

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ

*Гриценко О. В., Багатурьянц А. А.,  
Моисеев И. И., Казанский В. Б.*

Рассмотрено состояние квантовохимической теории электронного строения соединений палладия. Обсуждены результаты квантовохимических расчетов соединений палладия (II) и палладия (0), кластеров палладия, а также расчетов модельных реакций соединений палладия. Рассмотрены пути анализа связи электронного строения комплексов палладия с их реакционной способностью.

Библиография — 121 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1945
II. Общие представления	1946
III. Квантовохимические расчеты электронного строения соединений палладия	1948
IV. Квантовохимические исследования реакций с участием соединения палладия	1958

### I. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известна высокая каталитическая активность металлического палладия в реакциях гетерогенного катализа — гидрировании непредельных соединений [1], каталитическом риформинге нефти [2], конверсии окиси углерода в метан или метанол [3]. Интерес к химии палладия возрастает с конца пятидесятих годов, когда было обнаружено, что комплексы Pd(II) способны при низких температурах селективно окислять олефины с образованием карбонильных соединений [4, 5], виниловых эфиров, ацеталей и кеталей [6]. Эти реакции не только легли в основу промышленных способов получения ацетальдегида и винилацетата, но и инициировали развитие нового направления в гомогенном металлокомплексном катализе, которое базируется на термодинамическом анализе возможностей взаимодействия катализатор — субстрат и конструировании на этой основе каталитического цикла [7].

Уже в первых работах Сыркина и его сотрудников [5, 6] было высказано предположение, что ключевыми соединениями в окислении олефинов комплексами палладия являются органические производные палладия с  $\sigma$ -связью металл — углерод, возникающие в результате реакций первоначально образующихся олефиновых  $\pi$ -комплексов Pd(II). Эта гипотеза, казавшаяся вначале необычайной и не сразу принятая элементами органики классической школы, была затем доказана прямыми синтетическими методами [7—9] и нашла кинетические подтверждения [9, 10].

Сегодня химия органических производных палладия принадлежит к числу наиболее развитых областей органической химии переходных металлов [11, 12]. Стало ясно, что координационные возможности соеди-

нений Pd, их электронное строение, их реакционная способность, которая меняется с изменением природы не участвующих непосредственно в реакции лигандов и растворителя, принадлежат к числу важнейших факторов, учитывать которые необходимо как при анализе механизма действия катализаторов, так и при прогнозировании их каталитического эффекта.

В настоящем обзоре обсуждаются результаты квантовохимического исследования электронного строения соединений палладия. Основная цель работы — сопоставление результатов, полученных разными исследователями и разными методами, сравнение сведений об электронном строении и свойствах соединений палладия и других элементов платиновой группы, выявление путей квантовохимического анализа связи между электронным строением комплексов переходных металлов и их реакционной способностью.

## II. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

По характеру заполнения электронных оболочек атом палладия занимает уникальное положение в периодической системе. Действительно, только у этого атома в основном состоянии  $^1S$  валентная  $d$ -оболочка полностью заполнена (электронная конфигурация  $4d^{10}$ ), а внешние  $5s$ - и  $5p$ -атомные орбитали (АО) вакантны. Следует отметить для сравнения, что у других элементов платиновой триады с десятью валентными электронами внешняя  $s$ -оболочка заполнена частично или полностью: так, для платины основным является атомное состояние  $^3D$  (конфигурация  $5d^9 6s^1$ ), а для пикеля —  $^3F$  (конфигурация  $3d^8 4s^2$ ). Вследствие этого первый потенциал ионизации атома палладия  $I_{\text{Pd}} = 8,33$  эВ [13] соответствует ионизации  $4d$ -АО, тогда как в случае платины первый потенциал ионизации  $I_{\text{Pt}} = 9,0$  эВ соответствует удалению электрона с  $6s$ -АО. Обсуждаемая особенность электронного строения связана с тем, что у атома Pd внешние  $5s$ - и  $5p$ -АО расположены относительно высоко по энергии. Как видно из табл. 1, энергии промотирования электронов  $d^{10} \rightarrow d^9 s^1$  и  $d^{10} \rightarrow d^9 p^1$  заметно растут в ряду  $\text{Ni} < \text{Pt} < \text{Pd}$ . Вместе с тем у палладия внешние  $5s$ - и  $5p$ -АО пространственно значительно более протяженны (т. е. более диффузны) по сравнению с его  $4d$ -АО. Так, средний радиус хартри-фоксовской  $5s$ -АО палладия, равный 0,194 нм для состояния  $d^1 s^1 (^3D)$ , более чем в два раза превышает соответствующий радиус  $4d$ -АО ([17], см. табл. 1) и значительно больше, чем ковалентный радиус палладия ( $\sim 0,13$  нм).

С учетом сказанного выше квантовохимический расчет палладиевых систем, в частности соединений Pd(0), представляет особый интерес, так как его результаты позволяют выявить в наиболее чистом виде роль внешних  $s$ - и  $p$ -орбиталей переходного металла в образовании координационной связи. Так, например, способность атома Pd с заполненной  $d$ -оболочкой к донорно-акцепторному взаимодействию  $\text{Pd} \leftarrow \text{L}$  должна определяться вкладом вакантных  $5s$ - и  $5p$ -АО в образование связи.

Следует заметить, что в ряду  $\text{Ni} - \text{Pd} - \text{Pt}$  место палладия по относительным энергетическим и геометрическим характеристикам валентных  $d$ -АО характерно для элемента второго переходного ряда. По энер-

Таблица 3

Потенциалы ионизации  $I$ , энергии промотирования  $E$  и средние радиусы  $R_d$  хартри-фоксовских  $d$ -АО для никеля, палладия и платины

Атом	$I$ , эВ ( $d^{10} \rightarrow d^9$ )	$E$ , эВ		$R_d$ , нм
		$(d^{10} \rightarrow d^9 s^1)$	$(d^{10} \rightarrow d^9 p^1)$	
Ni	5,81 [14]	-1,79 [15]	1,72 [16]	0,055 [17]
Pd	8,33 [14]	0,95 [15]	4,23 [13]	0,076 [17]
Pt	8,20 [14]	-0,76 [16]	3,28 [13]	—

гии эти орбитали даже более стабильны, чем  $d$ -АО элементов третьего переходного ряда, тогда как по своим размерам они еще довольно сильно локализованы.

Большинство известных квантовохимических исследований посвящено расчетам электронного строения соединений палладия с типичными для него формальными степенями окисления  $Pd(0)$  и  $Pd(II)$ . Следует отметить, что задача определения степени окисления в комплексах низковалентных металлов не проста. Формальная степень окисления металла в комплексном соединении определяется как заряд, возникающий на данном атоме после удаления лигандов. При этом считается, что в уходящих углеродсодержащих лигандах и ацидолигандах (например,  $H^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ) электронная пара связи  $M-L$  остается принадлежащей лиганду (т. е. лиганд уходит в виде аниона), а молекулярные лиганды удаляются как незаряженные частицы. Ввиду разнообразия электронных характеристик лигандов классификация комплексов по формальной степени окисления металла, имеет в значительной степени условный характер. Положение еще более усложняется, когда лиганды (как, например, атом углерода в рассмотренной в [18, 19] системе  $PdC$ ) не существуют в виде свободных анионов в растворе.

Одним из путей определения степени окисления является анализ электронных плотностей атома переходного металла в комплексе. Иногда с формальной степенью окисления сопоставляют рассчитанные квантовохимическими методами эффективные заряды атомов в молекулах. Однако заряд атома переходного металла существенно зависит от заселенности внешних  $s$ - и  $p$ -орбиталей, значительная часть электронной плотности которых в случае палладия локализована вне сферы ковалентного радиуса [20]. Представляется более обоснованным степень окисления связывать не с полным зарядом атома палладия, а с суммарной заселенностью его валентных  $d$ -АО, которые локализованы существенно внутри сферы ковалентного радиуса. Если принять, что повышение степени окисления на единицу соответствует увеличению вакансий в  $d$ -оболочке на 1  $e$ , то в случае  $Pd(0)$  валентная электронная конфигурация палладия  $d^{10}$ , а в случае  $Pd(II)$  —  $d^8$ .

В заключение этого раздела следует остановиться на квантовохимических методах, используемых в расчетах конкретных систем, которые будут далее рассмотрены. Подробный анализ различных подходов дан в [21]. В случае соединений переходных элементов для надежного расчета прочностей связей и потенциальных поверхностей реакций необходим неэмпирический расчет с использованием большого числа базисных АО и последовательным учетом эффектов электронной корреляции. Качественно достоверную картину распределения электронной плотности и относительные энергии координации для простейших систем удастся, однако, получить и с помощью неэмпирических расчетов методом ССП МО ЛКАО в малых базисах, требующих значительно меньшего объема вычислений. Для дальнейшего уменьшения объема неэмпирических вычислений часто используется валентное приближение, при котором влияние остовных электронов эффективно учитывается с помощью атомных псевдопотенциалов [22].

Поскольку для большинства палладиевых систем неэмпирический уровень расчетов остается недостижимым, часто все еще применяются упрощенные полумэмпирические методы полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП) [23] и частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) [24], а также расширенный метод Хюккеля (РМХ) [25]. Вводимые в этих методах приближения снижают надежность количественных результатов расчетов. Для уменьшения ошибки приближенных методов их параметры калибруют по известным экспериментальным и теоретическим данным. Анализ результатов расчетов проводят с использованием различных индексов электронного строения, таких как индексы Виберга  $W_{AB}$ , порядки связей, двухцентровые компоненты полных энергий  $E_{AB}$  [26]. Сопоставление этих индексов позволяет изучить закономерности изменения элект-

тронного строения и реакционной способности в ряду родственных систем.

Для анализа электронного строения соединений Pd применялся также метод ССП-Х  $\alpha$ -рассеянных волн (ССП-Х $\alpha$ -РВ) [27]. Этот метод позволяет удовлетворительно рассчитать электронные спектры соединений переходных металлов. В то же время вводимые в ССП-Х $\alpha$ -РВ приближения не позволяют надежно рассчитать энергии координации и поверхности потенциальной энергии, а специфическая форма представления волновой функции порождает определенные трудности в интерпретации результатов расчетов, в частности, при определении различных индексов электронного строения.

### III. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ

#### 1. Электронное строение соединений Pd(II)

Типичными соединениями двухвалентного палладия являются плоские квадратные комплексы, например  $K_2PdCl_4$ , а также смешанные комплексы типа  $PdX_nY_{4-n}$  (где X — ацидолиганд, Y — нейтральный донорный лиганд,  $n=2$ ) [13]. Расчет анионного комплекса  $PdCl_4^{2-}$  выполнен неэмпирическим ССП МО ЛКАО методом [28, 29], методом ССП-Х $\alpha$ -РВ [30] и полуэмпирическими методами ЧПДП [31, 32] и ППДП [33, 34].

Результаты расчетов, на первый взгляд, противоречат представлению о двухвалентности палладия в анионе  $PdCl_4^{2-}$ . Так, по данным неэмпирического псевдопотенциального расчета в валентном приближении и минимальном базисе [28] и расчетов методом ЧПДП [31, 32], заряд атома Pd составляет всего лишь 0,5e. Однако если судить по суммарной заселенности 4d-АО, то электронное распределение внутри сферы ковалентного радиуса атома Pd близко к ожидаемому для комплекса Pd(II). Полученная величина вакансии в d-оболочке ( $\sim 1,5e$ ) лишь на 0,5 e меньше формально приписываемой Pd(II) (см. гл. I).

Как отмечалось выше, низкий эффективный заряд Pd обусловлен значительной заселенностью диффузных внешних 5s- и 5p-АО (их суммарная заселенность близка к 1e [31, 32]). Диффузность определяет заметный вклад этих частично заселенных орбиталей Pd в ковалентное связывание Pd—Cl за счет их значительного перекрывания с орбиталями атома Cl. Так, интегралы перекрывания 5s- и 5p<sub>x</sub>-АО палладия с 3p<sub>x</sub>-АО хлора составляют  $S(5s3p_x)=0,23$  и  $S(5p_x3p_x)=0,32$ , тогда как  $S(4d_{x^2-y^2}3p_x)=0,10$  [32]. Приведенные данные показывают, что внешние 5s- и 5p-АО палладия наряду с валентными 4d-АО играют важную роль в связывающем взаимодействии Pd(II)—L.

Хотя расширение базиса в неэмпирическом расчете  $PdCl_4^{2-}$  [28] сильно влияет на получаемые в рамках малликоновского анализа заселенностей эффективные заряды атомов, однако картина распределения электронной плотности меняется при этом незначительно, а указанное изменение эффективных зарядов связано с условным характером малликоновской процедуры. Действительно, отрицательный заряд Pd, полученный в рамках неэмпирического расчета в двухэкспонентном базисе [28], обусловлен отнесением к атому Pd электронной плотности, связанной с поляризационными p-функциями, которые значительно более диффузны, чем 5s- и 5p-АО палладия, отвечающие связанным атомным состояниям. На самом же деле значительную часть этой электронной плотности следовало бы отнести к лигандам.

Вследствие этого для оценки разумности полученных полуэмпирическими методами зарядов их следует сравнивать с зарядами, полученными неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в сопоставимом минимальном базисе. В таком случае, схемы параметризации ЧПДП [31, 32] дают, на наш взгляд, разумную картину электронного распределения, а схема параметризации ППДП [33] — нереалистичное электронное распределение.

Разные методы дают различное относительное распределение МО иона  $\text{PdCl}_4^{2-}$  по энергии. Так, для энергий  $d$ -уровней (точнее, для энергий МО, состоящих преимущественно из  $d$ -АО Pd) получены соотношения  $d_{x^2-y^2}^2 > d_{xy}^2 > d_{xz}^2 \approx d_{yz}^2 > d_z^2$  [30],  $d_{x^2-y^2}^2 > d_{xz}^2 \approx d_{yz}^2 > d_{xy}^2 > d_z^2$  [32],  $d_{x^2-y^2}^2 > d_z^2 > d_{xz}^2 \approx d_{yz}^2 > d_{xy}^2$  [28, 31].

Следует отметить некоторую условность сопоставления результатов расчетов методами МО ЛКАО и  $X\alpha$ , так как энергии МО имеют в этих методах различный физический смысл. В [30] верхними занятыми найдены МО, состоящие в основном из  $d$ -АО атома Pd, тогда как в [28, 31, 32] — из АО атома Cl. Энергии электронных переходов были оценены в [29] и [32] с помощью независимых ССП-расчетов основного и возбужденных состояний, в [34] — методом ССП с учетом электронной корреляции в рамках конфигурационного взаимодействия, а в [30] — методом переходного состояния [27]. Рассчитанные энергии нижнего  $d-d$ -перехода и нижнего разрешенного перехода с переносом заряда  $L \rightarrow \text{Pd}$  согласуются с экспериментальными данными [35] в случае метода ППДП [34]. Не исключено, однако, что это лишь случайное совпадение, так как энергии следующих  $d-d$ -переходов согласуются с экспериментальными данными менее удовлетворительно.

В [33, 36, 37] исследована зависимость электронного строения квадратных комплексов Pd(II) от типа лигандов. Расчеты методом ППДП комплексов  $\text{PdX}_4^{2-}$  [33],  $\text{PdX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)$  [36] ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) и  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2\text{XY}$  ( $X, Y = \text{H}, \text{Cl}, \text{OSiCH}_3, \text{OH}$ ) [37] показали, что во всех случаях электронная плотность на атоме Pd увеличивается с уменьшением электроотрицательности лигандов. Так, например, рассчитанный для комплексов *транс*- $\text{XYPd}(\text{PH}_3)_2$  эффективный заряд Pd растет от 0,51e в случае  $X, Y = \text{H}$  до 0,67e для  $X, Y = \text{OR}$  [37]. Как и в рассмотренном выше случае  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , величина вакансии в  $4d$ -оболочке Pd коррелирует с формальной степенью окисления палладия, т. е. во всех случаях близка к 2e. Важную роль в связывающем взаимодействии играют внешние  $5s$ - и  $5p$ -АО атома Pd, вносящие, в соответствии с рассчитанными [37] ковалентными составляющими энергии связи  $\text{Pd}-L (E_{\text{PdL}}^{\text{kon}})$  значительный вклад в ковалентное связывание  $\text{Pd}-L$ . Найденное увеличение заряда Pd с ростом электроотрицательности лигандов согласуется с данными рентгеноэлектронных спектров [38—40] комплексов Pd(II).

Сравнительная оценка прочности связи  $\text{Pd}-X$  в комплексах  $\text{PdX}_4^{2-}$  и комплексах Pd(IV) типа  $\text{PdX}_6^{2-}$  показала [33], что прочность связи  $\text{Pd}-X$  растет с увеличением электроотрицательности  $X$  и координационного числа Pd. Полученная закономерность согласуется с выводами, сделанными в [41] на основе экспериментального определения частот валентных колебаний и силовых постоянных для комплексов  $[\text{PdX}_4]\text{M}_2$  и  $[\text{PdX}_6]\text{M}_2$ .

В [37, 42, 43] исследовано статическое *транс*- (а также *цис*-) влияние, проявляющееся в зависимости прочности связи палладий — лиганд от природы лиганда, расположенного в *транс*-(*цис*-)положении к нему. Чем сильнее *транс*-(*цис*-)влияние лиганда, тем менее прочна связь его *транс*-(*цис*-)партнера в квадратном комплексе. В [42] проведен расчет комплексов  $[\text{PdCl}_3\text{L}]^+$ , в [43] — комплексов *транс*- $\text{X}_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_2$  и *цис*- $\text{X}_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_2$ , в [37] — *транс*- $\text{XYPd}(\text{PH}_3)_2$ . На основе анализа двухцентровых компонент полной энергии  $E_{\text{AB}}$  и индексов Виберга  $W_{\text{AB}}$ , коррелирующих с прочностью соответствующих связей, построены ряды статического влияния лигандов.

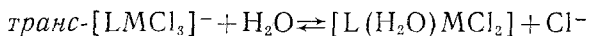
В [42], где для расчета комплексов  $[\text{PdCl}_3\text{L}]^+$  использован метод ППДП, найдено, что *транс*-влияние лиганда L убывает (а прочность связи  $\text{Pd}-\text{Cl}$  соответственно повышается) в ряду  $\text{CN}^- > \text{CH}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{H}^- > \text{Cl}^- > \text{SCH}_3^- > \text{NH}_3 \approx \text{CO} \approx \text{C}_2\text{H}_4 > (\text{CH}_3)_2\text{S} > (\text{CH}_3)_2\text{SO} > \text{H}_2\text{O}$ . Точно такой же ряд получен и для аналогичных комплексов платины. На основе этих, а также литературных данных сделан вывод, что положение лиганда в ряду статического *транс*-влияния в комплексах палладия и платины определяется его донорно-акцепторными способностями;

с увеличением донорной способности лиганда его *транс*-влияние, как правило, растет.

В [43] на основе расчетов методом ЧПДП для комплексов *цис*- $\text{PdX}_2(\text{NH}_3)_2$  получен следующий ряд *транс*-влияния:  $\text{H}^- > \text{SCN}^- > > \text{NCS}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ . *цис*-Влияние в комплексах *транс*- $\text{PdX}_2(\text{NH}_3)_2$  растет в том же ряду, что и *транс*-влияние в аналогичных *цис*-комплексах, но интервал изменения величин  $E_{\text{PdN}}^{\text{ков}}$  в зависимости от природы *цис*-лигандов приблизительно в три раза меньше.

В [37], где расчет комплексов *транс*- $\text{PdXY}(\text{PH}_3)_2$  проведен методом ППДП, найдено, что для всех лигандов Y *транс*-влияние X убывает в ряду  $\text{X} = \text{H}^- > \text{Cl}^- > \text{OSCOH}_3^- > \text{OH}^-$ . Уменьшение *транс*-влияния лигандов в этом ряду коррелирует с увеличением отрицательного заряда на лиганде (точнее, на ближайшем к палладию атоме лиганда). Это согласуется со сделанным в [42] выводом об увеличении *транс*-влияния лиганда при увеличении его донорной способности. Гидридный лиганд, обнаруживающий в исследованном ряду наибольшее *транс*-влияние, образует и наиболее ковалентную (если судить по величинам эффективных зарядов на X или по индексам Виберга  $W_{\text{PdX}}$ ) связь с палладием. Большая ковалентность связи  $\text{Pd}-\text{H}$  обусловлена меньшей электроотрицательностью H в сравнении с остальными анионными лигандами и лучшей способностью 1s-АО атома H к перекрыванию с диффузными 5s- и 5p-АО атома Pd.

Приведенные в [37, 42, 43] квантовохимические данные о *транс*-влиянии лигандов в квадратных комплексах Pd(II) согласуются между собой. Термодинамическим проявлением *транс*-влияния можно считать зависимость констант нестойкости  $k_{\text{Cl}}$  реакции



от природы L.

Как показано в [42], последовательность изменения  $k_{\text{Cl}}$  совпадает с теоретическим рядом *транс*-влияния, хотя квантовохимический расчет не учитывал влияния сольватации на эту реакцию. Вывод о сильном *транс*-влиянии H в комплексах Pd(II) подтверждается также данными рентгеноструктурного исследования комплекса *транс*- $\text{ClPd}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2$ , для которого длина связи  $R(\text{Pd}-\text{Cl}) = 0,247$  нм значительно больше среднего для комплексов Pd(II) значения  $R(\text{Pd}-\text{Cl}) = 0,223$  нм [45]. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные подтверждают полученные теоретические закономерности изменения *транс*-влияния.

Сравнительное исследование электронного строения родственных комплексов Pd(II), Ni(II), Pt(II) проведено в [34, 46–48]. Для комплексов  $\text{MCl}_4^{2-}$ ,  $\text{M}_2\text{Cl}_6^{2-}$ ,  $[\text{MCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ,  $\text{ML}_2$  с  $\sigma$ -донорными лигандами характерно усиление ковалентного характера связей  $\text{M}-\text{X}$  в ряду  $\text{Ni} < < \text{Pd} < \text{Pt}$ , выражающееся в уменьшении эффективного заряда центрального атома. Сравнительный неэмпирический псевдопотенциальный расчет аниона соли Цейзе  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  и ее палладиевого аналога [46] показал, что при переходе от Pd к Pt прочность связи  $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$  растет: так, в случае Pt рассчитанная энергия диссоциации  $[\text{Cl}_3\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^- \rightarrow [\text{Cl}_3\text{M}]^- + \text{C}_2\text{H}_4$  составляет 25 ккал/моль, а в случае Pd — всего 12 ккал/моль. В обоих случаях структуры  $[\text{Cl}_3\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , в которых этилен расположен перпендикулярно плоскости комплекса, энергетически выгоднее структур с экваториальным расположением молекулы олефина. Барьер вращения этилена вокруг связи  $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$  невелик и в значительной мере обусловлен увеличением отталкивательного взаимодействия  $\text{C}-\text{Cl}$  при переходе к плоской структуре. Проведенная в [48] в рамках метода ППДП оценка прочности связей комплексов  $\text{ML}_2$  также указывает на увеличение прочности связи  $\text{M}-\text{L}$  с усилением ее ковалентного характера в ряду  $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ . Эти результаты согласуются с экспериментальной оценкой прочности связей  $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{M}-\text{L}$  в комплексах  $[\text{Cl}_3\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  и  $\text{ML}_2$  [49].

Полученные результаты обусловлены уже отмечавшейся общей закономерностью в изменении электронного строения переходных элемен-

тов — увеличением диффузности и вместе с тем стабилизацией валентных  $d$ -орбиталей при переходе от элементов первого переходного ряда к элементам второго и третьего рядов. Как известно, энергию взаимодействия орбиталей  $i$  и  $j$  можно оценить во втором порядке теории возмущений выражением [50]

$$E_{ij} = - \frac{H_{2ij}}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (1)$$

где  $H_{ij}$  — интеграл резонансного взаимодействия орбиталей, увеличивающийся с ростом степени перекрывания орбиталей, а  $\epsilon_i, \epsilon_j$  — энергии орбиталей. Большая диффузность  $4d$ -АО атома Pd и  $5d$ -АО атома Pt по сравнению с  $3d$ -АО атома Ni обеспечивает большее их перекрывание с орбиталями лигандов и, следовательно, большую величину  $E_{ij}$ . Кроме того, в случае Pd и Pt более низколежащие  $4d$ - и  $5d$ -АО расположены ближе по энергии к участвующим в связях M—L орбиталям лигандов, чем  $3d$ -АО атома Ni. Это также приводит к увеличению  $E_{ij}$  вследствие уменьшения разности  $\epsilon_i - \epsilon_j$ . Таким образом, электронные характеристики  $nd$ -АО обеспечивают увеличение ковалентного связывания M—L в ряду Ni < Pd < Pt.

Уменьшением полярности связей M—Cl обусловлено и отмеченное в [30, 34] более близкое взаимное расположение в случае  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Cl}_6^{2-}$  несвязывающих уровней атомов M и Cl по сравнению с аналогичными комплексами Pt. Верхние занятые МО ионов  $\text{PtCl}_4^{2-}$  и  $\text{Pt}_2\text{Cl}_6^{2-}$  состоят в основном из  $d$ -АО атома Pt и лежат заметно выше остальных занятых МО. В случае комплексов Pd относительно большие эффективные заряды Pd и Cl стабилизируют несвязывающие МО, состоящие в основном из  $d$ -АО палладия, и дестабилизируют локализованные на Cl несвязывающие МО ( $\varphi_{\text{Cl}}$ ). Это приводит к отмеченному в [30, 34] сближению энергий  $\varphi_{\text{Cl}}$  и высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) ионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и  $\text{Pd}_2\text{Cl}_6^{2-}$ .

На основе проведенного обзора данных квантовохимических расчетов комплексов Pd(II) можно выделить следующие закономерности их электронного строения: 1) электронной характеристикой, коррелирующей с формальной степенью окисления палладия в комплексах Pd(II), является величина вакансии в валентной  $4d$ -оболочке атома Pd, которая для рассчитанных комплексов близка к 2e. Значительную роль в связывающем взаимодействии Pd—L наряду с валентными  $4d$ -АО играют также внешние  $5s$ - и  $5p$ -АО, палладия; 2) электронная плотность на атоме палладия уменьшается с ростом электроотрицательности лигандов; 3) статическое *транс*-влияние лиганда, как правило, возрастает с увеличением его донорной способности; 4) в ряду родственных соединений Ni(II), Pd(II), Pt(II) прочность связей M—L растет с усилением их ковалентного характера в ряду Ni < Pd < Pt.

## 2. Электронное строение соединений Pd(0) и Pd(I)

Соединения нульвалентного (формальная степень окисления 0) палладия чаще, чем другие палладиевые системы, становились объектом неэмпирических расчетов. В то же время единственным известным нам соединением Pd(I), которое исследовалось квантовохимически, является  $\text{PdH}$  [17, 18, 51]. Это, вероятно, связано с тем, что соединения Pd(I) лишь сравнительно недавно стали привлекать внимание химиков [52—54]. В [55] был рассчитан гидридный комплекс Pd(I) типа  $\text{Pd}_2(\text{PH}_3)_2\text{H}_2$ . Исследование электронного строения этого комплекса не было, однако, целью работы [55], и ее результаты будут обсуждены ниже (гл. V) в связи с проблемой диссоциативного взаимодействия молекулярного водорода с палладиевыми системами.

Следуя сформулированному выше принципу, мы будем соотносить со степенью окисления палладия величину вакансии в его валентной

Таблица 2

**Результаты неэмпирических расчетов некоторых простых модельных комплексов  
Pd (0) и Pd (I)**

Соединение	$Z_{Pd}$ , e	$Q_s$ , e	$Q_p$ , e	$Q_d$ , e	$E_d$ , кДж/моль	Ссылки
Pd (H <sub>2</sub> )*	—0,08	0,24	0,12	9,72	23	[56]
Pd (H <sub>2</sub> )	0,07	0,11	0,09	9,73	27	[56]
Pd (CO)	0,06	0,28	0,22	9,56	192	[57]
Pd (CO)	0,01	0,19	0,08	9,72	75	[18]
Pd (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,10	—	—	—	50	[58]
Pd (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,19	—	—	—	272	[59]
PdH	0,11	0,44	0,08	9,37	108	[18]
PdH	0,32	0,35	0,11	9,22	135	[17]
PdH	0,15	0,58	0,09	9,18	193	[51]
PdC	0,20	0,10	0,11	9,59	130	[18]
PdC	0,28	0,09	0,11	9,52	121	[19]

Обозначения:  $E_d$  — энергии диссоциации,  $Z_{Pd}$  — эффективный заряд на атоме Pd;  $Q_s$ ,  $Q_p$ ,  $Q_d$  — суммарные заселенности валентных  $4d$ - и  $5s$ -,  $5p$ -АО атома Pd.

\* Для Pd (H<sub>2</sub>) в первой строке приведены результаты расчета в минимальном базисе, а во второй — в расширенном\*

$d$ -оболочке. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что, в согласии со сделанным выше выводом, величина  $d$ -вакансии коррелирует с формальной степенью окисления. Так, в случае комплексов Pd(0) типа Pd(H<sub>2</sub>), Pd(CO), Pd(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) электронная конфигурация  $d$ -АО близка к  $d^{10}$  (в случае Pd(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) значения заселенностей не были приведены, однако электронная конфигурация Pd близка к  $d^{10}$  [58, 59]). С другой стороны, в случае гидрида Pd(I) конфигурация  $d$ -АО близка к  $d^9$ . Ниже показано также, что величина  $d$ -вакансии является одним из важных электронных факторов, определяющих относительную прочность связей Pd—L.

Сопоставление результатов расчета систем PdCO, PdH и PdC [18], выполненных в рамках одной и той же псевдопотенциальной схемы, позволяет оценить степень окисления Pd и в карбиде палладия. Как видно из табл. 2, величина  $d$ -вакансии на палладии в PdC ( $\sim 0,5e$ ) примерно равна среднему значению между величинами для нульвалентного палладия в PdCO и одновалентного палладия в PdH. Таким образом, если справедлив указанный выше критерий, то атом палладия в PdC имеет степень окисления, промежуточную между 0 и +1. К сожалению, отсутствуют данные об электронном распределении в алкильных палладиевых системах, в частности, в важной модельной системе PdCH<sub>3</sub>. Интересно было бы также оценить изменение фактической степени окисления палладия в комплексах с ростом его координационного числа. Однако в работах [59] и [60—62], где проведены неэмпирические расчеты для Pd(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub> и Pd(CO)<sub>n</sub>, данные о заселенности  $d$ -АО атома Pd не приведены.

Образование  $d$ -вакансии при включении атома палладия в комплекс может происходить как за счет переноса электронной плотности Pd→L, так и за счет промотирования электронов с  $4d$ - на  $5s$ - и  $5p$ -АО палладия. Во всех приведенных в табл. 2 системах, за исключением Pd(H<sub>2</sub>), эффективный заряд Pd положителен вследствие переноса заряда Pd→L. В случае Pd(H<sub>2</sub>) координация молекулярного водорода определяется, главным образом, донорно-акцепторным взаимодействием заполненной  $\sigma$ -орбитали (связывающей орбитали) H<sub>2</sub> с  $5s$ - и  $5p$ -АО атома Pd [41], и расчет в минимальном базисе дает отрицательный заряд на атоме Pd. Положительный заряд Pd, полученный в [56] при использовании двухэкспонентных базисных функций для H, обусловлен заселением диффузных компонент  $1s$ -АО атома H. Отнесение соответствующей доли электронной плотности к водороду не вполне обосновано, так как диффузные компоненты  $1s$ -АО атома H сильно перекрываются с диффузными орбиталями атома Pd, и плотность их перекрывания нельзя однозначно разделить.



Переход в ряду соединений вида  $\text{PdL}$  от  $\text{L}=\text{H}_2$  к  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  [56, 57, 59] сопровождается значительным увеличением дативного переноса электронной плотности на лиганд, соответствующего (в рамках модели Дьюара — Чатта — Данкенсона)  $\pi$ -компоненте взаимодействия  $\text{Pd}-\text{L}$ . Это связано с тем, что участвующие в дативном взаимодействии вакантные  $\pi^*$ -орбитали  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  лежат значительно ниже по энергии, чем разрыхляющая орбиталь  $\text{H}_2$ . Сопоставление результатов неэмпирических расчетов  $\text{Pd}(\text{H}_2)$  [56] и  $\text{PdCO}$  [57], проведенных с учетом всех электронов, показывает, что усиление дативного взаимодействия при переходе от  $\text{Pd}(\text{H}_2)$  к  $\text{PdCO}$  сопровождается также и ростом донорно-акцепторной компоненты, т. е. наблюдается синэргический эффект. Это приводит к заметному упрочнению связи, которая в случае  $\text{L}=\text{CO}$  или  $\text{C}_2\text{H}_4$  носит отчетливо выраженный ковалентный характер. Отмеченное упрочнение связи  $\text{Pd}-\text{L}$  соответствует уменьшению суммарной заселенности  $4d$ -АО и увеличению заселенностей  $5s$ - и  $5p$ -АО атома  $\text{Pd}$ .

Однако в целом суммарная заселенность  $5s$ - и  $5p$ -АО палладия в соединениях  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pd}(\text{I})$  значительно ниже  $1e$ , т. е. соответствующей величины для типичных комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$ . Это обусловлено, в первую очередь тем, что входящие в состав соединений  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pd}(\text{I})$  лиганды в меньшей степени, чем анионные лиганды комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$ , способны к донорно-акцепторному взаимодействию с  $5s$ - и  $5p$ -АО. В случае соединений  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pd}(\text{I})$  увеличение ковалентного вклада в связывание  $\text{Pd}-\text{L}$ , сопровождающее переход к электронным конфигурациям  $d^8s^1$  или  $d^9p^1$ , не компенсирует энергетических затрат на электронное промотирование  $4d \rightarrow 5s$  или  $4d \rightarrow 5p$ . Вследствие этого для координационной связи в этих соединениях оптимальна электронная конфигурация  $\text{Pd}$  с невысокой заселенностью  $5s$ - и  $5p$ -АО.

Расчетные данные о прочности связи  $\text{Pd}-\text{L}$  для соединений  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pd}(\text{I})$  противоречивы, что видно, например, из сравнения приведенных в табл. 2 энергий координации  $\text{Pd}-\text{L}$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), полученных в различных работах. Представляет интерес сопоставление энергий различных связей  $\text{Pd}-\text{L}$ , неэмпирический расчет для которых выполнен в сравнимых, достаточно больших базисах и в рамках одной и той же псевдопотенциальной схемы для  $\text{PdCO}$ ,  $\text{PdH}$  и  $\text{PdC}$  [18]. Увеличение  $d$ -вакансии (в основном, на ориентированной в направлении связи  $4d_{\sigma}$ -АО) при переходе от соединения нульвалентного палладия  $\text{PdCO}$  к соединению одновалентного палладия  $\text{PdH}$  уменьшает отталкивательное фермиевское взаимодействие между электронами  $4d_{\sigma}$ -АО атома  $\text{Pd}$  и  $\sigma$ -орбиталями лигандов. Этот электронный фактор определяет большую прочность связи  $\text{Pd}-\text{H}$  по сравнению со связью  $\text{Pd}-\text{CO}$ .

Связь  $\text{Pd}-\text{C}$  в карбиде палладия еще прочнее, чем связь  $\text{Pd}-\text{H}$ , хотя величина  $d$ -вакансии в первом случае меньше [18, 19]. Это объясняется спецификой электронного строения атома  $\text{C}$ , выступающего в качестве лиганда. В случае  $\text{PdC}$   $\sigma$ -орбиталь карбидного атома вакантна, и единственным отталкивательным взаимодействием фермиевского типа является взаимодействие электронов заполненных оболочек  $d_{\pi}-\varphi_{\pi}(\text{C})$ , которое значительно слабее, чем соответствующее взаимодействие  $\sigma$ -орбиталей. Результирующая связь  $\text{Pd}-\text{C}$  является ординарной связью  $\sigma$ -типа. Эта связь, хотя и прочнее связей  $\text{Pd}-\text{CO}$  и  $\text{Pd}-\text{H}$ , но, согласно [19], должна уступать по прочности кратным связям  $\text{M}-\text{C}$ , где  $\text{M}$  — металлы соседних групп периодической системы.

В [58, 59] в рамках неэмпирического расчета в валентном приближении с использованием различных псевдопотенциальных схем оценена энергия связи  $\text{Pd}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$ . В [58] для энергии диссоциации связи  $\text{Pd}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$  получено значение  $E_d=50$  кДж/моль; качественно это согласуется с данными ИК- и УФ-спектроскопии этого соединения, изолированного в инертной матрице, которые указывают на образование непрочной связи  $\text{Pd}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$  [63].

Полученное в [59] завышенное значение  $E_d$  для  $\text{Pd}\cdots\text{C}_2\text{H}_4$  (см. табл. 2), по-видимому, обусловлено переоценкой (в рамках используемой в [59] псевдопотенциальной схемы) вклада дативного взаимодей-

ствия  $4d$ -АО палладия с разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбиталью этилена. Данные работы [58], где использовалась другая схема построения псевдопотенциала, а также расчет  $\text{PdC}_2\text{H}_4$  методом ССП-Х $\alpha$ -РВ [64] в согласии с качественной теорией возмущений указывают на практически полное отсутствие взаимодействия  $4d$ -АО палладия с высоколежащей  $\sigma^*$ -орбиталью  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Сравнительное исследование электронного строения соединений  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pd}(I)$  в ряду родственных соединений металлов платиновой группы проведено в [17, 47, 64—66, 51]. Во всех рассчитанных соединениях  $M(0)$ , также как и в рассмотренных выше комплексах  $M(II)$ , эффективный заряд  $M$  уменьшается (ковалентный характер связей  $M-L$  растет) в ряду  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ . Это обусловлено тем, что, как уже отмечалось выше,  $d$ -АО тяжелых металлов (палладия и платины) более способны к ковалентному связыванию с орбиталями лигандов, чем  $3d$ -АО никеля.

Сделанный вывод подтверждается анализом дативной компоненты взаимодействия  $M-L$  в  $\pi$ -комплексах  $M(\text{C}_2\text{H}_4)$  [64] и  $M(\text{O}_2)(\text{PH}_3)_2$  [66]. В обоих типах комплексов связывающее взаимодействие заполненных  $d_\pi$ -орбиталей атомов  $M$  с подходящими по симметрии орбиталями лигандов  $\chi_\pi$  увеличивается в ряду  $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ . В [64] этот вывод сделан на основе анализа корреляционных диаграмм одноэлектронных уровней, полученных методом ССП-Х $\alpha$ -РВ, а в [66] — при сопоставлении вкладов дативного взаимодействия в ковалентную составляющую  $E_{M-O_2}$ , полученных в рамках метода ППДП. В последнем случае показано, что энергетический вклад дативного взаимодействия, несмотря на уменьшение степени переноса электронной плотности при переходе от  $\text{Ni}$  к  $\text{Pt}$ , растет именно за счет увеличения перекрывания орбиталей  $d_\pi$  и  $\chi_\pi$  и соответствующего увеличения вклада ковалентного связывания  $M-L$ .

Большой вклад дативного взаимодействия обуславливает большую прочность координационной связи в системе  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)$  по сравнению с изоэлектронной системой  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  [59]. В случае  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)$  основной вклад в связь вносит дативное взаимодействие  $4d_\pi$ -АО палладия с  $\pi^*$ -орбиталью этилена, а в случае  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  — донорно-акцепторное взаимодействие  $5s$ - и  $5p$ -АО серебра с  $\sigma$ -орбиталью этилена, причем в первом случае энергия связи в 2,3 раза выше, чем во втором.

Во всех рассмотренных соединениях оцененная прочность связей  $\text{Pd}-L$  ниже прочности соответствующих связей  $\text{Pt}-L$ , а в случае  $M(\text{O}_2)(\text{PH}_3)_2$ , а также гидридов  $\text{MH}$  [17], связи  $\text{Pd}\cdots\text{O}_2$  и  $\text{Pd}\cdots\text{H}$  менее прочны, чем связи  $\text{Ni}\cdots\text{O}_2$  и  $\text{Ni}\cdots\text{H}$ . Имеются экспериментальные данные для комплексов с молекулярным азотом (в матрицах) [67] и фосфиновых комплексов [68, 69] нульвалентных металлов платиновой группы, согласно которым  $\text{Pd}(0)$  в этих комплексах также образует наименее прочные связи.

Таким образом, анализ квантовохимических данных позволяет сделать вывод, что электронным фактором, препятствующим образованию прочных связей в соединениях  $\text{Pd}(0)$ , является относительно малая величина  $d$ -вакансии, связанная с наибольшей среди элементов платиновой группы энергией электронного промотирования  $nd \rightarrow (n+1)s$  или  $nd \rightarrow (n+1)p$ . При повышении степени окисления величина  $d$ -вакансии растет, однако и в случае гидроксида  $\text{PdH}$  она ниже соответствующих величин для  $\text{NiH}$  и  $\text{PtH}$ , заселенность  $5s$ -АО палладия ниже заселенностей  $4s$ -АО никеля и  $6s$ -АО платины. Отталкивательное фермиевское взаимодействие электронов заполненных  $4d_\sigma$ -АО палладия и  $\sigma$ -орбиталей лигандов понижает прочность связи  $\text{Pd}-L$ .

Помимо [66], расчет комплексов  $\text{Pd}(0)$  с координационным числом  $n > 1$  приведен в [62, 59, 70]. Интересной особенностью комплексов  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pt}(0)$  является то, что наряду с 18-электронными комплексами  $\text{ML}_4$  известны также низкокоординационные 16-электронные плоские тригональные комплексы  $\text{ML}_3$ . Примерами таких комплексов могут служить комплексы палладия с третичными фосфиновыми лигандами

$\text{Pd}(\text{PR}_3)_3$  и смешанные фосфиновые комплексы  $\text{PdX}(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{X}$  — олефин,  $\text{O}_2$ ) [71, 72]. Были получены также 14-электронные комплексы  $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$  [16]. Экспериментальные данные свидетельствуют о зависимости прочности координационной связи в комплексах  $\text{Pd}(0)$  и реакционной способности этих комплексов от координационного числа палладия [16, 73]. Задача теоретического исследования состоит в выявлении электронных факторов, которые наряду со стерическими факторами определяют оптимальное координационное число для комплексов  $\text{Pd}(0)$ .

Сравнительный расчет комплексов  $\text{PdL}_n$  с различным координационным числом  $n$  [59, 70] показывает (в согласии с экспериментальными данными), что прочность координационной связи  $\text{Pd}-\text{L}$  уменьшается с ростом  $n$ . Так, при проведении неэмпирического псевдопотенциального расчета комплексов  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$  с  $n=1, 3, 4$  найдено [59], что приходящаяся на одну молекулу этилена энергия координации  $E_k$  уменьшается при переходе от  $n=1$  к  $n=3$  и  $n=4$  в 1,2 и 1,4 раза соответственно. Полученное при расчете значительное уменьшение  $E_k$  при переходе от  $n=1$  к  $n=4$  позволяет объяснить тот факт, что координационное число палладия в синтезированных в инертных матрицах соединениях  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$  не превышает 3 [63].

Электронные факторы, обуславливающие понижение прочности координационных связей  $\text{Pd}-\text{L}$  в случае, когда  $\text{L}-\sigma$ -донор электронов, установлены в [70], где методом ППДП рассчитаны модельные фосфиновые комплексы  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_n$  ( $n=1-4$ ) и гипотетические комплексы  $\text{Pd}(\text{H}_2)(\text{PH}_3)_n$  ( $n=1-3$ ). В этом случае критерием координационной ненасыщенности комплексов может служить относительная энергия нижних вакантных МО (НВМО), локализованных на атомах переходного металла [74]. Для фосфиновых комплексов  $\text{Pd}(0)$  эти орбитали состоят в основном из  $5s$ - и  $5p$ -АО атома  $\text{Pd}$ . Анализ результатов расчетов показал [70], что энергия координации  $\text{L}_n\text{Pd}\cdots\text{H}_2$  и прочность отдельных связей  $\text{Pd}-\text{L}$  заметно уменьшается при уменьшении валентного угла  $\text{L}-\text{Pd}-\text{L}$ , или, что то же самое, при изменении формальной гибридизации  $5s$ -,  $5p$ -АО палладия. При этом энергия НВМО комплексов  $\text{PdL}_n$  повышается с ростом  $n$ , т. е. как и следовало ожидать, координационная ненасыщенность комплексов понижается с увеличением числа фосфиновых лигандов.

Электронным фактором, определяющим относительную устойчивость координационно ненасыщенных комплексов  $\text{PdL}_n$ , является энергетическая невыгодность переноса электронной плотности на  $5p$ -АО атома  $\text{Pd}$  при увеличении  $n$ .

Таким образом, уже в ненасыщенных 16-электронных комплексах  $\text{PdL}_3$  и даже в 14-электронных комплексах  $\text{PdL}_2$  может достигаться такая заселенность участвующих в связывании высоколежащих  $5p$ -АО палладия, что ее повышение при координации новых лигандов оказывается энергетически невыгодным. Следовательно, оптимальное координационное число комплексов металлов платиновой группы определяется, наряду со стерическими, также и электронными факторами, в частности, относительным расположением  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -уровней атома  $\text{M}$ . Этот вывод позволяет объяснить наблюдаемое различие координационных чисел для комплексов  $\text{Ni}(0)$ ,  $\text{Pd}(0)$ ,  $\text{Pt}(0)$  с одними и теми же фосфиновыми лигандами, а также различие координационных чисел для комплексов  $\text{ML}_n$  с лигандами, имеющими близкие стерические, но различающиеся электронные характеристики [16, 73].

Анализ приведенных данных квантовохимических расчетов электронного строения соединений  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pd}(I)$  позволяет сделать некоторые общие заключения. В случае соединений  $\text{Pd}(0)$  и  $\text{Pd}(I)$ , так же как и для соединений  $\text{Pd}(II)$ , величина вакансии в валентной  $d$ -оболочке коррелирует с формальной степенью окисления палладия. Заселенность внешних  $5s$ - и  $5p$ -АО, как правило, растет с увеличением  $d$ -вакансии. Относительно малая величина  $d$ -вакансии является электронным фактором, понижающим прочность связей  $\text{Pd}-\text{L}$  в соединениях  $\text{Pd}(0)$ . Прочность связи  $\text{M}-\text{L}$  в соединениях с низкой степенью окисления металла,

как правило, возрастает в ряду  $Ni < Pd < Pt$ , если основной вклад в связь вносит дативная компонента взаимодействия  $M-L$ . В тех случаях, когда определяющей является донорно-акцепторная компонента взаимодействия  $M-L$ , прочность связи  $Pd-L$  может быть наименьшей среди металлов платиновой группы. Электронным фактором, определяющим возможность существования координационно ненасыщенных комплексов  $Pd(0)$  типа  $PdL_n$  (где  $L$ — $\sigma$ -донор электронов;  $n=2, 3$ ) является энергетическая невыгодность заполнения с ростом  $n$  высоколежащих  $br$ -АО палладия, которые участвуют в образовании связей  $Pd-L$ .

### 3. Электронное строение кластеров палладия

В настоящем разделе обсуждаются результаты квантовохимического исследования атомных кластеров  $Pd_n$  ( $n=2-79$ ) [51, 75-85] и немногочисленных расчетов полиядерных комплексов  $Pd_mL_n$  [34, 86, 87]. Экспериментальное и теоретическое изучение кластеров является важной самостоятельной задачей [88]. В то же время квантовохимические расчеты кластеров, в частности, кластеров палладия, представляют интерес и для теории катализа, в особенности гетерогенного, в связи с задачей исследования электронного строения и свойств каталитических систем. Кластерная модель позволяет получить ценную информацию об электронной природе связи  $Pd-Pd$ , а также о зависимости свойств системы от числа атомов  $Pd$ .

Ключевой кластерной системой является простейший кластер  $Pd_2$ , для которого имеются экспериментальные спектроскопические данные [89, 90]. Основная задача проведенных в [51, 75] квантовохимических исследований — оценка прочности связей двух атомов палладия с заполненными  $d$ -оболочками. Расчет  $Pd_2$  выполнен неэмпирическим ССП МО ЛКАО [75], а также двухконфигурационным ССП [51] методами в валентном приближении. Псевдопотенциальный неэмпирический расчет проведен также для кластера  $Pd_3$  [75]. Ряд расчетов кластеров  $Pd_5$ ,  $Pd_6$ ,  $Pd_{13}$ , а также исследование адсорбции атомарного кислорода и  $CO$  на кластерах  $Pd_5$  и атомарного водорода на  $Pd_6$  выполнены методом ССП- $X\alpha$ -РВ [76-78]. Остальные расчеты кластеров [79-87] выполнены в приближении ППДП, а также РМХ.

Результаты расчетов  $Pd_2$  различными методами носят противоречивый характер. Так, расчет двухконфигурационным методом ССП [51] дает значение энергии диссоциации  $E_d=72,3$  кДж/моль, удовлетворительно согласующееся со спектроскопической оценкой  $63 \pm 19$  кДж/моль [90]. С другой стороны, в рамках неэмпирического расчета методом ССП МО ЛКАО [75] в минимальном базисе с добавлением поляризационных  $d$ -функций получено близкое к нулю значение энергии связи. Расчет в базисе, выбранном согласно схеме «противовеса» [91], т. е. с использованием полного молекулярного базиса для расчета отдельных атомов палладия, приводит к потенциальной кривой отталкивательного типа. В [75] с использованием того же базиса, что и для  $Pd_2$ , проведен расчет кластера  $Pd_3$  и так же, как в случае  $Pd_2$ , сделан вывод о полном отсутствии связи. Стандартный выбор базиса и использование схемы «противовеса» дают в случае  $Pd_3$  одно и то же значение  $E_d$ . Наиболее устойчивой среди рассмотренных явилась линейная структура  $Pd_3$  [75].

Возможной причиной несоответствия полученных в [51] и [75] результатов является неучет в [75] эффектов кулоновской корреляции, особенно существенных в случае кластеров переходных металлов [92].

По данным неэмпирических расчетов [51, 75] и расчетов, выполненных методами ППДП и РМХ [79-81], связь между атомами палладия с заполненной  $4d$ -оболочкой обусловлена в основном участием в связывающем взаимодействии вакантных  $5s$ -АО атомов  $Pd$ . Согласно [75, 79], палладий в  $Pd_2$  имеет валентную электронную конфигурацию, близкую к  $d^{10}$ . С другой стороны, рассчитанная в [51] и [81] электронная конфигурация близка к  $d^9s^1$ . Отмеченное различие объясняется, безусловно, особенностями используемых методов расчета.

Проведенное в [82] сопоставление результатов расчета кластеров  $Pd_{13}$  и  $Pd_{19}$  в рамках стандартного и самосогласованного по зарядам и конфигурациям вариантов РМХ показало, что первый метод дает недостаточно надежную картину распределения электронной плотности. В стандартном варианте, в частности, существенно занижается суммарная заселенность  $4d$ -АО палладия, и это могло явиться причиной полученной в [81] для  $Pd_2$  электронной конфигурации  $d^9s^1$ . В случае неэмпирического расчета [51] использованные для эффективного учета взаимодействия валентных и остовных электронов атомного псевдопотенциала дает неправильную (по сравнению с экспериментальной оценкой [15]) разность энергий конфигураций  $d^{10}$  и  $d^9s^1$ , что может сказываться на рассчитанных значениях заселенности  $5s$ -АО. По-видимому, для получения более достоверной информации об электронной конфигурации  $Pd$  в  $Pd_2$  необходим более строгий неэмпирический расчет с учетом всех электронов, а также с учетом эффектов кулоновской корреляции.

Таким образом, даже для простейшего кластера палладия данные о природе связи  $Pd-Pd$  пока ненадежны. С учетом этого, анализ результатов расчетов более сложных кластеров можно проводить, опираясь прежде всего на качественные выводы о закономерностях изменения электронных характеристик в ряду родственных систем. Расчет больших, чем  $Pd_2$ , кластеров выполнен с помощью РМХ [82—85], а исследование  $Pd_{13}$  проведено также методом ССП- $X\alpha$ -РВ [76].

В [76] найдено, что происходит накопление значительного заряда на центральном атоме  $Pd$  в  $Pd_{13}$ . На внешних атомах локализованы в основном ВЗМО, многие из которых имеют несвязывающий характер. В свою очередь, низколежащая связывающая МО с заметным вкладом  $5s$ -АО палладия локализована преимущественно на центральном атоме  $Pd$ . Эти результаты качественно согласуются с данными самосогласованного по зарядам и конфигурациям расчета кластера  $Pd_{19}$  с помощью РМХ [83].

В [77, 79, 85] исследована адсорбция атомарного водорода на кластерах  $Pd$ , а в [78] — адсорбция на  $Pd_5$  атомарного кислорода и  $CO$  (проведенные в [85] расчеты взаимодействия  $H_2$  с кластерами  $Pd_2$  и  $Pd_5$  будут обсуждены в гл. IV). Для всех кластеров заметный вклад в связь  $Pd-L$  вносят  $5s$ -,  $5p$ -АО палладия. Так, в октаэдрическом кластере  $Pd_6H$ , согласно данным расчета методом ССП- $X\alpha$ -РВ [77], вклад  $5s$ - и  $5p$ -АО палладия в МО, соответствующую связи  $Pd-H$ , составляет 76% от вклада  $d$ -АО.

В [78] этим же методом проведен расчет двух структур  $Pd_5(O)$ , моделирующих два возможных варианта координации  $O$  на поверхности металлического палладия. В первой структуре атом  $O$  координирован с центральным атомом  $Pd$  кластера  $Pd_5$  (все атомы  $Pd$  лежат в одной плоскости). Во второй структуре четыре атома  $Pd$  лежат в одной плоскости, а атом  $O$  и пятый атом  $Pd$  расположены на главной оси  $Pd_4$  по разные стороны этой плоскости. Проведено сопоставление рассчитанных спектров и экспериментальных ИК-спектров для адсорбции атомарного кислорода на металлическом палладии. Сделан вывод, что односточечная адсорбция  $O$  соответствует обнаруженной экспериментально форме адсорбции со слабой связью  $O-M$ , а многоточечная — форма адсорбции с относительно прочной связью  $O-M$ .

В [34, 86, 87] исследовано электронное строение биядерных комплексов палладия. В [87] проведен расчет фосфиновых комплексов  $Pd(0)$  — линейных систем  $Pd_2(PH_3)_2$  и  $Pd_2(PPhH_2)_2$ , а также ряда структур  $Pd_2(PPhH_2)_2$ , моделирующих внутримолекулярную координацию  $Pd \cdots P$  в биядерных комплексах  $Pd_2(PPh_3)_2$  [93, 94]. Данные анализа заселенностей указывают на образование слабой связи  $Pd-Pd$ . Эту связь, в согласии с результатами, полученными для биядерных кластеров  $Pd_2$ , можно описать как  $\sigma$ -связь, обусловленную в основном взаимодействием  $4d_z^2$ -АО одного атома  $Pd$  и  $5s$ -АО другого атома  $Pd$ .

Как отмечалось в [87], в случае линейных структур можно было бы ожидать образования кратной связи  $Pd-Pd$ . Действительно, в терминах

развитой Хоффманом концепции изолобальности [95], если игнорировать различия в заполнении орбиталей, то фрагмент  $PdL$ , имеющий граничные  $sp_z$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ -орбитали, можно сопоставить с  $CN$ -группой. Однако, как показывает проведенный в [87] анализ, кратные связи  $Pd-Pd$  с участием  $spd$ -гибридных орбиталей не образуются, поскольку электронное промотирование с  $4d$ - на высоколежащие  $5p$ -АО энергетически невыгодно.

Вакантные  $5p$ -АО палладия в  $Pd_2L_2$  могут участвовать в дополнительных взаимодействиях. Так, связывающее донорно-акцепторное взаимодействие  $5p$ -АО атома  $Pd$  с фенилфосфиновым лигандом соседнего атома  $Pd$  (точнее, с заполненной  $\pi$ -орбиталью ароматического кольца) приводит к дополнительной стабилизации комплекса  $Pd_2L_2$  и, возможно, является причиной наблюдаемой устойчивости координационно ненасыщенных комплексов  $Pd_2(PPh_3)_2$  [87].

В би- и полиядерных соединениях  $Pd(II)$  расстояние между атомами палладия обычно существенно превышает сумму их ковалентных радиусов. Электронное строение комплекса палладия с дитиоуксусной кислотой  $Pd_2(CH_3CSS)_4$ , с короткой связью  $Pd-Pd$ , в котором все четыре дитиоацетатных лиганда занимают мостиковые положения, изучено в [86]. Полученные результаты интересно сопоставить с результатами расчета [34] комплекса  $Pd_2Cl_6^{2-}$  с двумя мостиковыми лигандами, в котором заведомо нет непосредственного взаимодействия  $Pd-Pd$ . Согласно [34, 86], эффективный заряд мостиковых лигандов  $Cl$  и  $CH_3CSS$  ( $Z_{Cl} = -0,41$  e,  $Z_{CH_3CSS} = -0,50$  e) меньше по абсолютной величине, чем соответствующие значения  $Z_{Cl} = -0,60$  e и  $Z_{CH_3CSS} = -0,53$  e для концевых атомов  $Cl$  в  $Pd_2Cl_6^{2-}$  и лигандов  $CH_3CSS$  в моноядерном комплексе  $Pd(CH_3CSS)_2$ . Связь  $Pd-Pd$  в  $Pd_2(CH_3CSS)_4$  является слабой связью  $\sigma$ -типа. В [34] отмечена важность учета конфигурационного взаимодействия при расчете электронных спектров  $Pd_2Cl_6^{2-}$ . Этот учет приводит к значительному сдвигу полос в рассчитанных спектрах  $Pd_2Cl_6^{2-}$  в длинноволновую область по сравнению с  $PdCl_4^{2-}$  и к лучшему согласию с экспериментальными данными [96–98].

#### IV. КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ

Рассмотрим результаты квантовохимического исследования ключевых элементарных стадий процессов, катализируемых комплексами палладия, или реакций, ответственных за формирование катализатора. В работах [55, 56, 79, 85, 99–105] исследованы квантовохимические механизмы важнейших для соединений палладия реакций: взаимодействие комплексов  $Pd(II)$  и  $Pd(0)$  с молекулярным водородом, оксипалладирование олефинов, а также некоторые другие. Первыми неэмпирическими расчетами в этой области являются исследования взаимодействия молекулярного водорода [56] и метана [99] с атомом палладия, а также расчет модельной реакции — внедрения  $CO$  в связь  $Pd-H$  в системе  $[HPdCO]^+$  [100]. Остальные расчеты выполнены методом ППДП с использованием предложенных в [36, 37] схем параметризации, а также в рамках PMX.

##### 1. Исследование взаимодействия молекулярного водорода с соединениями палладия

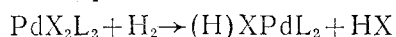
Важной подготовительной стадией каталитических процессов, связанных с реакциями молекулярного водорода, является координация  $H_2$  атомом переходного металла. Во всех работах, посвященных квантовохимическому исследованию активации  $H_2$  при взаимодействии с соединениями палладия [55, 56, 79, 85, 101, 102], в качестве исходных рассматривались системы, в которых  $H_2$  координирован в молекулярной форме с атомом  $Pd$  или (в полиядерных системах) по связи  $Pd-Pd$ .

Результаты расчетов указывают на возможность координации молекулярного водорода как единого лиганда. Особый интерес представляют

уже частично обсуждавшиеся выше (см. с. 1952) данные полного неэмпирического расчета простейшей системы  $\text{Pd}(\text{H}_2)$  [56]. Согласно [56], взаимодействие  $\text{Pd}\cdots\text{H}_2$  приводит к образованию комплекса, в котором связывается (хотя и слабо) молекулярный водород. Так, расчет в наибольшем из использованных в [56] базисов при фиксированной длине связи  $\text{H}-\text{H}$  ( $R(\text{H}-\text{H})=0,074$  нм) дает для оптимальной  $T$ -образной структуры с  $R(\text{Pd}-\text{H})=0,2$  нм энергию связи  $E_d=27$  кДж/моль. Координация  $\text{H}_2$  обусловлена, как это уже отмечалось выше, главным образом донорно-акцепторным взаимодействием с внешними  $5s$ - и  $5p$ -АО атома  $\text{Pd}$ . Результаты работы [56] позволили высказать общее предположение о возможности существования стабильных комплексов переходных металлов с молекулярным водородом в качестве единого лиганда. Теория координационной связи подобного типа изложена в [106]. Недавно появилось сообщение [107] о прямой структурной идентификации вольфрамовых и молибденовых комплексов с молекулярным водородом, которое подтвердило это предположение.

Активация молекулярного водорода в ходе каталитического процесса с участием переходных металлов приводит в конечном счете к разрыву связи  $\text{H}-\text{H}$ . В зависимости от природы переходного металла, степени его окисления и природы координированных лигандов можно ожидать как гомолитического, так и гетеролитического разрыва связи  $\text{H}-\text{H}$ . Роль электронных факторов, определяющих механизм активации  $\text{H}_2$  при взаимодействии с соединениями палладия, исследована в работах [55, 79, 85, 101, 102]. В [101] методом ППДП рассчитан гетеролитический разрыв связи  $\text{H}-\text{H}$  по механизму диссоциативного замещения при взаимодействии  $\text{H}_2$  с комплексами  $\text{Pd}(\text{II})$ . В остальных работах моделировался гомолитический разрыв связи  $\text{H}-\text{H}$  при взаимодействии  $\text{H}_2$  с соединениями  $\text{Pd}(0)$ .

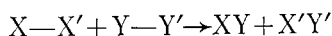
Гетеролитический разрыв связи  $\text{H}-\text{H}$  рассматривается в качестве начальной стадии селективного каталитического гидрирования непредельных соединений [93, 108—110]. Исходными в этой реакции являются смешанные комплексы  $\text{Pd}(\text{II})$  типа  $\text{PdX}_2\text{L}$ , где  $\text{L}$  — фосфиновый лиганд. Интересной особенностью этой реакции является то, что комплексы  $\text{PdX}_2\text{L}_2$  с кислородсодержащими лигандами  $\text{X}$  проявляют значительно большую активность по отношению к  $\text{H}_2$ , чем аналогичные комплексы с галогенидными лигандами. На основе анализа экспериментальных данных авторы работ [109, 110] предложили четырехцентровый механизм этой реакции, согласно которому центральный атом захватывает гидрид-ион, а координированный анионный лиганд способствует этому, акцептируя отделяющийся протон:



Процесс контролируется взаимодействием орбиталей, которые принимают наибольшее участие в образующихся и разрывающихся при диссоциативном замещении связях. Такими орбиталями являются  $1s$ -АО атомов  $\text{H}$ , локализованные гибридные орбитали атомов  $\text{Pd}$  и  $\text{X}$ , участвующие в связи  $\text{Pd}-\text{X}$ , и орбиталь неподеленной пары лиганда  $\text{X}$ . В состоянии, в котором молекула  $\text{H}_2$  занимает свободное координационное место в исходном комплексе, верхними занятыми являются МО неподеленной пары  $\text{X}$  и МО, которая соответствует разрыхляющей комбинации связывающих орбиталей связей  $\text{H}-\text{H}$  и  $\text{Pd}-\text{X}$ . Низшей вакантной МО является связывающая комбинация разрыхляющих орбиталей связей  $\text{H}-\text{H}$  и  $\text{Pd}-\text{X}$ . В конечном состоянии верхними занятыми МО будут орбиталь неподеленной пары  $\text{X}$ , образующейся в результате разрыва связи  $\text{Pd}-\text{X}$ , и МО, которая соответствует разрыхляющей комбинации связывающих орбиталей связей  $\text{Pd}-\text{H}$  и  $\text{H}-\text{X}$ . Низшей вакантной МО будет связывающая комбинация разрыхляющих орбиталей связей  $\text{Pd}-\text{H}$  и  $\text{H}-\text{X}$ .

Переходное циклическое состояние системы можно рассматривать по аналогии с пятиорбитальной системой полиенового типа [111], если считать, что концами цепочки являются не взаимодействующие между

собой орбитали анионного лиганда X. Корреляционная диаграмма рассматриваемого процесса отличается от известной диаграммы [112] запрещенного по симметрии перераспределения связей в четырехцентровой четырехэлектронной системе



лишь наличием неподеленной пары анионного лиганда X. Это различие, однако, может приводить к существенным различиям в энергетике двух указанных процессов. Несвязывающая орбиталь неподеленной электронной пары лиганда X коррелирует с практически несвязывающей ВЗМО переходного состояния, и поэтому реакция диссоциативного замещения, вообще говоря, не запрещена по симметрии.

В [101] моделировалась начальная стадия этого процесса. Для расчета были выбраны структуры, описывающие координацию  $H_2$  по свободному координационному месту квадратных комплексов  $PdX_2(PH_3)_2$ , где  $X=Cl, OH, OSOCH_3$ , а также структуры, в которых координированная молекула  $H_2$  была смещена в сторону анионного ацидолиганда.

Результаты расчетов показывают, что одним из электронных факторов, ответственных за гетеролиз  $H_2$ , является донорно-акцепторное взаимодействие заполненной  $\sigma$ -орбитали  $H_2$  (связывающей комбинации  $1s$ -АО водорода) с вакантной  $5sp$ -гибридной орбиталью. Регибридизация этой орбитали при смещении  $H_2$  в сторону ацидолиганда X обеспечивает связывающее взаимодействие  $Pd \dots H_2$  на пути сближения  $H_2$  с X во всех рассмотренных структурах. Такое связывающее взаимодействие способствует процессу гетеролиза. В результате донорно-акцепторного переноса электронной плотности  $\sigma(H_2) \rightarrow 5sp(Pd)$  на атомах H возникает положительный заряд, что обуславливает непосредственное взаимодействие координированной молекулы  $H_2$  с анионным ацидолигандом X. В конечном счете это взаимодействие приводит к гетеролитическому разрыву связи H—H.

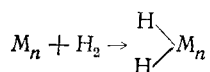
Разрыв связи H—H соответствует заполнению  $\sigma^*$ -орбитали  $H_2$  (разрыхляющей комбинации  $1s$ -АО водорода). В рассматриваемом случае диссоциативного замещения по четырехцентровому механизму металлокомплексная система не обладает высокой симметрией, и заполнение  $\sigma^*(H_2)$  происходит путем смешивания НВМО исходной структуры, которая содержит вклад  $\sigma^*(H_2)$ , с орбиталью неподеленной пары лиганда X и занятой МО, содержащей вклад связывающей  $\sigma$ -орбитали  $H_2$ . Результирующая ВЗМО переходного состояния имеет узел на ближайшем к анионному лиганду атоме H и описывает поляризацию координированной молекулы  $H_2$ .

Электронные факторы, стабилизирующие ВЗМО переходного состояния, должны стабилизировать и переходное состояние в целом, т. е. снижать активационный барьер реакции. В рассматриваемом случае, где ВЗМО характеризуется дефицитом электронной плотности на ближайшем к X атоме H, таким электронным фактором является кулоновское притяжение  $H^{\delta+} \dots X^{\delta-}$ . Данные расчета [101] указывают на наличие заметного непосредственного взаимодействия координированной молекулы  $H_2$  с кислородсодержащими анионными лигандами OH и  $OSOCH_3$ , основной вклад в которое вносит кулоновское притяжение  $H^{\delta+} \dots OR^{\delta-}$ .

Анализ двухцентровых компонент  $E_{HX}$  и относительных энергий структур, моделирующих смещение  $H_2$  в сторону X, показывает [101], что в случае комплексов с кислородсодержащими лигандами X гетеролитический разрыв связи H—H должен быть облегчен по сравнению с хлоридными комплексами. Это обусловлено большим сродством лиганда вида OR к атому H, несущему положительный заряд. Большая основность X должна способствовать также и стабилизации конечного состояния, повышая энергетическую выгодность образования HX. Полученные в [101] результаты расчетов позволяют объяснить имеющиеся экспериментальные данные и подтверждают предложенный в [109, 110] на основе этих данных четырехцентровый механизм гетеролитического разрыва связи H—H при взаимодействии с комплексами  $Pd(II)$ .



При взаимодействии молекулярного водорода с соединениями Pd(0) реализуется другой механизм активации H<sub>2</sub> — окислительное присоединение H<sub>2</sub> с гомолитическим разрывом связи H—H:



По механизму окислительного присоединения идет, например, диссоциативная хемосорбция H<sub>2</sub> на металлическом палладии [113]. Этот механизм квантовохимически исследован в [79, 85, 102]. В [102] полным неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в минимальном базисе проведен расчет диссоциации H<sub>2</sub> в координационной сфере атома Pd. В [79] методом ППДП исследовано взаимодействие H<sub>2</sub> с кластером Pd<sub>2</sub>, а в [85] с помощью РМХ проведен расчет системы Pd<sub>3</sub>H. Кроме того, в [55] методом ППДП с использованием той же, что и в [79], схемы параметризации, проведен сравнительный расчет взаимодействия H<sub>2</sub> с фосфиновыми моноядерными комплексами Pd(0) и Pt(0) типа ML<sub>2</sub>, а также с биядерным комплексом Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>.

В [102] процесс диссоциации H<sub>2</sub> в системе Pd(H<sub>2</sub>) моделировали, увеличивая угол H—Pd—H(α) при фиксированной длине связи R(Pd—H)=0,17 нм, так как оптимальная длина связи Pd—H оказалась близка к 0,17 нм как для исходного комплекса с молекулярным водородом (α=25°), так и для конечной линейной дигидридной структуры.

При увеличении угла α заселенность 5s- и 5p-АО атома Pd резко повышается, и в случае угловых структур с α≈90÷148° валентная электронная конфигурация атома Pd становится близка к d<sup>9</sup>s<sup>1</sup>. При дальнейшем увеличении α симметрия орбиталей Pd, участвующих во взаимодействии H—Pd—H, меняется. Это приводит к инверсии заселенностей граничных орбиталей — высшей занятой МО становится орбиталь, соответствующая взаимодействию 5p<sub>z</sub>-АО атома Pd с σ\*-орбиталью H<sub>2</sub>, и валентная электронная конфигурация Pd становится близка к d<sup>9</sup>p<sup>1</sup> [102].

Было найдено, что образование дигидрида энергетически невыгодно. Это обусловлено тем, что ковалентное связывание 1s-АО водорода с гибридными sp- (при α<148°) и pd- (при α>148°) орбиталями Pd не компенсирует энергетических затрат на электронное промотирование с 4d- на высоколежащие 5s- и 5p-АО атома Pd. Вследствие этого наиболее устойчив молекулярный комплекс (α=25°). Угловая структура претерпевает безактивационный переход в молекулярный комплекс. Линейная структура имеет более высокую энергию, чем угловая, но между ними имеется энергетический барьер, связанный с перестройкой электронной конфигурации d<sup>9</sup>s<sup>1</sup>→d<sup>9</sup>p<sup>1</sup>. Из полученных в [102] результатов следует, что в случае такого металла, как палладий, диссоциация водорода на одном центре невозможна, поскольку она связана с промотированием значительного электронного заряда на высоколежащие 5s- и 5p-АО палладия.

В [79], где методом ППДП рассчитана система Pd<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, также сделан вывод об энергетической невозможности диссоциации H<sub>2</sub> с образованием терминальных гидридных связей Pd—H. Наиболее устойчивым оказался молекулярный комплекс, в котором координированная в мостиковом положении молекула H<sub>2</sub> расположена симметрично и перпендикулярно оси Pd—Pd. Менее устойчивы структуры Pd—Pd—H<sub>2</sub> с односточной координацией H<sub>2</sub>, однако все структуры с H<sub>2</sub> в молекулярной форме устойчивее линейной и прямоугольной дигидридных структур [79].

Сделанный в [56, 79, 101] вывод об относительной устойчивости молекулярной координации H<sub>2</sub> при одно- и двухточечном взаимодействии с атомами Pd качественно согласуется с данными экспериментального исследования хемосорбции H<sub>2</sub> на поверхности палладиевой черни [113]. Так, в работе [113] с помощью метода импульсного испарения в условиях сверхвысокого вакуума (~5·10<sup>-9</sup> мм рт. ст.) было обнаружено четыре различных состояния хемосорбированного H<sub>2</sub> на поверхности палладия. Исследование физических характеристик этих состояний позво-

лило сделать вывод, что состояние, которое образуется при температурс ниже 100 К и десорбируется при 250 К с энергией активации 54—58 кДж/моль, вероятно, отвечает молекулярному состоянию хемосорбированного водорода. Согласно [113], это молекулярное состояние может играть роль интермедиата в реакции поглощения молекулярного водорода металлическим палладием.

В [85] с помощью РМХ исследован процесс диссоциативной хемосорбции  $H_2$  в модельной кластерной системе  $Pd_9-H_2$ . В этом случае диссоциация  $H_2$  энергетически выгодна.

Полученная в [79, 102] картина диссоциативного взаимодействия  $H_2$  с одним и с двумя атомами Pd полностью согласуется с результатами проведенного в [55] сравнительного расчета методом ППДП взаимодействия  $H_2$  с моноядерными фосфиновыми комплексами Pd(0) и Pt(0) типа  $M(PH_3)_n$  и биядерным комплексом  $Pd_2(PH_3)_2$ . Последний моделирует комплекс  $Pd_2(PPh_3)_2$ , образующийся при восстановлении молекулярным водородом соединения  $[(Ph_3P)Pd(OAc)_2]$  [93, 94]. Взаимодействуя с  $H_2$  и комплексами двухвалентного палладия,  $Pd_2(PPh_3)_2$  превращается в ответственные за катализ гидрирования полиядерные комплексы  $[(PhP)_2Pd_5]_n$ .

Сравнительный расчет моноядерных комплексов Pd(0) и Pt(0), а также биядерных комплексов Pd(0) представляет интерес, поскольку реакционная способность этих комплексов по отношению к  $H_2$  различна. Так, моноядерные фосфиновые комплексы типа  $PdL_n$ , где L — фосфиновый лиганд, не взаимодействуют с молекулярным водородом [71, 73], биядерный комплекс  $Pd_2(PPh_3)_2$  легко и обратимо присоединяет  $H_2$  [93, 94], а комплексы Pt(0) типа  $PtL_2$  диссоциативно присоединяют водород в мягких условиях с образованием дигидридных комплексов Pt(II) [73].

При переходе от моноядерных комплексов Pd к биядерному комплексу повышается как устойчивость молекулярных комплексов  $L_nPd_m(H_2)$  по отношению к диссоциации на  $L_nPd_m$  и  $H_2$ , так и относительная устойчивость дигидридных структур  $HPd_mL_nH$  по сравнению с соответствующим молекулярным комплексом  $L_nPd_m(H_2)$ . Это обусловлено тем, что для образования многоцентровых связей  $Pd...H_2...Pd$  в молекулярном комплексе и многоцентровых гидридных связей  $Pd-H-Pd$  той же прочности, что и прочность соответствующих связей в моноядерных комплексах, требуется меньший суммарный перенос электронного заряда с 4d- на 5s- и 5p-АО палладия. Во всех гидридных структурах заселенность 5s- и 5p-АО значительно выше, чем в соответствующих комплексах с молекулой  $H_2$ , а гидридные атомы H несут отрицательный заряд [55].

Диссоциативное присоединение  $H_2$  к биядерному комплексу  $Pd_2L_2$  энергетически невыгодно, хотя и в меньшей степени, чем диссоциативное присоединение  $H_2$  к моноядерным комплексам  $PdL_n$ . Наибольшей устойчивостью обладает биядерная структура, в которой молекула водорода располагается перпендикулярно и симметрично по отношению к связи Pd—Pd. В случае биядерных структур с координацией  $H_2$  при одном атоме палладия энергия координации  $H_2...Pd_m$  ниже и почти не отличается от соответствующих величин для моноядерных комплексов. При взаимодействии с двумя атомами Pd энергия координации  $H_2$  растет аддитивно, что обусловлено аддитивностью взаимодействия внешних слабозаполненных 5s- и 5p-АО атомов Pd с  $\sigma$ -орбиталью  $H_2$  [55].

Было также найдено, что комплексы платины обладают большей способностью к диссоциативному присоединению  $H_2$ , чем комплексы палладия [55]. Это различие определяется большей легкостью переходов  $d \rightarrow s$  и  $d \rightarrow p$  в случае платины.

Рассмотренные выше результаты [55] позволяют объяснить экспериментальные данные о различной реакционной способности моно- и биядерных комплексов Pd(0), а также комплексов Pt(0) по отношению к молекулярному водороду. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволило авторам работы [55] заключить, что образующееся при взаимодействии  $Pd_2(PPh_3)_2$  с  $H_2$  соединение представляет со-

бей, по-видимому, первый пример комплекса с  $H_2$  в молекулярной форме. Как указывалось выше, подобные комплексы были недавно идентифицированы для вольфрама и молибдена [107].

Приведенные результаты расчетов показывают роль внешних  $s$ - и  $p$ -орбиталей переходного металла в процессе окислительного присоединения. В случае соединений  $Pd(0)$  окислительное присоединение  $H_2$  к одному или двум атомам палладия энергетически невыгодно именно потому, что образование «нормальных» ковалентных связей  $Pd-H$  связано со значительными затратами энергии на переход атома  $Pd$  в валентную электронную конфигурацию, близкую к  $d^9s^1$ . Можно предположить, что с увеличением числа атомов палладия, непосредственно взаимодействующих с  $H_2$ , прочность связи  $Pd_m \dots H_2$  будет расти (как для структур с молекулярным  $H_2$ , так и для гидридных структур), подобно тому, как она росла, согласно расчетным данным [55], при переходе от моноядерных к биядерным системам.

Таким образом, диссоциативная хемосорбция молекулярного водорода на металле обусловлена многоцентровыми взаимодействиями атомов  $H$  диссоциирующей молекулы сразу с несколькими атомами металла на поверхности. Согласно [55, 114], возможный механизм диссоциативной хемосорбции  $H_2$  при взаимодействии с полиядерными палладиевыми системами состоит в том, что молекула  $H_2$  сначала адсорбируется на атоме  $Pd$  или связи  $Pd-Pd$ , а затем атомы  $H$  расходятся в соседние междоузлия. Стабилизация образующихся гидридных структур осуществляется благодаря увеличению числа атомов металла, с которыми взаимодействуют атомы водорода.

Подведем основные итоги результатов квантовохимических исследований взаимодействия молекулярного водорода с соединениями  $Pd(0)$  и  $Pd(II)$ . Начальной стадией взаимодействия молекулярного водорода с соединениями  $Pd(II)$  и  $Pd(0)$  является образование связанного молекулярного комплекса, в котором  $H_2$  занимает, как единый лиганд, свободное место в координационной сфере  $Pd$ . Электронными факторами, облегчающими гетеролитический разрыв связи  $H-H$  при взаимодействии  $H_2$  с комплексами  $Pd(II)$ , являются большая основность анионных лигандов и содействие внешних  $5s$ - и  $5p$ -АО атома  $Pd$ . Невыгодность окислительного присоединения  $H_2$  к одному атому  $Pd$  в соединениях  $Pd(0)$  связана со значительными затратами энергии на переход атома  $Pd$  в конфигурацию  $d^9s^1$ , которые необходимы для образования ковалентных связей  $Pd-H$ . Большая способность фосфиновых комплексов  $Pt(0)$  к диссоциативному присоединению  $H_2$  по сравнению с фосфиновыми комплексами  $Pd(0)$  обусловлена большей легкостью  $d \rightarrow s$ - и  $d \rightarrow p$ -промотирования в случае платины. Диссоциативная хемосорбция молекулярного водорода на металлическом палладии обусловлена многоцентровым взаимодействием атомов  $H$  диссоциирующей молекулы сразу с несколькими атомами металла на поверхности.

## 2. Исследование оксипалладирования

Практическая важность оксипалладирования как эффективного промышленного метода получения карбонильных соединений из олефинов [7] обусловила интерес к механизму катализируемого комплексами двухвалентного палладия нуклеофильного присоединения по двойной связи. Экспериментально установлено [7, 9, 10], что в условиях реакции возникают моноядерные  $\pi$ -комплексы  $PdCl_2(OH)(C_2H_4)^-$ ,  $PdCl_2(H_2O) \cdot (C_2H_4)$ , а также биядерные производные состава  $Pd_2Cl_5(OH)(C_2H_4)^{2-}$ ,  $Pd_2Cl_5(H_2O)(C_2H_4)^-$ .

Считают [115], что гидроксокомплексы могут превращаться в  $\sigma$ -связанные палладийорганические соединения путем внутрисферной *цис*-миграции координированного гидроксила к координированной молекуле олефина. Однако в растворах с высокими концентрациями ионов  $H_3O^+$  и (или) ионов  $Cl^-$ , когда образование гидроксокомплексов затруднено,

согласно [116], имеет место *транс*-атака некоординированным нуклеофилом на координированную молекулу олефина, т. е. реакция протекает по внешнесферному механизму.

Нуклеофильная *транс*-атака для случая модельных палладиевых  $\pi$ -комплексов рассчитана в [36, 104] методом ППДП и в [103] с помощью РМХ. В [36] были исследованы также *цис*-атака олефиновых комплексов Pd(II) и нуклеофильное присоединение в реакции оксимеркурирования.

Механизм стабилизации переходного состояния в случае *цис*-атаки координированного гидроксид-иона на координированный олефин предложен в [115]. Согласно [115], сближающиеся лиганды образуют «квази- $\pi$ -аллильную» систему орбиталей. При этом электронная плотность на ближайшем к нуклеофилу атоме С уменьшается, а на соседнем атоме С при двойной связи — растет. Стабилизация переходного состояния в таком случае может быть связана с донорно-акцепторным переносом электронной плотности от несвязывающей орбитали квазиаллильного фрагмента к орбитали центрального атома [117]. В случае плоских квадратных комплексов Pd(II) такой акцепторной орбиталью является частично заполненная  $4d_{x^2-y^2}$ -АО палладия. Как отмечено в [115], наличие у Pd(II) частично заполненной  $d$ -орбитали может облегчать для палладиевых систем нуклеофильную *цис*-атаку по сравнению с аналогичным процессом для комплексов Hg(II) с электронной конфигурацией  $d^{10}$ .

Результаты сравнительного расчета [36] нуклеофильной *цис*-атаки олефина в системах  $[PdL_2(C_nH_{2n})(OH)]^-$  и  $HgX(C_nH_{2n})(OH)$ , где  $X = F, Cl, Br$ , а  $C_nH_{2n} = C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8$ , подтверждают предложенный в [115] «квази- $\pi$ -аллильный» механизм стабилизации. В соответствии с «квази-аллильной» моделью обнаружено [36], что олефин заметно поляризуется нуклеофильной группой. Так, в случае  $PdCl_2(C_2H_4)(OH)^-$  эффективный заряд ближайшего к  $OH^-$  атома С равен  $+0,12$  е, а заряд более удаленного атома С равен  $-0,32$  е. Вклады  $4d$ -АО атома Pd в связывающее взаимодействие Pd—С и Pd—О значительно выше, чем аналогичные вклады  $5d$ -АО атома Hg в системах  $Hg(C_nH_{2n})(OH)$ .

Проведенный в [36] расчет промежуточных структур  $PdCl_2(OH) \cdot (C_3H_6)^-$ , которые соответствуют нуклеофильной атаке различных атомов пропилена, показал, что нуклеофильная атака по менее гидрированному положению олефина облегчена вследствие поляризации молекулы этилена, обусловленной сверхсопряжением метильной группы. Это объясняет выполнение правила Марковникова в рассмотренной реакции.

Для выявления роли центрального атома в ходе нуклеофильной *транс*-атаки координированного олефина авторы работы [103] проводили сравнительный расчет присоединения гидрид-иона к этилену в модельных системах  $H^- \dots C_2H_4$  и  $H^- \dots (C_2H_4)PdCl_3^-$ . Показано, что реакционная способность координированного этилена по отношению к присоединению  $H^-$  существенно зависит от характера координации этилена с палладием.

Взаимодействие  $H^-$  с симметричным  $\pi$ -комплексом  $(\eta^2-C_2H_4)PdCl_3^-$  менее выгодно, чем со свободным этиленом. Дезактивация координированного этилена обусловлена повышением (по сравнению со свободным этиленом) энергии низшей вакантной  $\pi^*$ -МО, которая вносит основной вклад во взаимодействие симметрично координированного этилена с  $H^-$ .

Смещение этилена с переходом от симметричной координации  $\eta_2$ -типа к координации  $\eta_1$ -типа приводит к облегчению атаки  $H^-$  по сравнению со свободным этиленом. Это обусловлено упрочнением связи Pd с ближайшим атомом С и, соответственно, локализацией НВМО на более удаленном атоме С, который атакуется нуклеофилом. Особенно сильно уменьшается вклад в связь  $\pi$ -орбитали  $C_2H_4$ : в исходной структуре взаимодействие этой орбитали с  $1s$ -АО атома H носит отталкивательный характер, а в структуре с несимметричной координацией этилена  $\pi$ -орбиталь вносит заметный вклад в связывающее взаимодействие  $H^- \dots C_2H_4$ .

Таким образом, именно возможность несимметричной координации олефина с центральным атомом Pd в переходном состоянии реакции нуклеофильного *транс*-присоединения определяет активацию олефина в этой реакции. Сближение иона  $\text{OH}^-$  с молекулой этилена могло бы привести к возникновению карбаниона  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-$ . Образование такой частицы, однако, настолько невыгодно энергетически, что этилен (в отличие от ацетилена, разрыхляющие орбитали которого расположены несколько ниже, чем у этилена) не реагирует не только с гидратированным ионом  $\text{OH}^-$ , но и с расплавленной  $\text{NaOH}$ . Функция атома палладия в рассмотренной в [103] схеме, очевидно, сводится к стабилизации возникающего неустойчивого карбаниона. Сравнительный расчет систем  $\text{H}^-\dots(\text{C}_2\text{H}_4)\text{ML}_n$ , где  $\text{ML}_n = \text{PdCl}_3^-, \text{PtCl}_3^-, (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}^+, \text{Fe}(\text{CO})_5^{2+}, \text{Fe}(\text{CO})_4, (\text{C}_5\text{H}_5) \cdot \text{Fe}(\text{CO})_2^+, \text{Ni}(\text{PH}_3)_2$  показал, что палладий и платина обладают наибольшей способностью к активации олефинов по отношению к нуклеофильному присоединению.

Проведенные в [36] расчеты нуклеофильной *транс*-атаки гидроксил-анионом в модельных комплексах Pd (II) и Hg (II) позволяют сделать вывод, что реакционная способность фрагмента  $\text{ML}_n$  по отношению к *транс*-атаке  $\text{OH}^-$  возрастает с увеличением его акцепторной способности, которую можно оценить по степени переноса электронного заряда с X в комплексах  $\text{X}[\text{ML}_n]^q$ . Расчет комплекса  $\text{PdX}_3(\text{C}_2\text{H}_4)^-$  и гипотетических  $\pi$ -комплексов  $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2+}$ ,  $[\text{HgX}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ , показал, [36], что электронная плотность на атоме C убывает при переходе от свободного этилена к координированному с Pd (II) и далее при переходе к этилену, координированному с Hg (II). В этом же ряду увеличивается и прочность связи  $\text{C}\dots\text{O}$ , образующейся при нуклеофильном присоединении  $\text{OH}^-$ . Полученные квантовохимические данные согласуются с различием в кинетике соответствующих реакций: оксимеркурирование — очень быстрый процесс [118], оксипалладирование протекает медленно [119], а в отсутствие катализатора присоединение  $\text{OH}^-$  к незамещенному этилену не идет.

Увеличение реакционной способности комплексов  $\text{X}[\text{ML}_n]^q$  по отношению к *транс*-атаке анионом  $\text{OH}^-$  при возрастании акцепторной способности фрагмента  $\text{X}[\text{ML}_n]^q$  найдено и в случае  $\pi$ -аллильных комплексов [104]. Так, замена анионного лиганда  $\text{Cl}^-$  (сильного  $\sigma$ -донора электронов) на нейтральные лиганды  $\text{PH}_3$  и  $\text{CO}$  (более слабые  $\sigma$ -доноры, обладающие к тому же  $\pi$ -акцепторными свойствами) приводит к увеличению энергии присоединения  $\text{OH}^-$  и к возрастанию двухцентровой компоненты полной энергии  $E_{\text{oc}}$  в ряду:  $\text{PdCl}_2(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)^- \ll \text{PdCl}(\text{PH}_3) \cdot (\pi\text{-C}_3\text{H}_5) < \text{PdCl}(\text{CO})(\pi\text{-C}_3\text{H}_5) < \text{Pd}(\text{PH}_3)_2(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)^+$ . Полученные квантовохимические данные согласуются с экспериментально установленным [120] ускорением реакций нуклеофильного присоединения к  $[\text{PdCl} \cdot (\pi\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$  при добавлении в реакционную смесь трифенилфосфина.

В работе [105] с помощью РМХ исследована следующая после нуклеофильного присоединения стадия каталитического окисления этилена до ацетальдегида — разложение образующегося на предыдущей стадии  $\beta$ -гидроксиэтильного  $\sigma$ -комплекса ( $\beta$ -палладийэтанола), которое сопровождается внутримолекулярным 1,2-переносом водорода. Однако авторы работы [105] фактически проводили расчет не  $\beta$ -палладийэтанола, а системы  $\text{M}(\text{CH}_2\text{—CH}_2=\text{O})$  с пятивалентным атомом углерода, что, на наш взгляд снижает ценность результатов этой работы.

Рассмотренные выше квантовохимические исследования отдельных стадий реакции оксипалладирования позволяют сделать некоторые общие выводы. Электронным фактором, стабилизирующим переходное состояние реакции нуклеофильного *цис*-присоединения к олефинам, является донорно-акцепторное взаимодействие несвязывающей орбитали «квази- $\pi$ -аллильной» системы со слабозаполненными орбиталями палладия. В случае нуклеофильной *транс*-атаки активация олефина по отношению к присоединению нуклеофильной группы обусловлена возможностью несимметричной координации  $\text{L}_n\text{M}\dots\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . При этом реакционная способность координированного олефина растет с увеличением акцепторных свойств  $\text{ML}_n$ .

### 3. Неэмпирические расчеты модельной системы $\text{PdCH}_4$ и реакции внедрения $\text{CO}$ в связь $\text{Pd} - \text{H}$

Рассмотрим результаты неэмпирических расчетов методом ССП МО ЛКАО в минимальном базисе для двух модельных реакций: для взаимодействия метана с атомом палладия [99] и для внедрения  $\text{CO}$  по связи  $\text{Pd} - \text{H}$  в системах  $[\text{HPdCO}]^+$  и  $\text{H}_2\text{PdCO}$  [100]. Авторы работы [99] на примере модельной системы  $\text{Pd} \dots \text{CH}_4$  продолжили исследование активации насыщенных соединений при взаимодействии с атомом палладия, начатое ими в [56] расчетом простейшей системы  $\text{Pd}(\text{H}_2)$  (см. выше). Проблема взаимодействия насыщенных углеводородов с атомами или ионами переходных металлов имеет большое значение для теоретического анализа ассоциативной и диссоциативной хемосорбции, а также для понимания ключевых реакций в металлокомплексном катализе, а именно реакций окислительного присоединения и восстановительного элиминирования [121].

Для расчета в [99] выбраны три симметричные структуры, в которых метан ориентирован одним, двумя или тремя атомами  $\text{H}$  по направлению в сторону атома  $\text{Pd}$ .

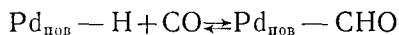
Как и в рассмотренном выше случае взаимодействия  $\text{Pd} \dots \text{H}_2$ , результаты расчета  $\text{Pd} \dots \text{CH}_4$  указывают на важную роль внешних  $5s$ - и  $5p$ -АО во взаимодействии атома  $\text{Pd}$  с насыщенными соединениями. Именно участие этих орбиталей в связи позволяет атому  $\text{Pd}$  с заполненной  $d$ -оболочкой выступать в качестве акцептора электронов при взаимодействии с метаном. Рассчитанные значения энергии связи  $\text{Pd} \dots \text{CH}_4$  убывают по абсолютной величине при увеличении числа атомов  $\text{H}$ , направленных в сторону атома  $\text{Pd}$ , но при этом все они близки между собой. Равновесное расстояние  $\text{Pd} - \text{H}$  также растет в этом ряду.

Следует отметить, что энергия связи молекулярного водорода с атомом  $\text{Pd}$ , рассчитанная в том же базисе, почти в два раза больше энергии связи метана [56]. На первый взгляд, этот результат кажется странным, так как, если судить по энергии ВЗМО и по экспериментальным потенциалам ионизации, метан должен быть лучшим донором электронов, чем водород. Однако в данном случае взаимодействие определяется геометрическим фактором, т. е. не разностью энергий уровней, а степенью перекрывания заполненных орбиталей  $\text{CH}_4$  с заполненными  $4d$ - и вакантными  $5s$ - и  $5p$ -АО атома  $\text{Pd}$ .

В структуре, в которой непосредственно контактировать с атомом  $\text{Pd}$  может только один атом  $\text{H}$  метана, условия перекрывания обуславливают меньшее донорно-акцепторное взаимодействие по сравнению с  $\text{H}_2$ . В структурах же, в которых молекула  $\text{CH}_4$  направлена в сторону атома  $\text{Pd}$  двумя и тремя атомами  $\text{H}$ , основную роль во взаимодействии с  $\text{Pd}$  играет атом  $\text{C}$ . Последний имеет значительно больший, чем атом водорода, ковалентный радиус, вследствие чего возрастает величина фермиевского отталкивательного взаимодействия валентных электронных оболочек  $\text{Pd}$  и  $\text{CH}_4$ . В силу этого комплекс палладия с молекулярным водородом оказывается устойчивее комплекса с метаном.

Полученные в [99] результаты показывают, что метан (по-видимому, и вообще алканы), так же как и водород, может участвовать в связывающем взаимодействии с атомом  $\text{Pd}$ , в котором важнейшую роль играет перекрывание локализованных орбиталей лиганда с диффузными внешними орбиталями переходного металла.

Исследованная в [100] на основе неэмпирического расчета простых молекулярных моделей реакция внедрения  $\text{CO}$  в связь  $\text{Pd}_{\text{нов}} - \text{H}$



является одной из стадий (возможно, лимитирующей) гетерогенной реакции каталитического восстановления  $\text{CO}$  водородом. Катализатором этой реакции служит палладий, нанесенный на окисную подложку [2]. В своей ранней работе [57], посвященной расчету электронного строения модельной системы  $\text{Pd}(\text{CO})$  (см. выше, с. 1952), авторы работы [100]

высказали предположение, что способность к внедрению СО в связь М—Н с образованием формильного комплекса должна возрастать с повышением акцепторной способности переходного металла. Имеются подтверждающие это предположение экспериментальные данные о том, что активными в реакции восстановления СО являются ионные формы Pd, стабилизированные носителем. Найдено также, что при увеличении электроноакцепторных свойств носителя скорость реакции восстановления СО водородом на палладиевых катализаторах возрастает [2].

В [100] зависимость направления и энергетического барьера миграции от величины эффективного заряда на атоме Pd исследована с помощью сравнительного расчета модельных систем  $[\text{HPdCO}]^+$  и  $\text{H}_2\text{PdCO}$ . Первая из них моделирует предельный случай сильно электроноакцепторного окружения; вторая, отличающаяся от нее добавлением гидрид-иона — сильного  $\sigma$ -донора, моделирует координационное насыщение Pd в присутствии электронодонорного окружения. Для каждой из систем были рассчитаны по три структуры: исходная карбонилгидридная структура, переходная структура с мостиковой связью Pd—H—C и конечная формильная структура. Оказалось, что добавление гидрид-иона приводит к полному изменению качественного характера потенциальной кривой процесса миграции H к СО-группе. Систему  $[\text{HPdCO}]^+$  можно рассматривать как структурно нежесткую, поскольку энергетический барьер для миграции отсутствует, и формильная структура оказывается даже несколько стабильнее карбонилгидридной. Напротив, в случае системы  $\text{H}_2\text{PdCO}$  формильная структура оказывается невыгодной по энергии, причем барьер для обратной реакции элиминирования составляет ~15 ккал/моль. Энергетическая невыгодность миграции H к СО в последнем случае обусловлена высокой заселенностью 5s- и 5p-АО палладия, сохраняющейся на всем пути реакции.

На основе полученных результатов авторы [100] сделали вывод, что в согласии с экспериментальными данными увеличение положительного заряда на атоме Pd, сопровождающееся увеличением его акцепторной способности, благоприятствует относительной стабилизации формильной структуры. Соответственно, увеличение акцепторных свойств носителя может облегчать формильный механизм восстановления СО водородом на палладиевых катализаторах.

Таким образом, энергетический эффект рассмотренных выше модельных реакций и сопровождающее их перераспределение электронной плотности существенно зависят от участия в связывающем взаимодействии внешних 5s- и 5p-АО атома Pd.

\*                      \*

\*

Проведенный обзор результатов квантовохимических исследований показывает, что электронное строение и реакционная способность соединений палладия во многом определяются особенностями электронного строения атома Pd. Такими особенностями, как отмечено выше, являются полностью заполненная 4d-оболочка в основном атомном состоянии и наличие диффузных внешних 5s- и 5p-АО.

Дальнейший прогресс в понимании механизма реакций палладиевых соединений будет вероятно в немалой степени связан с накоплением и анализом экспериментальных и теоретических данных об электронной природе и относительной прочности связей Pd—L в ряду комплексов различных переходных металлов. Значительный интерес, в частности, представляет исследование распределения электронной плотности в палладиевых системах, направленное на выявление предпочтительных направлений атаки этих комплексов различными реагентами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bond G. C. *Catalysis by Metals*. N. Y.: Acad. Press, 1962.
2. Vannice M. A. *Catal. Rev.*, 1976, v. 14, p. 153.
3. Poutsma M. L., Elek L. F., Ibarbia P. A., Risch A. P., Rabo J. A. *J. Catal.*, 1978, v. 52, p. 157.

4. Smidt J., Hafner W., Jird R. *Angew. Chem.*, 1959, B. 71, S. 176.
5. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К. Докл. АН СССР, 1960, т. 130, с. 820.
6. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К. Там же, 1960, т. 133, с. 377.
7. Моисеев И. И.  $\pi$ -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970, с. 240.
8. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, с. 370.
9. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К. Там же, 1963, т. 153, с. 140.
10. Henry P. M. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 3246.
11. Maitlis P. M. *The Organic Chemistry of Palladium*. N. Y.—London: Acad. Press, 1971, v. 1, p. 319; v. 2, p. 216.
12. Леонова Е. В., Сюндюкова В. Х., Денисов Ф. С., Коридзе А. А., Хандкарова В. Ф., Рубежов А. З. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы. М.: Наука, 1978.
13. Hartley F. R. *The Chemistry of Platinum and Palladium*. Bristol: Applied Sci. Publ., 1973.
14. Nyholm R. S. *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 273.
15. Bauschlicher C. W. *Chem. Phys. Letters*, 1982, v. 91, p. 4.
16. Otsuka S., Yoshida T., Matsumoto M., Nakatsu K. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 5850.
17. Bagus P. S., Bjorkman C. *Phys. Rev.*, 1981, v. 23A, p. 461.
18. Pacchioni G., Koutecky J., Fantucci P. *Chem. Phys. Letters*, 1982, v. 92, p. 486.
19. Shim I., Gingerich K. A. J. *Chem. Phys.*, 1982, v. 76, p. 3833.
20. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962, с. 30.
21. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979.
22. Serafini A., Barthelat J. C., Durand P. *Mol. Phys.*, 1978, v. 36, p. 1341.
23. Pople J. A., Santry D. P., Segal G. A. J. *Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 136.
24. Dewar M. J. S., Klopman J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 3089.
25. Hoffman R. J. *Chem. Phys.*, 1963, v. 39, p. 1397.
26. Клименко Н. М. Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1978.
27. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978.
28. Ruiz M. E., Dandey J. P., Novaro O. *Mol. Phys.*, 1982, v. 46, p. 853.
29. Benard M., Demuynck J., Rohmer M.-M., Veillard A. *Colloq. int. CNRS*, 1977, p. 17.
30. Messmer R. P., Interante L. V., Johnson K. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 3847.
31. Вадаш П. И., Войтюк А. А., Мазалов Л. И. Журн. структ. химии, 1980, т. 21, с. 34.
32. Tondello E., Di Sipio L., De Michelis G., Oleari L. *Inorg. Chim. Acta*, 1971, v. 5, p. 305.
33. Sakaki S., Kato H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 2227.
34. Барановский В. И., Давыдова М. К., Панина Н. С., Панин А. И. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 409.
35. Jorgensen C. K. *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Oxford—London—New York—Paris: Pergamon Press, 1962, p. 287.
36. Sakaki S., Kato H., Kanai H., Tarama K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, v. 47, p. 377.
37. Гриценко О. В., Корсунов В. А., Багатурьянц А. А., Моисеев И. И., Калечиц И. В., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1146.
38. Nedjedov V. I., Salyn Y. V., Moiseev I. I., Sadovskii A. P., Berenbljum A. S., Knizhnik A. G., Mund S. L. *Inorg. Chim. Acta*, 1979, v. 35, p. L346.
39. Нефедов В. И. Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1973, с. 147.
40. Нефедов В. И., Садовский А. П., Мазалов Л. И., Беляев А. В., Глушкин Е. С. Журн. структ. химии, 1971, т. 12, с. 681.
41. Hendra P. J., Park P. J. D. *Spectrochim. Acta*, 1967, v. 23A, p. 1635.
42. Барановский В. И. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 599.
43. Войтюк А. А., Вадаш П. И., Мазалов Л. И. Журн. структ. химии, 1980, т. 21, с. 90.
44. Багатурьянц А. А. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 1100.
45. Schneider M. L., Shearer M. M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 354.
46. Hay P. J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 1390.
47. Виноградова С. М., Бородюко Ю. Г. Журн. физ. химии, 1973, т. 47, с. 789.
48. Бруверс З. П., Зуйка И. В. Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 577.
49. Банковский Ю. А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. Рига: Зинатне, 1978, с. 369.
50. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968, с. 105.
51. Bash H., Cohen D., Toriol S. *Isr. J. Chem.*, 1980, v. 19, p. 233.
52. Пестриков С. В., Сверж Л. М., Моисеев И. И. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 74.
53. Moiseev I. I. In: *Soviet Scientific Reviews. Section B. Chemistry Rev./Ed. by Vol'pin M. E.* Amsterdam: OPA, 1982, v. 4, p. 139.
54. Темкин О. Н., Брук Г. Л. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 206.
55. Гриценко О. В., Багатурьянц А. А., Моисеев И. И., Калечиц И. В. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1431.
56. Багатурьянц А. А., Аникин Н. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 2035.



57. Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1981, т. 55, с. 2030.
58. Garcia-Prieto J., Novaro O. Mol. Phys., 1980, v. 1, p. 205.
59. Murrell J. N., Scollary C. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 1034.
60. Demuynck J. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, p. 74.
61. Osman R., Ewig C. S., Van Wazer J. R. Ibid., 1976, v. 39, p. 27.
62. Osman R., Ewig C. S., Van Wazer J. R. Ibid., 1978, v. 54, p. 392.
63. Ozin G. A., Power W. J. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 212.
64. Messmer R. P., Johnson K. H. U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1976, № 455, p. 67.
65. Brown D. A., Owens A. Inorg. Chim. Acta, 1971, v. 5, p. 675.
66. Sakaki S., Hori K., Ohyoshi A. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 3183.
67. Kotzbücher W., Ozin G. A. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2672.
68. Kruck T. Angew. Chem., Int. Ed., 1967, v. 6, p. 53.
69. Johnston R. D., Basolo F., Pearson R. G. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 247.
70. Гриценко О. В., Багатурьянц А. А., Моисеев И. И., Казанский В. Б., Калечиц И. В. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 354.
71. Yoshida T., Otsuka S. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2134.
72. Ugo R., La Monica G., Cariali F., Cenini S., Conti F. Inorg. Chim. Acta, 1970, v. 4, p. 390.
73. Yoshida T., Yamagata T., Tulip T. H., Ibers J. A., Otsuka S. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2063.
74. Lauher J. W. Ibid., 1978, v. 100, p. 5305.
75. Garcia-Prieto J., Novaro O. Int. J. Quantum. Chem., 1980, v. 18, p. 595.
76. Messner R. P., Knudson S. K., Johnson K. H., Diamond J. B., Yang C. Y. Phys. Rev., 1976, v. 13B, p. 1396.
77. Messmer R. P., Salahub D. R., Johnson K. H., Yang C. Y. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 51, p. 84.
78. Chen B.-H., Foyt D. C., White J. M. Surface Sci., 1977, v. 69, p. 218.
79. Кузьминский М. Б., Багатурьянц А. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 151.
80. Baetzold R. C. Photogr. Sci. Eng., 1973, v. 17, p. 78.
81. Baetzold R. C. J. Catal., 1973, v. 29, p. 129.
82. Baetzold R. C. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 738.
83. Baetzold R. C., Mack R. E. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 1513.
84. Baetzold R. C., Mason M. G., Hamilton J. F. Ibid., 1980, v. 71, p. 366.
85. Baetzold R. C. Surface Sci., 1975, v. 51, p. 1.
86. Giulio G., Piovesana O. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 2871.
87. Гриценко О. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР, 1982.
88. Кузьминский М. Б., Багатурьянц А. А. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1980, т. 8, с. 99.
89. Lin S. S., Strauss B., Kant A. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 78.
90. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974.
91. Boys S. F., Bernardi F. Mol. Phys., 1970, v. 19, p. 553.
92. Dunning T. H., Botch V. H., Harrison J. F. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 3419.
93. Беренблум А. С., Книжник А. Г., Мунд С. Л., Моисеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 8, с. 1687.
94. Berenblyum A. S., Knizhnik A. G., Mund S. L., Moiseev I. I. J. Organomet. Chem., 1982, v. 234, p. 219.
95. Elian M., Chen M. M. L., Hoffmann R., Mingos D. M. P. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 1148.
96. Лобанева О. А., Кононова М. А., Давыдова М. К. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 133.
97. Лобанева О. А., Кононова М. А., Давыдова М. К. Вестник ЛГУ, 1971, № 22, с. 149.
98. Лобанева О. А., Кононова М. А., Кунаева Н. Т., Давыдова М. К. Журн. неорг. химии, 1972, т. 17, с. 3011.
99. Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 3003.
100. Аникин Н. А., Багатурьянц А. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Там же, 1983, т. 57, с. 653.
101. Гриценко О. В., Багатурьянц А. А., Моисеев И. И., Казанский В. Б., Калечиц И. В. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 632.
102. Багатурьянц А. А., Аникин Н. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 3017.
103. Eisenstein O., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 4308.
104. Sakaki S., Nishikawa M., Ohyoshi A. Ibid., 1980, v. 102, p. 4062.
105. Shinoda S., Saito Y. J. Mol. Catal., 1977, v. 2, p. 369.
106. Багатурьянц А. А., Гриценко О. В., Жидомиров Г. М. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 2993.
107. Kubas G. J., Ryan R. R., Swanson B. I., Vergamini P. J., Wasserman H. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 451.
108. Беренблум А. С., Лахман Л. И., Моисеев И. И., Радченко Е. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2417.

109. Беренблум А. С., Лахман Л. И., Моисеев И. И., Радченко Е. Д. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 841.
110. Беренблум А. С., Книжник А. Г., Мунд С. Л., Моисеев И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2711.
111. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969, с. 304.
112. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1969, с. 592.
113. Водород в металлах, т. 2. Прикладные аспекты/Под ред. Алефельда Г., Фелькля И. М.: Мир, 1981, с. 107.
114. Гриценко О. В., Багатурьянц А. А., Моисеев И. И., Казанский В. Б., Калечиц И. В. В кн.: Тезисы докл. VII Всесоюз. совещ. по физическим и математическим методам в координационной химии. Кишинев: Штиинца, 1980, с. 148.
115. Moiseev I. I. American Chemical Society. Preprints of Division of Petroleum Chemistry, 1969, v. 14, № 2, p. B49.
116. Bäckwall J. E., Akermark B., Ljunggren S. O. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2411.
117. Багатурьянц А. А., Гриценко О. В., Моисеев И. И. Коорд. химия, 1978, т. 4, с. 1779.
118. Halpern J., Tinker H. B. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6427.
119. Henry P. M. Ibid., 1972, v. 94, p. 4437.
120. Trost B. M., Weber L., Strege P. E. Ibid., 1978, v. 100, p. 3416.
121. Шилов А. Е., Штейнман А. А. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1129.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва;  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва