

Методы восстановления в синтезе низковалентных комплексов платины и палладия

Н.Ю.Козицына, И.И.Моисеев

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской академии наук
117907 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 954–1279

Обсуждается использование реакций восстановления комплексов Pt(II) и Pd(II) для синтеза соединений этих металлов в низших окислительных состояниях ($0 \leq n < 2$) со стабилизирующими лигандами π -акцепторного типа, такими как фосфины, фосфиды, фенантролин, дипиридил. Рассмотрены механизмы этих реакций, а также поведение третичных фосфиновых лигандов в условиях реакций комплексов с восстановителями. Обобщены известные структурные данные о моно- и полиядерных соединениях платины и палладия в низших окислительных состояниях.

Библиография — 138 ссылок.

Оглавление

I. Введение	51
II. Синтез фосфиновых комплексов типа ML_n ($M = Pt(0), Pd(0)$; $L = PR_3$; $n = 2 \div 4$)	51
III. Синтез кластерных соединений платиновых металлов в состояниях окисления $0 < n < 2$	56
IV. Заключение	63

I. Введение

Среди известных препаративных методов получения комплексов металлов триады никеля в низких степенях окисления^{1,2} наиболее часто используются следующие: прямой синтез из металлов; замещение лигандов в комплексах с низкими степенями окисления металла или присоединение нейтральных лигандов; восстановительное элиминирование; реакции восстановления. Реакции восстановления наиболее просты и обладают широкими синтетическими возможностями. В качестве восстановителей для синтеза комплексов, содержащих атомы металлов в формальной степени окисления «0» обычно используют щелочные металлы, их алколяты, гидразин, боргидрид натрия, монооксид углерода, водород.

Среди соединений платиноидов особое место занимают комплексы с третичными фосфинами. Впервые соединения Pt(0) и Pd(0) с ароматическими третичными фосфинами и родственными лигандами были получены в 1957–1958 гг. при восстановлении фосфиновых комплексов Pt(II) и Pd(II)

гидразином или спиртовым раствором КОН.^{3,4} В 1970–1980-х годах интерес к химии комплексов переходных металлов с лигандами типа PR_3 заметно возрос вследствие того, что многие из них проявили каталитическую активность в таких процессах, как гидрирование, гидроформилирование и полимеризация. Считалось, что эти комплексы достаточно термостабильны и не подвергаются существенным изменениям в условиях катализируемых реакций. Широкий набор лигандов типа PR_3 был использован для стабилизации комплексов, в которых атом металла связан с атомами H, C, других непереходных элементов.

II. Синтез фосфиновых комплексов типа ML_n ($M = Pt(0), Pd(0)$; $L = PR_3$; $n = 2 \div 4$)

1. Восстановление металлами

Восстановление галогенфосфиновых комплексов Pd и Pt действием металлического натрия в жидком аммиаке приводит к образованию комплексов $M(PF_3)_4$ ($M = Pd, Pt$).⁵ Использование этого метода восстановления не нашло широкого применения в силу ряда недостатков. Это и экспериментальные сложности, связанные с использованием металлического натрия в жидком аммиаке, и низкий выход целевого продукта вследствие нерастворимости реагентов в реакционной среде. Те же соединения были получены при реакции MCl_2 ($M = Pt, Pd$) с PF_3 и металлической медью при 100°C и 100–300 атм. Однако в этом случае нельзя исключить, что не только медь, но и PF_3 является восстанавливающим агентом.⁶

Н.Ю.Козицына. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН. Область научных интересов: химия координационных соединений, гомогенный катализ.

И.И.Моисеев. Академик РАН, заведующий той же лабораторией. Область научных интересов: химия координационных соединений, гомогенный катализ, кластерные соединения. Телефон: 952–1203

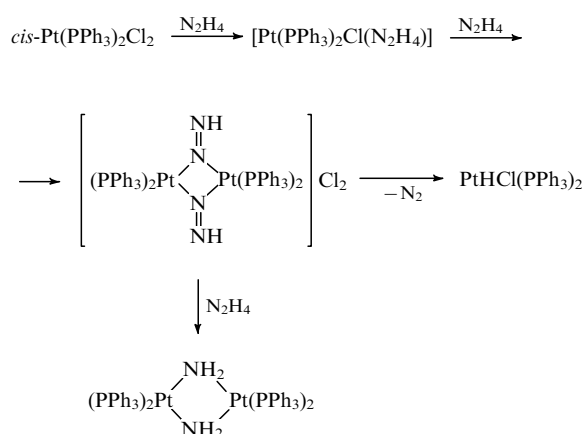
Дата поступления 4 октября 1994 г.

2. Восстановление гидразином

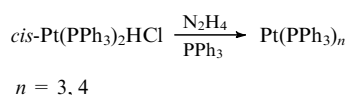
Этот метод успешно используют для восстановления соединений платины(II) и палладия(II) с третичными фосфинами, фосфитами и арсинами.^{3, 4, 7} Первые работы по восстановлению комплексов платины гидразином привели, на первый взгляд, к противоречивым результатам. Были получены данные, указывающие на то, что в зависимости от условий реакции, природы лигандов, атома галогена, связанного с металлом, и времени реакции можно получать как соединения Pt(0), так и гидриды Pt(II).⁸ Более того, необычная стабильность соединений, описанных Малатестой⁴ как нульвалентные комплексы, позволяла предположить, что на самом деле это гидриды Pt(II).⁹ Однако более поздние независимые и тщательные исследования определенно подтвердили, что в упомянутых синтезах образуются соединения Pt(0).^{7, 10, 11}

Взаимодействие комплексов металлов с гидразином, как правило, представляет собой сложный многостадийный процесс.¹² При восстановлении *cis*-Pt(PPh₃)₂Cl₂ при комнатной температуре были выделены некоторые стабильные интермедиаты, которые являются катионными дегидродимидо- и аминокомплексами, растворимыми в реакционной среде (этанол)¹³ (схема 1).

Схема 1

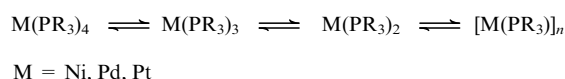


Образующийся на первой стадии восстановления гидридный комплекс *trans*-Pt(PPh₃)₂HCl выделяется из реакционного раствора через несколько часов при комнатной температуре или при нагревании раствора. Этот гидрид Pt(II) превращается далее в комплекс Pt(0) при действии избытка гидразина.^{4, 12}



Таким образом, варьируя количество гидразина, время и температуру реакции, можно получить либо комплекс Pt(0), либо гидрид Pt(II). Видимо, по этой же схеме протекает восстановление *cis*-Pt(PPh₃)₂Cl₂ до Pt(PPh₃)₃ под действием избытка гидразина при 70–80°C.⁸

Присутствие в реакционном растворе избытка фосфина позволяет получать комплексы Pt(0) с максимальным выходом. Необходимость избытка фосфина вызвана способностью нульвалентных комплексов диссоциировать в растворе, давая координационно ненасыщенные соединения.¹⁴



Платиновый комплекс с трифенилфосфином Pt(PPh₃)₄ практически полностью диссоциирован, и в бензоле существует трехкоординированный Pt(PPh₃)₃. Дальнейшая диссоциация с образованием Pt(PPh₃)₂ очень незначительна (константа равновесия [Pt(PPh₃)₂][PPh₃]/[Pt(PPh₃)₃] равна (1.6±1.1)·10⁻⁴ моль·л⁻¹ в бензоле при 25°C).¹⁴

Такое поведение комплексов [M(PR₃)₄] в растворе позволило предположить, что PR₃-лиганды в этих соединениях неэквивалентны. Проведенное позднее рентгеноструктурное исследование комплекса тетраakis(трифенилфосфин)палладия Pd[PPh₃]₄·0.5C₆H₆ показало, однако, что координация атомов Pd почти не отличается от идеальной тетраэдрической;¹⁵ правда, средняя длина связи Pd–P в этом соединении, равная 2.443 Å, намного превышает расстояния Pd–P во всех других структурно охарактеризованных фосфиновых комплексах.^{16–18} Это удлинение связи, а также очень рыхлая упаковка молекул в кристалле, по-видимому, является следствием стерического отталкивания между лигандами в комплексе. Все эти факторы обуславливают лабильность комплекса как в твердом состоянии, так и в растворах.

Влияние стерических факторов на устойчивость соединений нульвалентных металлов было подтверждено данными РСА для вполне устойчивого комплекса Pd[P(C≡CPh)]₄,¹⁹ где объемные фенильные заместители отделены от атома Р группировками С≡С, что создает условия, более благоприятные для ненапряженной пространственной упаковки. Аналогичные данные получены и для комплекса Pd[P(CH₂OH)]₄.²⁰ Окружение палладия в обоих случаях тетраэдрическое, а расстояния Pd–P равны 2.28 и 2.32 Å соответственно.

Ряд относительно стабильных трехкоординированных соединений Pt(0) и Pd(0) был выделен в твердом виде и надежно охарактеризован методом РСА.^{3, 4} По данным РСА комплекса Pt(PPh₃)₃ фрагмент PtP₃ имеет форму сильно уплощенной тригональной пирамиды.²¹ Атом Pt расположен на 0.1 Å выше плоскости, в которой лежат три атома фосфора. Молекула Pt(PPh₃)₃ гораздо менее напряжена, чем молекула Pt(PPh₃)₄, и расстояния Pt–P в ней лежат в обычном интервале 2.25–2.28 Å. В аналогичном комплексе палладия Pd(PPh₃)₃ атом палладия приподнят на 0.16 Å над плоскостью Р₃.²² Практически плоским является фрагмент PtP₃ комплекса Pt(PCy₃)₃ (Cy — циклогексил),²³ атом платины выходит из плоскости лишь на 0.04 Å. Все циклогексановые кольца имеют конформацию кресла.

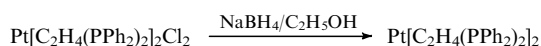
Двухкоординированные комплексы платины и палладия — чрезвычайно нестабильные соединения. Были выделены и охарактеризованы методом РСА лишь несколько комплексов с объемными фосфиновыми лигандами, такими как PCy₃, P(Bu-*t*)₃ и P(Bu-*t*)₂Ph (см. ниже).^{24–27}

Комплексы типа PdL₄ и PtL₄ (L = Ph₂PC≡CMe) могут быть получены также из растворов K₂PtCl₄ или K₂PdCl₄ восстановлением гидразином в присутствии избытка фосфинового лиганда.²⁸ Аналогично синтезированы соединения, содержащие метокси- и *n*-бутоксидифенилфосфиновые лиганды Ph₂P(OR) (где R = Me, Bu).²⁹ Комплекс Pd(PPh₃)₄ получен восстановлением PdCl₂ и PPh₃ при 140°C в диметилсульфоксиде (ДМСО).³⁰ Диметилсульфоксид используется также как удобный растворитель в синтезах ML₄ с такими лигандами как *m*- и *n*-толилфосфин из соответствующих хлоридов Pt и Pd.³¹

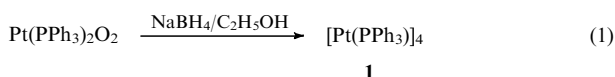
3. Восстановление боргидридом натрия

Помимо гидразина для синтеза соединений Pt(0) и Pd(0), содержащих фосфины, третичные дифосфины и диарсины, применяется также восстановление боргидридом натрия.^{11, 32, 33} Природа соединений, полученных при восстановлении боргидридом натрия, некоторое время оставалась спорной, но было показано, что это действительно соединения в нулевой степени окисления, а не гидридокомплексы.¹¹

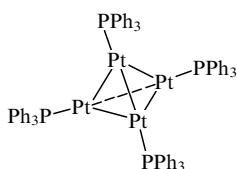
С использованием боргидрида натрия были приготовлены $M(PPh_3)_4$ и $M[C_2H_4(PPh_2)_2]_2$ ($M = Pd, Pt$)³⁴ $Pd[C_3H_6(PPh_2)_2]_2$,³⁵ PtL_4 ($L = PMePh_2, PPhMe_2, PPh(OMe)_2, P(OPh)_3, AsPh_3$)^{36, 37} и $Pt(PMe_2C_6F_5)_4$.³⁷



В работе³⁸ сообщается о получении тетрамера монокоординированного соединения $Pt(PPh_3)_4$ восстановлением $Pt(PPh_3)_2O_2$ боргидридом натрия.



Данные определения молекулярного веса этого соединения свидетельствуют об образовании комплекса $[Pt(PPh_3)_4]$. Авторами³⁸ предложена тетраэдрическая структура для этого комплекса.



Взаимодействие $[Pt(PPh_3)_4]$ с KCN приводит к вытеснению из комплекса платины свободного PPh_3 , что согласуется с предложенной интерпретацией экспериментальных данных. Дифенилфосфин не был обнаружен в продуктах этой реакции, однако условия реакции (1), в ходе которой было получено соединение 1 (нагревание при 90°C в течение 6 ч),³⁸ и тот факт, что в ходе синтеза не контролировали образование бензола или дифенила, позволяют сомневаться в том, что в составе комплекса 1 нет фосфидных или фосфеновых групп в качестве лигандов.³⁸

Известно, что комплексы палладия(0), образующиеся при восстановлении, не способны катализировать восстановление непредельных углеводов в мягких условиях.³⁹ Однако в ряде работ было показано, что растворы $(PPh_3)_2PdCl_2$, обработанные боргидридом натрия, так же, как и растворы заведомо приготовленного $Pd(PPh_3)_4$ в ДМФА, после контакта с воздухом приобретают способность поглощать молекулярный водород и катализировать реакции гидрирования.^{40, 41} Этот эффект может быть объяснен образованием комплексов с кислородом. Действительно, раствор $Pd(PPh_3)_2O_2$, полученный после восстановления $(PPh_3)_2PdCl_2$ боргидридом на воздухе, оказался каталитически активным.⁴¹ Повышение активности соединений палладия по отношению к молекулярному водороду при введении в координационную сферу кислородсодержащих лигандов хорошо согласуется с механизмом реакции, согласно которому молекула водорода подвергается гетеролитическому расщеплению с одновременным гетеролизом связи $Pd-X$. Квантовохимический анализ⁴² взаимодействия комплексов $trans\text{-}XYPd(PH_3)_2$, где $X = OH, OAc, Y = Cl$, с молекулярным водородом показал, что наличие кислородсодержащего лиганда сильно облегчает гетеролиз молекулы водорода.

Влияние кислорода и кислородсодержащих лигандов на активность соединений палладия в реакции с водородом и на формирование центров, ответственных за катализ гидрирования, наблюдали не только для комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами, но и для систем, содержащих *N*- или *S*-лиганды. Так было показано, что восстановление боргидридом натрия или диизобутилалюминийгидридом комплексов палладия с пиридином, аминами жирного ряда, сульфидами или сульфоксидами нефтяного происхождения при условии промотирования системы водой или

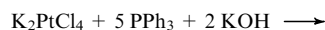
молекулярным кислородом приводит к высокоактивным и селективным катализаторам гидрирования сопряженных диенов в олефины.^{43, 44}

Активными в реакциях гидрирования могут быть и системы, полученные при восстановлении солей палладия боргидридом натрия в присутствии *o*-фенантролина, α, α -дипиридила, полиэтилениминов в водных средах,^{45, 46} однако состав образующихся комплексов не исследовался.

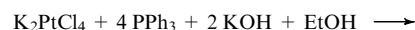
4. Восстановление спиртовым раствором КОН

Восстановление комплексов Pt и Pd спиртовым раствором КОН приводит к образованию соединений, аналогичных полученным с помощью гидразина и боргидрида натрия. Впервые он был применен для синтеза комплекса $Pt(PPh_3)_4$ восстановлением $(Ph_3P)_2PtCl_2$.^{4, 47} В качестве исходного соединения платины может быть использован также тетрахло-роплатинат калия в присутствии фосфинового лиганда. Таким образом были получены комплексы $Pt[P(OEt)_3]_4$,^{48, 49} $Pt(PMe_2Ph)_4$ ³⁷ и $Pt(PMePh_2)_4$.⁵⁰ Комбинированное восстановление K_2PtCl_4 гидразином и КОН в присутствии третичного фосфина было использовано для синтеза $Pt[P(CH_2Ph)_2]_4$.⁵⁰

В зависимости от условий реакции восстановление может проходить в соответствии с уравнениями



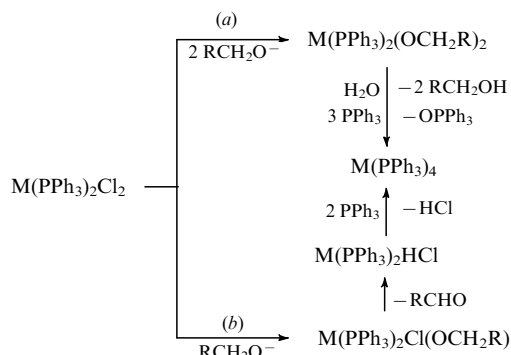
или



В первом случае восстанавливающим агентом выступает фосфин, в то время как во втором в реакции непосредственно участвует этанол, окисляющийся до ацетальдегида.

В качестве восстановителя для получения $Pt(PPh_3)_4$ из $Pt(PPh_3)_2Cl_2$ может быть также использован пропилат натрия. Вместо пропанола можно применять вторичные и третичные спирты, а также фенолы.

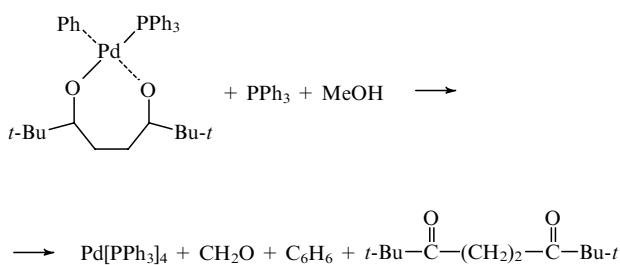
Восстановление $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ пропилатом натрия в пропаноле проводят при комнатной температуре в присутствии избытка фосфина.⁵¹ Позднее были изучены интермедиаты этой реакции,⁵² что позволило получить более ясную картину процесса. Реакция, по-видимому, протекает по двум параллельным направлениям



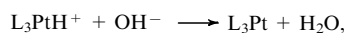
В случае направления (a) восстанавливающим агентом является фосфин, отдающий один или два электрона атому металла и, по-видимому, подвергающийся внутрисферной нуклеофильной атаке гидроксид-ионом. Для третичных спиртов это единственно возможный путь. Направление (b) объясняет образование продуктов окисления первичных и вторичных спиртов. Было показано, что вклад обоих направ-

лений примерно одинаков.⁵² При проведении реакции в бензоле был выделен интермедиат $M(PPh_3)_2(OPh)_2$, который был затем восстановлен в присутствии воды до $M(PPh_3)_4$ трифенилфосфином. Вероятно, на первой стадии этой реакции образуется гидроксокомплекс $M(PPh_3)_2(OH)_2$ (этот комплекс не обнаружен в реакции $M(PPh_3)_2(OC_6H_5)_2$ с водой). Было показано, что $Pt(PPh_3)_2(OH)_2$ получается из $Pt(PPh_3)_2Cl_2$ и пропилата натрия в бензоле в присутствии воды и его последующая реакция с PPh_3 приводит к образованию $Pt(PPh_3)_4$ и трифенилфосфинооксида.

Действие метанола на фенильные комплексы палладия в присутствии PPh_3 приводит к восстановительному разрыву связей $Pd-C$, сопровождающемуся образованием $Pd(PPh_3)_4$ и бензола. В данном случае метанол легко восстанавливает палладий, окисляясь до формальдегида.⁵³

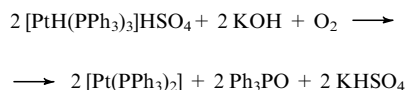


Такие гидриды, как $[PtH(PPh_3)_3]HSO_4$, могут быть восстановлены до $Pt(PPh_3)_3$ раствором KOH в этаноле.⁵⁴ По существу, восстановление соединения платины(II) в этой реакции происходит в результате депротонирования комплексного гидрида при реакции с основанием

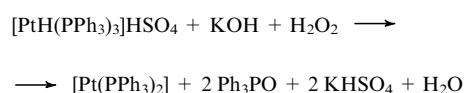


где в качестве «восстановителя» выступает координированный гидридный лиганд. Отсутствие в растворе избытка лиганда позволяет получать формально более координационно ненасыщенные соединения, содержащие всего два фосфиновых лиганда при центральном атоме вместо четырех.

Предприняты также попытки синтезировать координационно ненасыщенные комплексы типа ML_2 путем создания условий для одновременного восстановления металла и окисления избытка лиганда. В качестве окислителей PPh_3 до Ph_3PO можно использовать O_2 и H_2O_2 . Так, Уго и сотр.²⁴ сообщают о получении соединения $Pt(PPh_3)_2$ желтого цвета различными способами. Первый способ заключается в добавлении спиртового раствора KOH к спиртовому раствору $[PtH(PPh_3)_3]HSO_4$ и последующей обработке раствора кислотом

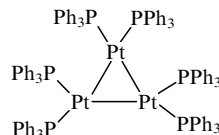


По второму способу стехиометрические количества H_2O_2 и KOH в спирте медленно добавляли к спиртовому раствору $[PtH(PPh_3)_3]HSO_4$

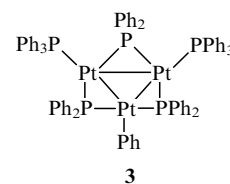
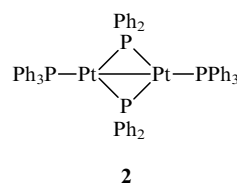


Полученное в результате этих реакций координационно ненасыщенное соединение было идентифицировано данными элементного анализа. Молекулярный вес его оказался ниже вычисленного для мономера $[Pt(PPh_3)_2]$.²⁴

Сообщается, что выделение чистого $[Pt(PPh_3)_2]$ весьма затруднено вследствие его нестабильности. Более стабильное соединение красного цвета образуется при кипячении $[Pt(PPh_3)_2]$ в бензоле в атмосфере аргона.⁵⁵ Результаты определения молекулярного веса указывают на существование комплекса $[Pt(PPh_3)_2]$ в форме тримера, для которого предложена структура.

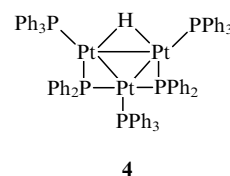


В 1966 г., когда была выполнена работа⁵⁵, еще не была известна способность триарилфосфинов подвергаться деструктивным превращениям в координационной сфере платиновых металлов. В начале 70-х годов появились работы,^{56–66} которые поставили под сомнение постулат о стабильности фосфинового лиганда как в условиях синтеза, так и в условиях дальнейших превращений фосфиновых комплексов платины и палладия. В связи с этим указанная выше структура была пересмотрена.⁶³ Было обнаружено,⁶³ что при нагревании $Pt(PPh_3)_4$ в C_6H_6 в атмосфере Ag образуется темно-красный раствор, из которого выделены и охарактеризованы методом РСА два кластерных комплекса $[Pt_2(PPh_3)_2(PPh_2)_2] \cdot C_6H_6$ (**2**) и $[Pt_3(PPh_3)_2(PPh_2)_3(Ph)] \cdot C_6H_6$ (**3**).



Согласно данным РСА, соединение **2** представляет собой биядерный комплекс с очень коротким расстоянием металл–металл ($Pt-Pt = 2.604 \text{ \AA}$), двумя мостиковыми лигандами PPh_2 и двумя концевыми лигандами PPh_3 . Скелет Pt_2P_2 — плоский. Соединение **3** построено в виде трехъядерного кластера с тремя $Pt-Pt$ связями и тремя мостиковыми PPh_2 -группами. Расстояния $Pt-Pt$ ($2.785 \text{ \AA}$) длиннее, чем в соединении **2**, но сравнимы с длинами связи в карбонилфосфиновых кластерах платины. Один из атомов платины координирован с двумя PPh_2 группами и с σ -связанной Ph группой. Это одно из первых соединений, где фенильный остаток, образовавшийся в результате разрыва связи $P-C$, остается связанным с металлом.⁶³

Близкий по строению комплекс платины $[Pt_3(PPh_3)_3(\mu-PPh_2)_2(\mu-H)]^+ BF_4^-$ (**4**)



был получен при УФ-облучении $Pt(PPh_3)_2C_2O_4$ в атмосфере водорода и последующем осаждении $NaBF_4$.⁶⁴ Скелет Pt_3P_2 существенно не плоский. Расстояние $Pt-Pt$ между атомами, связанными мостиковым атомом водорода ($2.638 \text{ \AA}$), заметно меньше двух других ($2.795 \text{ \AA}$). Наличие мостикового атома водорода было установлено по данным спектров ЯМР ^{31}P .

Моноядерные комплексы состава $[ML_2]$ все же удается получать в растворах в случае фосфиновых лигандов, содержащих «объемные», часто разветвленные, алифатические или

Таблица 1. Данные PCA комплексов $M[PR_3]_2$ и конические углы PR_3 лигандов

Соединение	M—P, Å	Угол P—M—P, град	Конический угол ^a PR_3 , град	Ссылки
$Pt[P(Bu-t)_3]_2$	2.249	180	182(2)	26
$Pt[P(Bu-t)_2Ph]_2$	2.25	177.0	170(2)	18
$Pt[PCy_3]_2$	2.23	160.5	179(10)	67
$Pd[PCy_3]_2$	2.26	158.4	179(10)	25
$Pd[P(Bu-t)_2Ph]_2$	2.28	175.7	170(2)	25

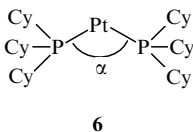
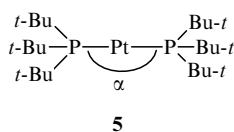
^a Значения конических углов взяты из работы ⁶⁹.

арилалифатические заместители при атоме фосфора ($L = PCy_3$,^{25,67} $P(Bu-t)_3$,²⁶ $P(Pr-i)_3$, $P(Bu-t)_2Ph$ ²⁷ и $P(Bu-t)_2Me$ ⁶⁸) путем замещения лигандов в комплексах $Pt(0)$ и $Pd(0)$.



$L = PR_3$, COD — 1,5-циклооктадиен

Несколько таких комплексов было охарактеризовано данными рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Оказалось, что угол $P-M-P$ в этих соединениях варьирует в пределах от значений, близких к 180° в случае $Pt[P(Bu-t)_3]_2$ (5),²⁶ до 160.5° в случае $Pt[PCy_3]_2$ (6).²⁵



Изогнутая структура фрагмента $P-M-P$ комплекса $Pt[PCy_3]_2$ не может быть результатом эффекта упаковки в кристаллической структуре, так как не обнаружено ни одного упаковочного расстояния $H...H$ короче $2.32 \text{ \AA}$.²⁵ Нельзя объяснить уменьшение угла α и электронными факторами, поскольку в рамки этой схемы не укладывается квазилинейная геометрия комплекса $Pt[P(Bu-t)_3]_2$. Хотя конический угол для лиганда $P(Bu-t)_3$ больше, чем для PCy_3 (табл. 1),⁶⁹ пространственное отталкивание *tert*-бутильных групп не может оказывать существенного влияния на геометрию комплекса, поскольку все расстояния между водородными атомами соседних групп больше, чем $5.0 \text{ \AA}$.²⁵

Для менее устойчивых двухкоординированных комплексов с трифенилфосфиновым лигандом известны стабильные аддукты с трихлорбораном $[Pt(PPh_3)_2] \cdot BCl_3$,⁷⁰ или тетрафторсиланом $[Pt(PPh_3)_2] \cdot SiF_4$.⁷¹

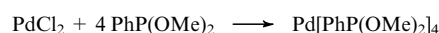
5. Восстановление алкилами металлов

Восстановление ацетилацетоната палладия(II) при действии $AlEt_3$ в присутствии PCy_3 приводит к образованию продукта, описанного как $Pd(PCy_3)_2$.⁷² Аналогично в присутствии этилена и различных фосфинов были получены комплексы $PdL_2(C_2H_4)$ ($L = PPh_3$, PCy_3 , $P(OC_6H_4Me-o)_3$).⁷³ Из гидридокомплексов, таких как *trans*- $Pt(PPh_3)_2HX$ ($X = Hal$), удается удалить HX при действии на них *n*-бутиллития. Этим методом был получен комплекс $Pt(PPh_3)_2$,⁵⁴ впервые синтезированный действием спиртовой щелочи на $[PtH(PPh_3)_3]HSO_4$.²⁴

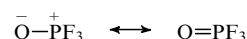
6. Восстановление фосфиновыми лигандами

Фосфиновые лиганды могут восстанавливать центральный атом металла при отсутствии галогенид-ионов или других прочно координирующихся лигандов, понижающих окислительно-восстановительный потенциал атома платиноида. Реакцию проводят обычно в среде этанола. Этот метод успешно был применен для синтеза PdL_4 ($L = PPh_3$, $P(Ph)_3$) при действии избытка лиганда на $Pd(NO_3)_2$ или свежесожаженный оксид палладия.³ При использовании в качестве исходных соединений галогенидов металлов к реакционной смеси для вытеснения галогенид-ионов добавляют амины. Таким образом был получен $Pd[P(OEt)_3]_4$.⁷⁴

Фосфитные лиганды способны восстанавливать галогениды палладия в отсутствие амина. Так были синтезированы комплексы $Pd[PhP(OR)_2]_4$ ($R = Me, Et$) из $PdCl_2$ и соответствующего фосфита.⁷⁵



Комплекс $Pd(PF_3)_4$ был получен при восстановлении $Pd(CO)_2Cl_2$ (см. ⁷⁶) или $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$ (см. ⁷⁷) с использованием PF_3 в качестве восстановителя при комнатной температуре. Способность PF_3 восстанавливать металлы платиновой группы, на первый взгляд, кажется неожиданной. Надо, однако, принять во внимание, что тенденция трехвалентного атома фосфора к образованию связей с кислородом, принадлежащих к числу самых прочных в неорганической химии, очень велика. Казалось бы, сильные электроотрицательные заместители — атомы фтора — должны понижать донорную способность атома P и его способность отдавать неподеленную пару электронов для связи с «синглетным» атомом кислорода. Однако действие этих заместителей приводит, по-видимому, к очень сильному снижению вакантных *d*-уровней атома фосфора, что выражается в повышенной электроноакцепторной способности атома фосфора в PF_3 . Вследствие этого π -связь $P-O$ в соответствующем (возможно, гипотетическом) оксиде F_3PO должна быть очень прочной. Другими словами, вклад ковалентной канонической структуры



в описание F_3PO должен быть весьма значителен.

Вследствие проявляющейся повышенной тенденции к акцептированию электронов PF_3 считается самым сильным π -акцептором в координационных соединениях и опережает цианид-ион, алкилизотиоцианид, оксид углерода и др. Известны многочисленные комплексы PF_3 с металлами в низких степенях окисления.⁷⁸ Таким образом, оба фактора — тенденция к образованию прочных комплексов с металлом в низкой степени окисления и энергия образующейся связи F_3PO — играют роль движущей силы, благодаря которой PF_3 оказывается способным выступать в качестве восстановителя по отношению к комплексам металлов платиновой группы.

Платиновые комплексы состава PtL_4 ($L = PF_3$, CF_3PF_2 , $(CF_3)_2PF$) были синтезированы при реакции хлорида платины(II) (см. ⁷⁹) или K_2PtCl_4 (см. ⁸⁰) с трифторидом фосфора.

Практически во всех описанных выше реакциях в качестве исходных использовали мооядерные соединения. Реакцию проводили в присутствии избытка фосфинового лиганда, получая координационно насыщенные мооядерные соединения типа ML_4 с нулевой степенью окисления металла. Подобные комплексы неоднократно применялись в качестве исходной формы катализатора в разнообразных каталитических реакциях (окисление, гидрирование, изомеризация и пр.) органических субстратов.⁸¹ Химия этих соединений позволяет полагать, что они будут нестабильны в условиях каталитической реакции и будут подвергаться частичному окислению, отщеплению и/или дегалогенированию фосфи-

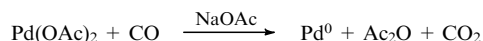
новых лигандов, чаще всего с образованием агрегированных частиц кластерной природы. Последние, по-видимому, в большинстве случаев и оказываются ответственными за катализ. В связи с этим в следующем разделе рассмотрены условия восстановления Pt(II) и Pd(II), приводящие к образованию кластеров платины и палладия в окислительных состояниях, отличных от нуля.

III. Синтез кластерных соединений платиновых металлов в состояниях окисления $0 < n < 2$

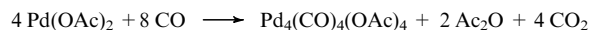
Полиядерные и кластерные соединения платиновых металлов в низких состояниях окисления образуются при использовании таких восстановителей как монооксид углерода, муравьиная кислота или водород, а в качестве исходных соединений — карбоксилатных би- или полиядерных комплексов Pt(II) или Pd(II). Как правило, реакцию проводят при низких соотношениях концентраций $L : M$, где L — стабилизирующий лиганд. В том случае, когда исходными являются галогенидные соединения, которые восстанавливаются указанными выше восстановителями в жестких условиях, используют амальгаму натрия.

1. Восстановление монооксидом углерода

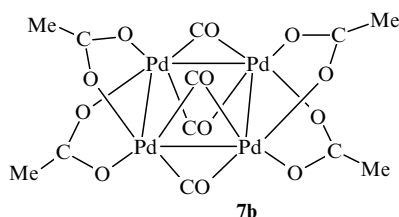
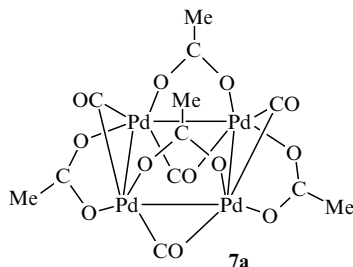
Обычно действие CO на растворы солей палладия(II) приводит к его восстановлению до металла. Так, в ледяной уксусной кислоте, содержащей ацетаты щелочных металлов, восстановление Pd(OAc)₂ монооксидом углерода приводит к образованию металлического палладия, уксусного ангидрида и CO₂.^{82, 83}



Однако в отсутствие ацетатов щелочных металлов из Pd(OAc)₂ и CO в ледяной уксусной кислоте был получен карбониллацетат палладия (КАП) состава Pd₄(CO)₄(OAc)₄ · 2AcOH.^{84, 88}

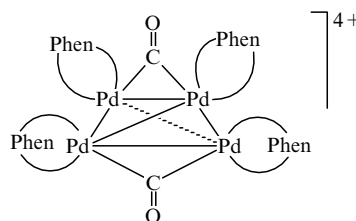


По данным рентгеноструктурного анализа,⁸⁵ кристаллы этого вещества состоят из четырехъядерных кластеров Pd₄(CO)₄(OAc)₄ (**7**) с прямоугольным металлоостовом (расстояния Pd—Pd равны 2.66 и 2.91 Å). Однако по данным EXAFS комплекс **7** существует в виде двух изомеров с квадратным металлоостовом **7a** (расстояние Pd—Pd равно 2.72 Å) и прямоугольным **7b**.⁸⁶ Авторы связывают их существование с наличием или отсутствием молекул кристаллизационной уксусной кислоты в комплексе **7**.



Аналогичные кластеры состава Pd₄(CO)₄(RCOO)₄ были получены при восстановлении монооксидом углерода пропионата и бензоата палладия(II) (R = Ph, Et), а также с помощью обмена карбоксилатных лигандов действием на КАП соответствующих карбоновых кислот (R = CF₃, CH₂Cl, Bu-*t*).^{87–90} Данные ИК-спектров для этих соединений позволяют сделать вывод, что все они имеют близкое строение. Тем не менее изучение их методом EXAFS позволило выявить заметные различия в геометрии металлоостова при не очень существенных изменениях в ацидолиганде.⁸⁶ Так, карбонилмонохлорацетатный комплекс (R = CH₂Cl) имеет, аналогично одному из изомеров КАП, квадратный металлоостов (расстояние Pd—Pd равно 2.70 Å). Металлоостов в карбонилтрифторацетатном комплексе (R = CF₃) имеет форму ромба со стороной 2.70 Å и диагоналями 3.75 и 4.08 Å. Для карбонилбензоата (R = Ph) и карбонилпivalата (R = Bu-*t*) наблюдающиеся расстояния Pd—Pd отвечают смеси изомеров с металлоостовом в виде квадрата и прямоугольника.⁸⁶ Причины такой чувствительности геометрии металлоостова к лигандному окружению требуют анализа не только стерических, но и электронных факторов.

В отличие от замещения ацидолигандов, обмен карбонильных групп на другие нейтральные лиганды и, что более важно, вытеснение ацидолигандов из внутренней координационной сферы палладия приводит к значительным изменениям кластерного металлоостова. Так, при взаимодействии КАП с фенантролином, взятыми в отношении [Pd]:[Phen] = 1:1, в среде AcOH образуется комплекс состава Pd₄Phen₄(CO)₂(OAc)₄ с металлоостовом, близким к тетраэдрическому.⁸⁸

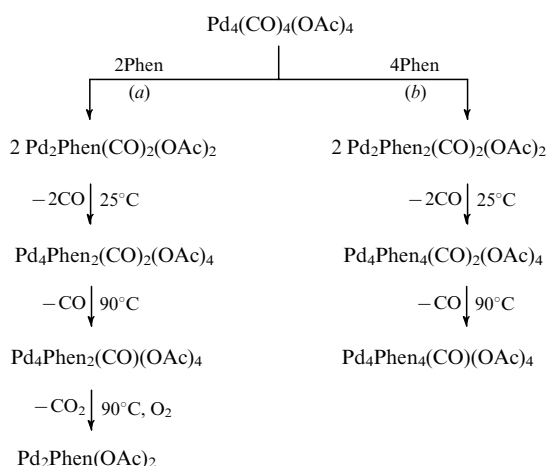


Этот комплекс образуется также при восстановлении Pd(OAc)₂ монооксидом углерода в присутствии Phen. Согласно PCA, кристаллы комплекса содержат в качестве основной структурной единицы почти тетраэдрический кластерный катион [Pd₄Phen₄(CO)₂]⁴⁺. При образовании этого комплекса из КАП все расстояния металл—металл существенно изменяются: связи Pd—Pd во фрагментах Pd(μ-CO)Pd удлиняются до 2.890 Å (в КАП это расстояние равно 2.663 Å) и становятся длиннее, чем безлигандные связи Pd—Pd (2.718 Å). Такое соотношение длин связей могло бы найти объяснение в том, что в тетраэдре каждая связь Pd(μ-CO)Pd по своему расположению в пространстве фактически является мостиковой по отношению к противолежащей безлигандной связи Pd—Pd. Ацетатные группы не координированы атомами Pd, как в КАП, а находятся во внешней сфере в виде анионов AcO[–].⁸⁸

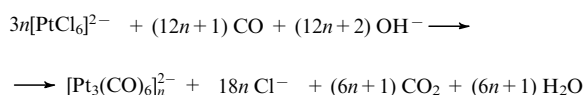
Замещение групп CO на нейтральные лиганды типа Phen или Diру легко протекает также при взаимодействии КАП со свободными лигандами, взятыми в весьма низких концентрациях ([L]_Σ: [Pd]_Σ ≤ 1:1). Образующиеся при этом весьма лабильные комплексы (схема 2) были охарактеризованы на основании косвенных данных о стехиометрии реакции, но не были выделены в индивидуальной форме.^{91, 92}

В работах^{91–93} было показано, что полное удаление координированных молекул CO требует нагревания в атмосфере кислорода выше 90°C, причем образующиеся полиядерные комплексы палладия проявляют каталитическую активность в окислении CO, окислительном ацетоксилировании олефинов и алкиларенов (схема 2).

Схема 2



Сочетание действия CO, как стабилизирующего лиганда, и таких восстановителей, как щелочные металлы или их гидроксиды, Fe(CO)₅ или кобальтоцен на такие соединения платины, как Na₂PtCl₆, H₂PtCl₆·xH₂O, Na₂PtCl₄, Pt(CO)₂Cl₂, позволило получить серию дианионов общей формулы [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n = 1 ÷ 6, 10).⁹⁴



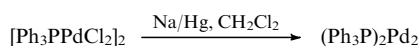
Структура ряда карбониллов платины [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n = 2, 3, 5) в виде солей с тетрафенилфосфонием была определена методом РСА.⁹⁵ Треугольники Pt₃ связаны тремя мостиковыми карбонильными лигандами и расположены друг над другом, образуя слоистую структуру. Расстояния Pt—Pt в треугольном фрагменте Pt₃ составляют 2.66 Å, а между слоями достигают 3.01–3.04 Å. Слои повернуты друг относительно друга на углы от 8.1 до 28.6°, что нарушает регулярную призматическую упаковку атомов платины.⁹⁵ Эта геометрическая разупорядоченность, по-видимому, является результатом увеличения расстояний между CO лигандами.

В поисках каталитически активных комплексов и, что важнее — селективных в реакциях гидрирования, были исследованы фосфиновые и фенантролиновые комплексы палладия, которые образуются при взаимодействии Pd(OAc)₂ с различными восстановителями в присутствии указанных лигандов.^{96–98}

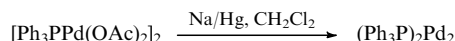
2. Восстановление комплексов [Ph₃PMX₂]₂ (M = Pd, Pt) амальгамой натрия

Использование амальгамы натрия в качестве восстановителя галогенидных комплексов палладия и платины обусловлено тем, что они восстанавливаются водородом лишь в очень жестких условиях.⁹⁹

Взаимодействие биядерного хлоридного комплекса [Ph₃PPdCl₂]₂ с амальгамой натрия в CH₂Cl₂ при 20°C приводит к образованию растворов, из которых выделено соединение, описанное как биядерный комплекс палладия(0) — (Ph₃P)₂Pd₂.¹⁰⁰

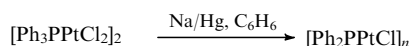


Аналогичное соединение получают и при использовании в качестве исходного карбоксилатного комплекса [Ph₃PPd(OAc)₂]₂.¹⁰⁰



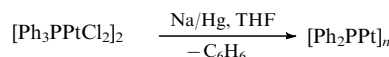
Опыты по синтезу этого соединения плохо воспроизводятся, что может быть связано с особенностями очистки растворителя.

Восстановление [Ph₃PPtCl₂]₂ амальгамой натрия в бензоле при 20°C приводит к разрыву связи P—Ph координированного лиганда PPh₃ и образованию фосфидного комплекса, который по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии представляет собой [Ph₂PPtCl]_n.¹⁰¹



Молекулярная масса этого соединения отвечает полимеру с n = 16, возможно, атомы Pt связаны с фосфидными и хлоридными мостиками.

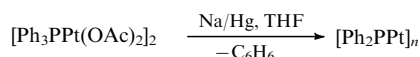
В среде ТГФ реакция хлоридного комплекса Pt(II) с амальгамой натрия проходит глубже и заканчивается образованием комплекса [Ph₂PPt]_n, где n = 6. По данным элементного анализа соединения не содержит хлора, а в его ИК- и ПМР-спектрах присутствуют только сигналы фосфидных групп.¹⁰¹



В реакционной смеси методом газожидкостной хроматографии найден 1 моль C₆H₆ на 1 г-атом Pt введенного в реакцию комплекса. Как показали измерения электропроводности растворов в диметилформамиде, соединения [Ph₂PPtCl]_n и [Ph₂PPt]_n являются нейтральными.

Комплекс [Ph₂PPtCl]_n не реагирует с водородом в мягких условиях, но после замены Cl[–] на AcO[–] (при действии AgOAc) восстанавливается водородом. В продуктах реакции обнаружен бензол.

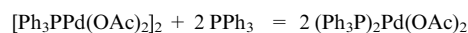
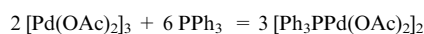
Ацетатный комплекс платины [Ph₃PPt(OAc)₂]₂ также восстанавливается амальгамой натрия с образованием фосфидного комплекса Pt и бензола.¹⁰¹



3. Восстановление водородом карбоксилатных комплексов Pt(II) и Pd(II), содержащих фосфиновые лиганды

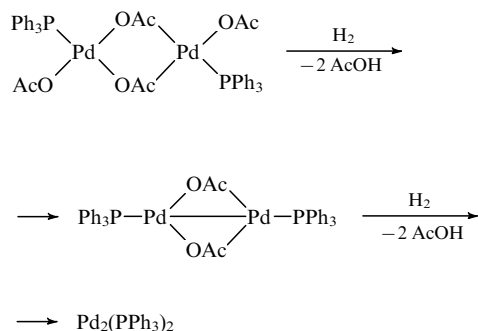
В связи с изучением реакций гомогенного гидрирования олефинов в системах, содержащих карбоксилат палладия и PR₃, восстановление палладия под действием молекулярного водорода изучено наиболее подробно. Анализ литературных данных показывает, что как направление реакции, так и природа образующихся соединений сильно зависят и от характера ацидолиганда, координированного с атомом металла, и от условий проведения реакции.^{100, 102}

Действие фосфинового лиганда на тример ацетата палладия [Pd(OAc)₂]₃ приводит прежде всего к разрушению ацетатных мостиков. В зависимости от соотношения металл : лиганд могут протекать следующие реакции:¹⁰³



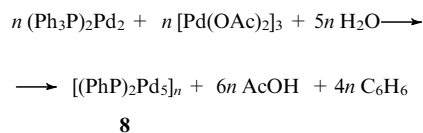
При отношении [PPh₃] : [Pd(II)] = 1 в растворах ДМФА и CH₂Cl₂ существуют преимущественно биядерные комплексы палладия(II),¹⁰⁴ которые фактически и вступают в реакцию с водородом в этой системе.

Взаимодействие молекулярного водорода с $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ приводит к образованию комплексов $\text{Pd}(\text{I})$ и $\text{Pd}(0)$.^{41, 100}



По-видимому, наличие бидентатно-координированных мостиковых лигандов в исходном соединении создает благоприятные условия для возникновения связи металл — металл при восстановлении.

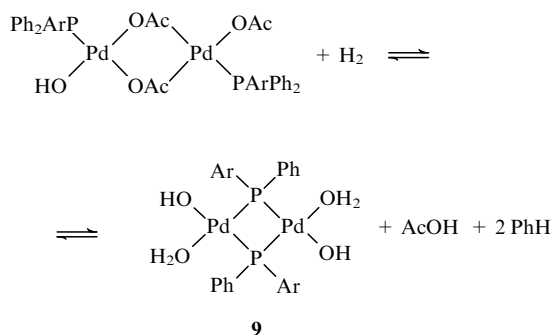
Конечный продукт этой реакции — предположительно бис(трифенилфосфин)дипалладий — обратимо присоединяет молекулярный водород, но не способен катализировать реакции гидрирования. Каталитическую активность растворов этого комплекса приобретают только после контакта с газом, содержащим кроме H_2 хотя бы следы кислорода. При совместном присутствии кислорода и водорода образуется пероксид водорода, который окисляет часть этого комплекса, давая оксид фосфина и ацетат палладия(II). Последний реагирует с H_2 и не вступившим в реакцию окисления $\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$, превращаясь в кластер **8**.



В работах^{96, 105–112} подробно изучены кинетика и механизм гидрирования различных органических субстратов в присутствии описанных выше комплексов.

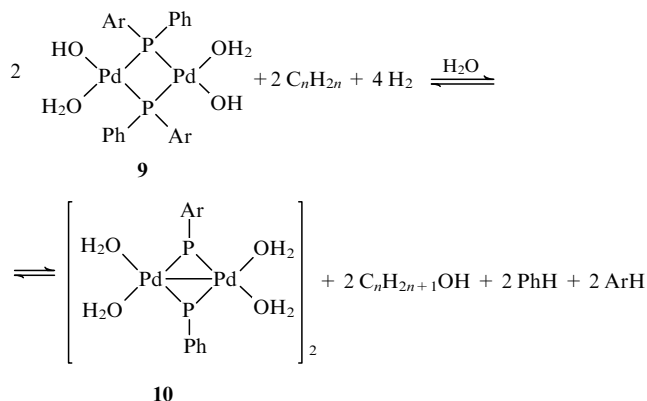
Использование триарилфосфинового лиганда (L), содержащего в бензольном ядре лиофильную группировку SO_3Na , позволило синтезировать указанным выше способом фосфиновые комплексы типа (LPd_2X_2) (X — кислородсодержащий ацидолиганд). Эти соединения растворимы в воде и могут быть использованы для гидрирования непредельных соединений в водном растворе при 1 атм и 20°C.^{97, 113–115}

В водных растворах комплекс $\text{Pd}(\text{II})$ с фосфином, содержащим лиофильную группу SO_3Na , реагирует с водородом, давая комплекс с фосфидным лигандом **9**.



где $\text{Ar} = m\text{-NaO}_3\text{SC}_6\text{H}_4$

Комплекс **9** в воде инертен по отношению к молекулярному водороду, вероятно, вследствие влияния сильных донорных лигандов — фосфидных групп, понижающих эффективный положительный заряд атома палладия. Однако после добавления ненасыщенного углеводорода (пропаргильного или аллилового спирта и т.п.) начинается поглощение водорода, обязанное восстановлению комплекса. Одновременно наблюдается стехиометрическое (по отношению к поглотившемуся водороду) образование спирта.^{113, 116}

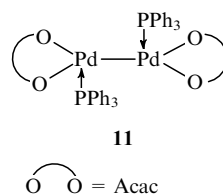


Кластер **10** в атмосфере аргона при 293 К катализирует гидратацию аллилового спирта в пропиленгликоль-1,2 и пропилен в пропан-2-ол.¹¹⁵

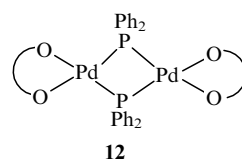
Кластеры **8–10** были получены в виде рентгеноаморфных порошков, и выводы об их строении базируются на данных элементного состава, ИК- и ПМР-спектров, а также стехиометрии реакций с их участием.

В системе $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + \text{PPh}_3$ наблюдается образование комплекса $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{PPh}_3$. Поэтому при исследовании взаимодействия $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ с H_2 в присутствии PPh_3 фактически изучалось восстановление водородом уже сформировавшегося комплекса.^{98, 117, 118} В отличие от ацетатного комплекса $\text{Pd}(\text{II})$, восстановление $\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{Acac})_2$ водородом приводит к образованию кластера $[(\text{Pd}_3\text{P})_8 \cdot \text{PPh}_3]_n$.¹²² В обоих случаях фосфидные комплексы палладия рассматриваются как промежуточные соединения, а основные продукты реакции получаются в результате глубокого дефенилирования трифенилфосфиновых лигандов.

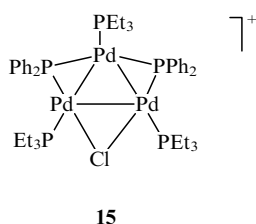
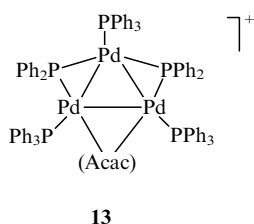
На первом этапе реакции $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ с H_2 методами ИК- и ЯМР-спектроскопии было зафиксировано образование нестабильного интермедиата, для которого предложена формула **11**.¹¹⁷



Дальнейшая обработка водородом приводит к появлению бензола и образованию стабильного, выделенного в твердом виде промежуточного комплекса $[\text{Ph}_2\text{PPdAcac}]_2$, в котором, как полагают, атомы Pd связаны двумя мостиковыми дифенилфосфидными группами



После полного прекращения поглощения водорода в растворе обнаружены комплекс **12**, а также трехъядерный кластер $[\text{Pd}_3(\text{PPh}_3)_3(\text{PPh}_2)_2\text{Acac}]^+ \text{Acac}^-$ (**13**). Строение комплексов **12** и **13** предложено на основании данных спектров ЯМР ^{31}P . При выводах о строении комплекса **13** авторы руководствовались известными данными о структуре трехъядерного комплекса палладия с дифенилфосфидными лигандами $[\text{Pd}_3(\text{PPh}_3)_3(\text{PPh}_2)_2\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ (**14**) (см.¹¹⁹), содержащего ионы хлора вместо ацетилацетонатных групп. Впервые комплекс **14** был выделен наряду с *trans*- $\text{Pd}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ при попытках получения $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ из $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ с использованием PdCl_2 как акцептора PPh_3 .⁵⁸ Позднее был синтезирован ряд аналогов этого соединения $[\text{Pd}_3(\text{PPh}_2)_2(\text{PR}_3)_3\text{X}]^+ \text{BF}_4^-$ ($\text{R} = \text{Ph, Et; X} = \text{Cl, Br, SCF}_3$), и методом PCA определена структура кластера $[\text{Pd}_3(\text{PPh}_2)_2(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}]^+ \text{BF}_4^-$ (**15**).¹¹⁹



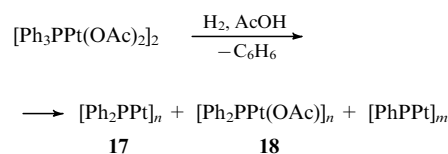
Основу структуры этого комплекса составляет треугольник из атомов палладия. Скелет Pd_3P_2 практически плоский. Длины связей $\text{Pd}-\text{Pd}$ (2.89, 2.93, 2.93 Å) очень близки и свидетельствуют о существенном взаимодействии металл—металл. Треугольный фрагмент Pd_3 является практически равносторонним, в отличие от наблюдаемого в кластере $[\text{Pt}_3(\text{PPh}_2)_3(\text{PPh}_3)_3\text{Ph}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, где атомы металла имеют ту же самую формальную степень окисления (4/3), как и в кластере **15**, но одно расстояние $\text{Pt}-\text{Pt}$ длиннее, чем два других.⁶³

В реакции $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ с H_2 в присутствии PPh_3 , кроме бензола и комплексов **12** и **13** образуется небольшое количество продукта, содержащего в качестве лиганда атомы Р или группы RPh , возникшие в результате удаления фенильных групп от атома фосфора трифенилфосфина. Это соединение оказалось активным катализатором реакций гидрирования, карбонилирования и арилирования.⁹⁸

С целью увеличения выхода каталитически активного вещества было изучено восстановление $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ в присутствии PPh_3 при отношении $\text{Pd}:\text{P} = 0.7 \div 5.0$. Наиболее активным в катализе гидрирования фенилацетилена оказалось вещество, полученное при отношении $\text{Pd}:\text{P} = 4$, имеющее состав $\text{Pd}_8\text{P}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (**16**) (см.¹¹⁸).

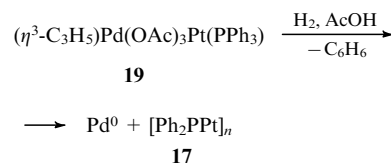
Согласно данным ЯМР ^{31}P , комплекс **16** содержит атомы фосфора, как элемента включения и трифенилфосфиновые лиганды. По данным малоуглового рассеяния размер частиц ~ 30 Å. Данные EXAFS комплекса **16** были интерпретированы в рамках кластерной модели, построенной из совокупности трехгранных призм Pd_6 с ребром 2.54 Å и высотой 3.14 Å, в центре которых располагаются атомы фосфора. Кроме того, около 11% исходного PPh_3 не подвергается дефенилированию и координируется с образовавшимся фосфидом палладия Pd_3P . На основании полученных данных комплексу **16** приписана структура $[(\text{Pd}_3\text{P})_8 \cdot \text{PPh}_3]_n$.^{102, 118}

В отличие от хлоридных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$, которые восстанавливаются водородом лишь в очень жестких условиях,⁹⁹ ацетатные комплексы $\text{Pt}(\text{II})$, также как и комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ легко восстанавливаются водородом. Действие водорода на комплекс $[\text{Ph}_3\text{PPt}(\text{OAc})_2]_2$ (20°C, 1 атм H_2) в среде AcOH приводит к образованию соединений $[\text{Ph}_2\text{PPt}]_n$ (**17**) (выход 85% по Pt), $[\text{Ph}_2\text{PPt}(\text{OAc})]_n$ (**18**) (выход 5% по Pt) и смеси продуктов глубокого дефенилирования трифенилфосфина общей формулы $[\text{PhPPt}]_n$ (выход 5% по Pt).¹⁰¹

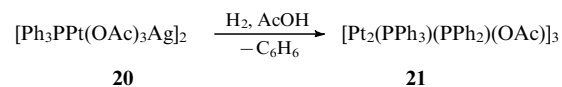


Реакция сопровождается образованием бензола, что свидетельствует о расщеплении связи $\text{P}-\text{C}$ координированного трифенилфосфина в условиях реакции с H_2 . Кроме того, основная масса выделенных соединений содержит группы PPh_2 , и даже продукт неполного восстановления ацетатных групп $[\text{Ph}_2\text{PPt}(\text{OAc})]_n$ содержит не трифенилфосфин, а дифенилфосфидные группы. Таким образом, в отличие от палладия, где в аналогичных условиях образуется комплекс $[\text{Ph}_3\text{PPd}]_2$,¹⁰⁴ при восстановлении комплекса $[\text{Ph}_3\text{PPt}(\text{OAc})_2]_2$ водородом процесс дефенилирования трифенилфосфина, по-видимому, идет параллельно гидрогенолизу связей $\text{Pt}-\text{OAc}$ ацетатных групп, и синтезировать в этих условиях комплекс $[\text{Ph}_3\text{PPt}]_n$ не представляется возможным.

Ожидалось,¹⁰¹ что при восстановлении $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{OAc})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)$ (**19**) водородом в среде AcOH возможно образование гетероядерных фосфидных комплексов Pt и Pd . Однако практически одновременно с гетероядерным комплексом при контакте комплекса **19** с H_2 образуется металлический палладий, а затем медленно восстанавливается $\text{Pt}(\text{II})$ с образованием бензола и комплекса платины. Последний комплекс по данным ИК-спектров и элементного анализа аналогичен $[\text{Ph}_2\text{PPt}]_n$, полученному при восстановлении $[\text{Ph}_3\text{PPt}(\text{OAc})_2]_2$ водородом.¹⁰¹

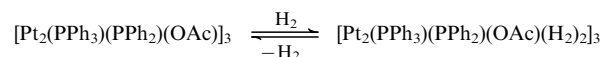


Восстановление $[\text{Ph}_3\text{PPt}(\text{OAc})_3\text{Ag}]_2$ (**20**) водородом в среде AcOH также приводит к частичному дефенилированию трифенилфосфиновых лигандов. Из двух молекул **20** при восстановлении образуется 1–2 молекулы бензола. Серебро количественно восстанавливается до металла. По данным элементного анализа и определения молекулярного веса основным продуктом реакции является комплекс $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)(\text{OAc})]_3$ (**21**). По данным просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) частицы имеют размер ~ 5 Å, что можно соотнести с размером частицы, содержащей группировку Pt_6 .¹⁰¹



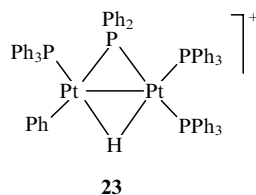
Ацетатные группы комплекса **21** проявляются в ИК-спектре при 1580 и 1440 cm^{-1} , а в спектре ПМР при 2.09 м.д. (гидридные сигналы не наблюдаются). В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается наложение сложных мультиплетных сигналов в области 58–17 м.д., которые можно отнести и к PPh_2P -, и к PPh_3P -группам.

Комплекс **21** обратимо поглощает водород в растворах AcOH (1 моль H_2 на 1 г-атом Pt). Циклы вакуумирования, напуска Ag и последующего поглощения водорода можно повторять несколько раз.



Обратимое поглощение водорода характерно не только для данного комплекса. Так, при восстановлении $[\text{Ph}_3\text{PPt}(\text{OAc})_2]_2$ и $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{OAc})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)$ водорода поглощается больше (2 моля и 1.5 моля на 1 г-атом металла соответственно), чем это необходимо для стехиометрической реакции восстановления. Сверхстехиометрическое количество водорода поглощается в этих случаях также обратимо. Подобные результаты наблюдались ранее в случае комплекса палладия $\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$.¹⁰⁰ Сигнал от координированного водорода в спектрах ПМР во всех случаях не был зарегистрирован, что, по-видимому, объясняется невысокой устойчивостью комплексов и очень большой шириной сигнала, характерной для комплексов с молекулярным водородом.¹²⁰

При действии водорода на смесь $\text{Pt}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$, $[\text{trans-PtPh}(\text{MeCOMe})(\text{PPh}_3)_2]^+$ и PPh_3 также наблюдалось образование фосфидного комплекса платины **23**.⁶⁶

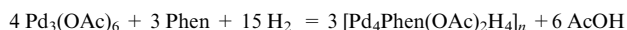


Вопрос о происхождении фенильной группы, связанной с атомом Pt, был решен при замене исходного катиона на $[\text{trans-Pt}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{MeCOMe})(\text{PPh}_3)_2]^+$. Так как катион **23** и в этом случае наблюдался среди продуктов реакции, то очевидно, что фенильная группа образовалась при разрыве связи P—C в лиганде PPh_3 .

4. Восстановление $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ водородом в присутствии фенантролина и дипиридила

В работах^{121–123} были изучены продукты восстановления $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ водородом в уксусной кислоте, содержащей Phen или Dipy. Полученные некристаллические вещества способны катализировать окисление олефинов, спиртов и других органических субстратов.

Продукт восстановления ацетата $\text{Pd}(\text{II})$ водородом в растворе AcOH , содержащем 0.5 моля Phen на 1 г-атом палладия, имеет состав $\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ (**24**).



24

Гидридная природа комплекса **24** была подтверждена данными спектров ПМР. В широкополосном спектре (частотный диапазон 250 кГц) найдена широкая полоса с максимумом в области значений $\delta = -30 \div -50$ м.д. (ширина 5 кГц).¹³⁰ Значительное уширение гидридного сигнала было 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.

Исследование этого вещества методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что его частицы содержат металлическое ядро близкое к сферической форме диаметром 20 ± 5 Å.¹²⁴ Из данных EXAFS получена кривая радиального распределения атомов (РРА), на которой имеется один максимум, отвечающий межатомному расстоянию Pd—N (2.1 ± 0.1 Å), и единственный пик, соответствующий короткому расстоянию Pd—Pd (2.62 ± 0.05 Å).

Найденные из данных ТЕМ размеры металлоостова молекулы гидридокомплекса привели авторов к оценке числа «n» в формуле $[\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OAc})_2\text{H}_4]_n$, которое оказалось

равным ~ 100 в предположении, что упаковочная плотность атомов Pd в ядре этого кластера такая же, как в решетке металлического палладия.

Химические свойства гидридокомплекса указывают на его высокую реакционную способность.^{125, 126} Действие различных электрофильных реагентов на полиядерный гидридокомплекс приводит, как правило, к неустойчивым продуктам, распадающимся на моно- или олигоядерные комплексы палладия. В отличие от этого, в реакции с O_2 образуются кластеры, в которых сохраняется массивный металлический скелет. Эти кластеры оказались эффективными катализаторами ряда окислительных реакций.^{127, 128}

5. Гигантские кластеры палладия

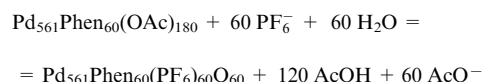
При реакции с кислородом полиядерный гидридокомплекс **24** теряет входящие в его состав гидридные атомы, которые связываются в H_2O . Небольшая часть атомов Pd окисляется при этом в комплексы $\text{Pd}(2+)$, а основная масса превращается в соединение кластерного характера, которому соответствует простейшая формула $\text{Pd}_9\text{Phen}(\text{OAc})_3$ (**25**). Комплекс **25** устойчив на воздухе и растворим, как и гидридокомплекс **24**, в воде и полярных органических растворителях.¹²⁷

Величина молекулярной массы комплекса **25**, равная $(1.0 \pm 0.05) \cdot 10^5$, была оценена по данным определения скорости седиментации в водном растворе в условиях ультрацентрифугирования. Столь большой размер частиц потребовал применения для идентификации этих соединений комплекса аналитических методов. Более определенные сведения о размерах молекул **25** получены с помощью методов рентгеновского малоуглового рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции.^{128–130}

На электронных микрофотографиях металлоостов молекул **25** наблюдается в виде почти правильных сферических частиц, диаметром 26.0 ± 3.5 Å, с мономодальным распределением по размерам. Упаковка атомов Pd в кластере **25** определена с помощью спектров EXAFS.^{128, 129} Найденный набор межатомных расстояний Pd—Pd (2.60 ± 0.04 , 3.1 ± 0.1 , 3.7 ± 0.1 , 4.1 ± 0.1) лучше всего согласуется с моделью икосаэдрической упаковки атомов Pd в металлоостове кластера **25**. С учетом химического состава для кластера **25** предложена идеализированная формула $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$. Эта формула, по-видимому, соответствует некоему среднему размеру и составу кластера, а не определенным фиксированным значениям размера и химического состава, т.е. существует распределение частиц кластера **25** вокруг средней величины $d = \sim 25$ Å и идеализованного состава $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$.

В этой структуре 60 лигандов Phen бидентатно координированы атомами Pd на вершинах и ребрах икосаэдра. Полный формальный заряд металлического ядра вместе с электронейтральными лигандами Phen равен $180+$ и балансируется 180 анионными лигандами OAc^- , которые располагаются во внешней сфере кластерного катиона **25** (рис. 1). Аналогичное внешнесферное расположение ацетатных анионов было обнаружено с помощью PCA в четырехядерном кластере $[\text{Pd}_4\text{Phen}_4(\text{CO})_2](\text{OAc})_4$.¹³¹

Кластер **25** может быть осажден из водного раствора добавлением таких солей, как NaX или KX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4, \text{HSO}_4, \text{PF}_6, \text{AsF}_6$), что сопровождается замещением анионов OAc^- на X^- . При обработке **25** солью KPF_6 получен близкий по составу и строению гигантский кластер с идеализированной формулой $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}\text{O}_{60}(\text{PF}_6)_{60}$ (**26**).¹³⁰



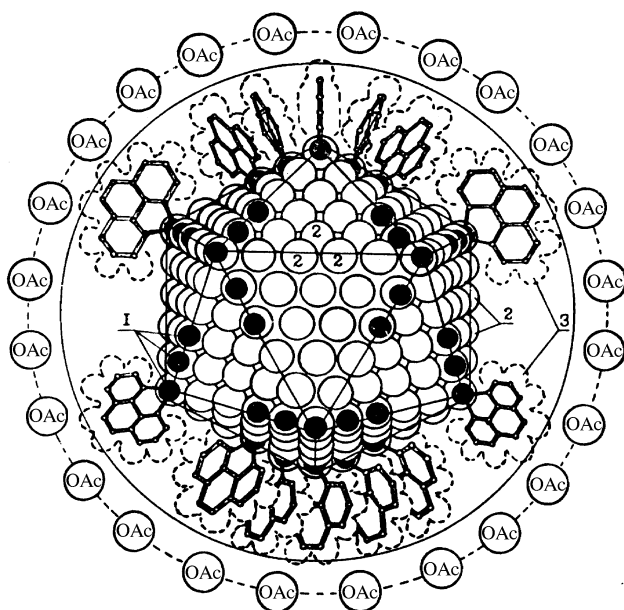


Рис. 1. Идеализированная модель кластера 25. 1 — атомы Pd, координированные с PPh₃-лигандами; 2 — атомы Pd, доступные для координации аниона AcO[−], молекул субстрата или растворителя; 3 — ван-дер-ваальсовый объем координированных молекул PPh₃

На основании данных EXAFS был сделан вывод, что металлоостов кластера 26 имеет не икосаэдрическую, а кубооктаэдрическую упаковку атомов металла.

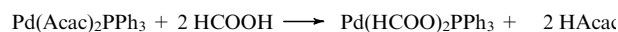
Полученные гигантские кластеры служат мостиком между обычными молекулярными кластерами и коллоидными металлами, и их гомогенные растворы являются моделью коллоидных растворов металлов. Размер металлоостова гигантских кластеров заметно превышает размер больших молекулярных кластеров, таких как Pd₃₈(CO)₂₈(PEt₃)₁₂ (см.¹³²) и Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ (см.¹³³), 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 несвязанных металлополиэдров с некоторым распределением по размеру и химическому составу.

Кластеры 25 и 26 проявили себя в качестве катализаторов ряда реакций. В присутствии уксусной кислоты в растворах этих кластеров протекает окислительное ацетоксилирование этилена в винилацетат, пропилена в аллилацетат и толуола в бензилацетат.¹³⁰ Они эффективно катализируют окисление молекулярным кислородом первичных спиртов в сложные эфиры и вторичных спиртов в кетоны.¹³⁴

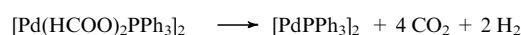
6. Восстановление карбоксилатных комплексов Pt(II) и Pd(II) муравьиной кислотой

Как было описано выше, восстановление [Ph₃PPd(OAc)₂]₂ или Ph₃PPd(Asac)₂ молекулярным водородом приводит к конечным продуктам [Pd₅(PPh)₂]_n и [(Pd₃P)₈·PPh₃]_n соответственно,¹⁰⁰ которые образуются в результате глубокого дефенилирования трифенилфосфиновых лигандов. В обоих случаях фосфидные комплексы палладия рассматриваются как промежуточные соединения. Можно было полагать, что при восстановлении карбоксилатов палладия муравьиной кислотой удастся получить фосфидные комплексы палладия.

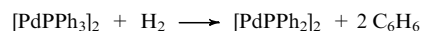
Действительно, изучение взаимодействия Pd(Asac)₂PPh₃ с муравьиной кислотой в атмосфере инертного газа или водорода показало, что восстановление исходного комплекса гораздо быстрее происходит под действием муравьиной кислоты, чем под действием водорода, который в этих условиях не оказывает влияния на ход реакции и состав продуктов.^{98, 117, 135} На первом этапе все ацетилацетонатные лиганды замещаются на формиатные.



Анализ газовой фазы показал наличие CO₂ и H₂, что характерно для каталитического разложения HCOOH.¹³⁶ По мнению авторов работ^{98, 117, 137, 138}, при восстановлении Pd(HCOO)₂PPh₃ также должен образовываться димерный комплекс [PdPPh₃]₂, аналогично тому, как это происходит при восстановлении [(Ph₃P)₂Pd(OAc)₂]₂ водородом.^{41, 100}



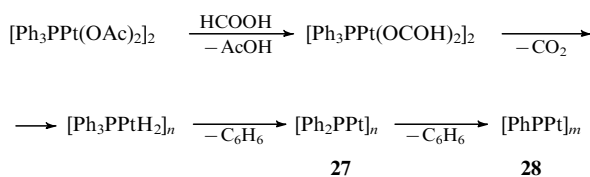
Однако комплекс [PdPPh₃]₂ не удалось зафиксировать. По-видимому, он нестабилен в условиях реакции и взаимодействует с образующимся водородом по схеме



Конечным продуктом восстановления является комплекс, которому по данным элементного анализа, УФ- и ИК-спектров приписана формула [Pd₄(PPh₃)₂(PPh₂)₂]_n (см.¹¹⁷), в котором только половина PPh₃-лигандов подверглась дефенилированию. Полученный комплекс проявляет высокую активность в арилировании стирола иодобензолом, но неактивен в гидрировании и олигомеризации фенил-ацетилена.¹¹⁷

Взаимодействие [Ph₃PPt(OAc)₂]₂ с HCOOH также начинается с замены всех ацетатных лигандов на формиатные (по данным ГЖХ). Далее после индукционного периода происходит восстановление комплекса Pt(II) с образованием бензола и CO₂. Основной продукт реакции по данным элементного анализа и ИК-спектров соответствует составу [Ph₂PPt]_n (27). Кроме того, образуется небольшое количество (~5%) продукта более глубокого дефенилирования [PhPPt]_n (28) (схема 3).^{101, 102}

Схема 3

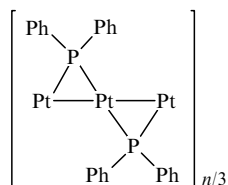


Молекулярный вес комплекса 27 в C₆H₆ отвечает 10 фрагментам [Ph₂PPt], т.е. n = 10. По данным исследования комплексов 27 и 28 методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения размер их частиц не превышает 6 Å, что соответствует малым кластерам и не противоречит данным определения молекулярного веса.¹⁰¹

В спектрах ЯМР ³¹P наблюдается очень широкий сигнал (50 мГц), связанный, видимо, с наличием быстрого обмена в системе. При этом понижение температуры до −90°C в толуоле или до температуры стеклования (−60°C) в ДМФА не позволяет достичь условий медленного обмена. Аналогичный характер спектров ЯМР ³¹P наблюдался для всех фосфидных комплексов платины.

По данным спектров EXAFS единственное кратчайшее расстояние Pt—Pt в комплексе 27 составляет 2.53 Å, а следующее за ним несвязывающее расстояние равно 3.01 Å;

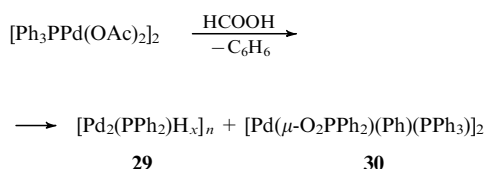
также только один максимум соответствует расстоянию Pt—P (2.22 Å). Приняв во внимание то, что отношение Pt : P, исходя из состава комплекса **27**, равно 1 : 1, а по спектрам EXAFS интенсивность пика Pt—P существенно превышает интенсивность пика Pt—Pt, авторы предположили, что комплекс **27** представляет собой линейный цепочечный полимер, в котором атомы Pt связаны взаимодействием металл—металл и мостиковыми фосфидо-группами. Кроме того, авторы не исключают возможности существования пятикоординированных атомов P в этой структуре.



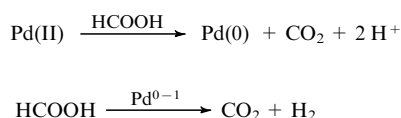
По-видимому, зафиксированное дальнейшее расстояние Pt—Pt объясняется тем, что цепочечная структура является не линейной, а изогнутой. Изогнутый характер цепочки можно объяснить эффектами упаковки молекул в твердой фазе (для образцов были сняты спектры EXAFS). Однако данные спектров EXAFS для раствора комплекса **27** практически совпадают со спектрами твердых образцов.

Распределение по размерам и форма частиц комплекса **27** были исследованы с использованием метода рентгеновского малоуглового рассеяния (SAXS). По данным SAXS частицы комплекса **27** имеют близкую к сферической форму с диаметром 15.2 ± 0.5 Å.

Действие муравьиной кислоты на ацетатный комплекс палладия $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$, в отличие от платины, приводит к образованию в качестве основного продукта реакции (60–70% в расчете на Pd) полигидридного комплекса $[\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{H}_x]_n$ (**29**). Кроме того, с выходом 8–10% в расчете на Pd получен комплекс $[\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]_2$ (**30**). По данным ГЖХ в результате реакции образуются также уксусная кислота (2 моля на 1 моль Pd) и бензол (0.9 моля на 1 моль PPh_3).¹³⁷



Динамика изменения объема газовой фазы системы соответствует автокаталитическому характеру реакции, причем объем газа более чем в 2.5 раза превышает расчетное значение. По данным ГЖХ выделяющийся газ представляет собой смесь CO_2 и H_2 в отношении $\sim 1 : 1$. Монооксид углерода не обнаружен даже в следовых количествах. Наличие в газовой смеси водорода и объем выделившегося газа указывают на то, что наряду с процессом восстановления комплекса Pd(II) под действием этих комплексов палладия протекает разложение муравьиной кислоты.

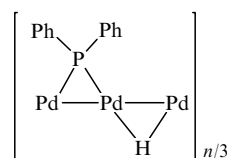


Не исключено также, что образующийся при разложении муравьиной кислоты водород расходуется на восстановление исходного Pd(II).

В ИК-спектре комплекса **29** (основного продукта реакции) присутствуют только полосы поглощения фосфорных

лигандов, полосы поглощения групп OAc^- отсутствуют (колебания Pd—H неактивны в ИК-спектре). В спектре ПМР сигнал ароматических протонов уширен, кроме того наблюдается широкий сигнал (ширина сигнала ~ 0.9 м.д.) с центром -9.5 м.д., который может соответствовать только комплексам с водородом. По данным SAXS (малоугловое рассеяние) частицы комплекса **29** имеют сферическую форму и размер 15.6 ± 0.5 Å. Размер частиц $[\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{H}_x]_n$ практически такой же, как и у аналогичного комплекса платины $[\text{Ph}_2\text{PPt}]_{10}$ (15.2 ± 0.5 Å). Таким образом, число атомов металла в фосфидном комплексе палладия, по-видимому, также близко к десяти.

Из данных EXAFS получена кривая PPA для комплекса **29**, на которой имеется пик, отвечающий единственному кратчайшему расстоянию между атомами палладия 2.55 Å, а следующее за ним несвязывающее расстояние равно 3.66 Å. В спектре EXAFS наблюдается также только один максимум, отвечающий расстоянию Pd—P, равному 2.15 Å. В соответствии с этими данными авторы¹³⁷ полагают, что комплекс **29**, подобно фосфидному комплексу платины, представляет собой линейный цепочечный полимер, в котором атомы Pd связаны взаимодействием металл—металл, мостиковыми фосфидо-группами и, по-видимому, мостиковыми гидридными лигандами.



Строение второго продукта взаимодействия $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ с HCOOH — димерного комплекса $[\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]_2$ (**30**) было установлено методом РСА.¹³⁸ Атомы Pd^{2+} centrosимметричного димерного комплекса **30** связаны двумя мостиковыми дифенилфосфинатными группами. Расстояние Pd...Pd составляет 5.35 Å, что исключает возможность взаимодействия металл—металл (рис.2). Координация атомов Pd близка к идеальной плоскочисленной. Конформация центрального 8-членного цикла — кресло, причем вследствие его centrosимметричности атомы центральной части цикла P(1), O(2), P(1a) и O(2a) строго копланарны, а плоскость атомов «углового» фрагмента P(1), O(1), Pd, O(2a) составляет с плоскостью центральной части двугранный угол 47.3° .

Длины связей Pd—O(1) и Pd—O(2a), находящихся в транс-положении к Ph- и Ph_3P -заместителям при атоме металла, фактически одинаковы (2.115(6) и 2.100(9) Å). В то

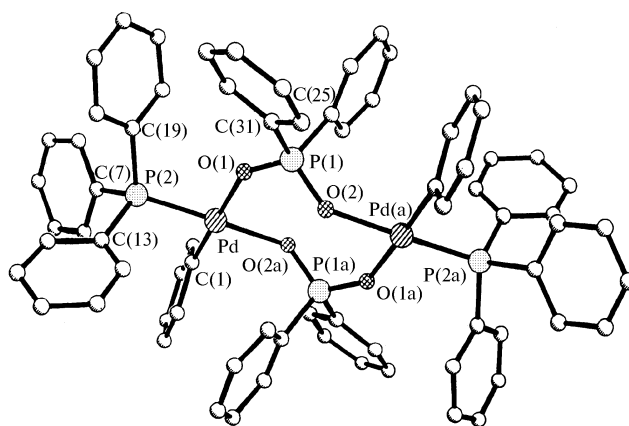


Рис. 2. Молекулярная структура $[\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]_2$ (**30**)

же время длины связей P(1)—O(1) (1.482(6) Å) и P(1)—O(2) (1.516(9) Å) различаются на 0.034(9) Å, что дает основание рассматривать связь P(1)—O(1) как кратную, а связь Pd—O(1) — как координационную. Тем не менее, длины связей Pd—O выравнены, что, по-видимому, вызвано электронным влиянием *транс*-расположенных к этим связям групп Ph₃P и Ph.

Следует отметить, что образование комплекса **30** при реакции [Ph₃PPd(OAc)₂]₂ с HCOOH представляется итогом необычного окислительно-восстановительного процесса, поскольку свидетельствует об окислении P^{III} до P^V в присутствии сильного восстановителя (HCOOH) и в отсутствие какого-либо традиционного окислителя. Единственным источником атомов кислорода, присоединившихся к атому фосфора фосфинового лиганда в ходе образования **30** в условиях реакции (атмосфера Ar, тщательно очищенные от O₂ реагенты), являются карбоксилатные лиганды.

То, что реакция разрыва связи P—C при образовании комплекса **30** включает в себя промежуточное понижение степени окисления металла, подтверждается как самим фактом образования комплекса **30** со связью Pd—C(Ph), так и данными о восстановлении Pd(II) муравьиной кислотой в присутствии гидрохинона и *n*-бензохинона. При этом присутствие гидрохинона, не способного окислять Pd(0), лишь несколько уменьшает индукционный период и практически не влияет на ход кривой. В то же время добавление *n*-бензохинона резко увеличивает индукционный период, по окончании которого выделение газа идет с существенно большей скоростью. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что образующийся в системе комплекс низковалентного палладия сразу же окисляется *n*-бензохиноном до Pd(II), и пока в системе сохраняется какое-то количество хинона, газовыделение практически не происходит.

IV. Заключение

За пределами этого обзора оставлена такая обширная и самостоятельная область химии кластерных соединений, как карбонилфосфиновые комплексы Pt(0) и Pd(0).

Комплексы с фосфиновыми лигандами сыграли огромную роль в становлении и развитии современной химии переходных металлов. Электронные свойства этих лигандов (их *n*-донорная способность и достаточно низколежащие вакантные *d*-орбитали), а также широко варьируемые стерические факторы были широко использованы для стабилизации лабильных комплексов, содержащих связи M—H, M—C, M—Si и другие, а также для получения на их основе многочисленных катализаторов.

На первом этапе изучения комплексов этого типа казалось, что фосфиновый лиганд, как стабильный фрагмент, может мигрировать от одного соединения к другому или покидать координационную сферу, не изменяясь и не вступая в какие-либо реакции, затрагивающие связи P—C.

Рассмотренный выше материал показывает, что в действительности третичные фосфины довольно легко теряют свои органические группы в условиях реакций, ведущих к понижению состояния окисления центрального атома. Разрыв связи P—C наблюдается при использовании фактически любых восстановителей. Сейчас кажется удивительным, что эти реакции остались незамеченными на первых этапах развития химии комплексов с третичными фосфинами, когда были синтезированы многочисленные моноядерные комплексы металлов в нулевом состоянии окисления. Исследования более поздних лет показали, что в тех же системах при варьировании соотношения M : L удается получать кластеры, в которых роль мостиковых группировок выполняют фосфидные или фосфеновые лиганды, возникшие при удалении органических групп от молекулы исходного третичного фосфина. Природа этих реакций пока недостаточно ясна. Несомненно, какую-то роль в процессе деарили-

рования и деалкилирования третичного фосфина играет координационная ненасыщенность атома металла в соответствующем интермедиате. Однако сравнительная стабильность комплексов, содержащих всего два фосфиновых лиганда при атоме металла в нулевом состоянии окисления, наводит на мысль о том, что помимо формальной координационной ненасыщенности за ход таких необычных процессов ответственны какие-то другие факторы.

Реакции кластеризации — явление, характерное не только для комплексов с фосфиновыми лигандами. Как видно из заключительных разделов этого обзора, кластеры палладия легко образуются при действии восстановителей на ацетат палладия в присутствии таких стабилизирующих лигандов, как монооксид углерода и бидентатно координирующиеся азотистые основания ароматического ряда. Процессы формирования этих кластеров лежат в основе синтеза каталитически активных соединений, проявляющих необычную селективность и активность в мягких условиях. Отчасти этими обстоятельствами обусловлен интерес авторов к теме, которой посвящена данная статья.

Литература

1. F.R.Hartley. *Organomet. Chem. Rev.*, **A**, (6), 119 (1970)
2. L.Malatesta, S.Cenini. *Zerovalent compounds of metals*. Academic Press, London, 1974.
3. L.Malatesta, M.Angoletta. *J. Chem. Soc.*, 1168 (1957)
4. L.Malatesta, C.Cariello. *J. Chem. Soc.*, 2323 (1958)
5. T.Kruck, K.Baur. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 521 (1965)
6. T.Kruck. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 53 (1967)
7. A.D.Allen, C.D.Cook. *Proc. Chem. Soc.*, 218 (1962)
8. J.Chatt, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc.*, 5057 (1962)
9. J.A.Chopoorian, J.Lewis, R.S.Nuholm. *Nature*, **190**, 528 (1961)
10. L.Malatesta, R.Ugo. *J. Chem. Soc.*, 2080 (1963)
11. J.Chatt, G.A.Rowe. *Nature*, **191**, 1191 (1961)
12. R.Ugo. *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 319 (1968)
13. G.C.Dobinson, R.Mason, G.B.Robertson, R.Ugo, F.Conti, D.Morelli, S.Cenini, F.Bonati. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 739 (1967)
14. C.A.McAuliffe. In *Transition metall complexes of phosphorus, arsenic and antimony ligands*. 1973. P. 147
15. В.Г.Андрюханов, И.С.Ахрем, Н.М.Чистовалова, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **17**, 135 (1976)
16. J.S.Field, P.J.Wheatley. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 702 (1974)
17. V.G.Albano, G.M.B.Ricci, P.L.Bellon. *Inorg. Chem.*, **10**, 2109 (1969)
18. S.Otsuka, T.Yoshida, M.Matsumoto, K.Nakatsu. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5850 (1976)
19. Л.Г.Кузьмина, Ю.Т.Стручков, Л.Ю.Ухин, Н.А.Долгополова. *Координац. химия*, **11**, 1694 (1985)
20. K.N.Harrison, P.A.Hoye, G.A.Orpen, P.G.Pringle, M.B.Smith. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1096 (1989)
21. V.G.Albano, P.L.Bellon, V.Scatturin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 507 (1966)
22. Т.А.Стромнова, В.С.Сергиенко, А.В.Кисин, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 894 (1987)
23. A.Ammirzi, A.Musco, B.E.Mann. *Inorg. Chim. Acta*, **21**, L37 (1977)
24. R.Ugo, F.Cariati, La Monica. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 869 (1966)
25. A.Ammirzi, A.Musco. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 400 (1974)
26. K.J.Moynihan, Chung Chen, R.G.Goel. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 3060 (1979)
27. S.Otsuka, T.Yoshida, M.Matsumoto, K.Nakatsu. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5850 (1976)
28. K.S.Wheelock, J.H.Nelson, H.B.Jonassen. *Inorg. Chim. Acta.*, **4**, 399 (1970)
29. Pi-Chang Kong, D.M.Roundhill. *Inorg. Chem.*, **11**, 749 (1972)
30. D.R.Coulson. *Inorg. Synth.*, **13**, 121 (1972)
31. C.A.Tolman, W.C.Seidel, D.H.Gerlach. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2669 (1972)
32. J.Chatt, F.A.Hart, H.R.Watson. *J. Chem. Soc.*, 2537 (1962)
33. J.Chatt, H.R.Watson. *Nature.*, **189**, 1003 (1961)

34. D.T.Rosevear, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc. A*, 164 (1968)
35. M.Bressan, G.Favero, B.Corain, A.Turco. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **203**, 203 (1971)
36. M.I.Bruce, G.Shaw, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1082 (1972)
37. H.C.Clark, K.Itoh. *Inorg. Chem.*, **10**, 1707 (1971)
38. R.Ugo, S.Cenini, M.F.Pilbrow, B.Deible, P.Schneider. *Inorg. Chim. Acta*, **18**(7), 113 (1976)
39. P.Abley, F.J.McQuillin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1503 (1969)
40. А.С.Беренблум, Л.И.Лахман, И.И.Моисеев, Е.Д.Радченко. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2417 (1975)
41. А.С.Беренблум, Л.И.Лахман, И.И.Моисеев, Е.Д.Радченко. *Координац. химия*, **2**, 841 (1976)
42. О.В.Гриценко, А.А.Багатурьянц, И.И.Моисеев, В.Б.Казанский, И.В.Калечиц. *Кинетика и катализ*, **21**, 632 (1980)
43. В.М.Фролов, О.П.Паренаго, Л.П.Шуйкина. *Кинетика и катализ*, **21**, 1085 (1980)
44. Л.П.Шуйкина, Г.М.Черкашин, О.П.Паренаго, В.М.Фролов. *Докл. АН СССР*, **257**, 655 (1981)
45. Л.П.Шуйкина, А.И.Эльнатанова, Л.С.Ковалева, О.П.Паренаго, В.М.Фролов. *Кинетика и катализ*, **22**, 177 (1981)
46. В.М.Фролов, О.П.Паренаго, Л.П.Шуйкина. *Кинетика и катализ*, **19**, 1608 (1978)
47. R.Ugo, F.Cariati, G.La Monica. *Inorg. Synth.*, **11**, 105 (1968)
48. M.Maier, F.Basolo, R.G.Pearson. *Inorg. Chem.*, **8**, 795 (1969)
49. M.Maier, F.Basolo. *Inorg. Synth.*, **13**, 112 (1972)
50. P.Chini, G.Longoni. *J. Chem. Soc. A*, 1542 (1970)
51. P.Roffia, F.Conti, G.Gregorio. *Chim. Ind.*, **54**, 317 (1972)
52. P.Roffia, F.Conti, G.Gregorio. *Chim. Ind.*, **53**, 361 (1971)
53. D.A.White, G.W.Parshall. *Inorg. Chem.*, **9**, 2358 (1970)
54. R.Ugo, G.La Monica, F.Cariati, S.Cenini, F.Conti. *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 390 (1970)
55. R.Gillard, R.Ugo, S.Cenini, F.Bonati. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 869 (1966)
56. P.E.Garrow. *Chem. Rev.*, **85**, 171 (1985)
57. G.W.Parshall. *Acc. Chem. Res.*, **3**, 139 (1970)
58. D.R.Coulson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1530 (1968)
59. P.S.Brakerman, R.J.Cross, G.B.Young. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1306 (1976)
60. G.Oehme, H.Bandisch. *Tetrahedron Lett.*, 4129 (1974)
61. A.Gillie, J.K.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4933 (1980)
62. F.Glockling, T.McBride, R.J.Pollock. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 650 (1973)
63. N.J.Taylor, P.C.Chieh, A.J.Carty. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 448 (1975)
64. P.L.Bellon, A.Cerioti, F.Demartin, G.Longoni, B.T.Heaton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1671 (1982)
65. R.Meij, D.J.Stuffkens, K.Vriese, A.M.F.Browsers, A.R.Overbeek. *J. Organomet. Chem.*, **155**, 123 (1978)
66. J.Jans, R.Naegeli, L.M.Venanzi, A.Albinati. *J. Organomet. Chem.*, **247**, 123 (1983)
67. A.Ammirzi, A.Musco, P.Zambelli, G.Carturan. *Inorg. Chim. Acta.*, **13**, L12 (1975)
68. J.Fornies, M.Green, J.L.Spencer, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1006 (1977)
69. C.A.Tolman. *Chem. Soc. Rev.*, 337 (1972)
70. T.R.Durkin, E.P.Schram. *Inorg. Chem.*, **15**, 1054 (1972)
71. T.R.Durkin, E.P.Schram. *Inorg. Chem.*, **15**, 1048 (1972)
72. K.Kudo, M.Hidai, T.Murayama, Y.Uchida. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1701 (1970)
73. R.Van der Linde, R.O. de Jongh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 563 (1971)
74. M.Meier, F.Basolo, R.G.Pearson. *Inorg. Chem.*, **8**, 795 (1969)
75. R.R.Orio, B.B.Chastain, H.B.Gray. *Inorg. Chim. Acta.*, **3**, 3 (1969)
76. G.F.Svatos, E.E.Flag. *Inorg. Chem.*, **4**, 422 (1965)
77. T.Kruck, K.Baur. *Chem. Ber.*, **98**, 3080 (1965)
78. A.F.Hollman, E.Wiberg, N.Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1985. P. 1178
79. J.F.Nixon, M.D.Sexton. *J. Chem. Soc. A*, 1068 (1969)
80. J.F.Nixon, M.D.Sexton. *J. Chem. Soc. A*, 321 (1970)
81. P.M.Maitlis. In *The Organic Chemistry of Palladium. V.2*. Academic Press, New York; London, 1971. P. 216
82. И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик, И.В.Калечиц, Т.А.Стромнова, Ю.А.Паздерский, О.И.Гентош. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2635 (1977)
83. И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик, О.И.Гентош, Н.М.Жаворонков, И.В.Калечиц, Ю.А.Паздерский, Т.А.Стромнова, С.А.Щербакова. *Докл. АН СССР*, **237**, 645 (1977)
84. I.I.Moiseev, T.A.Stromnova, M.N.Vargaftik, G.Ja.Mazo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 27 (1978)
85. Т.А.Стромнова, Л.Г.Кузьмина, М.Н.Варгафтик, Г.Я.Мазо, Ю.Т.Стручков, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 720 (1978)
86. Т.А.Стромнова, Н.Ю.Тихонова, Д.И.Кочубей, И.И.Моисеев. *Докл. АН СССР*, **335**, 602 (1994)
87. I.I.Moiseev. *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1755 (1989)
88. Т.А.Стромнова. Дис. канд. хим. наук, ИОНХ РАН, Москва, 1982
89. Т.А.Стромнова, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 31 (1983)
90. I.I.Moiseev, M.N.Vargaftik, T.A.Stromnova. *J. Organomet. Chem.*, **252**, 113 (1983)
91. Я.В.Сальинь, М.К.Старчевский, И.П.Столяров, М.Н.Варгафтик, В.И.Нефедов, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **24**, 743 (1983)
92. М.К.Старчевский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **20**, 1163 (1979)
93. И.П.Столяров. Дис. канд. хим. наук, ИОНХ РАН, Москва, 1986
94. G.Longoni, P.Chini. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7225 (1976)
95. J.C.Calabrese, L.F.Dahl, P.Chini, G.Longoni, S.Martinengo. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2614 (1974)
96. А.С.Беренблум, А.Г.Книжник, С.Л.Мунд, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2711 (1978)
97. А.С.Беренблум, Т.В.Туркова, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 235 (1981)
98. Т.И.Бакунина. Дис. канд. хим. наук, ИРиОХ, Иркутск, 1990
99. Б.Джеймс. *Гомогенное гидрирование*. Мир, Москва, 1976. С. 370
100. A.S.Berenblyum, A.G.Knizhnik, S.L.Mund, I.I.Moiseev. *J. Organomet. Chem.*, **234**, 219 (1982)
101. I.I.Moiseev, N.Yu.Kozitsyna, D.I.Kochubey, V.N.Kolomijchuk, K.I.Zamaraev. *J. Organomet. Chem.*, **451**, 231 (1993)
102. Н.Ю.Козицына. Дис. канд. хим. наук, ИОНХ РАН, Москва, 1994
103. T.A.Stephenson, G.J.Wilkinson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2122 (1967)
104. А.С.Беренблум, А.Г.Книжник, С.Л.Мунд, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1687 (1979)
105. А.С.Беренблум, А.П.Асеева, Л.И.Лахман, В.П.Петровский, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1227 (1980)
106. А.С.Беренблум, С.Л.Мунд, Л.Г.Данилова, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1761 (1980)
107. А.С.Беренблум, Т.В.Туркова, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 514 (1981)
108. А.С.Беренблум, А.Г.Книжник, С.Л.Мунд, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1249 (1982)
109. А.С.Беренблум, А.Г.Книжник, С.Л.Мунд, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2700 (1980)
110. А.С.Беренблум, С.Л.Мунд, Л.Г.Данилова, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 677 (1981)
111. А.С.Беренблум, С.Л.Мунд, Л.Г.Данилова, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 906 (1981)
112. А.С.Беренблум, С.Л.Мунд, Т.П.Горанская, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2472 (1981)
113. А.С.Беренблум, Т.В.Туркова, И.И.Моисеев. *Координац. химия*, **5**, 773 (1979)
114. А.С.Беренблум, Л.И.Лахман, И.И.Моисеев, Е.Д.Радченко. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2417 (1975)
115. А.С.Беренблум, А.П.Асеева, Л.И.Лахман, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2163 (1977)
116. А.С.Беренблум, Т.П.Горанская, С.Л.Мунд, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1367 (1979)
117. В.А.Хуторянский, Т.И.Бакунина, С.В.Зинченко, Л.В.Миронова, Е.А.Гречкина, Ф.К.Шмидт. *Координац. химия*, **13**, 809 (1987)

118. Т.И.Бакунина, С.В.Зинченко, В.А.Хуторянский, В.Н.Коломейчук, Ф.К.Шмидт. В кн. *Металлокомплексный катализ: Сб. науч. тр.* Изд-во ИГУ, Иркутск, 1989. С. 132
119. K.R.Dixon, A.D.Rattray. *Inorg. Chem.*, **17**, 1099 (1978)
120. А.Г.Гинзбург, А.А.Багатурьянц. *Металлоорг. химия*, **2**, 249 (1989)
121. М.Н.Варгафтик, В.П.Загородников, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **22**, 951 (1981)
122. И.П.Столяров, М.Н.Варгафтик, О.М.Нефедов, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **23**, 376 (1982)
123. И.П.Столяров, М.Н.Варгафтик, О.М.Нефедов, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1455 (1983)
124. М.Н.Варгафтик, В.П.Загородников, И.П.Столяров, Д.И.Кочубей, В.М.Некипелов, В.М.Мастихин, В.Д.Чинаков, К.И.Замараев, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2381 (1985)
125. В.П.Загородников, Т.С.Ходашова, М.Н.Варгафтик, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *Координац. химия*, **11**, 95 (1985)
126. В.П.Загородников, С.Б.Кацер, М.Н.Варгафтик, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *Координац. химия*, **15**, 1540 (1989)
127. М.Н.Варгафтик, В.П.Загородников, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1209 (1983)
128. М.Н.Варгафтик, В.П.Загородников, И.П.Столяров, В.А.Лихолобов, А.Л.Чувиллин, В.И.Зайковский, Д.И.Кочубей, Г.И.Тимофеева, К.И.Замараев, И.И.Моисеев. *Докл. АН СССР*, **284**, 895 (1985)
129. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev, V.A.Likholobov, D.I.Kochubey, A.L.Chuvilin, V.I.Zaikovsky, K.I.Zamaraev, G.I.Timofeeva. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937 (1985)
130. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, V.A.Likholobov, A.L.Chuvilin, K.I.Zamaraev. *J. Mol. Catal.*, 315 (1989)
131. М.Н.Варгафтик, Т.А.Стромнова, Т.С.Ходашова, М.А.Порай-Кошиц, И.И.Моисеев. *Координац. химия*, **7**, 132 (1981)
132. E.G.Mednikov, N.K.Eremenko, Yu.L.Slovokhotov, Yu.T.Struchkov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 218 (1987)
133. G.Shmid, R.Pfeil, R.Boese, F.Bandermann, S.Meyer, G.H.M.Callis, J.W.A. van der Velden. *Chem. Ber.*, **114**, 3634 (1981)
134. В.П.Загородников, М.Н.Варгафтик. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2652 (1985)
135. Т.И.Бакунина, С.В.Зинченко, В.А.Хуторянский, О.В.Бурлакова, Г.В.Ратовский, Ф.К.Шмидт. *Металлоорг. химия*, **3**, 426 (1990)
136. Ю.Н.Новиков, Н.Д.Лапкина, М.Е.Вольпин. *Кинетика и катализ*, **17**, 1537 (1976)
137. I.I.Moiseev, T.A.Stromnova, I.N.Busygina, N.Yu.Tihonova, N.Yu.Kozitsyna, A.M.Ellern, M.Yu.Antipin, Yu.T.Struchkov. *J. Cluster Sci.*, **3**, 411 (1992)
138. N.Yu.Kozitsyna, A.M.Ellern, M.Yu.Antipin, Yu.T.Struchkov, I.I.Moiseev. *Mendeleev Commun.*, 92 (1991)

REDUCTIVE REACTIONS IN SYNTHESIS OF LOW-VALENCE PLATINUM AND PALLADIUM COMPLEXES

N.Yu.Kozitsyna, I.I.Moiseev

*N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninskii Prospekt, 117907 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954-1279*

The use of reductive reactions of Pd(II) and Pt(II) complexes in the synthesis of complexes containing the metals in low-valence states ($0 \leq n \leq 0$) with π -acceptor ligands like phosphines, phosphides, phenantroline and dipyrindyl is discussed. Transformation of *tert.*-phosphine ligands under the conditions of metal complex with a reductive agent reaction and mechanisms of the reactions are considered. The X-ray data for the mononuclear and poly-nuclear complexes of Pt and Pd in low oxidation states are reviewed. Bibliography — 138 references.

Received 4th October 1994