спектроскопии позволило внести некоторую ясность в долго обсуждавшийся вопрос о том, что является мостиками в карбонилгалогенидных комплексах $\text{Pd}(\text{I})$ — галогенид или окись углерода [41]. По мнению авторов [41], в димерных карбонилгалогенидах палладия $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{X}_4]^{2-}$ мостиками являются карбонильные группы (V), а полимерные комплексы состоят из димеров, соединенных галогенидными мостиками. Интересно отметить, что димерные карбонилгалогенидные комплексы платины (I) имеют, в отличие от аналогичных комплексов палладия (I), немостиковую структуру [58, 59] (VI), характерную для изоцианидов $\text{Pd}(\text{I})$.



Первый карбонилацетатный кластер $\text{Pd}(\text{I})$ вида $[\text{Pd}(\text{CO}) \cdot (\text{OOCCH}_3)]_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ получен в работах [17—19] (табл. 2, № 10 и 14). Кристалл этого соединения построен из плоских четырехъядерных комплексов (VII) и димеров уксусной кислоты, находящихся в центрах симметрии. Комплекс (VII) содержит два димерных комплекса $\text{Pd}_2(\text{CO})_2^{2+}$ со связями $\text{Pd}-\text{Pd}$ ($l=2,663 \text{ \AA}$) и карбонильными мостиками, связанных между собой четырьмя ацетатными группами [42]. Авторы работ [19, 42] провели первое рентгеноструктурное исследование карбонильных комплексов $\text{Pd}(\text{I})$. Эти же авторы получили четырехъядерный кластер (табл. 2, № 17) с тетраэдрическим каркасом Pd_4^{4+} [20, 21]. Рентгеноструктурный анализ комплекса $\text{Pd}_4(\text{CO})_2(\text{phen})_4 \cdot (\text{OOCCH}_3)_4$ (VIII) показал, что все четыре атома палладия эквивалентны и образуют почти правильный тетраэдр. Две связи $\text{Pd}-\text{Pd}$, имеющие карбонильные мостики (угол $\text{Pd}-\text{C}-\text{Pd}$ равен 105°) несколько длиннее ($l_{\text{Pd}-\text{Pd}}=2,890 \text{ \AA}$), чем четыре, не имеющие мостиков связи $\text{Pd}-\text{Pd}$ ($2,718 \text{ \AA}$). орто-Фенантролин выступает в качестве бидентатного концевой лиганда; ацетатные ионы находятся во внешней сфере комплекса [20, 21].



Комплексы Pd(I) с CO и другими σ -лигандами

210

№ п/п	Комплекс	X,	L',	M+	ν_{CO} , NO см^{-1}	Ссылки
			$[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]_n$			
1	Тускло-желтый	Cl	—	—	2003, 1972, 1942	[35]
2	Желто-зеленый или красно-фиолетовый	Cl	—	—	1975, 1925, 1892	[36]
3	Желто-зеленый	Cl	—	—	1978, 1940	[37]
4	Желтый, фиолетовый	Cl	—	—	1985, 1975, 1960, 1940	[38]
5	Желто-коричневый	Cl	—	—	1977	40]
6	Желто-зеленый	Cl	—	—	2023, 2002, 1978, 1951, 1936	[41]
7	—	Br	—	—	1960, 1930	[38, 39]
8	Ярко-зеленый	Br	—	—	1953	[40]
9	Желтый	Br	—	—	2008, 1996, 1987, 1953, 1938, 1922	[41]
10	$n=4$	CH_3COO	—	—	1975, 1940	[17—19]
11	$n=4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$	—	—	1968, 1935	[19]
			$[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]_n\text{L}_m$			
12	Желтый; $n=6, m=2$	Cl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	—	1979, 1954c, 1948c, 1917	[41]
13	Коричневый; $n=2, m=2$	Cl	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	1963, 1918, 1890, 1961, 1816	[41]
14	Желтый; $n=4, m=2$	CH_3COO	CH_3COOH	—	1975, 1934	[17—19, 42]
15	$n=4, m=2$	CD_3COO	CD_3COOD	—	1965, 1931	[17—19]
16	$n=4, m=2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	—	1980, 1958	[17—19]
17	Черный; $n=4$	CH_3COO	$\text{Pd}_4(\text{CO})_2\text{L}_n\text{X}_4$	—	1800	[20, 21, 43]
	»	Cl, CCl_3COO	phen	—	—	[44]
	»	CF_3COO , CNS	phen	—	—	[44]
18	Коричневый; $n=2$	CH_3COO	dipy	—	1800	[44]
19	Коричневый		$[(\text{PdXL})_2\text{CO}]_n$			
20	Коричневый	Cl	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	1892, 1962	[45, 46]
20a	Темно-вишневый	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	1890, 1860	[45, 46]
21	Коричневый	I	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	1902, 1862	[45, 46]
22	Красный	Cl	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2$	—	1889, 1859	[45, 46]
		Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2$	—	1891, 1864	[45, 46]
23	Темно-красный	Cl	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$	—	1898, 1867	[45, 46]
24	Ярко-красный	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$	—	1893, 1865	[45, 46]
25	Светло-коричневый	Cl	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$	—	1893, 1859	[45, 46]
26	Красно-бурый	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$	—	1896, 1861	[45, 46]

27	Коричневый	Cl	$P(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)$	—	1892, 1860	[45, 46]
28	Красно-коричневый	Br	$P(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)$	—	1890, 1861	[45, 46]
29	Коричневый	Cl	$P(C_6H_5)_2(C_6H_4CH_3)$	—	1890, 1860	[45, 46]
30	Красно-бурый	Br	$P(C_6H_5)_2(C_6H_4CH_3)$ $[Pd_2(CO)_2X_4]M_2$	—	1898, 1870	[45, 46]
31	Зеленовато-желтый	Cl	—	NH_4	—	[3]
32	Ярко-желтый	Cl	—	$Pt(NH_3)_4^{2+}$	—	[3]
33	Желтый	Cl	—	$(CH_2NH_3)_2^{2+}$	—	[3]
34	Желто-палевый	Cl	—	Cs	1915	[40]
35	Зеленый	Cl	—	Rb	—	[40]
36	Зеленовато-желтый	Cl	—	$(\eta-C_3H_7)_4N$	1962, 1973, 1905—1922	[41]
37	Желтый	Cl	—	$(\eta-C_4H_9)_4N$	1960—1966, 1898—1907	[41]
38	Коричневый	Br	—	Cs	1947, 1893, 1869	[40]
39	Оранжевый	Br	—	$(\eta-C_3H_7)_4N$	1958—1966, 1903—1905	[41]
40	Желто-оранжевый	Br	—	$(\eta-C_4H_9)_4N$	—	[41]
41	$[Pd_4Cl_6(CO)_4][\eta-C_3H_7)_4N]_2$	—	—	—	1964, 1918, 1906	[41]
42	Темно-коричневый	—	$[Pd(NO)Cl]_n$	—	1764, 1712	[47]
43	Светло-коричневый	—	—	—	1750, 1720	[48]
44	Светло-зеленый; $[Pd(NO)Cl]PdCl_2$	—	—	—	1672	[48]
45	Черный; $(PdCl)_2NO$	—	—	—	1665	[48]
46	—	Cl, Br	$Pd_2(L-L)_2X_2$	—	—	[40]
47	—	Cl, Br	dam	—	—	[49]
48	—	I	dpm	—	—	[30]
48a	—	PF ₆	dpe	—	—	*
			tpde	—	—	
49	Коричневый; $n=1$	CH ₃ COO	$Pd_2L_nX_2$	—	—	[44]
50	$n=2$	CH ₃ COO	dipy	—	—	[50]
51	Желто-зеленый; $n=2$	SCN	$P(C_6H_5)_3$	—	—	[45]
			$P(C_6H_5)_3$	—	—	
52	Черный	—	$Pd_2I_4M_2 \cdot 2H_2O$	Li	—	[51]
53	Черный	—	—	Cs	—	[51]

Обозначение: phen—о-фенантролин, dipy— α, α' -дипиридил, dpe—бис (дифенилфосфино)этан, tpde—трифосфин $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$.

* Lindsay C. H., Benner L. S., Balch A. L. Inorg. Chem., 1980, v, 19, p. 3503.

Таблица 3

Влияние степени окисления металла и характера координации
оксида углерода на ν_{CO}

Металл (степень окисления)	Комплекс	ν_{CO} , см ⁻¹	Ссылки
Pt(II)	PtCl ₃ (CO) ⁻	2098	[61]
Pt(I)	Pt ₂ (CO) ₂ Cl ₄ ²⁻	2047, 2027	[58]
Pt(0)	[Pt(CO) ₂] _n	2068	[58]
Pd(II)	PdCl ₃ (CO) ⁻	2132	[61]
Pd(I)	Pd ₂ (CO) ₂ Cl ₄ ²⁻	1922, 1973	[41]
Pd(0)	Pd(CO) ₄	2060	[62]

Раствор карбонилгалогенидных комплексов Pd(I) в концентрированной соляной кислоте, полученный по описанной в работах [40, 41] методике, был использован в [45, 46] для синтеза комплексов [(PdLX)₂CO] (табл. 2, № 19—30). Соединения [(PdLX)₂CO], высушенные в атмосфере аргона, вполне стабильны, однако в растворителях (бензоле, ацетоне, этаноле) медленно диспропорционируют (наблюдается образование металлического палладия в коллоидном состоянии). Эти комплексы содержат только одну карбонильную группу на два атома палладия, имеют большой дипольный момент ($\mu=7\div9$ Д) и пониженные частоты валентных колебаний карбонила (ν_{CO}) (табл. 2). Кроме того, в их спектрах ЯМР ³¹P имеются две полосы с химическими сдвигами $\delta_1 = -(22\div24)$ и $\delta_2 = -(19\div21)$ м. д., что, по-видимому, свидетельствует о различном характере координации двух фосфиновых лигандов [46].

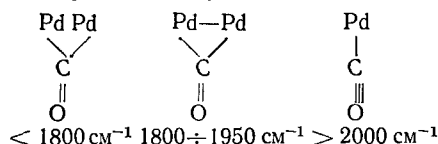
В заключение кратко остановимся на возможности использования параметров ИК-спектров, в частности значений ν_{CO} , для анализа строения комплекса и определения степени окисления металла. Как известно, интервал изменения ν_{CO} в комплексах палладия и платины весьма велик и достигает ~ 500 см⁻¹ [60, 61]. Основными факторами, влияющими на ν_{CO} , являются: а) характер координации СО-группы (концевая, мостиковая), б) тип мостика, в) степень окисления металла (металлов) и г) природа других лигандов. Влияние степени окисления платины и палладия на ν_{CO} можно проследить на следующих примерах. Изменение частоты валентных колебаний концевой СО-группы ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) при переходе от Pt(II) к Pt(0) составляет ~ 30 см⁻¹, а от Pt(II) к Pt(I) — $52\div71$ см⁻¹ (табл. 3). Аналогично, в случае перехода Pd(II)→Pd(0) значение $\Delta\nu_{\text{CO}}$ невелико (~ 70 см⁻¹). Изменение типа координации (переход от концевой СО-группы к мостиковой) приводит к значительноному уменьшению ν_{CO} . Так, ν_{CO} в димере [Pd₂(CO)₂Cl₄]²⁻ понижена по сравнению с ν_{CO} в [PdCl₃CO]⁻ на $210\text{—}160$ см⁻¹, в то время как уменьшение ν_{CO} вследствие изменения степени окисления палладия (Pd(II)→Pd(I)) не должно заметно превышать 70 см⁻¹. Значения частоты колебаний СО-группы, координированной в виде мостика по связи Pd—Pd в комплексах Pd(I), находятся в интервале $1800\text{—}1980$ см⁻¹ [16—21, 23, 41]. Такой широкий интервал значений ν_{CO} связан, по-видимому, не столько с влиянием других лигандов, сколько с количеством групп СО (сильных π-акцепторов), координированных группой Pd₂, и с характеристиками фрагмента Pd₂CO (величина угла Pd—C—Pd, длина связи Pd—Pd). Так, для комплексов [Pd(CO)(OOCCH₃)₄]₄, [Pd(CO)Cl]_n, [Pd₂(CO)₂Cl₄]²⁻ значение ν_{CO} находится в интервале $1900\text{—}1980$ см⁻¹, а для комплексов (PdLX)₂CO или [Pd₄(CO)₂Phen₄]⁴⁺ — в интервале $1800\text{—}1890$ см⁻¹. В этом же интервале лежат частоты колебаний СО-групп, координированных в виде мостиков в кластерах Pd(0) [16, 23]. Несомненно наличие корреляционной зависимости между ν_{CO} и характеристиками фрагмента Pd₂CO — величиной угла Pd—C—Pd и длиной связи Pd—Pd (табл. 4). В предельном случае (табл. 4, № 5) происходит внедрение СО по связи Pd—Pd, угол Pd—C—Pd составляет $\sim 120^\circ$ и значение ν_{CO}

Взаимосвязь значений ν_{CO} и характеристик фрагмента Pd_2CO

№ п/п	Комплекс	ν_{CO} , см^{-1}	$l_{\text{Pd-Pd}}$, Å	$\alpha_{\text{Pd-C-Pd}}$, °	$l_{\text{Pd-C}}$, Å	Ссылки
1	$[\text{Pd}(\text{CO})\text{CH}_3\text{COO}]_4$	1940, 1975	2,663	84,5	1,99	[18, 19, 42]
2	$\text{Pd}_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3]_4(\text{CO})_4$	1840, 1820	2,75	82,5	2,085	[16]
3	$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{H-C}_6\text{H}_9)_3]_6$	1800, 1853, 1890	2,70; 2,82	83	2,05	[23]
4	$[\text{Pd}_4(\text{CO})_2\text{phen}_4]^{4+}$	1800	2,890	105	—	[20, 21]
5	$[\text{Pd}(\text{dam})\text{Cl}]_2\text{CO} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{14}$	1720	3,274	119	1,9	[63]

соответствует обычным величинам, характерным для карбонильной группы органических соединений (см. стр. 229).

Таким образом, для предварительной оценки характера координации СО-группы в соединениях палладия по данным ИК-спектроскопии можно пользоваться следующими пределами значений ν_{CO} :



Комплексы $\text{Pd}(\text{I})$ с концевыми СО-группами и $\text{Pd}(\text{II})$ с СО-группами, координированными в виде мостиков, пока не известны, однако значения ν_{CO} в таких соединениях должны, по-видимому, находиться в указанных пределах.

Из комплекса $\text{H}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$, полученного по методике [40, 41], синтезирован первый бинарный галогенидный комплекс $\text{Pd}(\text{I})$ вида $\text{M}_2\text{Pd}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Cs}$ [51]. Эти соединения диамагнитны и, по-видимому, представляют собой координационные полимеры, поскольку растворяются в спиртах, ацетоне, диметилформамиде, тетрагидрофуране только в присутствии избытка иона I^- . При многократной обработке комплекса $\text{Li}_2\text{Pd}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ деаэрированной концентрированной соляной кислотой в инертной атмосфере получается соединение, элементный анализ которого приводит к формуле $(\text{PdI} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$.

Комплекс $(\text{LPdOOCCH}_3)_2$ получен [50] при изучении механизма формирования активных форм катализаторов гидрогенизации в системе

Таблица 5

Термическая устойчивость комплексов $\text{Pd}(\text{I})$

№ п/п	Комплекс	Т, разл., °С	Ссылки
1	$[\text{PdCl}(\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	150	[30]
2	$[\text{PdCl}(\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	155	[30]
3	$[\text{PdIdpe}]_2$	300	[30]
4	$[\text{Pd}_2(\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{NC})_6]_2(\text{PF}_6)_2$	140	[32]
5	$[(\text{H-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$	155	[41]
6	$[(\text{H-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{CO})_2]$	145	[41]
7	$[\text{PdCl}(\text{CO})\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	110	[41]
8a	$[\text{Pd}(\text{CO})\text{Br}]_n$	120	[40]
8б	$[\text{Pd}(\text{CO})\text{Br}]_n$	145	[41]
9a	$[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$	60	[40]
9б	$[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$	180	[37]
10	$\text{Li}_2\text{Pd}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	320	[51]
11	$[\text{PdP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{CO}$	76; 110	[46, 66]
12	$[\text{PdP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}]_2\text{CO}$	130; 130	[46, 66]
13	$[\text{PdP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CO}$	136; 140	[46, 66]
14	$[\text{PdP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{CO}$	79; 130	[46, 66]
15	$[\text{PdP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})\text{Cl}]_2\text{CO}$	40; 160	[46, 66]
16	$[\text{PdP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{Cl}]_2\text{CO}$	60; 110	[46, 66]
17	$[\text{PdP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2\text{CO}$	78; 135	[46, 66]

Примечание. Для соединений № 11—17 первой указана температура изомеризации; вторая цифра — температура, при которой начинается отщепление СО-групп.

$\text{L}_2\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2\text{—H}_2$. Близкий по составу комплекс $[\text{Si}]\text{—P}_2\text{—Pd}_2(\text{OOCCH}_3)_2$ синтезирован при восстановлении ацетата палладия, иммобилизованного на фосфинированной поверхности силикагеля [64].

Первый нитрозильный комплекс $\text{Pd}(\text{I})$ синтезирован в 1960 г. [47]. Позднее было описано еще несколько нитрозильных комплексов, предположительно $\text{Pd}(\text{I})$ (табл. 2, № 43—45), строение которых не установлено [48, 65]. Предполагается, что они являются координационными полимерами со связями Pd—Pd аналогично комплексам $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$.

В ряде работ отмечается сравнительно высокая термическая устойчивость комплексов $\text{Pd}(\text{I})$ (табл. 5). Часть данных по термической устойчивости соединений $\text{Pd}(\text{I})$ (табл. 5, № 1—9а) получена в результате визуальных наблюдений и носит приближенный характер. Устойчивость комплексов $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ (табл. 5, № 9б), $\text{Li}_2\text{Pd}_2\text{I}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{PdLX})_2\text{CO}$ исследована методом термографии. Деструкции комплекса $\text{Li}_2\text{Pd}_2\text{I}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ предшествует отщепление воды ($120\text{—}320^\circ\text{C}$), затем выделяется I_2 (1 моль на моль исходного соединения в интервале температур $320\text{—}600^\circ\text{C}$) [51]. Первой стадией термических превращений комплексов $(\text{PdLX})_2\text{CO}$ является изомеризация, при повышении температуры отщепляется окись углерода. При $300\text{—}400^\circ$ происходит окончательное разложение этих соединений [46, 66]. Приведенные данные свидетельствуют о возможности существования соединений $\text{Pd}(\text{I})$ в сравнительно жестких условиях.

2. Комплексы $\text{Pd}(\text{I})$ с π -лигандами

Первый π -комплекс $\text{Pd}(\text{I})$ синтезирован в 1965 г. [67] по методу Фишера ($\text{PdCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{Al} + \text{C}_6\text{H}_6$) (табл. 6, № 1). В результате рент-

Таблица 6

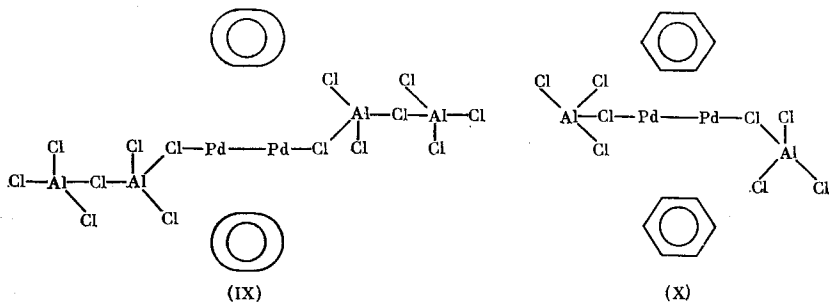
π -Комплексы $\text{Pd}(\text{I})$

№ п/п	Комплекс	Характеристика	Ссылки
1	$\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$	$l_{\text{Pd—Pd}} = 2,57 \text{ \AA}$ темно-коричневый	[67]
2	$\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{AlCl}_4)_2$	$l_{\text{Pd—Pd}} = 2,57 \text{ \AA}$ темно-коричневый	[68]
3	$\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2(\text{AlCl}_4)_2$	—	[69]
4	$\text{Pd}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]_2(\text{AlCl}_4)_2$	—	[69]
5	$\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	красно-фиолетовый	[70]
6	$\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{HSO}_4)_2$	—	[71, 72]
7	$\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 1/2\text{Sol}^*$	красный	[73]
8	$\text{Pd}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Q}^{**} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	[74]

* $\text{Sol} = \text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$

** Q — п-бензохинон.

геноструктурного исследования [67, 68] установлено, что комплексы № 1 и № 2 содержат фрагмент Pd—Pd (см. структуры (IX), (X)).



Оба соединения — центральносимметричные молекулы, содержащие бензольные кольца с практически одинаковыми длинами связей C—C . Ком-

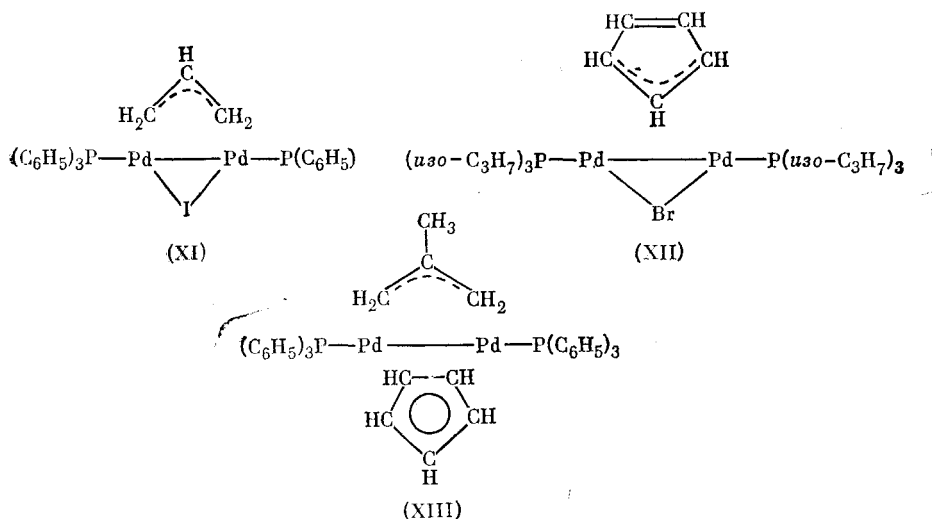
плексы № 1 и № 2 различаются расположением бензольных колец относительно связи Pd—Pd. В комплексе № 1 два лежащих в параллельных плоскостях бензольных кольца имеют по крайней мере две различные ориентации относительно связи Pd—Pd (IX), отличающиеся от ориентации колец в комплексе № 2 (X) (рис. 1). Центры колец сдвинуты от проекции центра симметрии комплексов на 0,18 Å (в (IX)) и на 0,43 Å (X).

π -Комплексы Pd(I) с бензолом, по-видимому, близкие по строению к комплексам № 1 и 2, описаны в работах [70] (см. табл. 6, № 5) и [71, 72] (табл. 6, № 6). Исследования авторов [71, 72] показали, что комплекс № 5, вопреки мнению авторов работы [70], является диамагнитным, имеет синглет бензольных протонов в спектре ПМР, сдвинутый на 0,76 м. д. в сильное поле по сравнению с бензолом. π -Комплекс № 6 (табл. 6) получен [71, 72] при окислении сульфатом палладия циклогексана или циклогексена, а также из бензола и H_2 в 90%-ной серной кислоте. Комплексы № 5 и № 6 диспропорционируют при добавлении Cl^- или при разбавлении растворов водой.

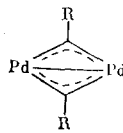
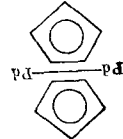
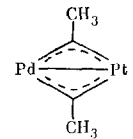
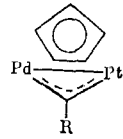
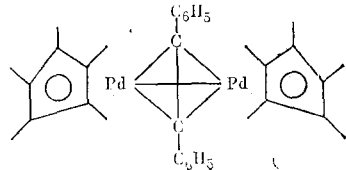
В ходе реакции $Pd(OOCCF_3)_2$ в CF_3COOH с бензолом или нафталином образуются комплексы сложного состава [75], которые авторы на основании ИК- и ЯМР-спектров и химических реакций рассматривают как π -ареновые комплексы. Предполагается, что $Pd_2(OOCCF_3)_2$, образующийся при восстановлении Pd(II), координирует арильные группы $ArPdOOCCF_3$.

Два π -комплекса, предположительно Pd(I) (см. табл. 6, № 7, 8), получены в условиях окисления циклогекса-1,4-диена в уксусной кислоте [73] и этилена в серной кислоте [74] в присутствии солей Pd(II). К π -комплексам типа комплексов № 1—6, табл. 6, по мнению авторов [76], относятся синтезированные ими соединения палладия с графитом (Pd_2Cl_2 -графит).

Большую группу очень интересных π -комплексов, содержащих π -аллильные и π -циклопентадиенильные лиганды, также относят [32, 77, 78] к соединениям палладия (I) (табл. 7). Среди этой группы встречаются первые примеры соединений, содержащих π -аллильные и π -циклопентадиенильные группы, координированные по связи M—M ((XI), (XII), (XIII)), первые примеры симметричных бис- π -аллильного и бис- π -циклопентадиенильного сэндвичевых соединений с фрагментом M—M. Длины связей l_{Pd-Pd} в этих комплексах близки и незначительно превышают l_{Pd-Pd} в бис- π -ареновом комплексе Pd(I).



В C_5H_5 -группе (табл. 7, № 2) заметно выделяются одна некоординированная двойная связь ($l=1,331$ Å) и аллильный фрагмент (1,48 и 1,52 Å), связанный в основном с двумя атомами палладия [84]. В результате

4	$\text{Pd}_2(\mu\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)_2\text{L}_2$ 	$\text{P}(u3o\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ $\text{P}(u3o\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	H CH_3 CH_3	— — —	[80] [81] [82]
5	$\text{Pd}_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{L}_2$ 	$\text{P}(u3o\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	— —	— —	[85] [89]
6	$\text{PdPt}(\mu\text{-}2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{L}_2$ 	$\text{P}(u3o\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	—	—	[90]
7	$\text{PdPt}(\mu\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}_2$ 	$\text{P}(u3o\text{-C}_3\text{H}_7)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	H, CH_3	—	[90]
8	$\text{Pd}_2[\mu\text{-C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\pi\text{-C}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_5]_2$ 	—	—	—	[77]

* $l_{\text{Pd-Pd}}=2.686 \text{ \AA}$, ** $l_{\text{Pd-Pd}}=2.609 \text{ \AA}$, *** $l_{\text{Pd-Pd}}=2.679 \text{ \AA}$, **** $l_{\text{Pd-Pd}}=2.689 \text{ \AA}$

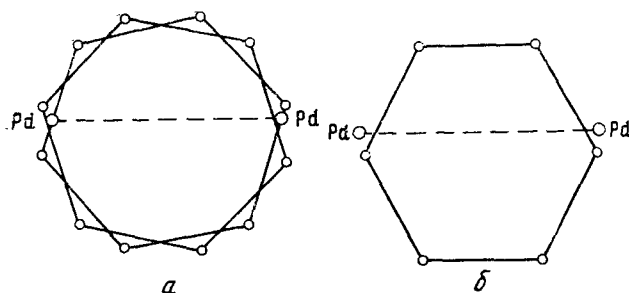
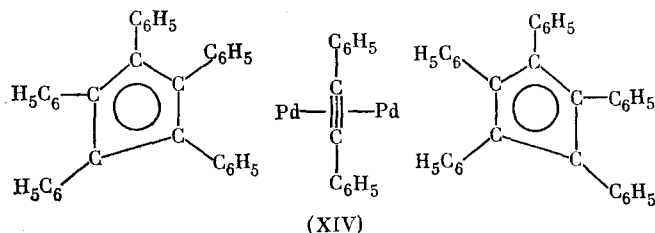


Рис. 1. Расположение атомов углерода бензольных колец относительно фрагмента Pd—Pd в бис-π-ареновых комплексах: а — комплекс (IX), б — комплекс (X)

взаимодействия $(C_5H_5)_2Pt(2-CH_3C_3H_4)$ и $Pt(2-CH_3C_3H_4)_2$ с PdL_2 получены смешанные комплексы со связью Pd—Pt (табл. 7, № 6, 7). Интересный π-комплекс Pd(I) с $(C_6H_5)_2C_2$ (XIV)



является структурным аналогом комплекса $[\mu-(C_6H_5)_2C_2]Ni_2(\pi-C_5H_5)_2$ [91].

3. Рентгенофотоэлектронные спектры комплексов Pd(I)

В настоящее время накопился относительно большой материал по РФЭ-спектрам комплексов Pd(I), позволяющий оценить интервал изменений энергий связи электронов Pd(I) и влияние лигандов на величину $E(3d_{5/2})$ [92—100]. Как видно из табл. 8 и рис. 2, интервалы изменения величины $E(3d_{5/2})$ для комплексов, содержащих палладий в различных степенях окисления (0, 1 или 2), не имеют четких границ и частично перекрываются.

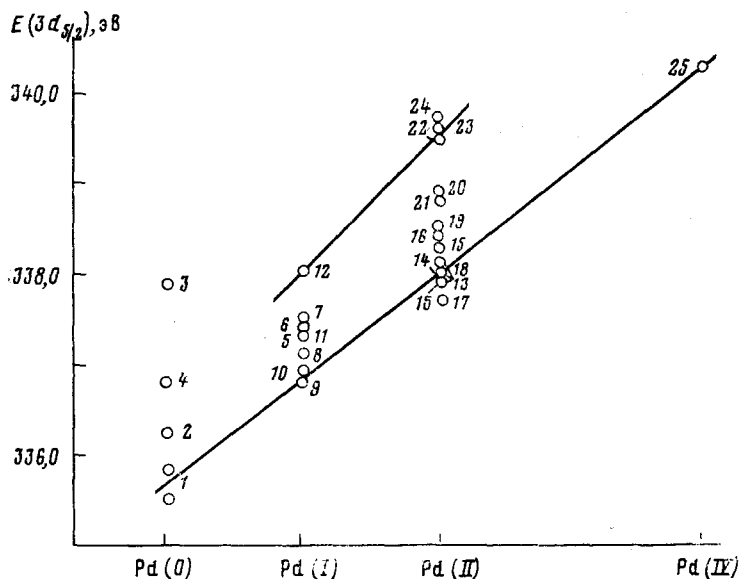


Рис. 2. РФЭ-спектры $Pd_{мет}$ и его соединений; номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 8

Значения энергий связи $E(3d_{5/2})$

№ п/п	Комплекс	$E(3d_{5/2})$, эВ	Ссылки
Pd(0)			
1	$\text{Pd}_{\text{мет}}$	335,8	[95]
	$\text{Pd}_{\text{мет}}$	$335,7 \pm 3$	[98]
2*	PdL_4	336,2	[95, 95]
3*	$\text{Pd}(\text{CO})\text{L}_3$	337,9	[94]
4*	Pd_2L_2	336,8	[95]
Pd(I)			
5	$\text{Pd}_2\text{dpm}_2\text{Cl}_2$	337,3	[96]
6	$\text{Pd}_2\text{dam}_2\text{Cl}_2$	337,4	[96]
7	$\text{Pd}_2\text{dpm}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CO})$	337,5	[96]
8*	$\text{Pd}_2\text{L}_2(\text{OOCCH}_3)_2$	337,1	[95]
9	$\text{Pd}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{графит})$	336,8	[76]
10	$[\text{PdI} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	336,9	**
11	$\text{Cs}_2\text{Pd}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	337,3	**
12	$[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{PF}_6)_2$	338,0	[96]
Pd(II)			
13	PdCl_2	$337,9 \pm 0,3$	[98]
	PdCl_2	338,0	[76]
	PdCl_2	338,1	[94]
14	$\text{PdCl}_2 \cdot (\text{графит})$	338,0	[76]
	$\text{PdCl}_2 \cdot (\text{графит})$	$337,9 \pm 0,3$	[98]
15*	PdCl_2L_2 (транс)	338,3	[76]
16	K_2PdCl_4	$338,4 \pm 0,2$	[98]
17*	PdI_2L_2 (транс)	$337,7 \pm 0,4$	[98]
18*	$\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2\text{L}_2$	338,1	[95]
19*	$[\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2\text{L}]_2$	338,5	[95]
20	$\text{PdI}_2(\text{CH}_3\text{NC})_2$	338,9	[96]
21	$[\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2]_n$	338,8	[95]
22	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{NC})_4(\text{PF}_6)_2$	339,5	[96]
23	$\text{Pd}(\text{CN})_2$	339,6	[98]
24	$\text{Pd}(\text{OOCFF}_3)_2$	339,7	[99]
Pd(IV)			
25	K_2PdCl_6	$340,3 \pm 0,3$	[98]
26	K_2PdF_6	342,8	[100]

* $\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

** Спектры получены Ю. Г. Бородюко и Т. С. Моравской (ОИХФ АН СССР)

Очень сильно сказывается влияние лигандов на положение уровня $E(3d_{5/2})$, причем для степеней окисления 0 и 1 интервал изменений E в зависимости от лигандов составляет в среднем $\sim 1,5$ эВ, а для Pd(II) — даже 2 эВ. Особенно заметно увеличены энергии связи в комплексах с лигандами, обладающими сильными π -акцепторными свойствами (табл. 8, № 12, 22, 23), и в случае $\text{Pd}(\text{OOCFF}_3)_2$. Вызывают определенное сомнение большие величины $E(3d_{5/2})$ для комплексов № 3 и 4 — возможное следствие окисления Pd(0).

Из представленной на рис. 2 общей картины РФЭ-спектров выпадает также спектр PdI_2 , полученный в работе [98]. Значение $E(3d_{5/2}) = 336,6 \pm 0,1$ эВ для PdI_2 лежит даже ниже всех значений, полученных для соединений Pd(I). Вероятным объяснением является возможное восстановление поверхности образцов PdI_2 при облучении в процессе съемки спектров.

Если на рис. 2 провести линию через точки 1, 13 и 25, соответствующие Pd(0), PdCl_2 и K_2PdCl_6 , то на этой линии окажется значение $E(3d_{5/2})$ для комплекса Pd_2Cl_2 (графит (табл. 8, № 9)). Значения $E(3d_{5/2})$ для всех остальных соединений окажутся выше этой линии и ниже линии, проходящей через точки 12 и 22, соответствующие $\text{Pd}(\text{CNR})_4^{2+}$ и $\text{Pd}_2(\text{CNR})_6^{2+}$. Несколько выше линии точек 1—9—13—25 располагают-

ся точки 2, 5 и 15, которые соответствуют фосфинсодержащим комплексам Pd(0), Pd(I) и Pd(II). Нам известны только две работы по исследованию карбонильных комплексов палладия методом РФЭС. Значения энергии связи $E(3d_{5/2})$ для PdL_3CO [94] и $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{OOCCH}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ [17] составляют 337,9 и 338,7 эВ соответственно. Замена $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ на CO в комплексах PdL_4 (табл. 8, № 2) и $\text{Pd}_2\text{L}_2(\text{OOCCH}_3)_2$ (табл. 8, № 8) должна приводить к повышению энергии связи $E(3d_{5/2})$ из-за ярко выраженных π -акцепторных свойств группы CO; однако наблюдаемое увеличение $E(3d_{5/2})$ на 1,6—1,7 эВ представляется весьма удивительным.

Таким образом, к интерпретации данных по РФЭС для целей идентификации комплексов Pd(I) следует подходить с осторожностью. Целесообразно проводить сопоставление спектров комплексов с близким набором лигандов или с лигандами, незначительно влияющими на величину электронной плотности на центральном атоме (Cl, Br, PR_3 , CH_3COO , AsR_3).

III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ Pd(I)

Рассмотрим основные методы синтеза комплексов Pd(I), их окислительно-восстановительные свойства и реакции окислительно-восстановительного типа. Эти вопросы тесно взаимосвязаны, поскольку основные трудности синтеза соединений палладия в промежуточной степени окисления I обусловлены способностью Pd(I) окисляться, восстанавливаться и диспропорционироваться.

Первые комплексы палладия (I) были получены восстановлением соединений Pd(II), однако в настоящее время синтезировано большое число комплексов палладия (I) и получена информация об их химических свойствах. Поэтому для синтеза новых соединений Pd(I) широко применяются реакции замещения лигандов.

1. Реакции замещения лигандов в комплексах Pd(I)

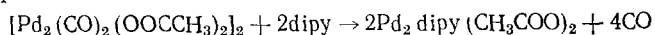
В качестве исходных соединений часто используют полимерный карбонилгалогенид $[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]_n$ или димер $\text{H}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_n\text{Cl}_4$ в солянокислых растворах. Так, в работе [40] синтезированы комплексы $\text{Pd}_2\text{L}_2\text{X}_2$ действием лиганда в метилхлориде на $[\text{Pd}(\text{CO})\text{X}]_n$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, $\text{L}=\text{dpm}$, dam). Добавление иодидов Li или Cs в солянокислый раствор $\text{H}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_n\text{Cl}_4$ приводит к выделению CO и образованию комплекса $\text{M}_2\text{Pd}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Cs}$) [51] (табл. 2).

В результате реакции солянокислого раствора $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ с $\text{H}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_n\text{Cl}_4$ [$\text{L}]:[\text{Pd}]=1,5$) были выделены комплексы состава $[\text{Pd}_2\text{X}_2\text{L}_2]\text{CO}$ [45] (табл. 2), в которых одна CO-группа приходится на два атома Pd. Реакциям замещения лигандов в карбонилгалогенидных комплексах Pd(I) могут сопутствовать весьма сложные процессы. Так, в результате реакции $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ с dam происходит внедрение CO по связи Pd—Pd [63] (см. ниже), а при взаимодействии $\text{H}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_n\text{Cl}_4$ с MI выделяются наряду с CO небольшие количества CO_2 и H_2 [51].

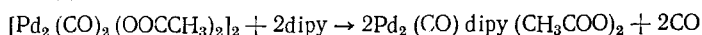
Направление реакции замещения и состав продуктов зависят от природы замещающего лиганда, от соотношения $[\text{L}]:[\text{Pd}]$ и других факторов. Так, при использовании карбонилацетатного комплекса $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ [17—19] в качестве исходного реагента для получения комплексов Pd(I) с другими лигандами установлено [44], что при соотношении исходных реагентов $[\text{L}]:[\text{Pd}]=0,25$, где $\text{L}=(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $1/2 \text{ dipy}$, $1/2 \text{ phen}$, образуются неустойчивые комплексы. При $[\text{L}]:[\text{Pd}]=0,5$ состояние Pd(I) стабилизируется трифенилфосфином, 2,2-дипиридиллом и *o*-фенантролином. Действие $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и его алкилпроизводных приводит к выделению всей окиси углерода, связанной в исходном карбонилацетате, и к осаждению металлического палладия; в растворе обнаруживаются комплексы Pd(II).

Ход реакции замещения различен для разных стабилизирующих Pd(I) лигандов. Воздействие $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ также приводит к полному выде-

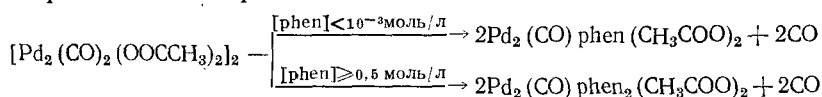
лению окиси углерода и образованию комплекса $\text{Pd}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2$ [44] (табл. 2). Состав продуктов реакции замещения лигандов при использовании phen и dipu определяется исходными концентрациями этих лигандов и карбонилацетата $\text{Pd}(\text{I})$ (при $[\text{L}] : [\text{Pd}] = 0,5$). В растворах dipu в концентрации $\geq 0,5$ моль/л выделяется вся окись углерода.



При $[\text{dipu}] \leq 0,5$ моль/л половина окиси углерода остается в координированном виде:



Фенантролин при любых концентрациях вытесняет половину молекул CO, содержащихся в карбонилацетатном комплексе:

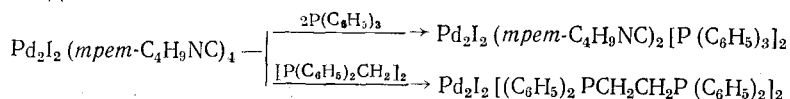


В карбонильных комплексах с dipu и phen в качестве лигандов ацетатная группа обратимо замещается анионом X ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{CCl}_3\text{COO}^-, \text{CF}_3\text{COO}^-, \text{CNS}^-$) [44].

Реакции замещения лигандов и внешнесферных анионов в изонитрильных комплексах $\text{Pd}(\text{I})$ изучены в работах [31, 33]. Метилизонитрильные группы в катионных комплексах $[(\text{CH}_3\text{NC})_6\text{Pd}_2]^{2+}$ с высокой скоростью обмениваются со свободным метилизонитрилом в ацетоновом растворе в интервале температур $+40 \div -50^\circ \text{C}$. При действии избытка *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ в условиях, обеспечивающих удаление замещаемых молекул метилизонитрила, удается полностью заместить метилизонитрильные группы и выделить комплексы $(\text{трет}-\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_6\text{Pd}_2 \cdot (\text{PF}_6)_2$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_6\text{Pd}_2](\text{PF}_6)_2$ [31, 33]. Теми же авторами получены комплексы, содержащие одну или две трифенилфосфиновые группы (табл. 1) в аксиальных координационных положениях. Заместить более двух метилизонитрильных групп на трифенилфосфин не удается [31, 33].

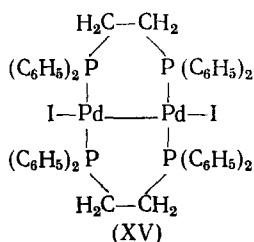
Реакцией замещения изонитрильных лигандов в комплексе $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{PF}_6)_2$ на дифосфины $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($n = 2 \div 4$) или *цис*- $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ недавно получены³ комплексы вида $[\text{Pd}_2(\text{дифосфин})_2(\text{CH}_3\text{NC})_2](\text{PF}_6)_2$. По данным ЯМР-спектроскопии, эти соединения имеют симметричную немостиковую структуру, в которой каждый дифосфиновый лиганд связан с одним атомом палладия. При использовании трифосфина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в аналогичной реакции изонитрильные лиганды замещаются полностью, и выделяются кристаллы комплекса $[\text{Pd}_2\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2](\text{PF}_6)_2$. В работах [31–34] отмечается отсутствие реакций изонитрильных комплексов с CO; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; 2,2' dipu; 1,5-циклооктадиеном; тетрафлорэтиленом.

Комплексы $\text{Pd}_2\text{X}_2(\text{CNR})_4$ получены замещением части изонитрилов соответствующими лигандами ($\text{X} = \text{I}, \text{SCN}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, *трет*- C_4H_9 , C_6H_5) в комплексах $[\text{Pd}_2(\text{RNC})_6](\text{PF}_6)_2$ [31, 33]. Комплекс $\text{Pd}_2\text{I}_2(\text{трет}-\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_4$ использован [30] для синтеза комплексов $\text{Pd}(\text{I})$ с фосфорсодержащими лигандами:

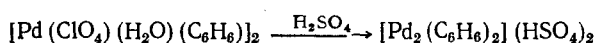


Можно предположить, что комплекс с дифосфиновым лигандом имеет строение (XV), аналогичное строению комплексов с бис(дифенилфосфино)метаном [49].

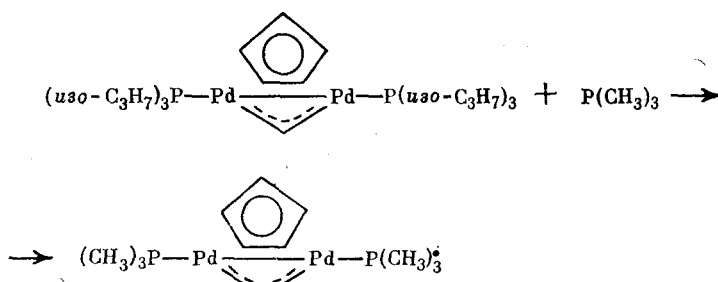
³ Lindsay C. H., Benner L. S., Balch A. L. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 3503.



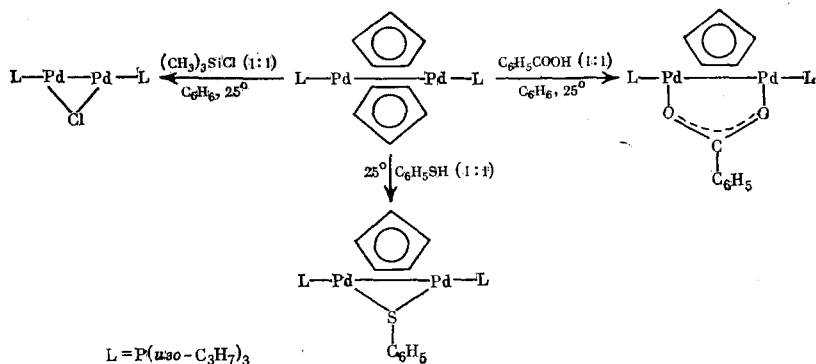
Сведения о реакциях замещения в π -комплексах палладия (I) практически отсутствуют. В работе [71] показана возможность замещения аниона ClO_4^- в комплексе Дэвидсона:



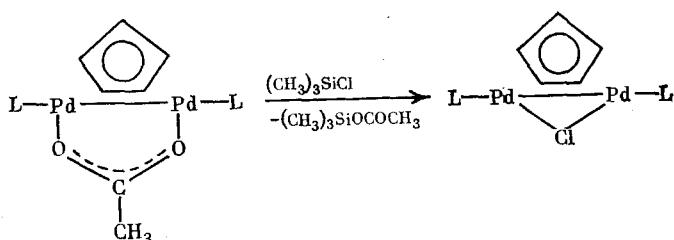
В работе [88] сообщается о реакции замещения нейтрального лиганда:



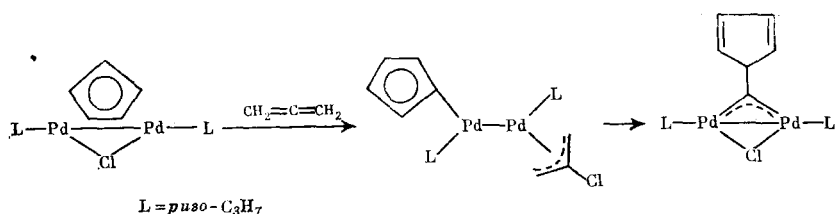
и о замещении одного циклопентадиенильного лиганда на Cl^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ [85]:



Ацетатный лиганд в аналогичном комплексе удастся заместить на Cl [83]:



По-видимому, единственная реакция превращения π -лигандов без изменения степени окисления палладия (I) описана в работе [88]:



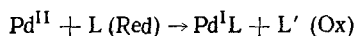
Как следует из описанных выше реакций замещения, этот путь синтеза комплексов Pd(I) является достаточно удобным и весьма эффективным.

2. Синтез комплексов Pd(I) восстановлением соединений Pd(II)

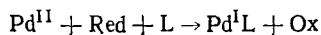
Реакция восстановления соединений Pd(II) является наиболее общим методом синтеза комплексов Pd(I). При проведении этой реакции необходимо использовать лиганды, которые стабилизируют промежуточную степень окисления палладия (I) и предотвращают реакцию диспропорционирования (3):



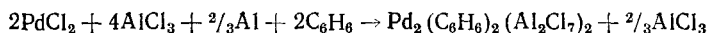
В некоторых случаях функции восстановителя и лиганда выполняет одно и то же вещество:



В качестве таких бифункциональных реагентов использовались CO [3, 40, 41], C_6H_6 [70], C_6H_5 [73], RNC [27, 32, 34]. Однако такое совмещение функций не всегда возможно, поэтому чаще синтез комплексов Pd(I) проводят в соответствии с уравнением

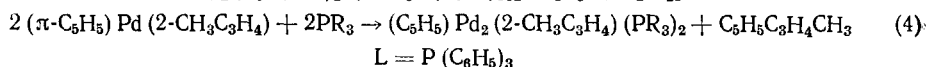
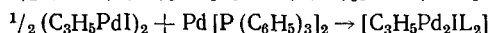
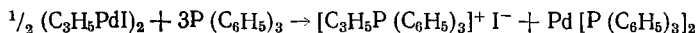


Для синтеза π - и σ -комплексов использовались следующие комбинации восстановителей и лигандов, в которых восстановитель в ряде случаев выполнял и функции дополнительного лиганда: Na/Hg — CN^- [101], $CO - CH_3COO^-$ [17—19], $Al - C_6H_6$ [67—68]; $CO - phen$, $CO - dipy$ [43, 44]; $H_2 - C_6H_6$ [71, 72]; $C_6H_{12} - C_6H_6$ [71, 72]; $H_2 - P(C_6H_5)_3$ [50]; CO и $C_2H_2 - I^-$, $CrCl_2 - I^-$ [51, 102]; $C_2H_4 - n$ -бензохинон [74]. Например, впервые бис- π -ареновый комплекс Pd(I) был получен по реакции [67]:



При получении комплексов $[(\mu-C_5H_5)(\mu-X)Pd_2(PR_3)_2]$ ($X = Br, R = \text{изо-}C_3H_7, C_6H_5, C_6H_{11}$; $X = Cl, I, R = \text{изо-}C_3H_7$) был использован ряд восстановителей — Mg, Na/Hg, $LiAlH(\text{трет-}C_4H_9O)_2$, $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $n-C_4H_9MgBr$ [80, 84]. Парамагнитный комплекс Pd(I) с тиоловыми лигандами синтезировали электрохимическим восстановлением соответствующего соединения Pd(II) [8].

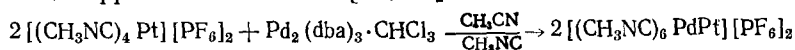
Один из возможных механизмов образования комплексов Pd(I) со связью $Pd-Pd$ в перечисленных случаях заключается в реакции образующегося первоначально комплекса Pd(0) с Pd(II), т. е. в протекании реакции, обратной диспропорционированию (3), например:



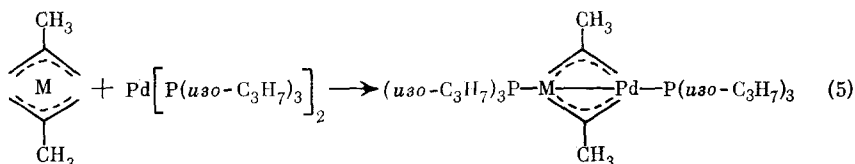
Соединение $[C_5H_5P(C_6H_5)_3]^+ I^-$ было выделено [79].

Возможность реакций такого типа была показана прямым синтезом комплексов Pd(I) из комплексов Pd(II) и Pd(0). Так, взаимодействием $Pd(\text{трет-}C_4H_9NC)_2$ с $PdX_2(\text{трет-}C_4H_9NC)_2$ ($X = Cl, Br, I$) при $-30^\circ C$ в хлорбензоле получены изонитрильные комплексы палладия (I) вида $Pd_2X_2(\text{трет-}C_4H_9NC)_4$ [30]. Аналогичные комплексы получены из $PdCl_2$.

$(C_6H_5NC)_2$ и $Pd(dba)_n$ ($n=2,3$) в присутствии избытка изонитрила [32]. В реакции комплексов $Pt(II)$ и $Pd(0)$ образуются соединения, содержащие фрагменты $Pt-Pd$ [26, 29]

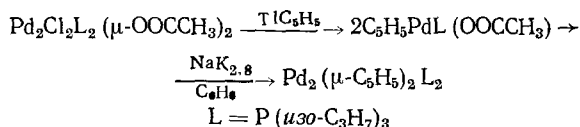


Реакцией $Pd_2[P(C_6H_5)_3]_2$ с $[(C_6H_5)_3PPd(CH_3COO)_2]_2$ синтезирован комплекс $Pd_2[P(C_6H_5)_3]_2(CH_3COO)_2$ [50]. По этой же схеме получены многочисленные π -комплексы с циклопентадиенильными и аллильными лигандами (табл. 7), например:

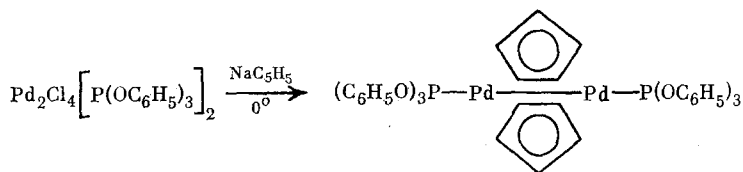


В реакциях, протекающих по схеме (5), участвует координационно-ненасыщенный комплекс $Pd(0)$ типа PdL_2 или комплекс $Pd(0)$, легко теряющий лиганды типа $(Pd_m(dba)_n)$. Поэтому в синтезах комплексов с π -аллильными и π -циклопентадиенильными лигандами чрезвычайно важно следить за соотношением L/Pd . Так, при $L/Pd > 4$ вместо комплексов $Pd(I)$ (реакция (4)) образуется комплекс PdL_4 .

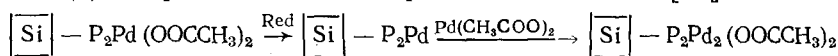
Из-за отсутствия комплекса $Pd(C_5H_5)_2$ пришлось бис-циклопентадиенильный комплекс $Pd(I)$ синтезировать более сложным путем [85]:



Аналогичный комплекс был получен и по реакции [89]:

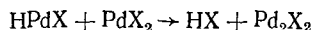


Реакция комплексов $Pd(0)$ и $Pd(II)$ использована для синтеза димеров $Pd(I)$, закрепленных на поверхности силикагеля [64].

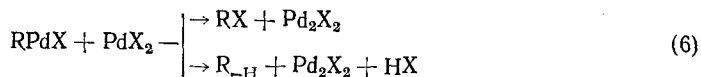


Здесь $[Si] - P_2$ — силикагель с привитыми группами, содержащими третичные фосфины; Red — муравьиная кислота.

Возможны и другие механизмы образования $Pd(I)$, включающие превращения гидридных и σ -палладийорганических интермедиатов [102]:



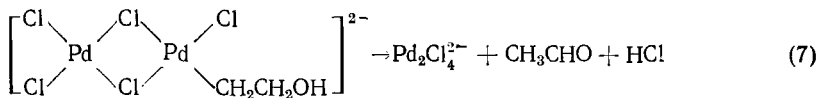
Этот механизм, вероятно, реализуется в реакциях восстановления $Pd(II)$ окисью углерода, ацетиленом и спиртом [103], водородом [71] и в других реакциях, приводящих к появлению гидридных комплексов.



Такой механизм окислительного деметаллирования $RPdX$ не включает стадии образования $Pd(0)$. Вероятно, именно таким путем происходит деметаллирование димерного σ -палладийорганического соединения и образование $Pd(I)$ в процессе окисления олефинов хлоридом $Pd(II)$

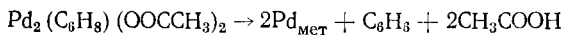
⁴ Здесь и далее dba — дибензилиденацетон.

[104]:



3. Окислительно-восстановительные свойства и реакции комплексов Pd(I)

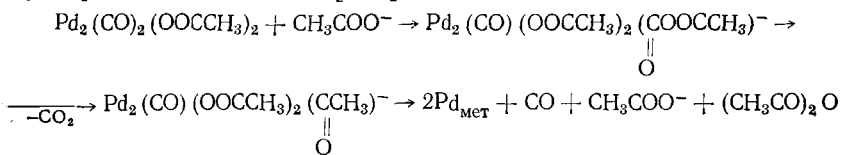
Комплексы Pd(I), как уже отмечалось выше, проявляют в химических реакциях свойства и восстановителей, и окислителей, что отражается прежде всего в очень характерной для Pd(I) реакции диспропорционирования (3). Роль восстановителя может играть координированный палладием (I) лиганд или нуклеофил, взаимодействующий с координированным лигандом (CH_3COO^- , RO^- , H_2O , ROH). Так, комплекс $\text{Pd}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2 (\text{OOCCH}_3)_2$ при нагревании до 70°C в вакууме превращается по реакции [73]:



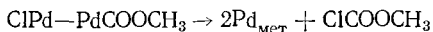
Интересно протекает превращение комплекса $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2(\text{OOCCH}_3)_2]_2$ в присутствии CH_3COONa в CH_3COOH при 90°C [105]:



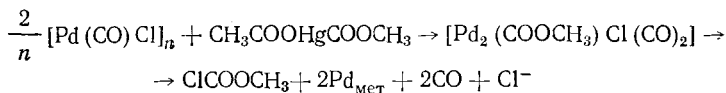
Вероятный механизм реакции (8) включает атаку координированной окиси углерода ацетат-ионом [105]:



Карбонилгалогениды Pd(I), как уже отмечалось выше, легко восстанавливаются при действии H₂O. Так, действие H₂O на [Pd(CO)Cl]_n ($\nu_{\text{CO}}=1975, 1930 \text{ см}^{-1}$) приводит к медленному образованию CO₂ и Pd_{мет} [106]. Скорость образования CO₂ резко возрастает при добавлении Cr₂O₇²⁻ или *n*-бензохинона в кислой среде [106]. Этот же карбонил Pd(I) в метаноле или в метаноле с CH₃ONa образует ClCOOCH₃, т. е. продукт реакции восстановительного элиминирования [107]:

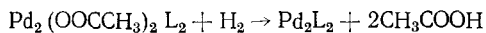


Такой механизм подтверждается следующей реакцией [107]:



При распаде $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ в спиртах в присутствии *n*-бензохинона направление реакции меняется, и образуется в основном диметилосалат [107]. Действие H_2O и метанола на $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2(\text{OOCCH}_3)_2]_2$ также приводит к образованию CO_2 и продукта окислительного карбонилирования метанола — диметилкарбоната [105].

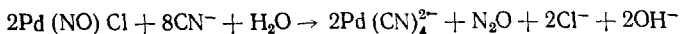
Отношение комплексов $\text{Pd}(\text{I})$ к такому восстановителю как H_2 сильно зависит от природы лигандов. Так, например, восстановление ацетатного комплекса $\text{Pd}(\text{I})$ [50] приводит к образованию диамагнитного кластера Pd_2L_2 :



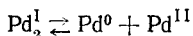
а соединения $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{HSO}_4)_2$ и $\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{NC})_6(\text{PF}_6)_2$ водородом не восстанавливаются.

Палладий (I) в комплексных соединениях окисляется различными окислителями (O_2 , I_2 , Br_2 , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, *n*-бензохиноном и др.), и в

том числе координированными лигандами, например, NO [47]:



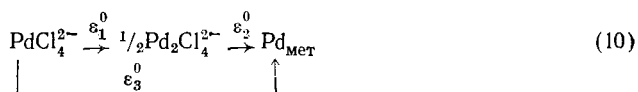
Количественные характеристики окислительно-восстановительных свойств получены пока лишь для нескольких комплексов Pd(I), однако накоплен большой экспериментальный материал по реакциям окислительно-восстановительного типа, который полезно проанализировать и сделать хотя бы приближенные оценки окислительно-восстановительных свойств Pd(I). С этой целью рассмотрим подробнее реакцию диспропорционирования:



Комплексы $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{2+}$ не диспропорционируют в растворах уксусной и серной кислот и лишь добавление Cl^- приводит к быстрому окислительно-восстановительному процессу. Этот факт хорошо согласуется с предположением [108, 109] о склонности $\text{Pd}_2\text{Cl}_4^{2-}$, образующегося по реакции (7), к диспропорционированию по схеме:



Легко показать, что изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0) в реакции (9) будет отрицательным, если значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ε_2^0 и ε_1^0 в схеме (10)



будут удовлетворять неравенству $\varepsilon_2^0 > \varepsilon_1^0$. В этом случае при $\varepsilon_3^0 = 0,62$ В [110] $\varepsilon_1^0 < 0,62$ В и $\varepsilon_2^0 > 0,62$ В. Поскольку *n*-бензохинон (Q), по данным работ [108, 109], окисляет в кислых средах $\text{Pd}_2\text{Cl}_2^{2-}$, а потенциал бензохинона ε_Q меняется от 0,7 до 0,6 В в интервале pH 0–2, можно заключить, что ε_1^0 действительно меньше 0,6 В. Если принять, что реакция комплексов Pd(I) с окислителем (Ox) доходит до равновесия (11),



можно провести дальнейшее уточнение значений ϵ_1^0 и ϵ_2^0 . Поскольку для реакции (11) выражение для ϵ_1^0 имеет вид (в концентрационном приближении):

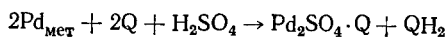
$$\varepsilon_1^0 = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Red}][\text{Pd}^{\text{II}}]^2}{[\text{Ox}][\text{Pd}_3^{\text{I}}]} \quad (12)$$

можно, задаваясь различными степенями превращений $\text{Pd}_2(\text{I})$ и используя реальные значения концентраций всех компонентов, оценить величину Δ в уравнениях (12) и (13):

$$\varepsilon_1^0 = \varepsilon_{\text{Ox/Red}}^0 - \Delta \quad (13)$$

При расчете Δ естественно надо учитывать концентрацию ионов H^+ и лигандов, участвующих в реакции (11). С учетом Δ (оценено по данным [108]) величина ε_1^0 для $Pd_2Cl_4^{2-}$ может составлять $\varepsilon_1^0 \leq 0,5$ В; тогда $\varepsilon_2^0 \geq 0,74$ В.

Комплекс $\text{Pd}_2\text{SO}_4\text{Q}$ [74] образуется в кислой среде ($[\text{H}^+] = 0,1 - 0,2$ моль/л). Поскольку $\text{Pd}_{\text{мет}}$ в сернокислых растворах не может окисляться *n*-бензохиноном до PdSO_4 [110], можно считать, что $\text{Pd}_{\text{мет}}$ окисляется до Pd_2SO_4 , который дополнительно стабилизируется *n*-бензохиноном:

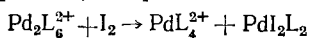


Отсюда, без учета комплексообразования Q с Pd_2SO_4 , получаем $\varepsilon_2 \leq 0,7$ В (обозначения потенциалов аналогичны схеме (10)). Если принять, что величина ε_3^0 для $\text{PdSO}_4/\text{Pd}_{\text{мет}}$ не сильно отличается от $\varepsilon_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}_{\text{мет}}}^0 =$

Комплекс $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{ClO}_4)_2$ [70] окисляется под действием O_2 , Br_2 , KMnO_4 . Однако $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Pb}(\text{OSOCN}_3)_4$ в уксусной кислоте окисляют этот комплекс только в присутствии Cl^- . Высокий потенциал $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при шестиэлектронном восстановлении ($\epsilon_{\text{ox/Red}}^0 = 1,33 \text{ В}$) в слабокислой среде, вероятно, невелик на первых ступенях окисления ($\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(V)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$), и поэтому $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ без Cl^- не окисляет сильно стабилизированный катион $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{2+}$; только в концентрированной 90%-ной H_2SO_4 этот катион окисляется бихроматом [72].

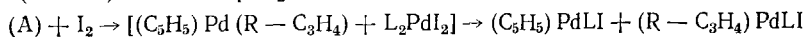
$$\text{Pd}_2\text{I}_6^{4-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{PdI}_4^{2-} \quad (14)$$
$$\text{PdI}_4^0 \xrightarrow[\varepsilon_3^0]{\varepsilon_1^0} 1/2 \text{Pd}_2\text{I}_6^0 \xrightarrow[\uparrow]{\varepsilon_2^0} \text{Pd}_{\text{Mer}}^0 \quad (15)$$

Очень устойчивым по отношению к окислителям оказался комплекс $\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{NC})_6^{2+}$. Он не окисляется под действием O_2 и хлоранила [34], но окисляется иодом (и бромом) по реакции:


$$\text{PdL}_2^0 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{PdI}_2\text{L}_2$$
$$\text{L}-\text{Pd} \begin{array}{c} \text{Cyclopentadienyl} \\ \text{---} \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{R} \end{array} \text{Pd}-\text{L} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{Cyclopentadienyl} \\ \text{---} \\ \text{Pd} \\ \text{---} \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{R} \end{array} + \text{PdL}_2$$

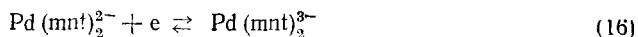
4* 227

обычно сильно сдвинутое влево (см. стр. 223), смещается вправо при наличии заместителей, создающих значительные стерические затруднения (R -трет- C_4H_9 и $L=PR_3$). Комплексы (А) легко окисляются при действии I_2 , CH_3I и даже HCl , однако и в этом случае первичными продуктами реакции являются продукты окислительного присоединения I_2 , CH_3I (и HCl) к PdL_2^0 [80]:



Рассмотрим в заключение этого раздела результаты полярографических исследований комплексов $Pd(II)$ и $Pd(I)$. Число работ, посвященных полярографии $Pd(II)$, невелико. На ртутном электроде, как известно, полярографические волны можно зафиксировать у комплексов, окислительный потенциал которых (ϵ^0) выше 0,25 В (т. е. выше потенциала насыщенного каломельного электрода н. к. э.) [112]. Поэтому измеренные значения $E_{1/2}$ для $Pd(II)$ лежат в интервале $-0,3 \div -1,96$ В (относительно н. к. э.) или в интервале $-0,05 \div -1,65$ В (относительно водородного электрода). Таким образом, значения $E_{1/2}$ относятся к комплексам, у которых состояние $Pd(II)$ значительно более устойчиво, чем состояния $Pd(0)$ и $Pd(I)$ (C_5H_5N , NH_3 , $P(OR)_3$, dpe , CN^- , $асас^-$, $S_2C_2(CN)_2^{2-}$ [8, 112–116])⁶.

В результате полярографического исследования цианидных комплексов палладия (II) [113] впервые были получены электрохимические характеристики цианидного комплекса $Pd(I)$. Значение $E_{1/2}$ (относительно н. к. э.) для реакции $Pd(CN)_4^{2-} + 2e \rightarrow Pd(CN)_4^{4-}$ составляет $-1,6$ В (обратимая реакция). Продукт димеризации $Pd(CN)_4^{3-} \rightarrow Pd_2(CN)_6^{4-}$ не дает катодной волны. Потенциал анодной полуволны этого интермедиата ($-0,85$ В) близок к потенциалу анодной полуволны продукта восстановления $Pd(CN)_4^{2-}$ амальгамой натрия ($-0,93$ В). Для оценки величины ϵ_1^0 перехода $Pd(CN)_4^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}Pd_2(CN)_6^{4-}$ по потенциалу анодной волны примем, что этот переход обратим. Тогда $\epsilon_1^0 = -0,65$ В (относительно водородного электрода). Используя значение $K_{нест} = 10^{-51}$ для $Pd(CN)_4^{2-}$ [111], получим $\epsilon_3^0 = -0,51$ В и $\epsilon_2^0 = -0,38$ В. Из этих оценок следует, что CN^- значительно сильнее стабилизирует $Pd(II)$, чем $Pd(0)$ и $Pd(I)$, и поэтому предполагаемый комплекс $Pd_2(CN)_6^{4-}$ является очень сильным восстановителем. Потенциал полуволны обратимого катодного перехода $Pd(II)/Pd(I)$ впервые был зафиксирован в случае дитиолонового комплекса $Pd(II)$ [8]. Реакция (где $(NC)_2C_2S_2^{2-}$ — обозначено mnt)



в ацетонитриле приводит к образованию единственного известного парамагнитного комплекса $Pd(I)$ (d^9). Комплекс $Pd(I)$ стабилен в ацетонитриле и диметоксиэтаноле и далее не восстанавливается вплоть до потенциала $-2,8$ В. Значение $E_{1/2}$ для реакции (16) составляет $-1,9$ В относительно водного н. к. э. С учетом ряда допущений $\epsilon_{Pd(II)/Pd(I)}^0$ для этого комплекса лежит в пределах $-1,6 \div -1,65$ В. Таким образом, этот комплекс $Pd(I)$ является исключительно сильным восстановителем.

Образование одновалентного палладия зафиксировано и при полярографическом восстановлении оксинатного и ацетилацетонатного комплексов $Pd(II)$ в ДМФА [115]. Комплексы $Pd(oxine)_2$ и $Pd(асас)_2$ восстанавливаются в две одноэлектронные стадии. В случае $Pd(oxine)_2$ значение $E_{1/2}(Pd(II)/Pd(I))$ (относительно н. к. э.) относится к обратимой электродной реакции и составляет $-1,46$ В. Время жизни $Pd(I)$ составляет $\sim 0,18$ с, первая ступень восстановления $Pd(асас)_2$ не полностью обратима ($E_{1/2} = -1,29$ В), а комплекс $Pd(I)$ распадается быстрее (время жизни $\sim 0,02$ с).

Первые осциллополярографические характеристики комплексов $Pd(I)$ получены недавно в насыщенном растворе KCl в 98%-ной уксус-

⁶ Здесь и далее $асас^-$ — ацетилацетонатный анион.

⁷ $oxine$ — 8-оксихинолилат-анион.

Оценки значений стандартных потенциалов для комплексов Pd(I)
(обозначения даны по схеме (10))

Комплекс	Растворитель	ε_1^0 , В	ε_2^0 , В
$\text{Pd}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Q}$	вода	$\geq 1,1$	$\leq 0,7$
$\text{Pd}_2\text{Cl}_4^{2-}$	вода	$\leq 0,5$	$\geq 0,74$
$\text{Pd}_2\text{I}_6^{4-}$	<i>n</i> -бутиловый спирт	$\leq 0,45$	$\geq 0,15$
$[\text{PdX}(\text{PR}_3)]_2\text{CO}^*$	CH_3CN , ДМФА	$-0,56 \div -0,63$	—
$\text{Pd}(\text{CN})_6^{4-}$ *	вода	$-0,65^{**}$	$-0,38$
$\text{Pd}(\text{oxine})_2^{2-}$ *	ДМФА	$-1,21$	—
$\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_2^{3-}$ *	CH_3CN	$-1,6 \div -1,65$	—

* Приведены значения потенциалов относительно водного гидрогенового электрода.

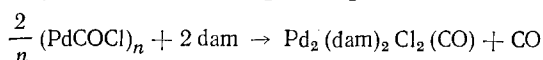
** $\varepsilon_1^0 \approx \varepsilon_{1/2}$.

ной кислоте [46, 117]. Комплекс $\text{K}_2\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$ имеет катодный потенциал восстановления $E_1 = -0,576$ В (относительно н. к. э.). Близкие потенциалы имеют и комплексы $(\text{PdXL})_2\text{CO}$ в уксусной кислоте [46, 117]. Электрохимическое поведение этих комплексов изучено методом циклической вольтамперометрии [46, 117] в ДМФА и ацетонитриле. Потенциалы восстановления комплексов $(\text{PdXL})_2\text{CO}$ (обратимые в ДМФА) лежат в области $-0,56 \div -0,63$ В (относительно водного водородного электрода).

В табл. 9 приведены значения ε_1^0 и ε_2^0 , оцененные нами (см. выше) на основании косвенных или полярографических данных или измеренные полярографически. Как видно, окислительно-восстановительные свойства Pd(I) меняются в очень широких пределах в зависимости от природы лигандов.

4. Реакции внедрения различных молекул по связи Pd—Pd

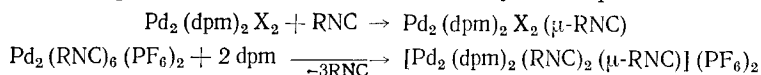
Первый комплекс, содержащий внедренную по связи Pd—Pd молекулу CO, был синтезирован в 1973 г. [40], однако его структура была интерпретирована ошибочно. Диамагнитный комплекс состава $\text{Pd}_2\text{dam}_2 \cdot \text{Cl}_2(\text{CO})$ был получен по реакции [40, 63]:



Удивительно низкая частота колебаний карбонильной группы ($\nu_{\text{CO}} = 1720 \text{ см}^{-1}$) получила объяснение при помощи рентгеноструктурного анализа [63]. Так, параметры фрагмента комплекса № 1 (табл. 10, рис. 3) свидетельствуют об отсутствии связи металл—металл. Угол Pd—C—Pd заметно превышает углы в карбонилах металлов, имеющих мостик $\begin{matrix} \text{M} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{M} \end{matrix}$ ($< 88^\circ$), и даже в альдегидах и кетонах ($108\text{—}113^\circ$).

Если комплекс $\text{Pd}_2\text{dpm}_2\text{X}_2$ выдерживать в метиленхлориде при $p_{\text{CO}} = 1$ атм, образуется красный кристаллический продукт $(\text{Pd}_2\text{dpm}_2\text{X}_2)\text{CO}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), для которого $\nu_{\text{CO}} = 1704 \text{ см}^{-1}$ при $\text{X} = \text{Cl}$ [118].

Аналогично окиси углерода ведет себя молекула RNC [118, 119] (табл. 10), внедряясь по связи Pd—Pd в следующих реакциях:



(XVI)

Частота валентных колебаний группы CN мостиковой группы ($\mu\text{-RNC}$) ($1640\text{—}1680 \text{ см}^{-1}$) сильно понижена по сравнению с концевым лигандом ($2183\text{—}2231 \text{ см}^{-1}$). Фрагмент комплекса (XVI) (рис. 4) аналогичен по своим параметрам фрагменту комплекса с внедренной CO-группой, хотя угол Pd—C—Pd заметно меньше. Продукты внедрения по связи Pd—Pd

Продукты внедрения молекул по связи Pd—Pd

Y	L—L	X	L'	$l_{\text{Pd—Pd}}$	Ссылки
$\text{Pd}_2(\text{L—L})_2(\mu\text{-Y})\text{X}_2$					
CO	dam	Cl	—	3,274 (8)	[40, 63]
CO	dpm	Cl, Br	—	—	[118]
CO	dpm	I, SCN, NCO, N ₃	—	—	[119]
SO ₂	dpm	Cl	—	3,383 (2)	[120]
SO ₂	dpm	Br	—	3,221 (2)	[120]
SO ₂	dam	Cl	—	—	[120]
C ₂ (CF ₃) ₂	dpm	Cl	—	3,492 (4)	[122]
C ₂ (COOCH ₃) ₂	dpm	Cl	—	—	[122]
S	dpm	Cl	—	—	[123]
CH ₃ NC, C ₆ H ₅ NC, n-CH ₃ C ₆ H ₄ NC	dpm	Cl, Br	—	—	[118]
C ₆ H ₁₁ NC, CH ₃ NC	dpm	I, SCN, NCO, N ₃	—	—	[119]
$\text{Pd}_2(\text{L—L})_2(\mu\text{-Y})\text{L}'_2\text{X}_2$					
CH ₃ NC	dpm	PF ₆	CH ₃ NC	3,215 (2)	[118]
n-CH ₃ C ₆ H ₄ NC	dpm	PF ₆	n-CH ₃ —C ₆ H ₄	—	[118]
$\text{Pd}_2(\text{L—L})_2(\mu\text{-Y})\text{L}'\text{X}_2$					
CH ₃ NC	dpm	I, SCN	CH ₃ NC	—	[119]

выделены также в случае молекул SO₂ [120], ArN₂⁺ [121], алкинов [122] и атомарной серы [123] (табл. 10). Молекулы CO и SO₂ внедряются обратимо, а RNC, S и RN₂⁺ — необратимо. Несколько идеализиро-

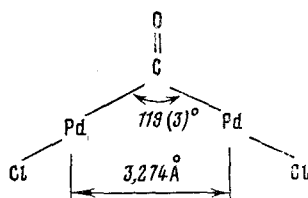
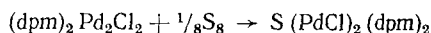


Рис. 3. Фрагмент комплекса $\text{Pd}_2(\text{dam})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CO})$ [63]

ванная структура всех комплексов с внедренной группой Y представлена на рис. 5. Окружение атомов Pd плоское, почти квадратичное. Только в случае C₂(CF₃)₂ угол C—Pd—Cl (~165°) заметно отличается от 180°.

Сильное понижение частот ν_{CO} и ν_{NC} , отсутствие взаимодействия Pd—Pd, изменение гибридизации атомов углерода в комплексах CO, RNC, C₂R₂ (например, углы C—C=C [122] составляют 122,8 и 124,7°), увеличение длин связей N=C в RNC и C=C в C₂R₂ — все эти факты свидетельствуют о протекании реакции окислительного присоединения различных молекул и атомов к комплексам Pd(I) путем разрыва связи Pd—Pd. Так, в реакции



по существу, имеет место образование дизамещенного сульфида Pd(II). В случае CO характеристики внедренной окиси углерода приближаются к характеристикам карбонильной группы кетонов, и в связи с этим вполне уместно рассматривать эти комплексы как производные диметаллированного формальдегида [124]. Естественно, что внедрение молекул C₂R₂, а также молекул C₂(CN)₄, CS₂ [122], по связи Pd—Pd является реакцией окислительного присоединения. Реакция внедрения алкенов по связи M—M известна для комплексов Ni(I), Co(II), Co(0), Mo(I).

Однако исследования РФЭ-спектров комплексов Pd(I) и продуктов внедрения различных молекул показали [96], что не удастся зафиксировать значительных переносов заряда и изменения степени окисления атома палладия. Это обстоятельство привело авторов работы [122] к выводу о том, что вопрос о степени окисления палладия и о типе реакции внедрения является в большой мере семантическим. Обсудим эту

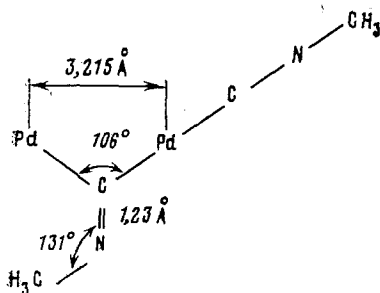


Рис. 4. Фрагмент комплекса
 $\text{Pd}_2(\text{dpm})_2(\mu\text{-CH}_3\text{NC}) \cdot$
 $(\text{CH}_3\text{NC})_2(\text{PF}_6)_2$ [118]

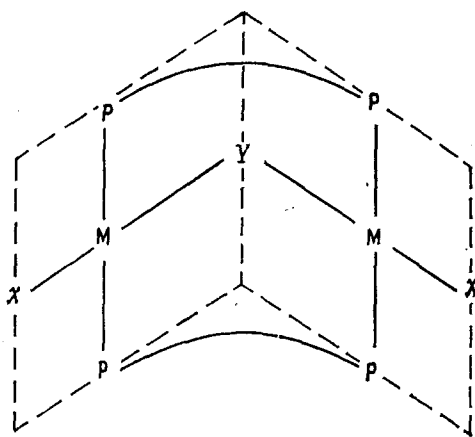


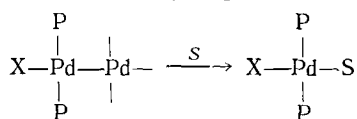
Рис. 5. Идеализированная структура
 комплексов, содержащих фрагмент
 $\text{M}-\text{Y}-\text{M}$

проблему подробнее. Во всех случаях, когда удалось измерить энергию связи электронов у атома, непосредственно связанного с двумя атомами палладия, имеет место вполне заметное понижение энергии связи при переходе от свободной частицы к внедренной. Так, значение $E(2p_{3/2})$ атома S в комплексе $\text{S}(\text{PdCl})_2(\text{dpm})_2$ (161,6 эВ) на 2,4 эВ ниже, чем $E(2p_{3/2})$ в S_8 . Переход от свободной SO_2 к $\mu\text{-SO}_2$ приводит к понижению энергии связи $2p_{3/2}$ серы на 1,4—1,5 эВ. Таким образом, имеет место явный перенос заряда на атомы серы. Слабое изменение $E(3d_{5/2})$ атомов палладия также вполне объяснимо:

а) перенос электронной плотности на внедренную частицу ($\mu\text{-Y}$) происходит с двух атомов палладия, что уменьшает абсолютную величину эффекта;

б) в переносе заряда участвуют помимо двух атомов Pd четыре (!) сильных σ -донорных лиганда (атомы P, As);

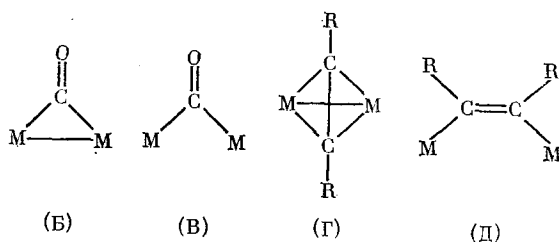
в) величина энергии связи $3d_{5/2}\text{Pd}$ (см. стр. 218) сильно зависит от лигандного окружения (в пределах 1 эВ и более при постоянной степени окисления). Поэтому возможна компенсация двух эффектов — увеличение E при переходе к Pd(II) и снижение E при переходе от атома Pd, как лиганда, например, к атому серы или молекулам CO и SO_2 :



Решение этого вопроса требует еще дополнительных исследований.

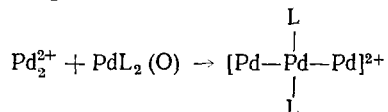
Осуществление весьма интересных реакций внедрения различных молекул по связи Pd—Pd расширяет наши представления о природе возможных интермедиатов в каталитических и стехиометрических реакциях.

На основании изложенных выше данных типы координации CO и ацетиленов на двух атомах металла в комплексах Pd и Pt можно представить структурами (Б), (В), (Г) и (Д).



В случае Pt комплекс типа (B) образуется из $Pt_2Cl_2(dpm)_2$ и CO в дихлорметане ($\nu_{CO}=1638\text{ см}^{-1}$) [125—127], а также из комплекса $Pt_2(CO)_2Cl_4^{2-}$ и dpm [125—127].

В рамках этого раздела, посвященного реакциям внедрения по связи Pd—Pd, следует отметить и реакцию внедрения комплекса PdL_2 [11], которую можно назвать реакцией «восстановительного» присоединения.



Формальная степень окисления палладия здесь снижается до значения $+2/3$.

Таким образом, связь Pd—Pd в комплексах Pd(I) проявляет способность реагировать как с акцепторами электронов (окислителями, например, с серой), так и с донорами электронов (восстановителями, например, Pd(0)).

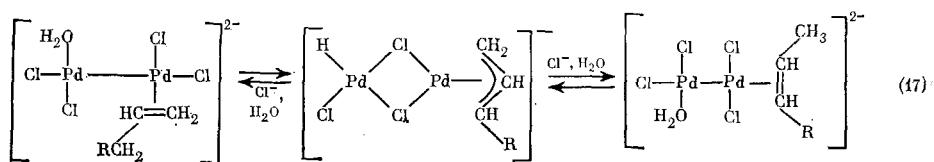
IV. РОЛЬ СОЕДИНЕНИЙ Pd(I) В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Усиление интереса к комплексам Pd(I), как мы уже отмечали выше, в значительной мере связано с появлением информации об участии соединений Pd(I) в стехиометрических и каталитических реакциях в качестве катализаторов и интермедиатов или об образовании продуктов реакции, содержащих Pd(I). В этом разделе мы рассмотрим имеющиеся сведения о функциях комплексов Pd(I) в различных реакциях. Нам представляется полезным отметить и те работы, в которых предположения об участии Pd(I) являются лишь рабочими гипотезами и достаточно убедительно еще не доказаны.

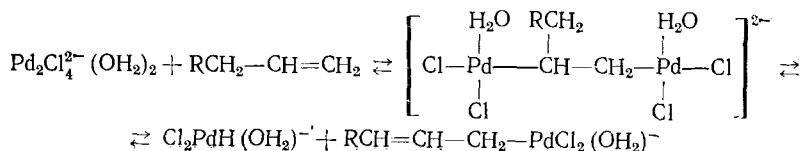
1. Реакция позиционной изомеризации олефинов

Реакция изомеризации олефинов явилась, по-видимому, первой реакцией, результаты исследования которой были вполне убедительно истолкованы в рамках механизма цепной неразветвленной реакции с комплексом Pd(I) в качестве носителя цепи (катализатор стадий изомеризации) [104, 108, 109]. Эта реакция недавно подробно обсуждалась [128, 129], поэтому отметим лишь основные моменты. В результате окисления олефина (бутиленов) хлоридом Pd(II) образуется комплекс Pd (предположительно, $Pd_2Cl_4^{2-}$; реакция типа (7)), который катализирует реакцию изомеризации бутиленов ($\alpha\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \beta\text{-C}_4\text{H}_8$). Комплекс $Pd_2Cl_4^{2-}$ вследствие неустойчивости диспропорционирует (см. стр. 226), что обрывает кинетическую цепь. Обрыв цепи происходит и при добавках *n*-бензохинона (Q), окисляющего Pd(I) [108]. В рамках такого механизма удалось объяснить удивительный факт пропорциональности скорости изомеризации $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ первой степени концентрации $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ и первой степени концентрации суммы олефинов $[\text{C}_4\text{H}_8]_2$. Эти результаты являются кинетическим доказательством катализа реакции изомеризации олефинов соединением Pd(I). В работе [39] показано, что нерастворимый карбонилхлорид палладия ($[Pd(CO)Cl]_n$) в жидком гептене-1 катализирует его изомеризацию до *цис*, *транс*-гептенов-2. Эти эксперименты были повторены в гомогенных условиях [51]. Комплекс $[Pd(CO)Cl]_n$, синтезированный по методике [38], растворяли в ДМФА, насыщенном LiCl. Изомеризация бутена-1 протекает при 20°С без индукционного периода, полностью останавливается при добавлении *n*-бензохинона в соизмеримых с Pd(I) количествах и вновь начинается после восстановления Q. Совсем недавно авторы работы [69] показали, что π -ароматические комплексы Pd(I) катализируют с большой скоростью изомеризацию бутенов, пентенов и гексенов при комнатной температуре без индукционного периода и тем самым дополнительно подтвердили гипотезу, высказанную в работах [108, 109].

В основе механизма изомеризации на комплексах Pd(I) лежит предположение о превращении π -аллильного комплекса, образующегося в результате окислительного присоединения $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$ к комплексу $\text{Pd}_2\text{Cl}_4^{2-}$ с разрывом связи $\text{C}-\text{H}$ [104, 109].



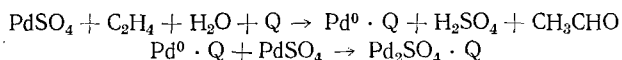
Существование димерного аллилгидридного комплекса Pd(II) пока не подтверждено. Можно полагать, что аллилпалладийхлорид, взаимодействуя с комплексом HPdCl_2^- , превращается в $\text{Pd}_2\text{Cl}_4^{2-}$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHR}$. В свете новых данных о возможности внедрения различных молекул по связи $\text{Pd}-\text{Pd}$ комплексов Pd(I) можно предложить и другой вариант механизма разрыва $\text{C}-\text{H}$ -связи:



Имеющий высокую реакционную способность σ -аллилпалладийхлорид может непосредственно взаимодействовать с HPdCl_2^- или предварительно превращаться в π -аллильный комплекс, как в схеме (17).

2. Реакции окисления органических соединений

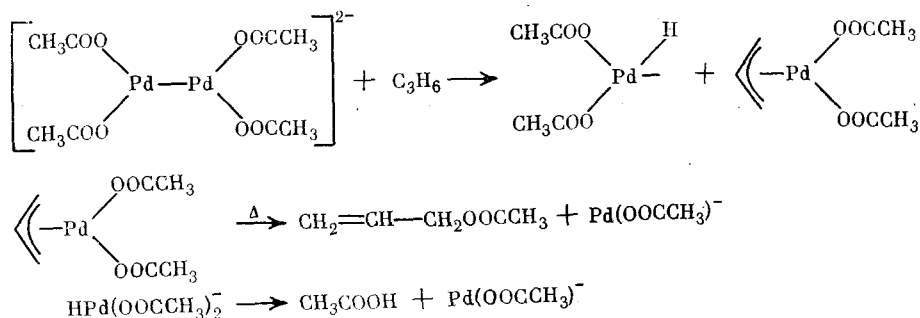
В реакциях окисления олефинов, как мы видели выше, комплексы Pd(I) рассматривались как конечные продукты реакции. Химическое подтверждение этого предположения было получено в работе [70]. При восстановлении ацетата Pd(II) гексен-1 в уксусной кислоте, содержащей хлорную кислоту, в присутствии 25 об. % бензола образуется бензольный комплекс Pd(I) (табл. 6, № 5). Аналогичный комплекс получается и при окислительной димеризации бензола [70]. В условиях катализируемого $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$ окисления циклогекса-1,4-диена также выделен комплекс Pd(I) [73] (табл. 6, № 7). При восстановлении PdSO_4 этиленом в присутствии *n*-бензохинона (Q) получается комплекс $\text{Pd}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Q}$ [74]. Образование Pd(I) в рассматриваемых реакциях, как это уже отмечалось выше, может быть следствием двух процессов — распада промежуточных σ -металлорганических соединений (реакция (6)) или восстановления Pd(II) комплексом Pd(0), стабилизированным каким-либо π -лигандом:



Палладий(I), образующийся при окислительном дегидрировании циклогексана до бензола [71, 72], проявляет интересную «защитную» функцию — бензол, связанный палладием (I) в комплекс, не сульфuriруется в 98%-ной H_2SO_4 . При добавлении окислителей, способных окислять Pd(I), образуются только продукты сульфирования бензола.

По мнению авторов работ [130—135], Pd(I)-комплексы $(\text{Pd}_2(\text{OOCCH}_3)_2)$ (или кластеры с большим числом атомов) участвуют в гетерогенно-каталитическом окислительном ацетоксилировании олефинов. Исследование РФЭ-спектров катализатора $[\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2 - \text{CH}_3\text{COOK}]/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленного различными способами, до и после испытаний на каталитическую активность показало, что в процессе ацетоксилирования пропилена активны образцы, имеющие в РФЭ-спектре полосу $336,2 \pm 0,1$ эВ ($E(3d_{5/2})$). Эта полоса отнесена авторами [135] к фрагменту $\text{CH}_3\text{COOPd}-\text{PdOOCCH}_3$, расположенному на поверхности ката-

лизатора. Образцы, РФЭ-спектры которых содержат только полосы 335,3 эВ или 336,8 эВ, отнесенные авторами к Pd(O) и PdO/Al₂O₃ соответственно, каталитической активностью в исследованном процессе не обладают [135]. Предложена схема механизма, близкая к механизму изомеризации олефинов и не детализирующая возможные способы координации ацетатных групп [131]:



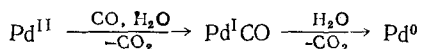
Взаимодействие Pd(0) с кислородом или гидридного и аллильного комплексов с кислородом приведет к регенерации каталитически активной формы Pd(I).

Как отмечалось выше, образование парамагнитных центров Pd(I) установлено методом ЭПР при исследовании взаимодействия цеолита PdY с H₂ и CO [9, 10]. Обработка образца кислородом при 500° С с последующим вакуумированием переводит ~1% палладия в состояние Pd(III). Если затем тот же образец обработать водородом при 25° С, то цеолит чернеет, сигнал ЭПР, соответствующий Pd(III), исчезает и появляются сигналы двух различных состояний Pd(I) (8% от общего количества палладия). Сигналы Pd(I) исчезают при обработке образца кислородом при 300° С. Действие окиси углерода на обработанные предварительно кислородом или водородом образцы приводит к исчезновению зафиксированных ранее сигналов ЭПР и появлению триплетного сигнала, отнесенного авторами к карбонилам Pd(I) [9]. Аналогичные результаты были получены позднее в работе [10]. При обработке образца цеолита последовательно водородом, окисью углерода и кислородом зафиксировано образование двуокиси углерода. Весьма вероятно участие карбониллов Pd(I) в этой реакции [9].

Учитывая сравнительно высокую термическую устойчивость комплексов Pd(I) с изонитрильными, карбонильными и другими лигандами, необходимо считаться с возможностью участия соединений Pd(I) в качестве интермедиатов или катализаторов в гетерогенных процессах, катализируемых палладием.

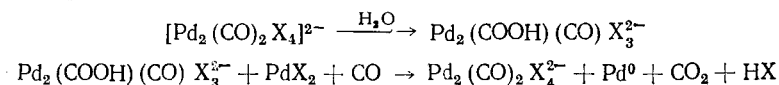
3. Окисление СО

Реакция окисления СО в растворах комплексов Pd(I) известна с 1894 г. [136] и исследована достаточно подробно [102, 137, 138]. Тем не менее роль комплексов Pd(I) в этой реакции начала проясняться относительно недавно. Известно, что СО восстанавливает Pd(II) до Pd(I) (это метод синтеза карбонильных комплексов [38—41]), а [Pd(CO)Cl]_n или Pd₂(CO)₂Cl₄²⁻ в водных растворах разлагаются до CO₂ и Pd(0) [36]:



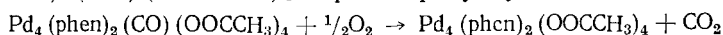
Скорость распада [Pd(CO)Cl]_n значительно увеличивается в присутствии окислителя (Q, Cr₂O₇²⁻). Изученные в работе [106] закономерности превращения [Pd(CO)Cl]_n оставили, однако, открытым вопрос о роли Pd(I) в процессе окисления СО. В работах [139—141] в реакции PdCl₂ с СО без окислителя обнаружены автокаталитические явления и ступенчатый характер восстановления Pd(II). Индукционный период прекращался после введения комплекса [Pd(CO)Cl]_n в исходный раствор (PdBr₂ — H₂O — диоксан), а скорость окисления СО возрастала. Из этих

фактов следует, что комплексы Pd(I) не только образуются в ходе восстановления Pd(II), но и (в отсутствие окислителя) играют роль катализатора окисления СО. Каталитический цикл (стадии продолжения цепи) этого процесса можно представить схемой [102]:



В присутствии окислителей роль Pd(I) может измениться, однако стадии образования комплексов Pd(I) и их превращения до CO_2 могут иметь место [141—143]. Исследования кинетики этой реакции в системе $\text{PdCl}_2\text{—FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ привели авторов работ [142, 143] к выводу, что в этой системе важную роль играют комплексы Pd(0) (носители кинетической цепи), а комплексы Pd(I) образуются в результате обрыва цепи ($\text{Pd}(0) + \text{Pd}(\text{II})$), приводящего к понижению скорости образования CO_2 .

В настоящее время имеется информация, свидетельствующая о возможности прямого переноса атома кислорода на СО от O_2 в гомогенных условиях. Так, окисление СО кислородом протекает селективно в кластере $\text{Pd}_4(\text{phen})_2(\text{CO})(\text{OOCCH}_3)_4$ в растворе уксусной кислоты [99]:



4. Реакция окислительного карбонилирования спиртов и некоторые другие реакции СО окислительно-восстановительного типа

При изучении кинетики каталитической по PdCl_2 реакции карбонилирования метанола [102, 107, 144]



было установлено, что в условиях независимости скорости реакции образования диметилалксалата ($r_{\text{ДМО}}$) от p_{CO} в реакции участвует дикарбонильный комплекс $\text{PdCl}_2(\text{CO})_2$. При этом скорость реакции описывается уравнением

$$r_{\text{ДМО}} = \frac{k[\text{PdCl}_2(\text{CO})_2]_{\Sigma} \cdot [\text{Q}]}{1 + k_1[\text{PdCl}_2(\text{CO})_2]_{\Sigma}^n}$$

где $n=1\div 2$ (в зависимости от интервала изменения $[\text{PdCl}_2]_{\Sigma}$). Одним из предположений, объясняющих переменный и дробный порядок реакции по $[\text{PdCl}_2]_{\Sigma}$, является возможность образования карбонилхлоридных кластеров Pd(I). Выше (стр. 225) мы уже отмечали, что $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ в спиртовых растворах превращается в хлоркарбонат, а в присутствии Q— в диметилалксалат. Карбонилирование фенола до дифенилкарбоната и салицилата также протекает в присутствии карбонилгалогенидов Pd(I) [145, 146]. Однако исследование [107] кинетики катализируемой $[\text{Pd} \cdot (\text{CO})\text{Cl}]_n$ реакции (18) показало, что в этой системе скорость реакции в стационарных условиях (в условиях независимости от p_{CO}) описывается другим уравнением:

$$r_{\text{ДМО}} = k_2[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4^{2-}]_{\Sigma} \cdot [\text{Q}]$$

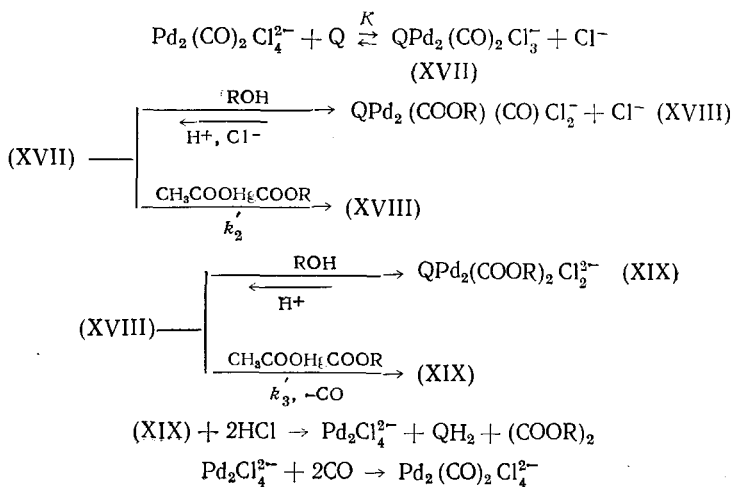
При этом в области первых порядков по катализатору константа k_2 в 1,6 раза больше k . При $[\text{Pd}]_{\Sigma}=0,06$ моль/л скорость реакции в растворах Pd(I) в 4,5 раз выше $r_{\text{ДМО}}$ в растворах Pd(II) при прочих равных условиях.

В растворах $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ в избытке LiCl (с учетом содержания СО в исходном карбонилгалогениде Pd(I)) поглощается 1 моль СО на 1 г атом Pd, т. е. в этих растворах образуются дикарбонильные димерные комплексы, вероятно $\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4^{2-}$. Таким образом, результаты этих исследований приводят к любопытному следствию: в атмосфере СО в спиртовых растворах *n*-бензохинона Pd(II) и Pd(I) образуют две различные

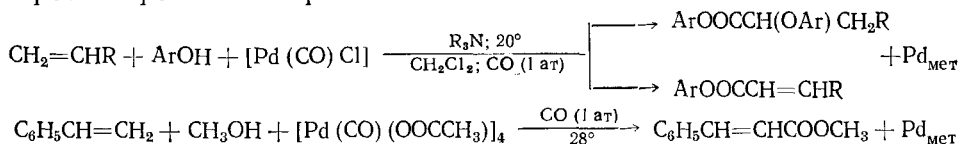
каталитические системы, не переходящие в заметной степени одна в другую. Подтверждение этого вывода получено при изучении кинетики модельной реакции:



катализируемой PdCl_2 и $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$. В этом случае получены разные зависимости скорости реакции от $[\text{Q}]$, а при одинаковых концентрациях реагентов в условиях первого порядка реакции и по $[\text{Q}]$, и по катализатору константа скорости второго порядка в случае PdCl_2 в 4,2 раза выше, чем в растворах $\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4^{2-}$. Механизм синтеза диметилксалата в растворах $\text{Pd}(\text{I})$ описывается следующей схемой [107]:

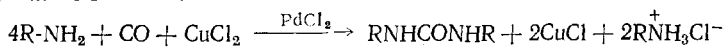


Имеются сообщения об участии карбонилхлорида $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ [147] и карбонилацетата $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{OOCCH}_3)]_4$ [148] в окислительном карбонилировании олефинов:



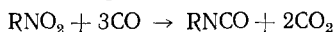
Эти же реакции протекают в каталитических системах на основе $\text{Pd}(\text{II})$ в присутствии окислителей [102, 149]. Выяснение роли соединений палладия(I) в окислительном карбонилировании олефинов требует дальнейших исследований.

Реакцией, близкой к рассмотренным в этом разделе, является реакция окислительного карбонилирования аминов [150—152]. Наличие небольшого индукционного периода в системе $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2$ в реакции синтеза дибутилмочевины:



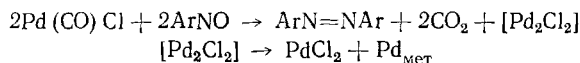
и дробного порядка реакции по PdCl_2 ($\sim 0,5$) трактуется авторами [151, 152] как следствие катализа этой реакции комплексами $\text{Pd}(\text{I})$. Это предположение нельзя пока что считать достаточно обоснованным.

Комплексы палладия катализируют интересную реакцию восстановительного карбонилирования нитросоединений [153]:



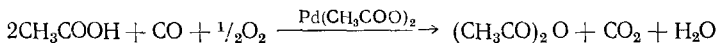
Высказывается предположение о возможном участии в этой реакции карбонилгалогенидных комплексов $\text{Pd}(\text{I})$. Механизм этой реакции, по-видимому, близок к механизму стехиометрического восстановления ArNO окисью углерода, координированной $\text{Pd}(\text{I})$ [154]. При взаимодействии эквимольных количеств ArNO и $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}$ в дихлорбензоле при 90°C

образуются ArN-NAr и CO_2 по реакции:

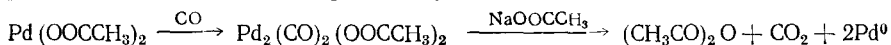


В случае $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ получается $\sim 90\%$ азоксибензола и 10% азобензола на взятый $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ [154].

Очень интересная реакция окислительной дегидратации уксусной кислоты описана в работе [155]:



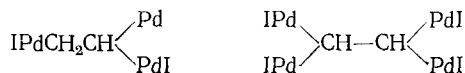
Реакция относится к сопряженным процессам. Имеются основания рассматривать комплексы $\text{Pd}(\text{I})$ как промежуточные в этой реакции. Предполагается, что реакция протекает через образование и превращение карбонилацетатного кластера (см. реакцию (8)):



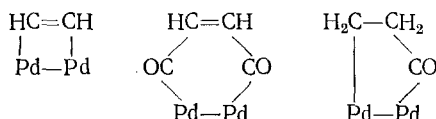
На стадии, приводящей к $\text{Pd}(\text{I})$, также возможно образование ангидрида и CO_2 . Окисление $\text{Pd}(0)$ кислородом или другим окислителем делает процесс каталитическим.

5. Карбалкоксилирование ацетилена

Впервые предположение об участии комплексов $\text{Pd}(\text{I})$ в реакции окислительного карбалкоксилирования ацетилена было высказано в [156] при исследовании реакции синтеза диэфиров малеиновой и фумаровой кислот в системе $\text{PdCl}_2 - \text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \text{ROH}$. Первые доказательства катализа комплексами $\text{Pd}(\text{I})$ реакции ацетилена с CO и ROH были получены при исследовании сопряженной реакции синтеза эфиров акриловой, пропионовой, малеиновой, фумаровой и янтарной кислот в системе $\text{Li}_2\text{PdI}_4 - \text{ROH} - \text{HCl}$ [51, 97, 102]. В результате потенциометрического исследования этапа формирования активного катализатора, изучения влияния окислителей и восстановителей на этот этап и на скорость реакции в стационарных условиях был сделан вывод о катализе реакции карбалкоксилирования ацетилена комплексами $\text{Pd}(\text{I})$. Проверка активности в этой реакции ряда соединений $\text{Pd}(\text{I})$, ($[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$, $\text{Cs}_2\text{Pd}_2 \cdot (\text{CO})_2\text{Cl}_4$, $\text{Li}_2\text{Pd}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [51, 97]) в системе $\text{LiI} - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ показала, что комплексы $\text{Pd}(\text{I})$ катализируют реакцию синтеза моно- и диэфиров кислот, причем каталитические свойства $\text{Li}_2\text{Pd}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его потенциометрические характеристики весьма близки к свойствам и характеристикам каталитической системы, образующейся из Li_2PdI_4 после достижения стационарного режима. Исследование кинетики этой сложной сопряженной реакции показало, что экспериментальные зависимости скоростей образования всех продуктов (и их отношения) от p_{CO} и $[\text{H}^+]$ не описываются предложенными ранее механизмами [97] и даже их комбинацией. Для объяснения совокупности экспериментальных фактов оказалось необходимым привлечь информацию о специфических свойствах комплексов $\text{Pd}(\text{I})$ и о реакциях связи $\text{Pd}-\text{Pd}$; в качестве интермедиатов рассматривались продукты внедрения C_2H_2 и CO по связи $\text{Pd}-\text{Pd}$ ($\text{IPd}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{PdI}$, $\text{IPd}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{PdI}$), образование многоядерных σ -металлорганических соединений [157]



и металлоциклов:

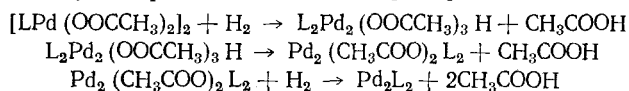


Изучение системы $\text{PdBr}_2 - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{ДМФА}$ в этой же реакции карбалкоксилирования ацетилена показало, что окислители и вос-

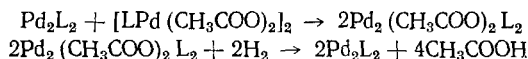
становители влияют на показатели процесса так же, как и в системе $\text{Li}_2\text{PdI}_4\text{—C}_4\text{H}_9\text{OH}$ [158]. Особенно сильно это влияние на этапе формирования активного комплекса. Предположение об участии в этой системе низковалентных форм палладия (Pd(I)) не противоречит полученным недавно данным, согласно которым комплекс состава $[\text{PdClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot \text{CO}$ ($\nu_{\text{CO}} = 1860, 1890 \text{ см}^{-1}$) оказался каталитически активным в системе ДМФА— $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; причем и суммарная скорость реакции, и скорости образования отдельных эфиров соизмеримы со скоростями реакции карбалкокислирования в системе $\text{PdBr}_2\text{—P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{—ДМФА—C}_4\text{H}_9\text{OH}$ [159].

6. Реакции гидрирования, димеризации и циклоолигомеризации ненасыщенных молекул

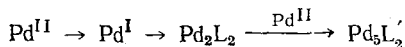
Важная роль соединений Pd(I) в механизме формирования каталитически активных комплексов — катализаторов гидрирования диенов и алкинов в системе $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PPd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2\text{—H}_2$ в различных растворителях установлена в работах [50, 160]. Убедительно показано, что взаимодействия комплекса $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PPd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ с H_2 является автокаталитическим процессом, механизм которого объяснен образованием комплекса палладия(0) Pd_2L_2 ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), катализирующего восстановление $[\text{LPd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ через промежуточный комплекс Pd(I) ($\text{Pd}_2(\text{OOCCH}_3)_2\text{L}_2$), который быстрее, чем $[\text{LPd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$, подвергается гидрогенолизу с образованием Pd_2L_2 [160]:



Образующийся Pd_2L_2 , взаимодействуя с $[\text{LPd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$, приводит к $\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2$:



Недавно установлено, что активный в гидрировании кластер палладия $\text{Pd}_5\text{L}_2'$ ($\text{L}' = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$) образуется из Pd_2L_2 и Pd(II) [22] по схеме:



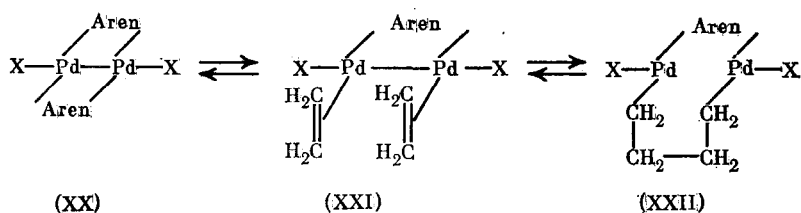
Взаимодействием $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с Pd(0) на поверхности силикагеля, модифицированного дифосфиновым лигандом $[\text{Si}]\text{—P}_2$, а также из комплекса $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2(\text{OOCCH}_3)_2]_2$ и $[\text{Si}]\text{P}_2$ были получены иммобилизованные на поверхности кластеры палладия состава $[\text{Si}] \left\langle \text{P} \right\rangle \text{Pd}_n (\text{OOCCH}_3)_2$

(где $n=2, 3, 4, 5$) [64]. Комплекс с $n=2$ (формально Pd(I)), по данным РФЭС, близок к комплексам Pd(I) и превращается трифенилфосфином в комплекс $\text{Pd}_2(\text{OOCCH}_3)_2\text{L}_2$, описанный в [50]⁸. Иммобилизованный комплекс с $n=2$ катализирует реакции гидрирования циклопентадиена; отношение скоростей гидрирования циклопентадиена и циклопентена находится в пределах $0,2 \div 1$ [161].

Недавно появились первые сведения о каталитической димеризации этилена в растворах комплексов Pd(I) [69]. Ароматические π -комплексы $(\text{ArH})_2\text{Pd}_2(\text{AlCl}_3)_2$ и $(\text{ArH})_2\text{Pd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ в бензоле и толуоле (ArH — бензол, толуол, *n*-ксилол) при комнатной температуре образуют смесь *транс*-2-бутена (80%) и *цис*-2-бутена (14—20%) со скоростью, значительно превышающей скорость димеризации в растворах Pd(II) (~25 молей бутена в час на 1 г-атом Pd). Каталитическая система стабильна только в ароматических растворителях. Предложена схема механизма со стадией окислительного присоединения двух молекул этилена по свя-

⁸ Сообщение В. А. Лихолобова на симпозиуме по синтезу и каталитическим свойствам комплексов переходных металлов, закрепленных на поверхности носителей (октябрь 1980, Ташкент).

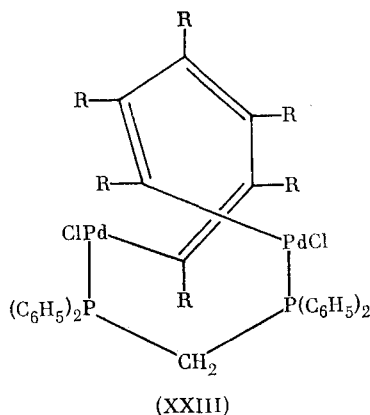
зи Pd—Pd:



Превращение (XXII), по мнению авторов работы [69], происходит синхронно в результате того, что атомы палладия способствуют переносу двух атомов водорода с образованием первичного продукта — *транс*-2-бутена.

Возможное участие комплексов Pd(I) предполагается [104] и в реакции полимеризации пропилена в полиэтилен, катализированной дианидом Pd(II) [162]. Перенос водорода от одной молекулы пропилена к другой может происходить по механизму, близкому к механизму реакции изомеризации бутена (17), на фрагменте, содержащем NCPd—PdCN. Имеющаяся информация о существовании комплексов Pd₂(CN)₆⁴⁻ даже в водных растворах (см. стр. 228) делает эту гипотезу вполне правдоподобной.

В связи с синтезом продуктов внедрения ацетиленов и олефинов по связи Pd—Pd [122] была проверена активность комплекса Pd₂(dpm)₂Cl₂ в реакции циклотримеризации диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. Комплекс оказался активным, так же как и комплекс Pd₂·(dpm)₂[μ-C₂(COOR)₂]Cl₂, образующийся в условиях реакции и являющийся возможным интермедиатом синтеза гексаметилмеллитата. Реакция протекает при комнатной температуре с образованием 10—13 молей продукта в час на 1 моль комплекса. Последовательное внедрение трех молекул алкина по связям Pd—Pd и Pd—C может привести к интермедиату (XXIII), в котором атомы Pd, связанные бис-фосфиновым лигандом, окажутся в положении, удобном для реакции восстановительного элиминирования с замыканием цикла (аналогично комплексу (RC₂R')₃Co₂(CO)₄, [163]) и образованием производных бензола.



В заключение этого раздела отметим, что привлечение представлений об участии кластерной связи Pd—Pd комплексов Pd(I) в образовании промежуточных соединений в каталитических реакциях оказалось очень полезным для понимания механизма большого числа каталитических процессов. Наличие фрагмента Pd—Pd в каталитически активных комплексах может способствовать образованию металлоциклов, содержащих связь металл — металл, приводить к частичному восстановлению ряда субстратов (CO, RNC, C₂R₂) в результате их окислительного присоединения к Pd₂, к образованию связей Pd—C вследствие разрыва свя-

зей Pd—Pd, к гомолитическому разрыву связей C—H на двух центрах. Судя по всему, комплексы палладия(I) вообще являются удобными моделями для изучения катализа кластерами металлов.

* *
*

Таким образом, соединения палладия в степени окисления I представляют собой довольно многочисленное семейство, обладающее рядом структурных особенностей, связанных с наличием связи металл — металл. Весьма важным для катализа комплексами Pd(I) обстоятельством является, вероятно, возможность широкого варьирования окислительно-восстановительных свойств Pd(I) путем изменения природы лигандов, поскольку интервал изменения стандартного электродного потенциала пары Pd(II)/Pd(I) очень велик — составляет ~2,7 В.

Как следует из приведенных выше данных, соединения Pd(I) могут существовать в водных, неводных и неполярных средах при различных условиях, в том числе при высоких температурах и в присутствии окислителей (кислород, *n*-бензохинон). Появление соединений Pd(I) в условиях каталитических процессов может приводить к реализации необычных механизмов, обусловленных наличием связи Pd—Pd.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969, ч. 3, с. 458.
2. Bellucci J., Correlli R. Z. anorg. allgem. Chem., 1914, B. 86, S. 88.
3. Гельман А. Д., Мейлах Е. Докл. АН СССР, 1942, т. 36, с. 171.
4. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978, с. 202.
5. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium, v. 1. London — New York: Acad. Press, 1971, p. 28.
6. Heimbach P. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1964, v. 3, p. 648.
7. Porri L., Gallazzi M. C., Vitulli G. Chem. Commun., 1967, p. 228.
8. Senftleber F. C., Geiger W. E. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5018.
9. Naccache C., Primei M., Mathien M. V. Adv. Chem. Ser., 1973, v. 121, p. 266.
10. Максимов Н. Г., Лохов Ю. А. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1340.
11. Balch A. L., Boehm J. R., Hope H., Olmstead M. M. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7431.
12. Keasey A., Bailey P. M., Maitlis P. M. Chem. Commun., 1977, p. 178.
13. Bushnell G. W., Dixon K. R., Moroney P. M., Ratray A. D., Ch'eng Wan. Ibid., 1977, p. 709.
14. Dixon K. R., Ratray A. D. Inorg. Chem. 1978, v. 17, p. 1099.
15. Cartwright S. J., Dixon K. R., Ratray A. D. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 1120.
16. Dubrawski J., Kriege-Simonsen J. C., Feltham R. D. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2089.
17. Стромнова Т. А., Варгафтик М. Н., Мазо Г. Я., Салынь Я. В., Нефедов В. И., Моисеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1205.
18. Стромнова Т. А., Кузьмина Л. Г., Варгафтик М. Н., Мазо Г. Я., Стручков Ю. Т., Моисеев И. И. Там же, 1978, с. 720.
19. Moiseev I. I., Stromnova T. A., Vargaftig M. N., Mazo G. J., Kuz'mina L. G., Struchkov Y. T. Chem. Commun., 1978, p. 27.
20. Варгафтик М. Н., Стромнова Т. А., Ходашова Т. С., Порай-Кошиц М. А., Моисеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1690.
21. Варгафтик М. Н., Стромнова Т. А., Ходашова Т. С., Порай-Кошиц М. А., Моисеев И. И. Координац. химия, 1981, т. 7, с. 132.
22. Беренблум А. С., Книжник А. Г., Мунд С. Л., Моисеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2157.
23. Mednikov E. G., Eretenko N. K., Mikhailov V. A., Gubin S. P., Slovokhotov Y. L., Struchkov Y. T. Chem. Commun., 1981, p. 989.
24. Беренблум А. С., Мунд С. Л., Горанская Т. П., Моисеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1948.
25. Mednikov E. G., Eretenko N. K., Gubin S. P. J. Organomet. Chem., 1980, v. 202, p. C102.
26. Нюхольм Р. С. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 354.
27. Doonan D. J., Balch A. L., Goldberg S. Z., Eisenberg R., Miller J. S. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1961.
28. Goldberg S. Z., Eisenberg R. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 535.
29. Jarchow O. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1970, v. 9, p. 71.
30. Otsuka S., Tatsuno Y., Ataka K. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6705.
31. Boehm J. R., Balch A. L. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 778.

32. Rettig M. F., Kirk E. A., Maitlis P. M. J. Organomet. Chem., 1976, v. 111, p. 113.
33. Boehm J. R., Balch A. L. J. Organomet. Chem., 1976, v. 112, p. C20.
34. Boehm J. R., Doonan D. J., Balch A. L. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4845.
35. Dent W. T., Long R., Whitfield G. H. J. Chem. Soc., 1964, p. 1588.
36. Treiber A. Tetrahedron Letters, 1966, p. 2831.
37. Schnabel W., Kober E. J. Organomet. Chem., 1969, v. 19, p. 455.
38. Кушиков Ю. А., Бейлина А. З., Воздвиженский В. Ф. Ж. неорг. химии, 1971, т. 16, с. 116.
39. Бейлина А. З., Кушиков Ю. А., Воздвиженский В. Ф. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, с. 404.
40. Colton R., Farthing R. H., McCormick M. J. Austral. J. Chem., 1973, v. 26, p. 2607.
41. Goggin P. L., Mink J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 534.
42. Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 1558.
43. Стромнова Т. А., Варгафтик М. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 523.
44. Стромнова Т. А., Варгафтик М. Н. Там же, 1980, с. 1411.
45. Линева В. П., Темкин О. Н., Половняк В. К., Брук Л. Г., Романов Г. В. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2536.
46. Линева В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1981.
47. Smidt J., Jira R. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 162.
48. Кушиков Ю. А., Габджанов З. Г. В кн.: Тезисы докл. XV Междунар. конф. по координационной химии. М.: Наука, 1973, с. 182.
49. Holloway R. G., Penfold B. R., Colton R., McCormick M. J. Chem. Commun., 1976, p. 485.
50. Беренблум А. С., Книжник А. Г., Мунд С. Л., Мусеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1687.
51. Bruk L. G., Temkin O. N., Goncharova Z. V., Ustenko I. S., Flid V. R. React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 9, p. 303.
52. Варгафтик М. Н., Стромнова Т. А., Мусеев И. И. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 236.
53. Manchof W., König J. Ber., 1926, B. 59, S. 883.
54. Irving R. I., Magnusson E. A. J. Chem. Soc., 1958, v. 6, p. 2283.
55. Fischer E. O., Vogler A. J. Organomet. Chem., 1965, v. 3, p. 161.
56. Кутюков Г. Г., Фасман А. Б., Воздвиженский В. Ф., Кушиков Ю. А. Ж. неорг. химии, 1968, т. 13, с. 1542.
57. Спицын В. И., Федосеев И. В. Карбонильные комплексы платиновых металлов. М.: Наука, 1980, с. 112.
58. Goggin P. L., Goodfellow R. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 2355.
59. Modinos A., Woodward P. Ibid., 1975, p. 1516.
60. Brown M. P., Keith A. N., Manojlovic-Muir Lj., Muir K. W., Puddephatt R. J., Seddon K. R. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 34, p. L223.
61. Browning J., Goggin P. L., Goodfellow R. J., Norton M. G., Rattray J. M., Taylor B. F., Mink J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 2061.
62. Kündig E. P., Moskovitz M., Ozin G. A. Canad. J. Chem., 1972, v. 235, p. 98.
63. Colton R., McCormick M. J., Pannan C. D. Chem. Commun., 1977, p. 823.
64. Семиколонов В. А., Лихолобов В. А., Ждан П. А., Шепелин А. П., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 429.
65. Yatsimirsky A. K., Ugo R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., in print.
66. Половняк В. К., Линева В. П., Ахметов Н. С., Кормачев В. В. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1981, № 444 КП-Д81.
67. Allegra G., Immirzi A., Porri L. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1394.
68. Allegra G., Tettamanti C. G., Immirzi A., Porri L., Vitulli G. Ibid., 1970, v. 92, p. 289.
69. Pertici P., Vitulli G. Tetrahedron Letters, 1979, p. 1897.
70. Davidson J. M., Triggs C. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1324.
71. Рудаков Е. С., Рудакова Е. И., Лобачев В. Л. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 256.
72. Рудаков Е. С., Рудакова Е. И., Лобачев В. Л. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 401.
73. Davidson J. M. Chem. Commun., 1971, p. 1019.
74. Шитова Н. Б., Кузнецова Л. Н., Юрченко Э. Н., Овсянникова И. А., Матвеев К. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1453.
75. Arzoumanidis G. G., Rauch F. C. Chem. Techn., 1973, p. 700.
76. Постников В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977.
77. Ban E., Cheng Pei-Tak, Jack T., Nyburg S. C., Powell J. Chem. Commun., 1973, p. 368.
78. Werner H., Tune D., Parker G., Krüger C., Brauer D. J. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 205.
79. Kobayashi Y., Itaka Y., Yamazaki H. Acta Cryst., 1972, v. B28, p. 899.
80. Felkin H., Turner G. K. J. Organomet. Chem., 1977, v. 129, p. 429.
81. Werner H., Kühn A. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 427.
82. Werner H., Kühn A. J. Organomet. Chem., 1979, v. 179, p. 439.
83. Werner H., Kraus H.-J. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 1072.
84. Ducruix A., Felkin H., Pascard C., Turner K. Chem. Commun., 1975, p. 615.
85. Werner H., Kraus H.-J. Ibid., 1979, p. 814.
86. Werner H. Angew. Chem., 1977, B. 89, № 1, S. 1.

87. Werner H., Kühn A., Tune D. J., Krüger C., Brauer D. J., Sekutowski C., Tsay Yi-H. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 1763.
88. Kühn A., Werner H. J. Organomet. Chem., 1979, v. 179, p. 421.
89. Suzuki K., Jindo A. Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 44, p. L37.
90. Werner H., Kühn A. Z. Naturforsch., 1978, B. 33, S. 1360.
91. Mills O. S., Shaw B. W. J. Organomet. Chem., 1968, v. 11, p. 595.
92. Нефедов В. И., Захарова И. А., Моисеев И. И. Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 3264.
93. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шниро Е. С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1978.
94. Kaneda K., Terasawa M., Imanaka T., Teranishi S. Fund. Res. of Homog. Cat., 1978, v. 3, p. 671.
95. Nefedov V. I., Salyn Y. V., Moiseev I. I., Sadovskij A. P., Berenbljum A. S., Knizhnik A. G., Mund S. L. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 35, p. L343.
96. Brant P., Benner L. S., Balch A. L. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 3422.
97. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Phys. Electronics Ind. Prod., 1978, p. 110.
98. Kumar G., Blackburn J. R., Albridge R. G., Moddeman W. E., Jones M. M. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 296.
99. Старчевский М. К., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 242.
100. Nefedov V. I., Salyn Ya. V. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 28, p. L135.
101. Manchot W., Schmid H. Chemie, 1930, B. 63, S. 2782.
102. Темкин О. Н., Каляя О. Л., Жир-Лебедь Л. Н., Голодов В. А., Брук Л. Г., Мехрякова Н. Г. В кн.: Гомогенное окисление. Алма-Ата: Наука, 1978, с. 3.
103. Брук Л. Г., Всевятская Н. Ю., Стромнова Т. А., Алексеева Н. Ф., Темкин О. Н. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 473.
104. Моисеев И. И. л-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970, с. 111.
105. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Калечиц И. В., Стромнова Т. А., Паздерский Ю. А., Гентош О. И. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, с. 2635.
106. Жир-Лебедь Л. Н., Голодов В. А. Труды ИОКЭ АН КазССР, 1973, т. 4, с. 85.
107. Жир-Лебедь Л. Н., Темкин О. Н. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 828 хп-Д82, 1982.
108. Моисеев И. И., Пестриков С. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 871, с. 151.
109. Пестриков С. В., Моисеев И. И., Сверж Л. М. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 74.
110. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954, с. 209, 210.
111. Фасман А. Б. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1968.
112. Hirota M., Umezawa Y., Nakamura M., Fujiwara S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2617.
113. Hirota M., Fujiwara S. Ibid., 1973, v. 35, p. 3883.
114. Martelli M., Pilloni G., Zotti G., Daolio S. Inorg. Chim. Acta, 1974, v. 11, p. 155.
115. Hirota M., Fujiwara S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 2825.
116. Будников Г. К., Улахович Н. А., Орлова И. А., Троицкая А. Д., Кошурникова И. В. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2033.
117. Линева В. П., Половняк В. К., Ахметов Н. С., Темкин О. Н., Зыкова Т. В., Романов Г. В. Деп. ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 454 хп-Д81, 1981.
118. Olmstead M. M., Hope H., Benner L. S., Balch A. L. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 16, p. 5502.
119. Benner L. S., Balch A. L. Ibid., 1978, v. 100, p. 6099.
120. Benner L. S., Olmstead M. M., Hope H., Balch A. L. J. Organomet. Chem., 1978, v. 153, p. C31.
121. Rattray A. D., Sutton D. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 27, p. 195.
122. Balch A. L., Lee C.-L., Lindsay C. H., Olmstead M. M. J. Organomet. Chem., 1979, v. 177, p. C22.
123. Balch A. L., Benner L. S., Olmstead M. M. Inorg. Chem. 1979, v. 18, p. 2996.
124. Robinson S. D. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 27, p. L108.
125. Brown M. P., Puddephatt R. J., Rashidi M., Manojlovic-Muir Lj., Muir K. W., Solomon T., Seddon K. R. Ibid., 1977, v. 23, p. L33.
126. Brown M. P., Puddephatt R. J., Rashidi M., Seddon K. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 1540.
127. Brown M. P., Keith A. N., Manojlovic-Muir Lj., Muir K. W., Puddephatt R. J., Seddon K. R. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 34, p. L223.
128. Жаворонков Н. М., Моисеев И. И. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 803.
129. Темкин О. Н., Брайловский С. М., Брук Л. Г. В кн.: Тезисы Всес. конф. по механизму каталитических реакций, т. 1. М.: Наука, 1978, с. 74.
130. Nakatani S., Yasui T. J. Catal., 1970, v. 17, p. 366.
131. Антошин Г. В., Миначев Х. М., Моисеев И. И. В кн.: Тезисы докл. IV Респ. конф. по окислительному гетерогенному катализу. Баку: Наука, 1978; с. 124.
132. Татигра М., Yasui T. Catalyst, 1979, v. 21, p. 54.
133. Политанский С. Ф., Шкигов А. М., Шниро Е. С., Антошин Г. В., Миначев Х. М., Моисеев И. И., Нефедов О. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1947.
134. Политанский С. Ф., Шкигов А. М., Харламов В. В., Миначев Х. М., Моисеев И. И., Нефедов О. М. Там же, 1981, с. 1479.

135. Политанский С. Ф., Шкизов А. М., Шпиро Е. С., Антошин Л. Д., Миначев Х. М., Моисеев И. И., Нефедов О. М. Там же, 1981, с. 1485.
136. Phillips F. C. J. Am. Chem. Soc., 1894, v. 16, p. 255.
137. Фасман А. Б., Голодов В. А., Кутюков Г. Г., Марков В. Д. В кн.: Гомогенный катализ. Фрунзе: Илим, 1970, с. 160.
138. Голодов В. А., Титова Ш. А. В кн.: Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 41.
139. Sheludyakov Yu. L., Golodov V. A. React. Kinet. Catal. Letters., 1976, v. 4, p. 373.
140. Голодов В. А., Шелудяков Ю. Л., Ди Р. И., Фоканов В. К. Кинетика и катализ, 1977, т. 16, с. 234.
141. Sheludyakov Yu. L., Golodov V. A. J. Mol. Cat., 1980, v. 7, p. 383.
142. Брайловский С. М., Темкин О. Н., Шестакова В. С., Куперман А. Ф. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1446.
143. Шестакова В. С., Куперман А. Ф., Брайловский С. М., Темкин О. Н. Там же, 1981, т. 22, с. 370.
144. Temkin O. N., Braylovsky S. M., Bruk L. G., Zhir-Lebed' L. N., Shestakova V. S. In: Abstracts of Papers II Int. Symp. on Homogeneous Catalysis. Düsseldorf, 1980, p. 194.
145. Hallgren J. E., Matthews R. O. J. Organomet. Chem., 1979, v. 175, p. 135.
146. Hallgren J. E., Lucas G. M., Matthews R. O. Ibid., 1981, v. 204, p. 135.
147. Hallgren J. E., Matthews R. O. Ibid., 1980, v. 192, p. C12.
148. Cometti G., Chiusoli G. P. Ibid., 1979, v. 181, p. C14.
149. Fenton D. M. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3192.
150. Шелудяков Ю. Л., Голодов В. А., Сокольский Д. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 658.
151. Golodov V. A., Sheludyakov Yu. L., Sokolsky D. V. In: Fundamental Research on Homogeneous Catalysis. v. 3. New York: Plenum Press, 1979, p. 239.
152. Шелудяков Ю. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1980.
153. Манов-Ювенский В. И., Нефедов Б. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2139.
154. Pelz J., Unverferth K., Schwetlick K. Z. Chem., 1973, B. 13, S. 288.
155. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Гентош О. И., Жаворонков Н. М., Калечиц И. В., Паздерский Ю. А., Стромнова Т. А., Щербакова Л. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 645.
156. Chiusoli G. P., Venturello C., Merzoni S. Chem. Ind., 1968, p. 977.
157. Темкин О. Н., Брук Л. Г. В кн.: Механизм каталитических реакций /Материалы 3-й Всесоюзной конференции/, т. 2. Новосибирск: Наука, 1982, с. 101.
158. Шуляковский Г. М., Ныrkova А. Н., Темкин О. Н., Павлюк В. В. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 618.
159. Линева В. П., Половняк В. К., Брук Л. Г., Темкин О. Н., Ахметов Н. С. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 1981 г., № 686хп-Д81.
160. Беренблум А. С., Книжник А. Г., Мунд С. Л., Моисеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2711.
161. Семиколенов В. А., Михайлова Д. Х., Собчак Е. В., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 526.
162. Ketley A. D., Broatz J. A. Polym. Letters, 1968, v. 6, p. 341.
163. Mills O. S., Robinson G. Proc. Chem. Soc., 1964, p. 187.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова