

УДК 541.128.12

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ: ПРИНЦИПЫ И ПРОБЛЕМЫ

Моисеев И. И., Варгафтик М. Н.

Рассмотрены механизмы окисления органических субстратов, главным образом алкенов, в присутствии моно- и полиядерных, в том числе кластерных, комплексов переходных металлов.

Библиография — 121 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1931
II. Механизмы окисления олефинов	1931
III. Катализ с участием моноядерных комплексов	1932
IV. Катализ с участием кластеров	1937
V. Синтез каталитически активных кластеров палладия	1939
VI. Гигантские кластеры палладия	1946
VII. Кинетика и механизм окислительных реакций в растворах гигантских кластеров	1952
VIII. Заключение	1957

I. ВВЕДЕНИЕ

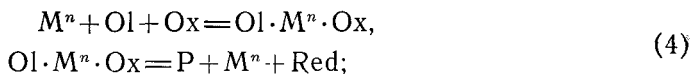
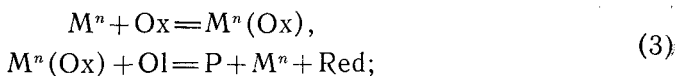
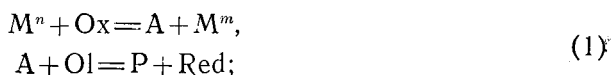
Катализируемое комплексами металлов жидкофазное окисление — это обширная область химических превращений, охватывающая реакции, которые протекают как в живой природе, так и в условиях промышленного производства. Индустриально важные реакции этого типа включают в себя жидкофазное окисление парафинов и алкиларенов, окисление олефинов в карбонильные соединения и сложные виниловые и аллиловые эфиры, многочисленные процессы эпоксидирования алкенов и др. [1].

Изучение окислительных процессов сыграло важную роль в становлении металлокомплексного катализа и формулировании его принципов. Так, окисление олефинов в присутствии солей палладия стало первым примером в металлокомплексном катализе, на котором удалось надежно охарактеризовать все стадии и выявить роль компонентов катализатора в этой сложной многостадийной реакции. Несмотря на то, что отдельные детали остаются предметом дискуссий [2], этот процесс и сегодня — один из наиболее изученных.

Авторы не ставят перед собой непосильной задачи дать исчерпывающий обзор окислительных превращений, протекающих под влиянием координационных соединений. Главное внимание в статье уделено превращениям ненасыщенных субстратов. В этих реакциях, в отличие, например, от реакций алканов, оба участника окислительного процесса — ненасыщенный углеводород и окислитель — способны вместе или порознь взаимодействовать с катализатором. Это не только вносит многообразие в механизмы процессов, но и делает указанные реакции удобным объектом для рассмотрения основных идей и методов металлокомплексного катализа.

II. МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Функции координационных соединений в кинетических схемах окислительного гомогенного катализа в грубом приближении можно свести к следующим схемам:

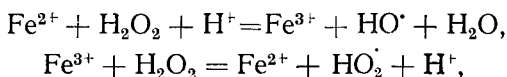


где M — катализатор ($m > n$), O_x — окислитель, A — активная форма окислителя, Red — его восстановленная форма, Ol — окисляемый субстрат, P — продукт окисления.

В первых трех схемах продукт реакции или его предшественник возникают в результате действия на субстрат свободной (A) или связанной в комплексе $\{M^n(A)\}$ активной формы окислителя либо комплекса катализатора с окислителем $\{M^n(O_x)\}$. В схеме (4) катализатор активирует как субстрат, так и окислитель, а в схеме (5) активирующему действию катализатора подвергается только субстрат. Известны примеры реакций окисления олефинов по всем указанным схемам [3, 4].

III. КАТАЛИЗ С УЧАСТИЕМ МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Типичным примером окисления олефинов с участием моноядерных комплексов переходных металлов могут служить превращения замещенных олефинов под действием реактива Фентона ($Fe^{2+}/Fe^{3+} + H_2O_2$). В соответствии со схемой (1), соединения железа(+3) действуют в качестве реагента в стадии образования активных промежуточных частиц (свободных радикалов). Правда, аквакомплексы железа в этих системах не только генерируют свободные радикалы (активную форму окислителя в терминах схемы 1):



но и могут, участвуя в стадиях продолжения и обрыва цепей [5], влиять на природу образующихся продуктов [6].

Кроме того, при взаимодействии соединений железа и пероксида водорода возможно возникновение частиц, которые можно рассматривать как комплексы железа, содержащие координированный анион-радикал O^- , либо как кислородные соединения железа(+4). Полагают [3, 7], что оксигенильные комплексы железа(+5) или (+4) ответственны за эпоксидирование олефинов в присутствии гемсодержащих монооксидов, например цитохромов P-450. Известны моделирующие этот фермент порфириновые комплексы железа, хрома, марганца [3, 4, 7, 8]. Во всех этих системах катализатор, взаимодействуя с окислителем (в качестве которого может быть не только неорганический или органический пероксид, но и иодозобензол [9], гипохлорит-ион [10], N-окись амина [11], 2-сульфонилоксиазиридин [12]), отщепляет от окислителя и координирует атом кислорода, который затем переносится на субстрат. Таким образом, главная функция катализатора в этих процессах, в соответствии со схемой (2), — формирование и стабилизация активной формы окислителя A (атома кислорода), а также перенос этой частицы к окисляемому субстрату. Непосредственное взаимодействие между субстратом и катализатором либо очень слабое, либо во-

обще отсутствует. Так, аналоги цитохрома Р-450 способны окислять не только алкены, но и насыщенные углеводороды, непосредственное взаимодействие которых с катализаторами этого типа маловероятно. Аналогично металлопорфиринам действуют комплексы хрома с основаниями Шиффа [13], нитрат меди [14], хлорид и ацетилацетонат железа (+3) [15].

В ряде случаев при взаимодействии O_2 с комплексом металла активация молекулярного кислорода, по-видимому, сводится к превращению его в координированный супероксид-ион [8, 16]. Так, при эпексидировании этилена в газовой фазе взаимодействие O_2 с атомом или кластером серебра может завершиться переносом s -электрона атома серебра на молекулу диоксида и образованием координированного супероксидиона. Атака «свободной» валентности такого комплекса на молекулу этилена и последующее внутримолекулярное свободно-радикальное замещение должны привести к оксидной форме серебряного кластера [в простейшем случае — к оксиду серебра (+2)] и окиси олефина. После восстановления оксида серебра регенерируется активная форма катализатора и замыкается каталитический цикл. Недавно получен комплекс палладия (+2) с супероксид-ионом [17], который, моделируя реакцию комплекса серебра (+1) с супероксид-ионом, гладко эпексидирует олефины.

Большинство известных катализаторов реакции эпексидирования молекулярным кислородом фактически осуществляют соокисление олефина с каким-либо восстановителем, например, этилена с продуктами его неполного окисления (газофазное эпексидирование этилена на серебряном катализаторе); алкена с алкилареном (эпексидирование пропилена в Халкон-процессе); алкена с H_2 или борогидридом натрия (эпексидирование, катализируемое порфириновыми комплексами марганца).

Недавно стала известна первая система, в которой оба атома кислорода используются для окисления алкена [18]. Как оказалось, при взаимодействии диоксида с тетраметилпорфирином рутения (II) происходит расщепление связи $O=O$ и образуется комплекс $Ru(+6)$, содержащий две оксо-группировки. Этот комплекс атакует олефин, превращая его в эпексид. Возникающий при этом комплекс рутения (+4) диспропорционирует, регенерируя диоксидное производное рутения (+6) и комплекс рутения (+2), который при взаимодействии с O_2 тоже превращается в порфириновый диоксокомплекс рутения (+6).

Типичный пример окисления по схеме (3) — эпексидирование олефинов органическими пероксидами в присутствии соединений молибдена (+6) [19]. Атом молибдена (+6) с несвязывающей конфигурацией d^0 не способен к образованию более или менее устойчивых π -комплексов с алкенами [20]. В силу этой причины алкены не могут конкурировать с жесткими оксо-лигандами за место в координационной сфере молибдена (+6). В согласии с этим находятся кинетические данные [21—23], свидетельствующие о том, что при окислении пропилена гидропероксидом этилбензола атаке координированной молекулой гидропероксида подвергается не связанная в комплекс молекула олефина. Один из механизмов предполагает, что комплекс молибдена (+6) с гидропероксидом действует так же, как органическая надкислота в реакции Прилежаева [19, 23]. Однако исследование стереохимии окисления аллиловых спиртов привело к выводу [4, 24, 25], что к алкену переходит непосредственно связанный с металлом атом кислорода, который в переходном состоянии мигрирует к соседнему атому О координированного алкилпероксидного лиганда. Для окончательных выводов необходимо дальнейшее исследование этой промышленно важной реакции. Однако существенно, что во всех этих вариантах механизма катализатору отводится роль только активатора окислителя.

К реакциям, в которых катализатор одновременно активирует и окислитель, и олефин (схема 4), относятся прежде всего превращения, катализируемые соединениями родия [26] и палладия [27—30].

В этих реакциях либо олефин внедряется между атомом металла катализатора и молекулой окислителя, либо окислитель, взаимодействуя с катализатором, оказывает влияние на направление окисления. Таким путем можно, например, получить эфиры гликолей вместо альдегидов и кетонов, образующихся в отсутствие окислителя [29]. Кроме того, существуют такие пути реализации схемы (4), при которых катализатор, координируя как окислитель, так и алкен, осуществляет перенос электронов между ними.

Очевидно, что для осуществления такого медиаторного [31] механизма в случае металлов с несвязывающей конфигурацией d^0 предъявляются особые требования к структуре олефина. Поскольку двойная связь в алкене не может быть использована для его координации атомом металла с такой электронной конфигурацией, то необходимо наличие в олефине группировок, находящихся непосредственно при двойной связи, сопряженных с ней и способных к координации с атомом металла. Всем перечисленным условиям удовлетворяют, например, пентадион-2,4 и его аналоги в енольной форме.

В растворах молибдатов или вольфраматов β -дикарбонильные соединения, содержащие хотя бы один атом водорода при центральном атоме углерода и, следовательно, способные к енолизации, гладко окисляются пероксидом водорода [32].

Исследование этой реакции методом ЯМР ^1H [33] показало, что даже после добавления всего 0,5 моля пероксида водорода на 1 моль Насас в условиях, когда продуктов реакции — уксусной кислоты и CO_2 — еще нет, исчезает сигнал от групп CH_3 координированного асас^- , уменьшается интегральная интенсивность сигналов обеих форм свободного Насас и появляется уширенный синглет при 1,96 м.д., интенсивность которого возрастает по мере добавления H_2O_2 , достигая максимума при соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Насас}] = 2$. Анализ этих данных, а также сопоставление скоростей окисления Насас и гипотетических промежуточных продуктов, которые должны были бы возникнуть при окислении Насас по Байеру — Виллигеру (формальдегид, муравьиная кислота), показал, что ни свободный Насас, ни координированный асас^- в условиях экспериментов не подвергаются окислению по Байеру — Виллигеру. В качестве первичного наблюдаемого продукта окисления возникает комплекс, содержащий дианион 2,2,4,4-тетрагидроксипентанона-3. Этот комплекс был синтезирован также независимым путем из 3,3-дигидроксипентандиона-2,4 и молибдата натрия. Исследование его ИК и ЯМР ^1H спектров показало, что указанный лиганд образует в координационной сфере шестичленный металлоцикл, включающий центральный атом металла.

Окисление Насас пероксидом водорода протекает в координационной сфере молибдена(+6) [32]. Ключевая стадия этой реакции включает в себя перенос электронов от координированного асас^- на координированный O_2^{2-} во внутренней координационной сфере комплекса. Отсутствие сигналов парамагнитных частиц в спектрах ЭПР при 77 и 300 К указывает на двухэлектронный перенос [33]. Тем не менее нельзя полностью исключить возможность реализации двух последовательных одноэлектронных процессов, поскольку отсутствие сигналов ЭПР может быть связано с обменным взаимодействием между парамагнитными лигандами, образующимися в координационной сфере атома молибдена. Независимо от этих деталей механизма, результирующий перенос двух электронов от псевдоароматической системы ($\text{асас}^- \cdot \text{Mo}$) на σ -орбиталь фрагмента O_2^{2-} приводит к дестабилизации этого фрагмента и появлению кратного-связанного с центральным атомом лиганда O_2^{2-} , чему способствует тенденция атомов Mo к образованию кратных связей с π -донорными лигандами. В координированном асас^+ положительный заряд преимущественно локализован на атоме C(3), на который направляется нуклеофильная атака молекулы H_2O . В результате этой атаки образуется, по-видимому, короткоживущий комплекс молибдена с 3-гидроксипентадионом-2,4. Повторный перенос двух электронов при-

водит к окислению этого интермедиата, в результате чего и образуется наблюдаемый в спектре ЭПР комплекс молибдена с 3,3-дигидроксипентадионом-2,4. Дальнейшее окисление органического лиганда пероксидом водорода, возможно, протекает по механизму реакции Байера — Виллигера с участием MoO_4^{2-} или без него.

Не исключено, что внутрисферный перенос электронов играет гораздо более важную роль в катализе комплексами металлов, имеющими несвязывающую конфигурацию d^0 , чем это принималось до недавнего времени. Отметим в связи с этим кинетические данные [34, 35], указывающие на то, что распад пероксидов в растворах соединений молибдена(+6) в воде и ванадия(+5) в уксусной кислоте протекает через промежуточное образование комплексов, содержащих минимум две молекулы пероксида при атоме металла.

Если диспропорционирование пероксидов протекает внутрисферно, путем переноса двух электронов в одном или в двух быстро следующих один за другим элементарных актах, то первичным продуктом такого распада должен быть синглетный кислород или комплекс синглетного кислорода с атомом металла.

Действительно, зафиксировано промежуточное образование $^1\text{O}_2$ при окислении ароматических соединений пероксидами в присутствии соединений молибдена и ванадия [36, 37]. При окислении антрацена пероксидом водорода в присутствии $\text{V}(+5)$ в уксуснокислых растворах также образуется продукт присоединения $^1\text{O}_2$ к субстрату [38]. Кроме того, антрацен полностью блокирует разложение H_2O_2 с образованием O_2 . Этот факт, а также сопоставление констант скорости физического тушения $^1\text{O}_2$ и реакции $^1\text{O}_2$ с антраценом однозначно указывают, что антрацен окисляется не свободным синглетным кислородом, а его предшественником. На основании кинетических данных и спектров ЯМР ^{51}V был сделан вывод, что активным интермедиатом — переносчиком $^1\text{O}_2$ на молекулу субстрата является либо пероксокомплекс $\text{V}(+5)(\text{O}_2^{2-})_3$, либо комплекс типа $\text{V}(+5)(^1\text{O}_2)$.

Другой активной формой кислорода, образующейся также по молекулярному пути при разложении H_2O_2 в растворах $\text{V}(+5)$ в уксусной и трифторуксусной кислотах, является озон, выход которого составляет 1 и 10% соответственно [39]. В этих же системах в мягких условиях протекает окислительное гидроксирование циклогексана [40, 41] и метана [42], окислительная деструкция кратных связей электронодефицитных перфторбензола [43] и перфторалкенов [44, 45] с образованием фторангидридов перфторкарбоновых кислот. Однако, как оказалось [46], скорость окисления всех указанных субстратов озоном значительно ниже скорости окисления тех же субстратов пероксидом водорода. Таким образом, несмотря на то, что в данной системе образуется озон, его нельзя считать активным интермедиатом окисления указанных субстратов.

Вовлечение в реакцию крайне малореакционноспособных электронодефицитных перфторалкенов, не способных быстро реагировать со свободным синглетным кислородом, а также низкий выход эпоксидов свидетельствуют о том, что окисление ненасыщенных перфторуглеродов осуществляется с участием оксигенильных комплексов ванадия — доноров $^1\text{O}_2$.

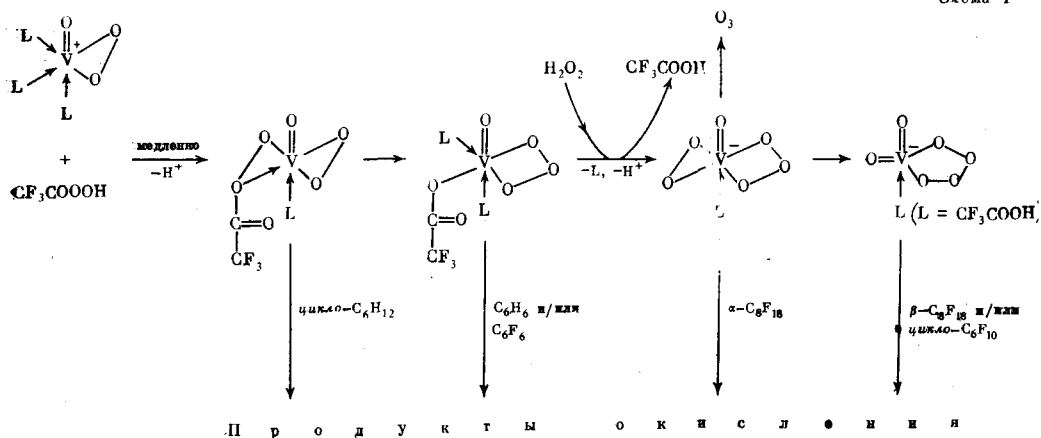
По-видимому, механизм образования активных интермедиатов, ответственных за выделение O_3 и окисление субстратов, довольно сложен. На это указывают следующие факты:

1. Циклогексан, арены и перфторарены полностью блокируют выделение озона; α -перфторалкены в 3—5 раз снижают выход O_3 , а β -перфторалкены не влияют на выход озона.

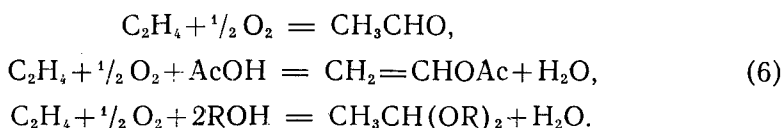
2. При совместном окислении субстратов разной природы каждый предыдущий член ряда — циклогексан, арен, α -перфторалкен, β -перфторалкен — полностью блокирует окисление любого последующего, хотя при раздельном окислении скорости расходования всех этих субстратов соизмеримы [47].

Все эти факты находят разумное объяснение в рамках схемы, согласно которой в системе $V(+5) - H_2O_2 - RCOOH$ образуется несколько (по крайней мере четыре) типов активных интермедиатов, концентрации которых стационарны, и каждая из этих частиц ответственна за окисление субстрата только одной определенной природы [48]:

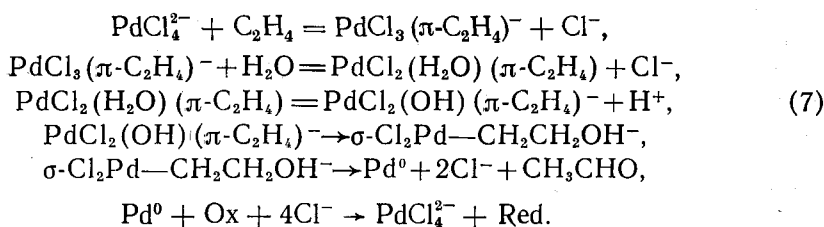
Схема 1



Ровно 30 лет тому назад были открыты реакции жидкофазного окисления олефинов, катализируемые соединениями палладия(+2) [49—51]:



Важную особенность этих реакций, протекающих в соответствии со схемой (5), составляет то, что активация субстрата (ключевая стадия, в которой молекула олефина превращается в «заготовку» конечного продукта) протекает во внутренней координационной сфере моноядерного комплекса $Pd(+2)$ [20]:



При высоких концентрациях $Pd(+2)$ в этих реакциях также принимают участие биядерные комплексы палладия(+2) типа $Pd_2Cl_6^{2-}$, однако механизм их действия принципиально не отличается от приведенного в схеме (7) для моноядерных комплексов [52].

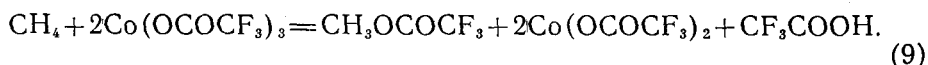
Со времени открытия А. Е. Шиловым и А. А. Штейнманом (см. [53, 54]) дейтеробмена метана с D_2O в присутствии солей платины во всем мире ведутся активные поиски комплексов переходных металлов, способных катализировать реакции окислительной функционализации алканов. К числу недавних попыток осуществить окисление алкана, протекающее в соответствии со схемой (5), можно отнести появившиеся недавно сообщения [55, 56] об окислении метана и некоторых других углеводородов под действием солей палладия(+2). Последний вводили в раствор трифторуксусной кислоты в виде обычно тримерного ацетата $Pd_3(OAc)_6$, где он, по всей вероятности, превращался в мономерный $Pd(OCOCF_3)_2$. В довольно мягких условиях, при $80^\circ C$ и 60—70 атм, из метана с 60%-ным выходом был получен метилтрифтораце-

тат:



Если скомбинировать эту реакцию с реокислением $\text{Pd}(0)$ до $\text{Pd}(+2)$, как это было осуществлено ранее при окислении олефинов по реакции (6), в принципе можно было бы реализовать жидкофазное каталитическое окисление метана кислородом. К сожалению, результаты, полученные в работах [55, 56], пока не удалось воспроизвести в других лабораториях.

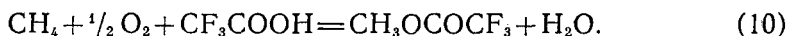
При поиске комплексов других переходных металлов, способных реагировать с метаном, недавно было обнаружено [57, 58], что трифторацетат кобальта(+3) в сравнительно мягких условиях (раствор CF_3COOH , 150—180°C, 10—40 атм) восстанавливается метаном, превращая его с близким к количественному выходом [$90 \pm 10\%$ по $\text{Co}(+3)$] в трифторацетат метанола:



В присутствии кислорода образующийся $\text{Co}(+2)$ окисляется до $\text{Co}(+3)$:



что позволило впервые осуществить высокоселективное каталитическое превращение метана в метиловый эфир трифторуксусной кислоты [58]:



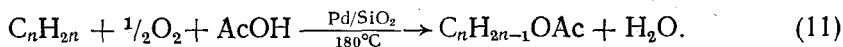
Состояние кобальта(+3) и кобальта(+2) в этих растворах пока не изучено. Нет полной уверенности, что именно комплекс кобальта(+3) является тем электрофильным реагентом, который осуществляет атаку на молекулу метана. Не исключено, что реакция (10) протекает за счет участия оксигенильных комплексов $\text{Co}(+4)$, возможно, имеющих полиядерное строение.

IV. КАТАЛИЗ С УЧАСТИЕМ КЛАСТЕРОВ

За последнее время накопилось значительное количество данных, указывающих на существование специфической области катализа, в которой субстрат активируется под действием полиядерных, главным образом кластерных соединений переходных металлов. К числу реакций, катализируемых кластерами палладия, можно отнести, например:

- позиционную и геометрическую изомеризацию олефинов [59];
- димеризацию и олигомеризацию олефинов [60];
- гидрирование ацетиленов, диенов, нитросоединений, хинонов и других ненасыщенных соединений [61, 62];
- окислительное дегидрирование циклогексена [59];
- окислительное ацетоксилирование алкенов [63] и алкиларенов [64];
- алкоксикарбонилирование ацетилена [65].

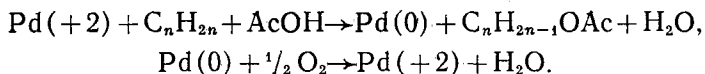
Особое место среди этих реакций занимает окислительное замещение атома водорода в олефинах (этилен, пропилен) на ацетоксигруппу, осуществляемое в промышленности:



Этот процесс проводят в паровой фазе, используя в качестве катализатора металлический палладий с добавками ацетатов щелочных металлов на поверхности пористого носителя [66].

Первоначально полагали, что реакция (11) в гетерогенном варианте также протекает по механизму, характерному для упомянутых выше реакций (6) с участием моноядерных комплексов $\text{Pd}(+2)$, путем чере-

дования стадий, в которых восстанавливается $\text{Pd}(+2)$ и окисляется $\text{Pd}(0)$:



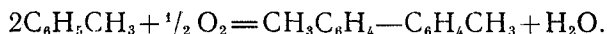
Однако гипотеза об участии $\text{Pd}(+2)$ в реакции (11) плохо согласуется с данными о селективности окислительного ацетоксилирования пропилена и этилена [67]. Так, при окислении пропилена ацетатом $\text{Pd}(+2)$ в растворе уксусной кислоты выход аллилацетата, высокий в отсутствие воды и при низких температурах (94% при 25°С), резко снижается при повышении температуры и увеличении содержания воды (4% при 118°С, остальное — ацетон и другие побочные продукты) [68]. В то же время на гетерогенном Pd -катализаторе селективность по аллилацетату остается неизменно высокой (~90%) даже при повышении температуры до 180°С и содержании воды до 10% [69].

При взаимодействии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ со смесью $\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}_2$ в растворе уксусной кислоты, содержащем NaOAc , пропилен окисляется без расходования кислорода, лишь за счет восстановления $\text{Pd}(+2)$, при этом образуется смесь продуктов — изопропенилацетат, *n*-пропенилацетат, аллилацетат и ацетон — с тем же количественным составом, что и в отсутствие O_2 [70]. Однако после полного восстановления $\text{Pd}(+2)$ начинается более медленная, каталитическая реакция, в которой расходуется O_2 и образуется с высоким выходом продукт аллильного окисления пропилена — аллилацетат [67].

Существенные различия в селективности действия $\text{Pd}(+2)$ и гетерогенных Pd -катализаторов были обнаружены также при окислении алкиларенов в присутствии карбоновых кислот [71, 72]. Под действием $\text{Pd}(+2)$ в растворе уксусной или трифторуксусной кислот толуол подвергается главным образом окислительному сочетанию бензольных колец с образованием смеси изомерных (*o*-, *m*- и *p*-) дитолилов:



Реокисление восстановленной формы палладия кислородом позволяет вести процесс в каталитическом по палладию режиме:



До тех пор пока в системе не накопится значительное количество восстановленного палладия, указанное направление окисления толуола остается неизменным. Однако накопление металлического палладия или введение свежеприготовленной Pd -черни приводит к резкому изменению состава продуктов. Основным направлением становится бензильное окисление — окислительное ацетоксилирование толуола в боковую цепь: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{AcOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OAc} + \text{H}_2\text{O}$.

Наконец, против участия $\text{Pd}(+2)$ в гетерогенно-каталитическом окислении олефинов говорит также термическая нестабильность карбоксилатов палладия(+2) при температуре выше 100°С, тогда как окислительное ацетоксилирование олефинов и алкиларенов в присутствии гетерогенного катализатора легче всего протекает при 150—200°С [63]. Все эти данные наводят на мысль, что активные центры гетерогенных Pd катализаторов, ответственные за окислительное ацетоксилирование олефинов и алкиларенов, содержат не $\text{Pd}(+2)$, а палладий в более низкой степени окисления.

Для палладия, как и для других платиновых металлов, низшие состояния окисления представлены, за немногими исключениями, кластерными соединениями. Однако стабильные, координационно насыщенные кластеры, как правило, каталитически не активны. В условиях каталитической реакции нельзя также исключить возможность разложения кластерного комплекса с образованием каталитически активной фазы металла. Поэтому для выяснения основных особенностей кластерного катализа необходимо не только синтезировать пригодный для осу-

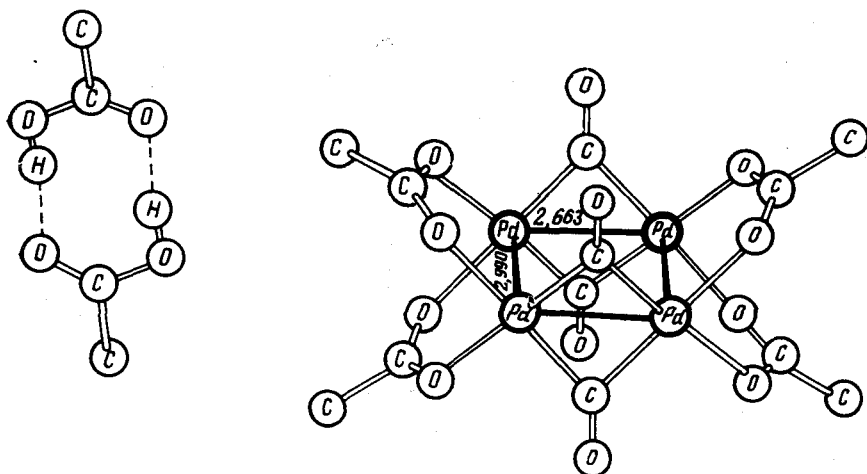


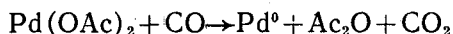
Рис. 1. Строение кластера $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{AcOH}$

ществления каталитической реакции кластер, но и убедиться в том, что за катализ данной реакции ответствен именно данный кластер, а не продукты его разложения.

V. СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КЛАСТЕРОВ ПАЛЛАДИЯ

Один из наиболее эффективных способов синтеза кластеров переходных металлов базируется на моно- или полиядерных карбонилах этих металлов [73]. К сожалению, палладий не образует устойчивых при обычных условиях бинарных карбониллов [74]. Поэтому в качестве исходных соединений используют карбонильные комплексы палладия, содержащие кроме CO также другие лиганды.

Обычно при действии CO на растворы солей палладия(+2) палладий(+2) восстанавливается до металла. Так, в ледяной уксусной кислоте, содержащей ацетаты щелочных металлов, восстановление $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ монооксидом углерода приводит к образованию металлического палладия, уксусного ангидрида и CO_2 [21]:



В карбоновых кислотах или смесях карбоновая кислота+бензол в отсутствие ацетатов щелочных металлов были получены довольно устойчивые комплексы состава $[(\text{RCOO})\text{Pd}(\text{CO})] \cdot n\text{RCOOH}$, где $n=0,5$ или 0. Так, карбонилирование ацетата палладия(+2) в ледяной уксусной кислоте при 50°C приводит к соединению состава $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{AcOH}$. По данным рентгеноструктурного анализа [76], основной структурной единицей этих кристаллов являются четырехъядерные кластеры $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4$ (КАП) с прямоугольным металлоостовом (рис. 1). Стороны прямоугольника, связанные ацетатными мостиками, длиннее (2,909 Å), а стороны, связанные карбонильными мостиками (2,603 Å), короче, чем расстояние Pd—Pd в металлическом палладии (2,751 Å).

Реакция $\text{Pd}(\text{OCOEt})_2$ и $\text{Pd}(\text{OCOPh})_2$ с CO дает аналогичные кластеры состава $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OCOEt})_4$ и $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OCOPh})_4$ [77]. Сходство химических свойств и спектральных характеристик этих соединений позволило предположить, что все они построены аналогично КАП. Таким образом, синтез КАП, описываемый уравнением



представляет собой общий путь к карбонилкарбоксилатам Pd(+1) [77].

Исследования кинетики и промежуточных продуктов реакции (12) привели к выводу [78], что образование КАП из тримерного ацетата

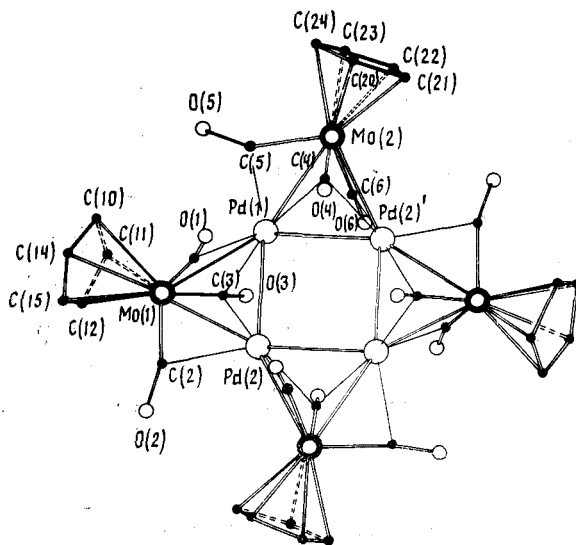
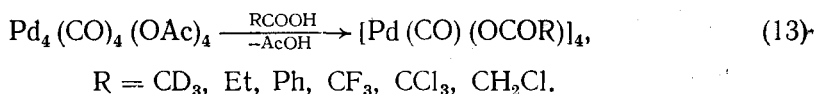


Рис. 2. Строение кластерного дианиона $\{Pd_4[CrMo(CO)_3]_4\}^{2-}$

$Pd(+2)$ протекает по типу восстановительной конденсации и включает в себя следующие стадии:

- 1) внедрение CO по связи $Pd-OAc$;
- 2) элиминирование CO_2 с образованием ацильного фрагмента $Pd-C(O)-CH_3$;
- 3) выделение молекулы уксусного ангидрида Ac_2O и образование связи $Pd-Pd$.

Координированные ацетатные группы в КАП легко замещаются другими карбоксилатами при взаимодействии соответствующих кислот с КАП:



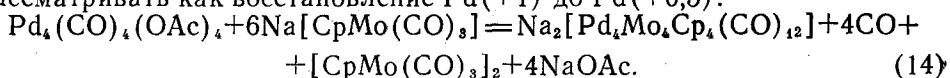
Сходство ИК-спектров, химического поведения и стехиометрии этих соединений с данными для КАП позволяет считать, что все эти комплексы являются аналогами КАП [77].

Действие минеральных кислот, например соляной кислоты, на КАП также приводит к замещению ацетатных групп на Cl^- , однако образующиеся карбонилхлоридные комплексы неустойчивы. Можно было предположить, что замещение ацетатных групп в КАП на сложный металлокомплексный анион, например карбонилметаллат, не приведет к разрушению металлоостова и позволит получить гетероядерный палладий-содержащий кластер.

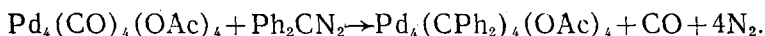
Действительно, при взаимодействии КАП с $Na[CrMo(CO)_3]$ был получен анионный восьмиядерный кластер $Na_2\{Pd[Mo(CO)_3Cr]\}_4 \cdot 2TGF$ [79]. По данным рентгеноструктурного анализа, основными структурными единицами кристаллов этого соединения являются центросимметричный анион $\{Pd[Mo(CO)_3Cr]\}_4^{2-}$, два катиона Na^+ и две молекулы ТГФ. Атомы Pd расположены по вершинам квадрата ($Pd-Pd$ 2,675–2,691 Å) (рис. 2). Каждый атом Mo образует с двумя атомами Pd почти правильный треугольник ($Pd-Mo$ 2,723–2,741 Å), причем все атомы металлов лежат в одной плоскости.

При формировании восьмиядерного кластера происходит не только замещение ацетатных лигандов на анионы $CrMo(CO)_3^-$, но и вытеснение нейтральных молекул CO. Освободившиеся при этом вакансии в координационной сфере Pd занимают координированные при Mo молекулы CO, превратившиеся в мостики, связывающие атомы разных металлов. По-видимому, процесс не ограничивается замещением лигандов: в ходе реакции атомы $Pd(+1)$ восстанавливаются, вероятно, за счет одноэлект-

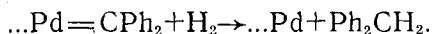
ронного окисления анионов $\text{CrMo}(\text{CO})_3^-$. Если принять, что входящие в состав комплекса атомы Мо сохранили нулевую степень окисления, имевшуюся в исходном соединении, то наблюдаемое превращение можно рассматривать как восстановление $\text{Pd}(+1)$ до $\text{Pd}(+0,5)$:



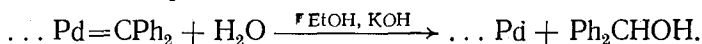
Реакции (13) и (14) представляют собой примеры замещения ацидолигандов в КАП на другие ацидогруппы. Замещение нейтральных карбонильных лигандов наблюдается при взаимодействии КАП с дифенилдиазометаном [80]. Взаимодействие КАП с Ph_2CN_2 в бензоле приводит к вытеснению групп CO и образованию комплекса, содержащего дифенилкарбен в качестве лиганда:



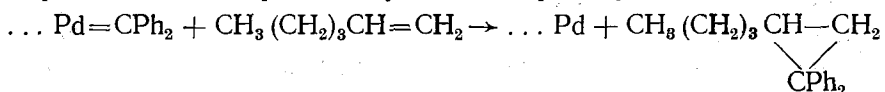
Состав полученного комплекса, а также данные физико-химических исследований (элементный анализ, ИК-, ПМР-спектры, молекулярная масса) в равной мере могут быть отнесены как к комплексу с карбеновыми лигандами, так и к π -комплексу с тетрафенилэтиленом. Однако в пользу наличия карбеновых лигандов в данном комплексе свидетельствуют реакции, приводящие к продуктам, характерным для свободных карбенов. Так, гидрирование комплекса в бензоле при 20°C и 1 атм H_2 приводит к разрыву связей $\text{Pd}-\text{C}$ и образованию дифенилметана [81]:



Щелочной гидролиз комплекса дает дифенилкарбинол наряду с дифенилметаном и бензофеноном:



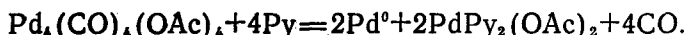
При взаимодействии с олефинами образуются продукты циклоприсоединения карбена к олефину, что характерно как для свободных карбенов, так и для их комплексов. Например, реакция комплекса с гексеном-1 приводит к 1,1-дифенил-2-бутилциклопропану:



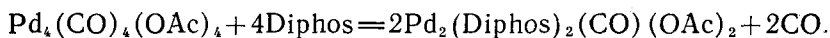
Строение карбенового комплекса изучено методом EXAFS [82]. Полученные данные подтверждают предположение о наличии прямоугольного металлоостова (рис. 3).

Весьма сложно КАП реагирует с такими лигандами как PPh_3 , Py , Phen , Diphos , Bipy . В зависимости от соотношения исходных концентраций Pd :лиганд образуются комплексы различного состава [83]. Соединения палладия, образующиеся при соотношении $[\text{Pd}]_x : [\text{L}]_x \geq 2$ (L — лиганд), довольно нестабильны. По мере уменьшения величины $[\text{Pd}]_x : [\text{L}]_x$ образуются более устойчивые комплексы.

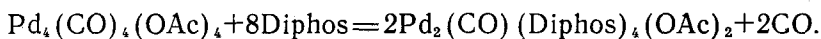
При взаимодействии КАП с Py и его алкилпроизводными (соотношение $[\text{Pd}]_x : [\text{L}]_x = 1:1$) происходит диспропорционирование $\text{Pd}(+1)$ на $\text{Pd}(+2)$ и $\text{Pd}(0)$:



Реакция КАП с Diphos в бензоле позволяет получить комплекс состава $\text{Pd}_2(\text{Diphos})_2(\text{CO})(\text{OAc})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [84]:



Взаимодействие КАП с 5–10-кратным избытком Diphos в ТГФ приводит к катионному комплексу $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})(\text{Diphos})_4]^{2+}(\text{OAc})_2$ с различной координацией дифосфиновых лигандов:



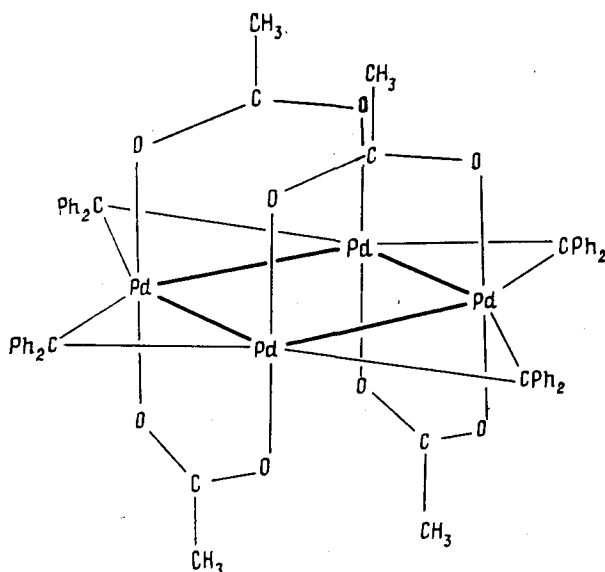
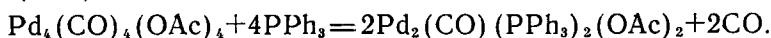


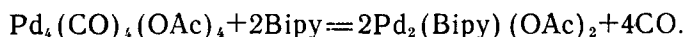
Рис. 3. Строение карбенового кластера $\text{Pd}_4(\text{CPh}_2)_4(\text{OAc})_4$ по данным EXAFS

При действии PPh_3 на КАП образуется комплекс состава $\text{Pd}_2(\text{CO}) \cdot (\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2$:

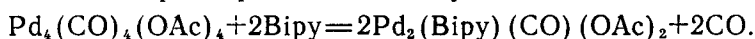


Этот комплекс содержит мостиковую группу CO ($\nu_{\text{CO}} = 1800 \text{ см}^{-1}$). В зависимости от условий синтеза образуются соединения, отличающиеся способом координации ацетатных групп. Так, при проведении реакции в растворе ТГФ получен комплекс с ацетатными мостиками [$\nu_s(\text{COO}) = 1530$, $\nu_{as}(\text{COO}) = 1400$, $\Delta\nu = 130 \text{ см}^{-1}$], а реакция КАП с PPh_3 в бензоле приводит к соединению с концевыми группами OAc [$\nu_s(\text{COO}) = 1610$, $\nu_{as}(\text{COO}) = 1350$, $\Delta\nu = 260 \text{ см}^{-1}$]. Комплекс неустойчив в растворе и постепенно диспропорционирует на $\text{Pd}(+2)$ и $\text{Pd}(0)$. Последний выделен в виде моноядерного комплекса состава $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ [84].

В случае Bipy при начальной его концентрации $0,5 \text{ М}$ и концентрации КАП $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ вытесняются все координированные молекулы CO [83]:



При низких концентрациях Bipy ($\leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) из КАП вытесняется только половина координированных молекул CO :

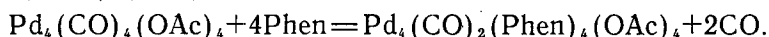


В отличие от Bipy , *о*-фенантролин при 20°C даже при самых высоких концентрациях лиганда вытесняет из КАП только половину координированных молекул CO :



Два последних комплекса были также получены непосредственно восстановлением раствора, содержащего $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и L в уксусной кислоте, монооксидом углерода [84].

При взаимодействии КАП с Phen , взятых в соотношении $[\text{Pd}]_x : [\text{Phen}]_x = 1:1$, в растворе AcOH образуется комплекс состава $\text{Pd}_4(\text{CO})_2(\text{Phen})_4(\text{OAc})_4$ [85]:



Этот же комплекс был получен восстановлением монооксидом углерода ацетата $\text{Pd}(+2)$ в растворе AcOH , содержащем Phen . Согласно данным рентгеноструктурного исследования, кристаллы комплекса содержат в качестве основной структурной единицы тетраэдрический кла-

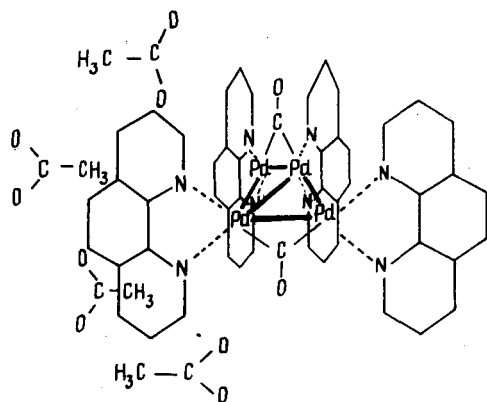
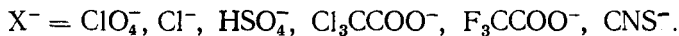
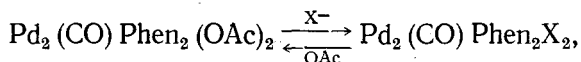


Рис. 4. Строение кластера $[\text{Pd}_4(\text{CO})_2(\text{Phen})_4](\text{OAc})_4$

стерный катион $[\text{Pd}_4(\text{CO})_2(\text{Phen})_4]^{4+}$ (рис. 4). Лиганды OAc^- не связаны непосредственно с атомами Pd, а расположены во внешней сфере. При образовании этого комплекса из КАП существенно изменяются все расстояния металл—металл: длины связей Pd—Pd во фрагментах $\text{Pd}(\mu\text{-CO})\text{Pd}$ возрастают до 2,890 Å (в КАП это расстояние равно 2,663 Å). Все ацетатные группы в $[\text{Pd}_4(\text{CO})_2(\text{Phen})_4]^{4+}$ не координированы атомами Pd, как в КАП, а находятся во внешней сфере в виде анионов OAc^- .

Полученные комплексы ведут себя в водном растворе как электролиты средней силы. Они обратимо замещают OAc^- на анионы X^- :



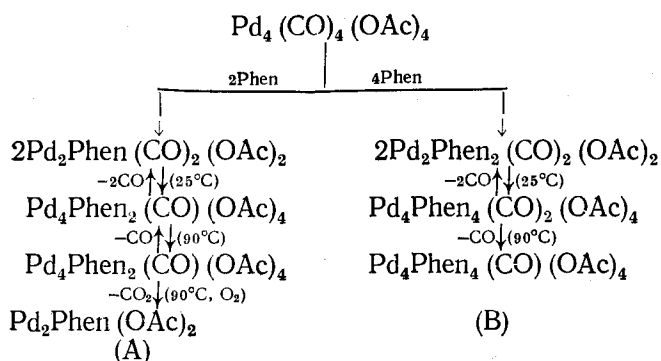
Соответствующие комплексы выделены и охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектрами [83].

Изучение КАП и его производных показало, что все эти комплексы не реагируют с этиленом, пропиленом и толуолом в среде карбоновых кислот и не проявляют каталитической активности в окислении этих углеводородов молекулярным O_2 . Небольшая каталитическая активность в окислении пропилена до аллилацетата и толуола до бензилацетата ($\sim 0,1$ моль/(г-ат Pd·ч) при 90°C и 1 атм O_2) была обнаружена лишь в случае КАП после его выдерживания в растворе уксусной кислоты, содержащем 1 М ацетата Na, в течение 0,5–1 ч при 60 – 90°C в атмосфере O_2 . В ходе этой операции КАП распадается с образованием Pd-черни: $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4 = 4\text{Pd} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2 + 2\text{Ac}_2\text{O}$, а CO, выделившийся в результате этой реакции и сорбированный на поверхности металлического палладия, окисляется кислородом до CO_2 , что делает поверхность металла доступной для углеводородов.

Все остальные карбонилкарбоксилатные кластеры, описанные в данном разделе, не проявляют каталитической активности либо из-за своей координационной насыщенности и малой склонности к образованию промежуточных комплексов с молекулой олефина или алкиларена, либо вследствие их распада с образованием других малоактивных, также координационно-насыщенных комплексов палладия.

В отличие от этого, каталитически активными оказались более лабильные комплексы палладия, которые образуются при взаимодействии КАП с Phen или Viru в растворе уксусной кислоты при соотношении концентраций $[\text{Pd}]_x : [\text{L}]_x \geq 1 : 1$ [64].

Исследования превращений, протекающих при взаимодействии КАП с Phen при различных концентрациях в растворе уксусной кислоты привели к выводу, что реакции в этой системе могут быть изображены следующей схемой [64]:



Комплексы ряда (B), образующиеся при сравнительно высоких концентрациях Phen, приводят при 25° С к стабильному катионному кластеру $\text{Pd}_4\text{Phen}_4(\text{CO})_2(\text{OAc})_4$ с тетраэдрическим металлоостовом (см. выше). Более лабильные комплексы ряда (A), образующиеся при концентрации $[\text{Phen}] \leq 10^{-2}$ М, каталитически неактивны до тех пор, пока в их состав входит хотя бы одна координированная молекула СО. Удаление последней достигается лишь в атмосфере O_2 при $T \geq 90^\circ \text{C}$, что и приводит к образованию каталитически активного вещества, элементный состав которого приблизительно отвечает формуле $\text{Pd}_2(\text{Phen})(\text{OAc})_2$ [64].

Более точный химический состав палладийсодержащего комплекса, ответственного за каталитическую активность в этой системе, не был определен. Тем не менее, исследование его каталитических свойств позволило сделать вывод, что каталитические превращения здесь протекают без участия двухвалентного палладия. Об этом свидетельствуют следующие данные [67]:

1. Восстановление $\text{Pd}(+2)$ в уксусной кислоте с олефинами и толуолом резко тормозится при введении 0,1–0,5 М Phen, Vi^{py} или PPh_3 на 1 г-ат Pd. Добавки этих лигандов в систему на основе КАП+Phen, прошедшую стадию формирования катализатора [по схеме (A)], практически не влияют на скорость окислительного ацетоксилирования пропилена и толуола даже при концентрации добавленного лиганда, в 2–5 раз превышающей суммарную концентрацию палладия.

2. При окислении пропилена в указанной каталитической системе образуется аллилацетат с выходом $100 \pm 5\%$ на прореагировавший пропилен и отсутствуют даже следы ацетона, пропилен- или изопропенилацетата; при окислении толуола отсутствуют продукты окислительного сочетания и ацетоксилирования в ядро, образуются только продукты окислительного ацетоксилирования в боковую цепь – бензилацетат ($\geq 90\%$) и бензилидендиацетат ($\leq 10\%$).

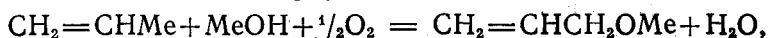
3. Добавление 10–15% воды к раствору катализатора на основе КАП+Phen не приводит к появлению ацетальдегида при окислении этилена и ацетона при окислении пропилена, что не характерно для каталитических систем на основе $\text{Pd}(+2)$.

4. При добавлении $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ к указанной каталитической системе селективность окисления этилена и толуола снижается вследствие образования виниловых эфиров и дитолила соответственно; в продуктах окисления пропилена появляется ацетон.

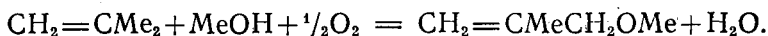
Каталитические системы на основе КАП+Phen (или Vi^{py} , PPh_3) проявляют сравнительно высокую активность в окислительном ацетоксилировании этилена, пропилена и толуола в мягких условиях (60–100° С, 1 атм, 5–10 г-моль эфира на 1 г-ат Pd в час), что превышает активность Pd-черни в 2–10 раз. Недостатком этих каталитических систем является их невысокая стабильность во времени: после 3–10 ч непрерывной работы при 60–90° С выделяется осадок Pd-черни и активность снижается в 3–5 раз [64].

Помимо реакций окислительного ацетоксилирования, система на основе КАП+Phen позволяет осуществить каталитическую реакцию окис-

лительного ацетоксилирования. Так, в растворе метанола пропилен окисляется в метиллиловый эфир [86]:



а изобутилен — в метилметаллиловый эфир:

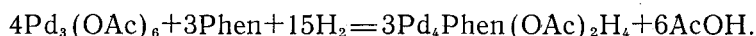


В связи с тем, что каталитическую активность проявляют продукты превращения карбонилацетата палладия(+1), не содержащие координированного СО, имеет смысл получать каталитически активные кластеры палладия другим путем, минуя стадию образования карбонильных комплексов.

Было обнаружено [88], что каталитически активные в реакциях окислительного ацетоксилирования олефинов растворы образуются при восстановлении $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в уксусной кислоте, содержащей Phen, Віру и их аналоги, различными восстановителями, среди которых наиболее удобным является H_2 . Зависимость каталитической активности от суммарного содержания лиганда L имеет экстремальный характер с максимумом в области значений $[\text{Pd}]_2 : [\text{L}]_2$ от 2:1 до 4:1 [63, 88].

Если предположить, что величина $([\text{Pd}]_2 : [\text{L}]_2)_{\text{max}}$ указывает на состав соединения, ответственного за катализ, то можно прийти к выводу, что окисление олефинов катализируется лигандно-дефицитными соединениями кластерного характера. С целью выяснения природы этих соединений были изучены их состав и строение, а также стехиометрия стадий, ведущих к формированию каталитически активных соединений.

Выделенный продукт восстановления ацетата $\text{Pd}(+2)$ водородом в растворе AcOH , содержащем 0,5 моля Phen на атом палладия, представляет собой рентгеноаморфное вещество, состав которого отвечает простейшей формуле $\text{Pd}_4(\text{Phen})(\text{OAc})_2$ [89]. При образовании этого вещества на 1 г-ат $\text{Pd}(+2)$ расходуется, как определено волюмометрически, $1,3 \pm 0,05$ г-моля H_2 , что могло бы отвечать следующей стехиометрии реакции:



С целью подтверждения вывода о гидридной природе этого комплекса были исследованы его спектры ПМР. В области значений $\delta = 0 \div -80$ м. д. в спектре высокого разрешения (частотный диапазон 25 кГц) растворов комплекса в CD_3OD не обнаружены сигналы гидридных атомов, однако в широкополосном спектре (частотный диапазон 250 кГц) найдена широкая полоса с максимумом в области значений $\delta = -30 \div -50$ м. д. (ширина 5 кГц). Такие же данные получены для аналога этого комплекса, содержащего Віру вместо Phen. В спектре твердого образца, снятом при вращении под «магическим углом», имеется три несколько более узких (~ 2 кГц) полосы в интервале значений δ от -35 до -50 м. д. Эти данные подтверждают предположение о гидридной природе полученных комплексов.

Значительное уширение гидридного сигнала может быть объяснено тем, что входящие в состав этих комплексов атомы Pd образуют полиядерную структуру с системой связей металл—металл, близкой к решетке металлического палладия или его гидридных фаз. Протоны групп OSOSn_3 обнаружены в спектре ПМР в виде узкого сигнала при $\delta = -2,0$ м. д., а сигнал протонов Phen представляет собой сложный неразрешенный мультиплет в области значений δ от 6 до 9 м. д. Уширение обычно разрешаемого мультиплета протонов Phen можно объяснить координацией этого лиганда с атомами Pd парамагнитного металлополимера. Это подтверждается найденным для комплекса слабым температурно-независимым парамагнетизмом ($\chi_r^{300} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ) [90].

Исследование этого вещества методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что его частицы содержат металлическое ядро приблизительно сферической формы диаметром 20 ± 5 Å [89]. Найденное значение хорошо согласуется с величиной сред-

Основные палладийсодержащие продукты взаимодействия полиядерного гидридокомплекса с различными реагентами при 293 К

Реагент	Растворитель, время реакции	Продукты реакции
Hg	AcOH, 2 ч	H ₂ , амальгама Pd
PPh ₃	DMFA, 3 ч	H ₂ , Pd(PPh ₃) ₃
CO	RCOOH (R = Me, Et, <i>tert</i> -Bu), 1—3 ч	[Pd ₄ Phen ₃ (CO) ₃ H ₂ (OCOR) ₃] _n *
NO	AcOH, 1 ч	Pd ₄ (NO) ₂ (OAc) ₆
H ₂ NCON(Me)NO	DMFA, 24 ч	PdPhen(NCO) ₂ [92]
Тетрахлор-о-бензохинон	DMFA, 3 ч	(C ₆ O ₂ Cl ₄)Pd(DmPhen)**
PhenH ⁺ X, где X = = BPh ₄ , PF ₆ , AsF ₆	AcOH, 1—3 ч	PdPhen ₂ X
O ₂	AcOH, 10—30 мин	[Pd ₉ Phen(OAc) ₃] ₆₀

* Полиядерный гидридный комплекс, $n \approx 2,3$ [93];

** DmPhen — 2,9-диметил-1,10-фенантролин был использован вместо Phen при синтезе гидридокомплекса.

него диаметра частиц, полученной методом малоуглового рентгеновского рассеяния (18 ± 5 Å).

Исследование твердых образцов гидридокомплекса методом EXAFS позволило получить кривую радиального распределения атомов (PPA), на которой имеется один максимум, отвечающий межатомному расстоянию Pd—N ($2,1 \pm 0,1$ Å), и единственный пик, соответствующий расстоянию Pd—Pd ($2,62 \pm 0,05$ Å). Максимумы, отвечающие более удаленным атомам палладия, не обнаружены, что, возможно, объясняется отсутствием дальнего порядка в их расположении вследствие не вполне регулярного включения атомов Н в ядро комплекса [89].

Найденные размеры металлоостова молекулы гидридокомплекса позволяют оценить число « n » в идеализированной формуле $[Pd_4Phen \cdot (OAc)_2H_4]_n$ как величину ~ 100 в предположении, что упаковочная плотность атомов Pd в ядре этого кластера такова же, как в решетке металлического палладия.

Химические свойства гидридокомплекса указывают на его высокую реакционную способность. Как видно из табл. 1, действие различных реагентов на полиядерный гидридокомплекс приводит, как правило, к неустойчивым продуктам, распадающимся на моно- или олигоядерные комплексы палладия. В отличие от этого, в реакции с O₂ образуются кластеры, в которых сохраняется массивный металлический скелет. Эти кластеры оказались эффективными катализаторами ряда окислительных реакций.

VI. ГИГАНТСКИЕ КЛАСТЕРЫ ПАЛЛАДИЯ

При реакции с O₂ полиядерный гидридокомплекс теряет входящие в его состав гидридные атомы, которые связываются в H₂O. Небольшая часть атомов Pd окисляется при этом в комплексы Pd(+2), а основная часть превращается в вещество кластерного характера с простейшей формулой Pd₉(Phen)(OAc)₃ (I), устойчивое на воздухе и растворимое, как и гидридокомплекс, в воде и полярных органических растворителях [94].

1. Строение гигантских кластеров палладия

Данные по скорости седиментации (I) в водном растворе, полученные с помощью ультрацентрифуги, позволили оценить величину молекулярной массы как $(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^5$. Более определенные сведения о размерах молекул (I) получены с помощью методов рентгеновского малоуглового рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции [90, 91, 94, 95].

На электронных микрофотографиях металлоостов молекул (I) наблюдается в виде почти правильных сферических частиц диаметром $26 \pm 3,5$ Å. Электронные дифрактограммы, снятые с тех же образцов (I), содержат 5–6 диффузных колец, по расположению близких к таковым для металлического палладия.

Близость в наборах межплоскостных расстояний для (I) и металлического палладия могла бы указывать на совпадение основных параметров структуры металлоостова (I) и гранецентрированной кубической (г.ц.к.) решетки металлического палладия. Однако это предположение противоречит данным EXAFS, которые определенно указывают на икосаэдрическую упаковку атомов Pd в молекулах (I) (см. ниже). Разумно предположить, что причиной аналогии в электронно-дифракционных картинах для (I) и металлического Pd является деструкция молекул (I), приводящая к образованию частиц металла под действием электронного пучка.

Разрушающее действие электронного пучка на молекулы кластеров наблюдали при электронно-микроскопическом исследовании кластеров $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ [96, 97] и $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{18}\text{H}](\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Ph})_5$ [98]. В результате потери лигандов первоначальный икосаэдрический скелет кластера может релаксировать в кристаллит с кубической гранецентрированной решеткой (например, в форме кубоктаэдра). Возможно, что подобные процессы протекали также при электронно-микроскопическом исследовании недавно синтезированного кластера платины $\text{Pt}_{309}\text{L}_{36}\text{O}_{30 \pm 10}$ (L — бис-сульфобензилпроизводное 1,10-фенантролина), для которого методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружено кубоктаэдрическое строение кластерного ядра [99].

По-видимому, к сделанным на основании электронно-микроскопических исследований выводам о строении кластеров следует относиться с большой осторожностью. Однако, если в ходе электронно-микроскопического исследования не наблюдается агломерации или разрушения металлических частиц, как это было в случае кластера палладия, электронные дифрактограммы можно использовать для независимой оценки размеров частиц.

Размер ответственных за дифракцию частиц, оцененный по полуширине дифракционных колец, для кластера (I) составляет ~ 25 Å, что находится в согласии с данными электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 5):

Метод	d , Å
Электронная микроскопия	$26 \pm 3,5$
Электронная дифракция	25
Малоугловое рентгеновское рассеяние	20

Данные малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют также о практически одномодальном характере распределения частиц по размеру.

Упаковка атомов Pd в металлоостове (I) была определена с помощью спектров EXAFS [94]. На кривой PPA, полученной на основании этих спектров, имеется пик, который отвечает расстоянию Pd—O (или Pd—N) ($2,1 \pm 0,1$ Å). Кратчайшим расстоянием Pd—Pd соответствуют четыре интенсивных пика (табл. 2). Найденный набор межатомных расстояний Pd—Pd лучше всего согласуется с икосаэдрической упаковкой атомов Pd в металлоостове кластера (I) (ожидаемые межатомные расстояния между ближайшими соседними атомами в икосаэдре относятся между собой как 1:1,2:1,4:1,6) и заметно отличаются от ожидаемого набора расстояний для г.ц.к. и гексагональной плотнейшей (г.п.) упаковок.

Средний атомный объем Pd в икосаэдрическом металлоостове (I), вычисленный с использованием межатомных расстояний из табл. 2, равен ~ 16 Å³, что лишь ненамного превышает атомный объем для металлического палладия ($14,7$ Å³). Этот результат исключает возможность координации лигандов Phен и ОАс внутренними атомами Pd кластера.

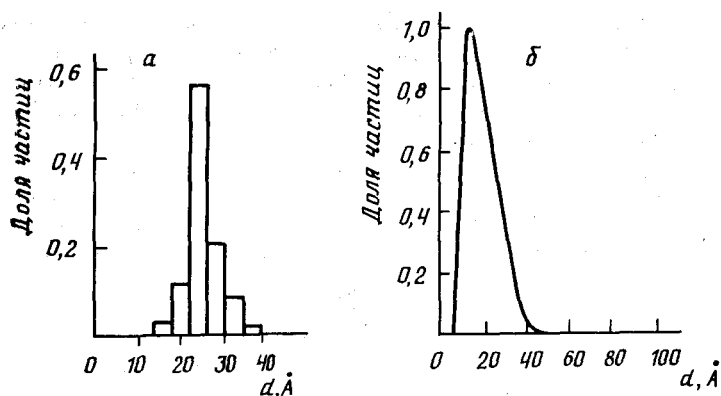


Рис. 5. Распределение по размеру металлоостова гигантских кластеров (I) по данным электронной микроскопии (а) и малоуглового рентгеновского рассеяния (б)

Следовательно, группы Phen и OAc расположены на периферии металлического ядра кластера (I).

Зная характер упаковки атомов Pd и расстояния между ближайшими соседними атомами Pd, можно оценить число атомов Pd, входящих в молекулу кластера. Для сферы диаметром ~ 25 Å это число N_z равно приблизительно 570. На основании этой величины и химического состава, полученного из данных элементного анализа, молекула (I) может быть аппроксимирована формулой $\text{Pd}_{570 \pm 30} \text{Phen}_{83 \pm 3} (\text{OAc})_{190 \pm 10}$. Молекулярная масса, соответствующая этой формуле ($M=83200$), согласуется с результатом прямого определения по скорости седиментации из водного раствора.

Найденная величина $n=570$ хорошо согласуется со значением N_z для идеализированной модели в виде 5-слойного икосаэдра, в котором содержится 561 атом металла, согласно формуле

$$N_z = \frac{1}{3}(10m^3 + 15m^2 + 11m + 3) = 561 \quad [100],$$

где m — число икосаэдрических слоев ($m=5$). С учетом химического состава для икосаэдрического кластера (I) предложена идеализированная формула $\text{Pd}_{561} \text{Phen}_{60} (\text{OAc})_{180}$. Эта идеализированная формула, по-видимому, соответствует некоему среднему размеру и составу кластера, а не определенным фиксированным значениям размера и химического состава. Иначе говоря, существует распределение частиц (I) вокруг средней величины $d \sim 25$ Å и идеализированного состава $\text{Pd}_{561} \text{Phen}_{60} (\text{OAc})_{180}$.

Эта ситуация напоминает до некоторой степени органические полимеры, в которых различные молекулы содержат различное число мономерных единиц. Принимая во внимание, что средняя энергия связи Pd—Pd довольно мала (40—60 кДж/моль), можно ожидать, что такие гигантские кластеры будут иметь некоторые дефекты («вершины», «ни-

Таблица 2

Экспериментальные (по данным EXAFS) и ожидаемые для разных упаковок значения кратчайших межатомных расстояний Pd—Pd в металлоостове кластера (I)

Вид данных	Расстояния Pd—Pd, Å			
Экспериментальные	2,60±0,004	3,10±0,1	3,66±0,1	4,08±0,1
Рассчитанные для различных упаковок:				
г. ц. к.	2,60		3,66	
г. п.	2,60		3,66	4,50
икосаэдр	2,60	3,10	3,66	4,10

Примечание. Наименьшее из кратчайших расстояний при расчете для всех упаковок принято равным 2,60 Å.

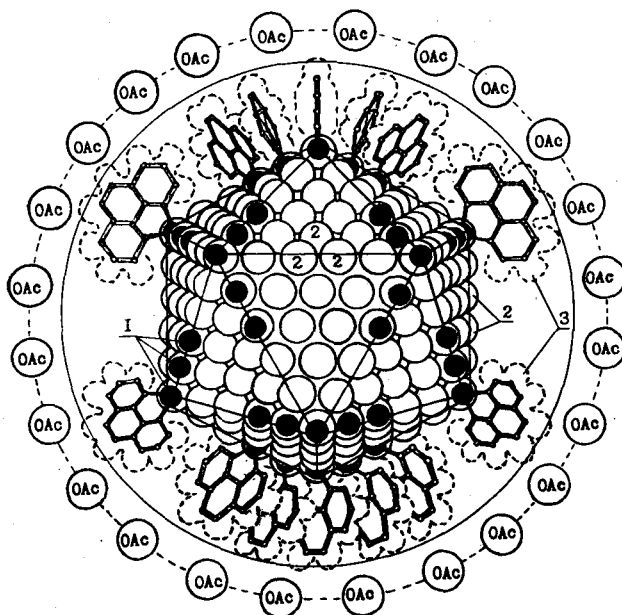


Рис. 6. Идеализированная модель гигантского кластера (I): 1 — атомы Pd, координированные с лигандами Phen; 2 — атомы Pd, доступные для координации с анионами OAc^- или молекулами субстрата; 3 — ван-дер-ваальсовы границы координированных молекул Phen

ши» и т. п.), которые трудно обнаружить методом электронной микроскопии.

Анализ молекулярных моделей показал, что бидентатно координированные лиганды Phen вследствие стерических затруднений, создаваемых атомами Н в положениях 2 и 2' молекулы Phen, могут координироваться только на вершинах и ребрах икосаэдра. Вследствие этого из 252 атомов металла, находящихся на внешнем слое идеализированного икосаэдра, только ~ 60 могут быть связаны с бидентатно координированными лигандами Phen. Полный формальный заряд металлического ядра вместе с электронейтральными лигандами Phen равен $180+$ и балансируется 180 анионными лигандами OAc^- .

При таком расположении почти вся поверхность металлоостова стерически заслонена объемными группами Phen. Поэтому ацетатные анионы могут располагаться только во внешней сфере кластерного катиона (I) (рис. 6). Отметим, что аналогичное внешнесферное расположение ацетатных анионов было обнаружено методом рентгеноструктурного анализа в четырехъядерном кластере $[\text{Pd}_4\text{Phen}_4(\text{CO})_2](\text{OAc})_4$ [34] (см. рис. 4).

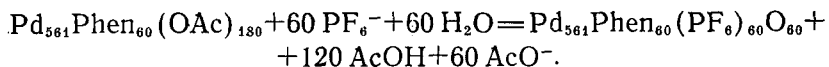
Вывод о внешнесферной координации лигандов OAc^- подтвержден также данными ИК-спектров (разность частот $\nu_{as}(\text{OCO}) - \nu_s(\text{OCO}) = 165 \text{ см}^{-1}$, т. е. так же как в твердом CH_3COONa) и ЯМР ^1H (линия протонов групп OAc^- наблюдается в виде узкого синглета при $\delta = 2,0$ м. д., в отличие от заметного уширенного мультиплета Phen).

Кластер (I) может быть осажден из водного раствора добавлением солей, таких как NaX или KX ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{HSO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-$), с замещением анионов OAc^- на X^- . При обработке (I) солью KPF_6 был получен кластер с идеализированной формулой $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}\text{O}_{60}(\text{PF}_6)_{60}$ (II), растворимый в ацетонитриле [90, 91].

Как показывают данные электронной микроскопии [91], металлоостов этого кластера имеет почти сферическую форму и диаметр $28 \pm 5 \text{ \AA}$, что согласуется с данными малоуглового рассеяния.

Данные химического анализа и стехиометрии превращения кластера (I) в (II) показали, что замещение внешнесферных лигандов OAc^- в

водном растворе сопровождается частичным гидролизом кластера, приводящим к тому, что только 60 из 180 анионов OAc^- замещаются на анионы PF_6^- , тогда как остальные 120 анионов OAc^- — на ионы O^{2-} [90]:



Известно, что молекулярные кластеры, содержащие от 4 до 38 атомов палладия, диамагнитны [85, 101]. В отличие от этого, кластеры (I) и (II), содержащие несколько сот атомов Pd в металлоостове, обладают металлоподобными свойствами, такими как температурно-независимый парамагнетизм. Величина удельной магнитной восприимчивости при 300 К ($\chi_r^{300} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ для (I) и $0,8 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ для (II) [90]) близка к таковой для частиц металлического палладия, нанесенных на SiO_2 (дисперсность 0,2–0,5; $\chi_r^{300} = (0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ СГСЕ [102]).

Металлоостов кластера (II) был также изучен методом EXAFS [90]. Полученная кривая РРА для свежеприготовленных образцов кластера указывает на наличие расстояний Pd—Pd, характерных как для икосаэдрического, так и для кубооктаэдрического металлоостова. Однако через 30–100 сут после приготовления образца на кривой РРА остаются только пики, отвечающие г.ц.к.-решетке (кубооктаэдр). Аналогичные изменения в структуре металлоостова обнаружены также при замене внешнесферных анионов OAc^- на анионы BF_4^- , HSO_4^- , ClO_4^- и др. Эти данные указывают на легкость, с которой икосаэдрическая упаковка атомов металла в скелете гигантских кластеров релаксирует в кубооктаэдрическую в результате замещения лигандов и длительного выдерживания даже при комнатной температуре.

Анализ молекулярных моделей показывает, что 60 атомов кислорода могут быть размещены в качестве мостиковых групп между поверхностными атомами Pd металлоостова на гранях кубооктаэдра с поперечником 28 Å без стерических затруднений от 60 координированных молекул Phen.

Возможность координации атомов кислорода поверхностными атомами металлоостова гигантских кластеров недавно подтверждена синтезом кластера платины с идеализированной формулой $\text{Pt}_{309}\text{L}_{36}\text{O}_{30 \pm 10}$ (L — бис-сульфофенилфенантролин) [99], который был получен по той же методике, что и кластер (II), с использованием ацетата платины(+2) вместо ацетата палладия(+2) и производного фенантролина в виде Na — соли соответствующей сульфокислоты (см. выше). В случае палладия эти исследователи получили гигантский кластер с 561 атомом Pd в идеализированной формуле и несколько иным составом координационной оболочки [103].

Полученные гигантские кластеры, по-видимому, служат мостиком между обычными молекулярными кластерами и коллоидными металлами. Размер металлоостова гигантских кластеров заметно превышает размер больших молекулярных кластеров, таких как $\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt}_3)_{12}$ [101] и $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ [104], приближаясь к нижнему пределу размеров частиц коллоидных металлов. В отличие от последних, гигантские кластеры имеют четкое лигандное окружение с определенной стехиометрией, присущей молекулярным кластерам. Однако в тех случаях, когда число атомов металла приближается к нескольким сотням, образуется набор более или менее несовершенных металлополиэдров с некоторым распределением по размеру и химическому составу.

В принципе металлоостов таких кластеров может содержать не обязательно «магическое число» атомов металла [100, 105]. Тем не менее, на сегодня известны крупные и гигантские кластеры с металлоостовом в виде двух- (M_{55}) [96], четырех- (M_{309}) [99] и пятислойных (M_{561}) [91] 12-вершинников.

В связи с тем, что энергия релаксации плотных упаковок весьма мала, такие металлополиэдры легко могут взаимно превращаться, и в зависимости от лигандного окружения, температуры и других факторов стабилизироваться в виде изомерных друг другу кубооктаэдра, икоса-

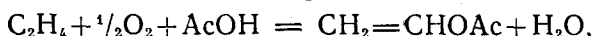
эдра или антикубооктаэдра [105]. Решение вопроса об их истинной геометрии требует применения экспериментальных методов, например EXAFS, не оказывающих разрушающего или иного заметного воздействия на вещество.

Использование идеализированных формул, основанных на данных указанных выше методов, полезно для построения моделей, характеризующих средний размер и состав гигантских кластеров и пригодных для рассмотрения их каталитических свойств.

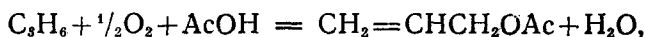
2. Каталитические свойства гигантских кластеров (I) и (II)

а) Окислительное ацетоксилирование

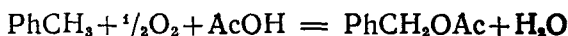
В присутствии уксусной кислоты в растворах кластеров (I) и (II) протекает окислительное ацетоксилирование этилена в винилацетат



пропилена в аллилацетат



и толуола в бензилацетат



с селективностью 95–98% [91]. Единственное побочное превращение, которое наблюдается на этих катализаторах — дальнейшее окисление алкениловых и бензилового эфиров по мере их накопления до этилиден-, аллилиден- и бензилиденацетатов соответственно. По сравнению с металлическими Pd-катализаторами, активность которых проявляется при более высоких температурах [106, 107], кластеры (I) и (II) в меньшей степени благоприятствуют побочным превращениям.

б) Окисление спиртов

Кластеры (I) и (II) эффективно катализируют окисление молекулярным O_2 первичных алифатических спиртов в сложные эфиры, в которых спиртовая и кислотная компоненты имеют тот же углеродный скелет, что и исходный спирт [108]:



Наряду со сложными эфирами при окислении первичных спиртов образуется также альдегид и соответствующий ацеталь (табл. 3).

Вторичные спирты гладко окисляются в кетоны:

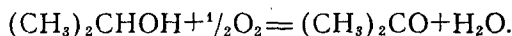


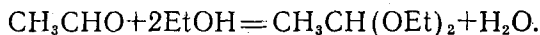
Таблица 3

Окисление спиртов кислородом (1 атм) в присутствии кластера (II) (суспензия 0,1 г кластера в 2,5 мл спирта)

Спирт	Температура, °C	$W_0 \cdot 10^3$, моль/(л·ч)	Состав продуктов	Выход, %
C_2H_5OH	60	2,3	$CH_3COOC_2H_5$ $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ CH_3CHO	27 55 18
$n-C_3H_7OH$	60	2,0	$C_2H_5COOC_3H_7$ $C_2H_5CH(OC_3H_7)_2$ C_3H_7CHO	7 16 77
$изо-C_3H_7OH$	20	2,1	$(CH_3)_2CO$	100
$n-C_4H_9OH$	60	1,3	$C_3H_7COOC_4H_9$ $C_3H_7CH(OC_4H_9)_2$ C_3H_7CHO	59 38 3

в) Образование ацеталей из карбонильных соединений и спиртов

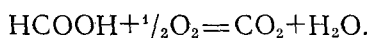
Можно предположить, что окисление первичных спиртов протекает через промежуточное образование альдегидов. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в отсутствие O_2 ацетальдегид, введенный в спиртовую суспензию кластера (II), превращается в ацеталь [109]:



Эта реакция носит общий характер и катализируется не только кластерами (I) и (II), но и различными видами палладиевой черни.

в) Окисление муравьиной кислоты

На нанесенных Pd-катализаторах уже при $50^\circ C$ с заметной скоростью протекает газофазное разложение $HCOOH$ на CO_2 и H_2 [110]. Кластеры (I) и (II), а также Pd-чернь катализируют разложение $HCOOH$ в газовой фазе в отсутствие O_2 при $50^\circ C$. Однако в жидкой фазе при той же температуре разложения $HCOOH$ не наблюдается. В присутствии O_2 в растворах, содержащих (I) и (II), при $20-70^\circ C$ протекает окисление муравьиной кислоты [111]:



В растворе кластеров (I) и (II) в ацетонитриле кинетика реакции описывается уравнением типа Михаэлиса—Ментен:

$$W = k \cdot [Clust] \cdot [HCOOH] \frac{[O_2]}{K + [O_2]}.$$

Найденные значения изотопных кинетических эффектов $k_{HCOOH}/k_{HCOOD} = 1,1 \pm 0,1$ и $k_{HCOOH}/k_{DCOHD} = 1,0 \pm 0,1$ указывают, что ни в лимитирующей, ни в предшествующей стадиях не происходит разрыва связей C—H и O—H. На основании этих данных был предложен механизм реакции [111], в котором лимитирующей стадией является координация недиссоциированной молекулы $HCOOH$ атомами Pd на поверхности металлоостова. Последующие стадии — диссоциация координированной $HCOOH$, перенос атома H к координированному O_2 и удаление продуктов с поверхности кластерного металлоостова — протекают быстро и не отражаются на кинетике реакции.

Таким образом, гигантские кластеры палладия проявляют разнообразную каталитическую активность как в окислительных реакциях, так и в реакциях, традиционно относящихся к области кислотно-основного катализа. Наиболее подробно механизм этих реакций изучен на примере окислительного ацетоксилирования этилена и пропилена.

VII. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ ГИГАНТСКИХ КЛАСТЕРОВ ПАЛЛАДИЯ

Кинетика окисления этилена в растворах кластера (II) в смесях уксусной кислоты с ацетонитрилом подчиняется кинетическому уравнению [112]:

$$r_0 = k \cdot [Clust] \frac{[C_2H_4] \cdot [O_2] \cdot [AcOH]}{(K_I + [C_2H_4]) (K_{II} + [O_2]) (K_{III} + [AcOH])},$$

где r_0 — скорость образования винилацетата из этилена, K_I , K_{II} и K_{III} — константы Михаэлиса.

Скорость накопления аллилацетата при окислении пропилена в растворах кластеров (I) и (II) также прямо пропорциональна концентрации кластера. В отличие от этилена, не наблюдается отклонений от линейности в зависимости r_0 от концентрации пропилена. Однако при варьировании концентрации O_2 скорость реакции изменяется более сложным образом, чем это наблюдалось при окислении этилена. При парциальном давлении пропилена, большем $0,9$ атм, эта зависимость передается кривой с насыщением, однако при снижении парциального давления

Константы кинетического уравнения для окисления этилена и пропилена в растворах кластеров (I) и (II) при 60° С

Субстрат	Кластер	k , мин ⁻¹	K , моль·л ⁻¹		
			$K_I \cdot 10^3$	$K_{II} \cdot 10^4$	K_{III}
Этилен	(II)	$8,2 \pm 0,7$	$5,8 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$
Пропилен	(I)	$3,3 \pm 0,3$	30	$5,2 \pm 0,3$	$0,67 \pm 0,05$
Пропилен	(II)	$5,6 \pm 0,5$	30	$1,2 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,5$

пропилена до 0,5 атм на кривой $r_0 = f(P_{O_2})$ появляется максимум, характерный для торможения реакции исходным реагентом (в данном случае кислородом). При $P_{C_3H_6} > 0,7$ атм, т. е. в условиях, когда реакция не тормозится кислородом, скорость описывается уравнением, аналогичным кинетическому уравнению для этилена с тем лишь различием, что константа Михаэлиса для пропилена значительно больше таковой для этилена (табл. 4) [113]. Сравнение показывает, что константы скорости окисления этилена и пропилена на обоих кластерах различаются менее чем в 3 раза. Также не очень велик интервал изменения констант Михаэлиса K_{II} и K_{III} при переходе от одного олефина к другому и при замене кластера (I) на (II).

Наиболее заметное различие между кинетическими характеристиками реакций окисления этилена и пропилена состоит в значительном изменении константы K_I .

Михаэлисовый характер кинетики этих реакций позволяет предположить, что окислительно-восстановительным превращениям предшествуют стадии обратной координации кластером олефина, O_2 и $AsOH$, причем пропилен координируется значительно слабее этилена, O_2 и $AsOH$.

В гомогенных реакциях окисления олефинов, протекающих с участием моно- и биядерных комплексов $Pd(+2)$, продукт окисления образуется в отсутствие O_2 в стехиометрических количествах по отношению к прореагировавшему $Pd(+2)$. В отличие от этого, в растворах кластеров (I) и (II) не наблюдается окисления олефинов в отсутствие O_2 . Этот факт также указывает, что превращения этилена и пропилена в растворах гигантских кластеров нельзя объяснить чередованием окислительно-восстановительных реакций кластера с субстратом и окислителем. Меньшее значение константы образования π -комплексов пропилена по сравнению с этиленом можно объяснить большими размерами молекулы этого субстрата.

Действительно, поверхность кластерного металлоостова стерически заблокирована объемными фенантролиновыми лигандами. Анализ идеализированной молекулярной модели показал, что на поверхности металлоостова кластера (I) есть ~20 атомов палладия, стерически доступных для координации молекул растворителя или реагентов. Можно полагать, однако, что и на этих местах меньшие по размеру молекулы C_2H_4 координируются прочнее молекул C_3H_6 , предъявляющих более высокие стерические требования. Для реальных молекул гигантского кластера, вероятно, в большей или меньшей степени отличающихся от совершенного полиэдра, число доступных мест отличается от такового для идеализированной модели. Это число можно определить экспериментально, если ввести в раствор кластера какой-либо лиганд (каталитический яд), прочно связывающийся с доступными атомами палладия на поверхности металлоостова. Полученные данные по влиянию различных ядов (рис. 7) показали, что хорошо координирующиеся с палладием, но крупные по размеру лиганды (PPh_3 , $Phen$) практически не влияют на скорость окисления олефинов, так как они, по-видимому, не находят на поверхности кластера доступных для своей координации мест. Лиганды меньшего размера — меркаптан, роданид и т. п. — эффективно блокируют кластер.

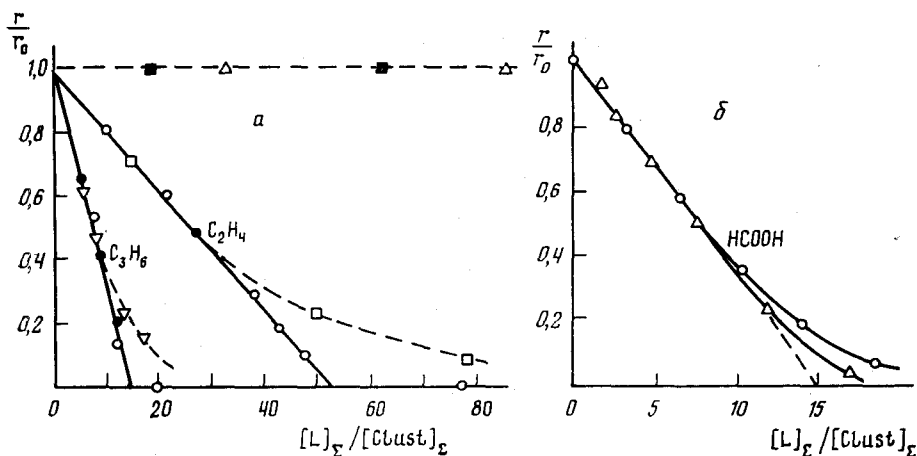


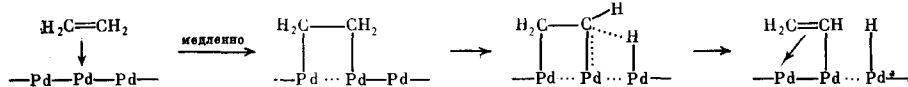
Рис. 7. Зависимость относительной скорости окисления олефинов (а) и муравьиной кислоты (б) кислородом в растворах гигантского кластера (II) от концентрации лигандов-ингибиторов: а) \circ — $(C_2H_5)_2NCS_2Na$; \bullet — C_2H_5SH ; ∇ — I_2 ; \square — $KSCN$; \triangle — $Phen$; \blacksquare — PPh_3 . б) \circ — $NaSCN$; \triangle — $(C_2H_5)_2NCS_2Na$

Аналогичная картина наблюдается и для реакции окисления $HCOOH$ [111]. При окислении этилена для полного ингибирования окислительной реакции необходимо заблокировать примерно 50 атомов палладия, тогда как для пропилена достаточно связать лигандом — ядом лишь около 15 атомов металла в кластере, чтобы он потерял каталитическую активность [112, 113]. Эти данные подтверждают указанное выше предположение об определяющей роли стерического фактора в комплексообразовании субстрата с кластером.

Реакции окислительного ацетоксилирования олефинов сводятся к разрыву связей $C-H$ в исходном олефине и замещению атома H на группу OAc . Полученные кинетические данные показывают, однако, что в растворах гигантских кластеров обе реакции протекают с близкими скоростями, несмотря на значительные различия в прочности связей $C-H$ в этилене (винил- H 106 ± 2 ккал) и в пропилене (аллил- H $86,2 \pm 2$ ккал) [114, с. 39]. Этот факт указывает на то, что несмотря на общую форму кинетического уравнения, лимитирующие стадии реакций этилена и пропилена существенно различны.

Такое предположение поддерживается полученными значениями кинетических изотопных эффектов (табл. 5) [91].

В молекуле этилена наименее прочна π -связь $C=C$ (~ 60 ккал). Данные табл. 5 согласуются с тем, что перенос атомов H от координированных молекул C_2H_4 и CH_3COOH происходит в быстрых, следующих за лимитирующей, стадиях. Близость к единице величины H/D -изотопного эффекта для этилена можно объяснить тем, что в медленной стадии π -координированная молекула C_2H_4 окислительно присоединяется (с раскрытием π -связи $C=C$) к группировке $Pd-Pd$ кластера с образованием σ, σ -координированной группы $\dots Pd-CH_2CH_2-Pd \dots$:



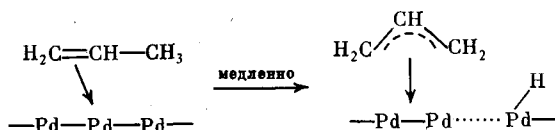
Не исключено, что последующий разрыв связи $C-H$ в этой группировке облегчен благодаря возможности образования кратной связи $Pd-C$ в переходном состоянии [115].

Аналогичные формы адсорбции постулировались ранее для гидрирования, дегидрирования и H/D -обмена этилена на поверхности металлических катализаторов [116]. Достоверные свидетельства образования σ, σ -координированного этилена и π, σ -координированной винильной группы на поверхности $Pd(100)$ получены недавно с помощью комбинации

методов термoproграммированной реакционной спектроскопии (TPRS) и спектроскопии высокого разрешения энергетических потерь электронов (HREELS) [117].

Промежуточное образование σ -связанных палладийорганических соединений $\text{XPdCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ было установлено ранее в реакциях окисления этилена солями $\text{Pd}(+2)$ [118]. В случае гигантских кластеров (I) и (II) в реакции участвуют атомы Pd кластерного металлоостова в степени окисления, близкой к нулю; в результате образования σ, σ -комплекса каждый из этих атомов повышает свою формальную степень окисления на единицу, а после завершения каталитического цикла возвращается в исходное окислительное состояние.

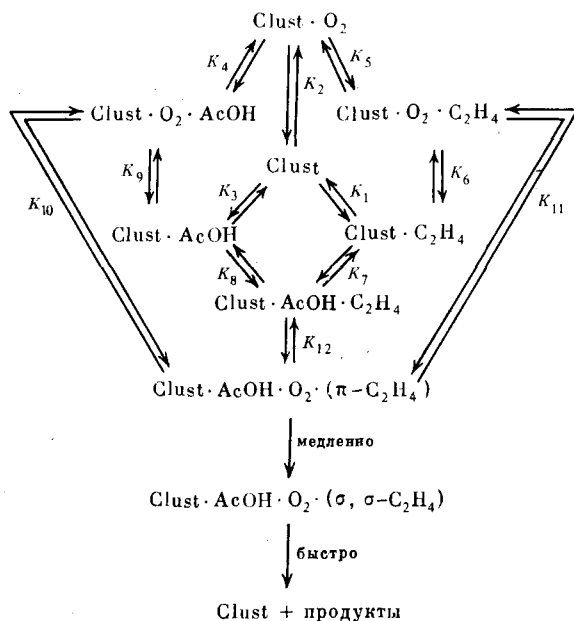
В случае пропилена различия в прочности связей $\pi\text{-C}=\text{C}$ и аллил—H значительно меньше, чем разность энергий связей $\pi\text{-C}=\text{C}$ и винил—H в этилене. Внедрение пропилена по связи Pd—Pd кластера с разрывом связи аллил—H, вероятно, приводит к π -аллильному комплексу и координированному гидриду:



Стабилизация π -аллильного комплекса за счет образования поверхностной π -аллильной группировки, по-видимому, благоприятствует тому, что в конкуренции между винильным и аллильным направлениями реакции выигрывает последняя, и окислительное ацетоксилирование пропилен на кластерах (I) и (II) идет только в аллильном направлении. С этой схемой согласуются найденные значения кинетических изотопных эффектов (табл. 5).

Последующие превращения координированных винильной и аллильной группировок и атомов H на поверхности кластерного металлоостова, по-видимому, протекают быстро и не отражаются на скорости реакций (см. схему 2).

Схема 2



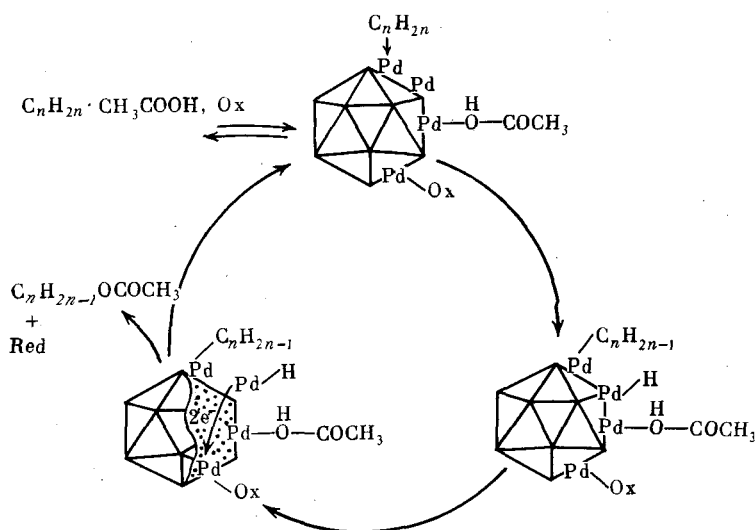
Кинетические изотопные эффекты окисления этилена и пропилена кислородом в растворах кластеров (I) и (II) при 60° С

Субстрат	Кластер	$k_{C_nH_{2n}}/k_{C_nD_{2n}}$	$k_{CH_3COOH}/k_{CD_3COOD}$
Этилен	(II)	$1,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
Пропилен	(I)	$2,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,05$
Пропилен	(II)	$3,6 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,05$

Данные по ингибированию реакций окисления олефинов и НСООН лигандами [91, 111] показали, что для молекул реагентов доступны лишь ~20% поверхностных атомов палладия при окислении этилена, а при окислении пропилена и муравьиной кислоты — лишь 5–6% от числа этих атомов. Маловероятно, что на столь стерически заслоненной поверхности кластерного металлоостова все три молекулы — O_2 , окисляемого субстрата и $AsOH$ — будут координироваться на соседних атомах Pd одного и того же участка кластера. По-видимому, больше оснований считать, что молекула олефина или НСООН связывается с одним участком кластера, молекула O_2 координируется на другом, не обязательно соседнем с ним, а перенос электронов от фрагментов Pd—алкенил, Pd—формил или Pd—H к координированной молекуле O_2 осуществляется через металлоостов кластера, выполняющий функцию «электронного медиатора» [31].

Общую схему превращений можно представить следующим образом:

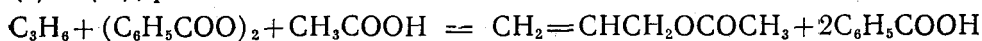
Схема 3



В качестве акцептора электронов в кластерных каталитических системах может выступать не только O_2 , но и соли $Pd(+2)$. Так, пропилен окисляется в аллилацетат при стехиометрической реакции C_3H_6 с $Pd(OCOCH_3)_2$ в среде CH_3COOH . Роль кластера, катализирующего аллильное окисление пропилена, в этом случае выполняют частицы дисперсного металлического палладия, образующиеся в начальный период реакции [119]. Такой подход позволяет объяснить наблюдавшееся ранее [68, 120] изменение селективности реакции $Pd(+2)$ с пропиленом в уксусной кислоте. При сравнительно небольшом изменении условий (температура, концентрация $AsONa$, H_2O , добавки окислителей) выход аллилацетата варьирует от 4 до ~90%.

В присутствии кластеров (I) и (II) акцептором электронов может служить также пероксид бензоила. Так, в растворе $AsOH$, содержащем

(I) и (II), реакция



протекает при 20°С с селективностью 98–100% по аллилацетату [121].

Хотя внешне эта реакция выглядит как пероксидное окисление, она протекает принципиально по тому же механизму, что и окисление кислородом или палладием(+2) на кластерах, в отсутствие которых реакция в указанных условиях не идет.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тридцать лет назад окислительный металлокомплексный катализ был представлен преимущественно свободно-радикальными процессами. На фоне этого обширного класса реакций молекулярное окисление олефинов в растворах солей палладия, где ненасыщенный субстрат не встречается ни с кислородом, ни с продуктами его частичного восстановления, казались одиозным исключением. Сегодня окислительные процессы без участия свободных радикалов занимают заслуженное место как в арсенале промышленной химии, так и в лабораторной практике.

Область молекулярного окислительного катализа непрерывно развивается. Наряду с комплексами, содержащими атомы металлов в стабильных окислительных состояниях, в практике катализа начинают использоваться кластерные соединения, содержащие атомы металлов в необычных состояниях окисления. Применение комплексов металлов позволило генерировать синглетный кислород и озон исходя из пероксида водорода. Координационные соединения, ответственные за эти превращения, содержат лиганды, в которых атомы кислорода имеют необычно низкие дробные степени окисления. По-видимому, по мере развития металлокомплексного катализа химии все чаще будут встречаться с новыми примерами необычных окислительных состояний как центральных атомов, так и атомов лигандов. Мы полагаем, что успехи металлокомплексного катализа и координационной химии во многом взаимообусловлены и зависят от взаимодействия этих двух ветвей химической науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеев И. И. // Хим. пром-сть. 1985. № 4. С. 226.
2. Bakvall J. T. // Accounts Chem. Res. 1983. V. 16. P. 325.
3. Sheldon R. A., Kochi J. K. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. N. Y.: Acad. Press, 1981. 423 p.
4. Дрюк В. Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1674.
5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
6. Walling, C. // Accounts Chem. Res. 1975. V. 8. P. 125.
7. Mansuy D. // Biochimie. 1978. V. 60. P. 969.
8. Соловьева А. Б., Каракозова Е. И., Богданова К. А. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. С. 160; Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2327.
9. Groves J. T., Nemo T. E., Meyers R. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1032.
10. Collman J. P., Brauman J. I., Meunier B. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 81. P. 3245.
11. Renaud J. P., Battioni P., Bortoli J. F., Mansuy D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 888.
12. Yuan L. S., Bruice T. S. // Ibid. 1985. P. 868.
13. Sidall T. L., Miyara N., Hoffman J. C., Kochi J. K. // Ibid. 1983. P. 1185.
14. Franklin C. C., van Atta R. B., Fan Tai A., Valentine J. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 814.
15. Fontecave M., Mansuy D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 879.
16. Скибида И. П. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1487.
17. Talsi E. P., Babenko V. P., Likholobov V. A. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1768.
18. Groves J. T., Quinn R. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5790.
19. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 250 с.
20. Моисеев И. И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 326 с.
21. Гавриленко В. А., Евзерихин Е. И., Колосов В. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1954.
22. Гавриленко В. А., Евзерихин Е. И., Моисеев И. И. // Там же. 1975. С. 1975.; 1977. С. 2934.

23. Гавриленко В. А., Евзерихин Е. И., Моисеев И. И., Фиш И. Ш.//Там же. 1977. С. 1746.
24. Chong A. O., Sharpless K. B.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 1587.
25. Michaelson R. S., Palermo R. E., Sharpless K. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1990.
26. Dudley C., Read G.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 5273.
27. Пшеничникова А. Б. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 1985.
28. Светлова А. Б., Браиловский С. М., Темкин О. Н.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1588.
29. Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.//Там же. 1976. Т. 17. С. 123, 133.
30. Кузнецова Н. И., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.//Там же. 1981. Т. 22. С. 157.
31. Яцимирский К. Б.//Укр. хим. журн. 1963. Т. 29. С. 889.
32. Моисеев И. И., Бочкарева В. А., Гехман А. Е. и др.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. С. 375.
33. Гехман А. Е., Некипелов В. М., Сахаров С. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1242.
34. Баксендаль Дж.//Катализ. Исследование гомогенных процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 155 с.
35. Макаров А. П., Гехман А. Е., Полотнюк О. Я., Моисеев И. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 765; 1985. С. 1899.
36. Read G., Walker P. J. C.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 883.
37. Hayashi Y., Shioi S., Sakai T.//Chem. Lett. 1973. P. 651.
38. Гехман А. Е., Макаров А. П., Некипелов В. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1686.
39. Гехман А. Е., Моисеева Н. И., Блюмберг Э. А., Моисеев И. И.//Там же. 1985. С. 2653.
40. Гехман А. Е., Макаров А. П., Некипелов В. М. и др.//Там же. 1985. С. 1914.
41. Moiseev I. I., Getkhtman A. E., Shishkin D. I.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 683.
42. Шишкин Д. И., Гехман А. Е., Моисеев И. И.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 1513.
43. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Блюмберг Э. А., Моисеев И. И.//Там же. 1988. Т. 29. С. 534.
44. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Сахаров С. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2396.
45. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Сахаров С. Г. и др.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. С. 118.
46. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Румянцев Е. С. и др.//Там же. 1989. Т. 309. С. 1136.
47. Гехман А. Е., Моисеева Н. И., Шишкин Д. И. и др.//XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. Ташкент, 1989. Т. 1. С. 62.
48. Моисеев И. И., Гехман А. Е., Моисеева Н. И., Шишкин Д. И.//Тр. I Советско-китайского семинара по катализу. Новосибирск, 1990.
49. Smidt J., Hafner W., Jira R. et al.//Angew. Chem. 1959. B. 71. N 5. S. 176.
50. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К.//Докл. АН СССР. 1960. Т. 130. С. 820; Т. 133. С. 377.
51. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Сыркин Я. К.//Там же. 1963. Т. 153. С. 140.
52. Моисеев И. И., Пестриков С. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1717; Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. С. 151.
53. Shilov A. E. Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes. Dordrecht: D. Reidel, 1984.
54. Activation and Functionalization of Alkanes./Ed. C. L. Hyll. N. Y.: Wiley, 1989.
55. Gretz E., Oliver T. F., Sen A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 8109.
56. Sen A., Gretz E., Oliver T. F., Jiang Z.//New J. Chem. 1989. V. 13. P. 755.
57. Варгафтик М. Н., Столяров И. П., Моисеев И. И.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 1517.
58. Vargaftik M. N., Stolarov I. P., Moiseev I. I.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 1049.
59. Моисеев И. И.//Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ. 1984. Т. 13. 147 с. (Итоги науки и техники).
60. Lefebvre G., Chauvin Y.//Aspects of Homogeneous Catalysis./Ed. R. Ugo. Milano: Carlo Manfredi. 1970. P. 108.
61. Беренблум А. С., Книжник А. Г., Мунд С. Л., Моисеев И. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 2157.
62. Berenblyum A. S., Knizhnik A. G., Mund S. L., Moiseev I. I.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 234. P. 219.
63. Столяров И. П., Варгафтик М. Н., Нефедов О. М., Моисеев И. И.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 376.
64. Старчевский М. К., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И.//Там же. 1979. Т. 20. С. 1163; 1980. Т. 21. С. 1451.
65. Bruk L. G., Temkin O. N., Goncharova Z. V. et al.//React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 9. P. 303.
66. Fujimoto K., Kunugi T.//J. Japan Petrol. Inst. 1974. V. 17. N 9. P. 739.
67. Варгафтик М. Н.//Химическая связь и строение молекул. М.: Наука, 1984. С. 263.
68. Winstein S., McCaskie J., Lee H.-B., Henry P. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. No. 22. P. 6913.
69. Бояджян В. К., Степанян Г. Г., Ерицян В. К. и др.//Пластмассы. 1978. № 7. С. 52.

70. Моисеев И. И., Белов А. П., Сыркин Я. К.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 1527.
71. Кожеевников И. В., Матвеев К. И.//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1231.
72. Старчевский М. К., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 242.
73. Еременко Н. К., Медников Е. Т., Курасов С. С.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 671.
74. Варгафтик М. Н., Стромнова Т. А., Моисеев И. И.//Журн. неорг. хим. 1980. Т. 25. С. 236.
75. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н., Калечиц И. В. и др.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 645.
76. Moiseev I. I., Stromnova T. A., Vargaftik M. N. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. P. 27.
77. Стромнова Т. А., Кузьмина Л. Г., Варгафтик М. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 720.
78. Stromnova T. A., Vargaftik M. N., Moiseev I. I.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 252. P. 113.
79. Stromnova T. A., Busygina I. N., Katser S. B. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 114.
80. Бусыгина И. Н., Стромнова Т. А., Сахаров С. Г. и др.//Тр. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М.: Наука, 1987. С. 97.
81. Бусыгина И. Н., Стромнова Т. А., Кацер С. Б. и др.//Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. С. 312.
82. Стромнова Т. А., Бусыгина И. Н., Кочубей Д. И., Моисеев И. И.//Там же. 1990. (в печати).
83. Стромнова Т. А., Варгафтик М. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1411.
84. Стромнова Т. А., Сергиенко В. С., Кисин А. В. и др.//Там же. 1987. С. 894.
85. Варгафтик М. Н., Стромнова Т. А., Ходашева Т. С. и др.//Координац. химия. 1981. С. 132.
86. Стромнова Т. А., Варгафтик М. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 478.
87. Варгафтик М. Н., Загородников В. П., Моисеев И. И.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 951.
88. Варгафтик М. Н., Загородников В. П., Моисеев И. И.//Там же. 1981. Т. 22. С. 951.
89. Варгафтик М. Н., Загородников В. П., Столяров И. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2381.
90. Загородников В. П., Варгафтик М. Н., Кочубей Д. И. и др.//Там же. 1989. С. 849.
91. Vargaftik M. N., Zagorodnikov V. P., Stolarov I. P. et al.//J. Mol. Catal. 1989. V. 53. N 3. P. 315.
92. Загородников В. П., Ходашова Т. С., Варгафтик М. Н. и др.//Координац. химия. 1985. Т. 11. С. 95.
93. Столяров И. П., Стромнова Т. А., Загородников В. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 942.
94. Vargaftik M. N., Zagorodnikov V. P., Stolarov I. P. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 937.
95. Варгафтик М. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. Т. 284. С. 890.
96. Schmid G.//Structure and Bonding. Berlin—Heidelberg: Spring. Verl. 1985. V. 62. P. 51.
97. Wallenberg L. R., Bovin J.-O., Schmid G.//Surface Sci. 1985. V. 156. P. 256.
98. Heaton B. T., Ingallina P., Devenish R. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 765.
99. Schmid G., Morun B., Malm J.-O.//Angew. Chem. 1989. B. 101. S. 772.
100. Teo B. K., Sloane N. J. A.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4545.
101. Mednikov E. G. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 218.
102. Ladas S., Dalla Betta R. A., Boudart M.//J. Catal. 1978. V. 53. P. 356.
103. Schmid G.//Nachr. Chem. Tech. Lab. 1987. B. 34. S. 249.
104. Schmid G., Pfeil R., Boese R. et al.//Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 3534.
105. Chini P.//Gaz. chim. Ital. 1979. V. 109. P. 225.
106. Shimidzu T., Tamura M.//Shokubai. 1974. V. 16. P. 84.
107. Nakamura S., Yasui T.//J. Catal. 1971. V. 23. P. 315.
108. Загородников В. П., Варгафтик М. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2652.
109. Загородников В. П. и др.//Там же. 1989. С. 1495.
110. Brill P., Watson A. M.//Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1969. B. 64. S. 245.
111. Zhavoronkov N. M., Pazdersky Yu. A., Starchevsky M. K. et al.//Z. Allgem. und Anorg. Chem. 1989. B. 576. S. 284.
112. Загородников В. П., Варгафтик М. Н.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 851.
113. Столяров И. П., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И.//Там же. 1987. Т. 28. С. 1359.
114. Энергии химических связей, ионизационные потенциалы и электронное сродство./Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
115. Moiseev I. I.//Fundamental Research in Homogeneous Catalysis./Ed. A. T. Shilov. N. Y., L.: Gordon and Breach, 1986. V. 4. P. 39.
116. Farkas A., Farkas L.//J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 105.
117. Stuve E. M., Madix R. J.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 105.
118. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н.//Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. С. 370.
119. Столяров И. П. и др.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 376.
120. Моисеев И. И. и др.//Докл. АН СССР. 1967. Т. 173. С. 863.
121. Столяров И. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1455.